

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM  
ENGENHARIA QUÍMICA - NÍVEL DE MESTRADO

**REMOÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 5G EM COLUNA DE LEITO FIXO  
EMPACOTADA COM ADSORVENTE COMERCIAL DOWEX™ OPTIPORE™  
SD-2**

PRICILA MARIN

**FEVEREIRO – 2013  
TOLEDO – PR**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM  
ENGENHARIA QUÍMICA - NÍVEL DE MESTRADO

**REMOÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 5G EM COLUNA DE LEITO FIXO  
EMPACOTADA COM ADSORVENTE COMERCIAL DOWEX™ OPTIPORE™  
SD-2**

PRICILA MARIN

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste, em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos.

**Orientador:** Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba

**Coorientador:** Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes

**FEVEREIRO – 2013**

**TOLEDO – PR**

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária  
UNIOESTE/Campus de Toledo.

Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

M337r Marin, Pricila  
Remoção do corante azul reativo 5G em coluna de leito  
fixo empacotada com adsorvente comercial Dowex™  
Optipore™ SD-2 / Pricila Marin. -- Toledo, PR : [s. n.], 2013.  
xiv, 92 f. : il., figs., tabs., grafs. (algumas color.)

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba  
Coorientador: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes  
Dissertação (Mestre em Engenharia Química) -  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de  
Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas.


1. Adsorção de corantes têxteis 2. Corante Reativo Azul  
5G – Adsorção 3. Efluentes industriais - Tratamento 4. Águas  
residuais - Purificação - Remoção de cor 5. Adsorvente  
comercial - Dowex™ Optipore™ SD-2 6. Modelagem  
matemática I. Borba, Carlos Eduardo, Orient. II. Módenes,  
Aparecido Nivaldo, Orient. III. T

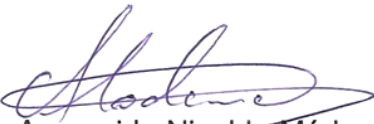
CDD 20. ed. 660.28423

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

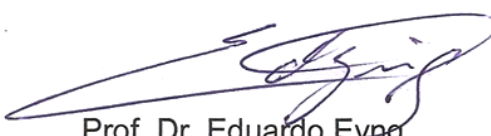
Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Pricila Marin a  
Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 19 de  
fevereiro de 2013

COMISSÃO JULGADORA

  
Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba  
Orientador

  
Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes  
Coorientador

  
Prof. Dr. Daniela Estelita Goes Trigueros  
Membro

  
Prof. Dr. Eduardo Eyang  
Membro

À minha família e ao meu noivo, por sempre me incentivarem e estarem comigo em mais esta etapa da minha vida, me apoiando em todos os momentos e não permitindo que eu desistisse perante as dificuldades.

Dedico

## **Agradecimentos**

Reconheço que este estudo é fruto de um trabalho coletivo.

Agradeço primeiramente a Deus, por toda graça, força, saúde e sabedoria para enfrentar as dificuldades e desafios da vida.

À minha mãe Ilvori, meu pai José, meu irmão Marcos, minha irmã Dalva, meu cunhado Jutay e meu lindo sobrinho Enzo, por estarem sempre comigo, por serem tudo em minha vida, o meu bem mais precioso. Por me ensinarem que problemas sempre existirão, mas que eu não passarei por eles sozinha.

Ao meu noivo, Marcelo de Araujo, que sempre foi meu porto seguro, pelo amor, companheirismo, compreensão, amizade e por estar ao meu lado em todos os momentos, trilhando cada novo passo da nossa caminhada.

Aos meus sogros, Antônia e Cícero, obrigada por tudo e principalmente por me “adotarem” como filha durante este período.

À Silvia Priscila Dias de Oliveira, minha irmãzinha do coração, que compartilha comigo tristezas e alegrias, pelos momentos de convívio e parceria, pelas incontáveis horas de estudo, por todas as vezes que me ajudou, dedicando seu tempo a me explicar o que muitas vezes eu custava a entender, pelo seu incentivo e paciência, por todas as risadas e brincadeiras e, principalmente, pela sincera amizade de anos.

Ao professor Dr. Carlos Eduardo Borba, que me ofereceu a oportunidade e confiou a mim a realização deste trabalho, crendo sempre na minha capacidade em desenvolvê-lo e, principalmente, pela sua valorosa orientação, disponibilidade, paciência e ensinamentos, essenciais para a conclusão desta pesquisa.

Ao professor Dr. Aparecido Nivaldo Módenes, pela oportunidade, coorientação, confiança em mim depositada, conselhos e sugestões para a melhoria e engrandecimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Fernando Rodolfo Espinoza-Quiñones, pelas contribuições dadas a este trabalho no exame de qualificação.

Aos meus queridos ajudantes, Nathalia Passaia e Lucas S. Figueiredo, pela imensa colaboração na fase experimental desta pesquisa e pela amizade conquistada ao longo deste período.

A todos os amigos conquistados durante o mestrado, em especial à Diego R. Manenti, Fábio L. Lavarda, Gustavo H. Fidelis e Lucas M. H. Zeni, pela amizade, companheirismo e por todas as conversas, risadas e momentos de descontração nas caronas até Cascavel.

Aos amigos Ana Paula de Oliveira, Andréia Colombo, Caroline Ribeiro, Claudinéia A. Q. Geraldi, Denise A. Zempulski, Fabiano B. Scheufele e Jamal A. Awadallak por estarem presentes nas mais diversas ocasiões, pelo tempo de convivência e companheirismo.

Aos funcionários e técnicos do Departamento de Engenharia Química, Ana, Cleusa, Deuclécio, Dirce, Helen, Juliana e Paulo por estarem sempre dispostos a ajudar.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste, por meio do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pela oportunidade e infraestrutura oferecida para o desenvolvimento deste trabalho.

À Coremal Comércio e Representações Maia Ltda, pelo fornecimento do adsorvente e à Texpal Indústria Química S/A, pelo fornecimento do corante.

À Capes, pelo apoio financeiro.

Enfim, a todas as pessoas que, à sua maneira, contribuíram na realização e conclusão deste trabalho.

Muito obrigada.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XII</b>
<b>NOMENCLATURA.....</b>	<b>XIV</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XVII</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XVIII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>01</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>02</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>03</b>
3.1 Corantes.....	03
3.1.1 Corante Azul Reativo 5G.....	05
3.2 A Indústria Têxtil e seus Efluentes.....	06
3.2.1 Tratamento de efluentes têxteis.....	10
3.3 Adsorção.....	11
3.3.1 Adsorventes.....	13
3.3.1.1 Adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2.....	15
3.3.2 Adsorção em leito fixo poroso.....	17
3.3.2.1 Capacidade de adsorção da coluna de leito fixo.....	19
3.4 Cinética de Adsorção.....	21
3.5 Modelos de adsorção em coluna de leito fixo.....	23
3.5.1 Balanço de massa na fase líquida.....	24
3.5.2 Balanço de massa na fase sólida - Modelos cinéticos.....	25
3.5.2.1 Difusão no filme externo.....	25
3.5.2.2 Difusão nos poros do sólido adsorvente.....	25
3.5.2.3 Adsorção nos sítios ativos do adsorvente.....	27
3.6 Equilíbrio de Adsorção.....	28
3.6.1 Isotherma de Langmuir.....	30
3.7 Considerações finais sobre a revisão.....	31



<b>4 MODELAGEM MATEMÁTICA.....</b>	<b>32</b>
4.1 Balanço de massa na fase líquida.....	32
4.2 Balanço de massa na fase sólida.....	33
4.2.1 Modelo 1 – Resistência à transferência de massa no filme líquido externo.....	33
4.2.2 Modelo 2 – Resistência à transferência de massa no sólido.....	34
4.2.3 Modelo 3 – Resistência à transferência de massa na etapa de adsorção.....	34
4.2.4 Modelo 4 – Dupla resistência à transferência de massa: difusão no filme líquido externo e difusão no sólido.....	35
4.2.5 Modelo 5 – Resistência à transferência de massa no sólido com $K_S$ variável.....	36
4.3 Resolução dos modelos matemáticos.....	37
4.4 Identificação dos parâmetros dos modelos matemáticos propostos.....	37
<b>5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>40</b>
5.1 Adsorvente.....	40
5.2 Solução de corante.....	40
5.3 Determinação da densidade e viscosidade das soluções de corante.....	41
5.4 Metodologia analítica dos corantes.....	42
5.5 Testes preliminares.....	42
5.5.1 Determinação do ponto de carga zero do adsorvente.....	42
5.5.2 Avaliação do efeito do pH da solução no processo de adsorção.....	43
5.5.3 Avaliação do efeito da temperatura no processo de adsorção.....	44
5.5.4 Avaliação do efeito do diâmetro das partículas de adsorvente.....	44
5.5.5 Teste de degradação do adsorvente.....	46
5.5.6 Teste de precipitação do corante.....	46
5.6 Obtenção de dados experimentais de curvas de ruptura.....	46
5.6.1 Determinação da porosidade do leito.....	48
5.6.2 Determinação da densidade do leito.....	48
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>49</b>
6.1 Resultados experimentais.....	49

6.1.1	Determinação da densidade e viscosidade da solução de corante..	49
6.1.2	Metodologia analítica dos corantes.....	50
6.1.3	Testes preliminares.....	51
6.1.3.1	Determinação do ponto de carga zero do adsorvente.....	51
6.1.3.2	Efeito do pH da solução na adsorção em sistema fechado e batelada.....	52
6.1.3.3	Efeito da temperatura na adsorção em sistema fechado e batelada.....	53
6.1.3.4	Efeito do diâmetro das partículas de adsorvente em sistema fechado e batelada.....	54
6.1.4	Teste de degradação do adsorvente.....	56
6.1.5	Teste de precipitação do corante.....	57
6.1.6	Dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo.....	57
6.1.6.1	Efeito do diâmetro das partículas de adsorvente na curva de ruptura.....	57
6.1.6.2	Efeito da concentração da solução na curva de ruptura.....	60
6.1.6.3	Efeito da vazão de alimentação na curva de ruptura.....	62
6.1.7	Tratamento dos dados de equilíbrio.....	64
6.2	Resultados referentes à modelagem matemática - Dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo.....	66
6.2.1	Efeito do diâmetro das partículas de adsorvente na simulação das curvas de ruptura.....	67
6.2.2	Efeito da concentração da solução de alimentação na simulação das curvas de ruptura.....	71
6.2.3	Efeito da vazão de alimentação na simulação das curvas de ruptura.....	74
6.3	Considerações sobre a modelagem matemática do processo de adsorção em coluna de leito fixo.....	78
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>80</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>82</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Estrutura molecular dos grupos (a) cromóforo azo, (b) sulfonato, (c) reativo monoclorotriazina e (d) reativo vinilfulsona.....	05
Figura 3.2	Corante Azul Reativo 5G.....	06
Figura 3.3	Efluente têxtil sendo despejado em córrego da área rural de Itatiba – SP.....	08
Figura 3.4	Representação dos macro e microporos presentes em um adsorvente.....	14
Figura 3.5	Adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2.....	16
Figura 3.6	Perfil de concentração no interior da coluna.....	18
Figura 3.7	Curvas de ruptura para zona de transferência de massa: (a) estreita; (b) longa.....	19
Figura 3.8	Representação dos mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de adsorção.....	22
Figura 3.9	Representação esquemática do volume de controle adotado para os balanços na coluna de leito fixo.....	24
Figura 3.10	Perfis típicos das isotermas de equilíbrio de adsorção.....	28
Figura 3.11	Perfis das isotermas segundo a classificação de Brunauer.....	29
Figura 5.1	Adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2: (a) antes da secagem; (b) após a secagem.....	40
Figura 5.2	Módulo experimental de adsorção em coluna de leito fixo: (a) Completo; (b) Leito fixo ampliado.....	47
Figura 6.1	Espectro de absorção molecular.....	50
Figura 6.2	Curva de calibração do espectrofotômetro no comprimento de onda de 618 nm.....	50
Figura 6.3	Carga superficial total do adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2 em função do pH.....	51
Figura 6.4	Quantidade de corante adsorvida em função do pH da solução ( $C_0 = 150 \text{ mg L}^{-1}$ , $m_{ads} = 0,005 \text{ g}$ , $d_p = \text{mistura}$ , $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , Agitação = 120 rpm).....	52
Figura 6.5	Influência do diâmetro das partículas na adsorção do corante	58

	Azul Reativo 5G em coluna de leito fixo ( $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $m_{ads} = 4 \text{ g}$ ; $H_T = 23,4 \text{ cm}$ e $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ ).....	
Figura 6.6	Influência do diâmetro das partículas na adsorção do corante Azul Reativo 5G até o ponto de ruptura ( $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $m_{ads} = 4 \text{ g}$ ; $H_T = 23,4 \text{ cm}$ e $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ ).....	58
Figura 6.7	Influência da concentração de alimentação na adsorção do corante Azul Reativo 5G em coluna de leito fixo ( $d_p = \text{mistura}$ , $m_{ads} = 4 \text{ g}$ , $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ e $H_T = 23,4 \text{ cm}$ ).....	60
Figura 6.8	Influência da concentração de alimentação da coluna na adsorção do corante Azul Reativo 5G até o ponto de ruptura ( $d_p = \text{mistura}$ , $m_{ads} = 4 \text{ g}$ , $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ e $H_T = 23,4 \text{ cm}$ ).....	61
Figura 6.9	Influência da vazão de alimentação na adsorção do corante Azul Reativo 5G em coluna de leito fixo ( $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $d_p = \text{mistura}$ , $m_{ads} = 4 \text{ g}$ e $H_T = 23,4 \text{ cm}$ ).....	63
Figura 6.10	Influência da vazão de alimentação na adsorção do corante Azul Reativo 5G até o ponto de ruptura ( $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $d_p = \text{mistura}$ , $m_{ads} = 4 \text{ g}$ e $H_T = 23,4 \text{ cm}$ ).....	63
Figura 6.11	Isoterma de adsorção do sistema corante Azul Reativo 5G / Adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2: experimental e simulada.....	65
Figura 6.12	Curvas de ruptura experimental e simuladas pelos modelos testados ( $\bar{d}_p = \text{mistura granulométrica}$ , $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ , $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ).....	69
Figura 6.13	Curvas de ruptura experimental e simuladas pelos modelos testados ( $\bar{d}_p = 0,055 \text{ cm}$ , $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ , $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ).....	69
Figura 6.14	Curvas de ruptura experimental e simuladas pelos modelos testados ( $\bar{d}_p = 0,090 \text{ cm}$ , $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ , $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ).....	70
Figura 6.15	Curvas de ruptura experimental e simuladas pelos modelos testados ( $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ , $\bar{d}_p = \text{mistura granulométrica}$ ).....	73
Figura 6.16	Curvas de ruptura experimental e simuladas pelos modelos testados ( $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ , $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ , $\bar{d}_p = \text{mistura granulométrica}$ ).....	73

Figura 6.17	Curvas de ruptura experimental e simuladas pelos modelos testados ( $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ , $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ , $\bar{d}_p =$ mistura granulométrica).....	74
Figura 6.18	Curvas de ruptura experimental e simuladas pelos modelos testados ( $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ , $\bar{d}_p =$ mistura granulométrica, $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ).....	77
Figura 6.19	Curvas de ruptura experimental e simuladas pelos modelos testados ( $Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$ , $\bar{d}_p =$ mistura granulométrica, $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ).....	77
Figura 6.20	Curvas de ruptura experimental e simuladas pelos modelos testados ( $Q = 8 \text{ mL min}^{-1}$ , $\bar{d}_p =$ mistura granulométrica, $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ).....	78

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Principais classes de corantes.....	04
Tabela 3.2	Propriedades do corante Azul Reativo 5G.....	06
Tabela 3.3	Estudos de adsorção de corantes reativos em coluna de leito fixo	15
Tabela 3.4	Propriedades e condições típicas de operação do adsorvente.....	16
Tabela 3.5	Avaliação do parâmetro $R_L$ .....	31
Tabela 4.1	Equações que compõem os modelos matemáticos.....	36
Tabela 4.2	Parâmetros ajustados em cada modelo.....	38
Tabela 5.1	Faixas granulométricas utilizadas na avaliação do efeito do diâmetro das partículas na adsorção.....	45
Tabela 5.2	Condições operacionais das curvas de ruptura.....	47
Tabela 6.1	Densidade e viscosidade das soluções de corante.....	49
Tabela 6.2	Capacidade de adsorção em cada temperatura ( $C_0 = 150 \text{ mg L}^{-1}$ , $pH = 2$ , $m_{ads} = 0,005 \text{ g}$ , $d_p = \text{mistura}$ , Agitação = 120 rpm).....	54
Tabela 6.3	Distribuição granulométrica das partículas de adsorvente.....	55
Tabela 6.4	Capacidade de adsorção para cada diâmetro de partícula ( $C_0 = 150 \text{ mg L}^{-1}$ , $pH = 2$ , $m_{ads} = 0,005 \text{ g}$ , $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , Agitação = 120 rpm).....	56
Tabela 6.5	Faixas granulométricas utilizadas na avaliação do efeito do diâmetro das partículas na adsorção.....	57
Tabela 6.6	Dados de projeto da coluna e capacidade de adsorção do sistema nas condições: $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $m_{ads} = 4 \text{ g}$ , $H_T = 23,4 \text{ cm}$ e $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ .....	59
Tabela 6.7	Dados de projeto da coluna e capacidade de adsorção do sistema nas condições: $d_p = \text{mistura}$ , $m_{ads} = 4 \text{ g}$ , $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ e $H_T = 23,4 \text{ cm}$ .....	61
Tabela 6.8	Dados de projeto da coluna e capacidade de adsorção do sistema nas condições: $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $d_p = \text{mistura}$ , $m_{ads} = 4 \text{ g}$ e $H_T = 23,4 \text{ cm}$ .....	63
Tabela 6.9	Dados experimentais utilizados para a construção da isoterma.....	65
Tabela 6.10	Parâmetros ajustados pela isoterma de Langmuir.....	65
Tabela 6.11	Parâmetros necessários para a resolução dos modelos.....	66

Tabela 6.12	Parâmetros para análise do efeito do diâmetro das partículas.....	67
Tabela 6.13	Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos aos dados experimentais: efeito do diâmetro das partículas adsorventes.....	68
Tabela 6.14	Parâmetros utilizados na análise da concentração de alimentação.....	71
Tabela 6.15	Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos aos dados experimentais: efeito da concentração da solução de alimentação.....	72
Tabela 6.16	Parâmetros utilizados na análise do efeito da vazão de alimentação.....	75
Tabela 6.17	Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos aos dados experimentais: efeito da vazão de alimentação.....	76

## NOMENCLATURA

$A$	Parâmetro do modelo de resistência à transferência de massa com coeficiente variável ( $s^{-1}$ )
$A_s$	Área de seção transversal do elemento da coluna ( $cm^2$ )
$BET$	Isoterma Brunauer, Emmett e Teller
$b_L$	Constante de afinidade de Langmuir ( $L\ mg^{-1}$ )
$c$	Carga superficial total do adsorvente
$C_0$	Concentração de corante na solução de alimentação ( $mg\ L^{-1}$ )
$C_A$	Concentração do corante no seio da fase líquida ( $mg\ L^{-1}$ )
$C_A^*$	Concentração de equilíbrio do corante na fase líquida ( $mg\ L^{-1}$ )
$C_{A,i}$	Concentração inicial do corante na solução para os ensaios em batelada ( $mg\ L^{-1}$ )
$C_{A,mac}$	Concentração do corante nos macroporos do adsorvente ( $mg\ L^{-1}$ )
$C_{Ácido}$	Concentração de ácido ( $mol\ L^{-1}$ )
$C_{Ads}$	Concentração do adsorvente na suspensão ( $g\ L^{-1}$ )
$C_{Base}$	Concentração de base ( $mol\ L^{-1}$ )
$C_{eq}$	Concentração do corante no equilíbrio para os ensaios em sistema fechado e batelada ( $mg\ L^{-1}$ )
$C_{Saída}$	Concentração do corante na solução na saída da coluna ( $mg\ L^{-1}$ )
$\left. \frac{C_{Saída}}{C_0} \right ^{exp}$	Razão entre a concentração do corante na saída e na alimentação da coluna obtida experimentalmente
$\left. \frac{C_{Saída}}{C_0} \right ^{mod}$	Razão entre a concentração do corante na saída e na alimentação da coluna obtida pela resolução dos modelos
$\bar{D}$	Diâmetro médio de Sauter ( $cm$ )
$D_{ax}$	Coeficiente de dispersão axial ( $cm^2\ min^{-1}$ )
$DBO$	Demanda bioquímica de oxigênio ( $mg\ L^{-1}$ )
$D_C$	Diâmetro interno da coluna de vidro ( $cm$ ).
$D_{ef}$	Difusividade efetiva ( $cm^2\ s^{-1}$ )
$D_{esf}$	Diâmetro da esfera de vidro ( $cm$ )
$D_m$	Difusividade molecular do corante na solução ( $cm^2\ min^{-1}$ )
$D_{mac}$	Difusividade nos macroporos ( $cm^2\ s^{-1}$ )



$D_{mic}$	Difusividade nos microporos ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )
$d_p$	Diâmetro das partículas do adsorvente (cm)
$\overline{d_p}$	Diâmetro médio das partículas do adsorvente (cm)
$d_{inf}$	Diâmetro da malha da peneira inferior na qual o material ficou retido (cm)
$d_{sup}$	Diâmetro da malha da peneira superior pela qual o material passou (cm)
$F_{OBJ}$	Função objetivo
$F_{OBJ} ^{eq}$	Função objetivo de equilíbrio
$g$	Aceleração da gravidade ( $981 \text{ cm s}^{-2}$ )
$H_T$	Altura total do leito (cm)
$H_U$	Altura útil do leito (cm)
$H_{UNB}$	Altura não utilizável do leito (cm)
$k_{ads}$	Constante cinética de adsorção ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
$k_{des}$	Constante cinética de dessorção ( $\text{s}^{-1}$ )
$K_F$	Coefficiente de transferência de massa no filme ( $\text{s}^{-1}$ )
$K_S$	Coefficiente de transferência de massa no sólido ( $\text{s}^{-1}$ )
$K_{S0}$	Parâmetro do modelo de resistência à transferência de massa no sólido com coeficiente variável ( $\text{s}^{-1}$ )
$m_{ads}$	Massa de adsorvente em base seca (g)
$m_{sol}$	Massa de solução (g)
$n_{dad}$	Número de dados experimentais
$pH$	Potencial hidrogeniônico
$pH_{PCZ}$	Ponto de carga zero do adsorvente
$Q$	Vazão volumétrica da fase fluida ( $\text{L min}^{-1}$ )
$q_A$	Concentração do corante na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_A^*$	Concentração de equilíbrio do corante na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_{eq}$	Concentração de equilíbrio do corante na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q^{exp}$	Capacidade de remoção do corante experimental ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q^{mod}$	Capacidade de remoção do corante obtida pelo modelo de isoterma de Langmuir ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_{m\acute{a}x}$	Capacidade máxima de adsorção do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$r^2$	Coeficiente de correlação
$R_L$	Parâmetro obtido pela isoterma de Langmuir
$T$	Temperatura de operação do sistema (K)
$TM$	Transferência de massa
$t$	Tempo (min)
$t_b$	Tempo de operação da coluna até o ponto de ruptura (min)
$t_t$	Tempo equivalente à capacidade total do leito (min)
$t_u$	Tempo equivalente à capacidade utilizável do leito (min)
$u_0$	Velocidade intersticial da solução no leito ( $\text{cm s}^{-1}$ )
$u_t$	Velocidade terminal da esfera em queda livre na solução ( $\text{cm s}^{-1}$ )
$V_A$	Volume molar do soluto no ponto normal de ebulição ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )
$V_L$	Volume total do leito ( $\text{cm}^3$ )
$V_{Sol}$	Volume de solução (L)
$V_V$	Volume de vazios no leito ( $\text{cm}^3$ )
$V.C.$	Volume de controle
$Z$	Comprimento da coluna (cm)
$ZTM$	Zona de transferência de massa (cm)
$[H^+]$	Concentrações de equilíbrio dos íons ácidos ( $\text{mol L}^{-1}$ )
$[OH^-]$	Concentrações de equilíbrio dos íons básicos ( $\text{mol L}^{-1}$ )
$X$	Fração mássica das partículas retidas em cada peneira

### Letras gregas

$\Delta z$	Diferencial de altura do elemento de volume (cm)
$\rho_A$	Densidade do corante à temperatura de 30°C ( $\text{g cm}^{-3}$ )
$\rho_{\text{água}}$	Densidade da água à temperatura de 30°C ( $\text{g cm}^{-3}$ )
$\rho_{\text{esf}}$	Densidade da esfera de vidro ( $\text{g cm}^{-3}$ )
$\rho_F$	Densidade do fluido à temperatura de 30°C ( $\text{g cm}^{-3}$ )
$\rho_L$	Densidade do leito ( $\text{g cm}^{-3}$ )
$\rho_P$	Densidade da partícula ( $\text{g cm}^{-3}$ )
$\varepsilon_L$	Porosidade do leito
$\varepsilon_P$	Porosidade da partícula
$\mu_{\text{água}}$	Viscosidade da água (cP)
$\mu_F$	Viscosidade da solução (cP)

MARIN, Pricila. **Remoção do Corante Azul Reativo em Coluna de Leito Fixo Empacotada com Adsorvente Comercial Dowex™ Optipore™ SD-2.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 92 p. Toledo, PR, 2013.

## RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o processo de adsorção do corante Azul Reativo 5G utilizando o adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2. Foram realizados experimentos em sistema fechado e batelada para avaliar o efeito do pH da solução (1 – 12), da temperatura do sistema (30, 40 e 50°C) e do diâmetro da partícula de adsorvente (0,01 - 0,12 cm; 0,05 - 0,06 cm; 0,06 - 0,12 cm) no processo de adsorção. Também foram realizados experimentos em coluna de leito fixo com diferentes diâmetros médios de partículas de adsorvente (mistura granulométrica, 0,055 e 0,090 cm) e diferentes condições de vazão (2, 4 e 8 mL min<sup>-1</sup>) e concentração de alimentação (25, 50 e 100 mg L<sup>-1</sup>). Para descrever os dados experimentais de curva de ruptura, obtidos em coluna, foram utilizados modelos matemáticos disponíveis na literatura. Os resultados dos experimentos em sistema fechado e batelada mostraram que o processo de adsorção foi mais eficiente nas condições de pH da solução igual a 2, temperatura do sistema de 30°C e utilizando as partículas de adsorvente com diâmetro entre 0,01 e 0,12 cm. Os resultados dos experimentos em coluna mostraram que o leito formado por partículas com diâmetro médio entre 0,01 e 0,12 cm proporcionou um processo de adsorção mais eficiente. Além disto, foi verificada uma influência significativa da vazão e da concentração de alimentação na inclinação das curvas de ruptura experimentais. Para maiores vazões e concentrações de alimentação foi observada maior inclinação da curva de ruptura, resultando em maior altura útil da coluna. Em particular, para a vazão de 8 mL min<sup>-1</sup> foi obtida uma maior eficiência do processo de adsorção. Entre os modelos matemáticos utilizados para descrever o processo de adsorção em coluna de leito fixo, o que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo que considerou como etapa limitante da transferência de massa a difusão intrapartícula.

**Palavras-chave:** corante, adsorção, leito fixo, modelagem matemática

MARIN, Pricila. **Removal of Reactive Blue dye in a Fixed Bed Column packed with Commercial Adsorbents Dowex™ Optipore™ SD-2.** Dissertation in Chemical Engineering. West Parana State University. 92 p. Toledo, PR, 2013.

## ABSTRACT

In this work the adsorption process of the dye Reactive Blue 5G using commercial adsorbent Dowex™ Optipore™ SD-2 was evaluated. Experiments in a closed and batch system were carried out to evaluate the effect of solution pH (1 - 12), system temperature (30, 40 and 50 °C) and the particle diameter of the adsorbent (0.01 - 0.12 cm, 0.05 - 0.06 cm, 0.06 - 0.12 cm) in the adsorption process. In addition, experiments in fixed bed column using different average diameters of adsorbent particles (granulometric mixture, 0.055 e 0.090 cm), flow rate (2, 4 e 8 mL min<sup>-1</sup>) and feed concentration (25, 50 e 100 mg L<sup>-1</sup>) were carried out. The experimental breakthrough curves were described using mathematical models available in the literature. The experiments results in the closed and batch system showed that the adsorption process is more efficient solution pH equal to 2, the system temperature of 30 °C and using the adsorbent particles with a diameter between 0.01 to 0.12 cm. The experimental breakthrough showed that the bed formed by particles with a diameter between 0.01 and 0.12 cm, provided an adsorption process more efficient. Moreover, the effect of the flow rate and feed concentration on the breakthrough curves were significantly. A greater slope was observed with the increase of the flow rate and feed concentration, resulting in a greater useful height of column. In particular, in the flow rate of 8 mL min<sup>-1</sup> a higher efficiency of the adsorption process was obtained. Among the mathematical models used to describe the adsorption process in fixed bed column, the best fit was obtained using the model that considers as limiting step of mass transfer the intraparticle diffusion.

**Keywords:** dye, adsorption, fixed bed, mathematical modeling.

# 1 INTRODUÇÃO

---

Com o crescimento das atividades industriais e a incorporação de novas tecnologias aos processos de fabricação, diversos benefícios foram trazidos à vida moderna, aumentando, conseqüentemente, o padrão de vida do homem. Em contrapartida, tais fatores também contribuem diretamente para o agravamento da poluição ambiental, visto que, na maioria dos casos, o potencial poluidor dos efluentes oriundos destes processos, resultado da utilização de técnicas de fabricação cada vez mais complexas, também aumenta.

Dentre todos os ramos industriais, um dos principais responsáveis pelo agravamento da poluição ambiental é o setor têxtil, uma vez que o seu efluente contém corantes que, mesmo em baixas concentrações, podem ser altamente tóxicos para os organismos vivos.

As indústrias têxteis realizam o tratamento dos efluentes gerados durante o processo, porém, tais tratamentos, em alguns casos, não são suficientes para que os efeitos negativos causados pelo setor ao meio ambiente possam ser amenizados. Na prática, uma combinação de diferentes métodos pode ser utilizada para alcançar a eficiência desejada no tratamento.

Dentre todos os métodos de remoção de corantes de efluentes têxteis, a adsorção tem sido considerada, por alguns autores (CARVALHO, 2010; ROYER, 2008; SCHIMMEL, 2008), superior a outras técnicas, uma vez que apresenta baixo custo, fácil operação e projeto simples. A eficiência do processo de adsorção está diretamente ligada à escolha do material adsorvente. Dessa forma, diferentes tipos de adsorventes vêm sendo testados na tentativa de se obter um sistema cada vez mais eficiente.

Nesse contexto, a adsorção de corantes têxteis utilizando adsorventes poliméricos surge como uma técnica promissora, uma vez que, apresentam alta estabilidade mecânica, térmica e química e, além disto, possuem elevada capacidade de adsorção e de regeneração.

## 2 OBJETIVOS

---

Este trabalho tem como objetivo principal a avaliação do processo de remoção do corante Azul Reativo 5G em solução monocomponente utilizando o adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2 em coluna de leito fixo.

Para tanto, os objetivos específicos deste estudo são:

- Determinação do ponto de carga zero do adsorvente ( $pH_{PCZ}$ );
- Avaliação do efeito do pH da solução, da temperatura do sistema e da granulometria das partículas adsorvente no processo de adsorção em sistema fechado e batelada;
  - Avaliação do efeito da granulometria das partículas de adsorvente, da vazão e da concentração de alimentação na dinâmica de adsorção do corante Azul Reativo 5G em coluna de leito fixo;
- Modelagem matemática do processo de adsorção em coluna de leito fixo.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

#### 3.1 Corantes

Corantes são, por definição, substâncias intensamente coloridas que possuem a propriedade de, quando aplicadas a um material, conferir-lhe cor (ABIQUIM, 2011) e, segundo Zollinger (1991), são caracterizados por sua habilidade em absorver luz visível (400 a 700 nm).

As moléculas de corante compreendem dois elementos principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, que se liga às fibras do tecido (KUNZ *et al.*, 2002). A fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente dois tipos de ligações químicas (iônica e covalente) e dois tipos de ligações intermoleculares (ponte de hidrogênio e van der Waals).

Dentre outras classificações, podem ser rotulados como naturais ou sintéticos. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (2012), os corantes naturais são aqueles obtidos a partir de algum tipo de vegetal, ou eventualmente, animal. Corantes sintéticos são aqueles obtidos em laboratório, por processo de síntese e com composição química definida. Este tipo de corante tem sido cada vez mais utilizado nas indústrias têxteis e de tingimento, devido ao baixo custo, alta estabilidade à claridade, e temperatura, comparado com corantes naturais (SOLOZHENKO *et al.*, 1995). Atualmente, mais de 90% dos corantes utilizados na indústria e comércio são substâncias sintéticas (TRÍPLICE COR, 2011) e, destes, um dos mais comuns é o corante reativo. Este tipo de corante é mais comumente utilizado para tingir algodão e outras fibras de celulose, lã e nylon (GUPTA & SUHAS, 2009). Assim, devido ao fato de o algodão compor cerca de metade do consumo mundial de fibras, o mercado de corantes reativos está crescendo cada vez mais.

No ano de 2004, cerca de 20 a 30% da venda total de tinturas foi de corantes. Porém, uma grande fração, em torno de 30%, do corante reativo aplicado, acaba sendo desperdiçado ao final do processo de tingimento (PAPIC *et al.*, 2004). Anualmente, mais de 700.000 toneladas de aproximadamente 10.000 tipos de corantes e pigmentos são produzidos no mundo (CARNEIRO,

2007). Deste total, cerca de 20% são descarregados nos efluentes de indústrias têxteis sem nenhum tipo de tratamento (BARAKAT, 2011).

Segundo Kunz *et al.* (2002), a classificação dos corantes pode ser feita de acordo com a sua estrutura química ou com o método pelo qual é fixado à fibra têxtil. Podem ainda ser classificados como aniônicos (corantes ácidos, diretos e reativos); catiônicos (corantes básicos) e não iônicos (corantes dispersos) (SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2010). Os principais grupos de corantes, classificados pelo modo de fixação, são apresentados na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1 – Principais classes de corantes.**

<b>Classe</b>	<b>Principais características</b>
Reativo	Solúvel em água; contém um grupo reativo capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas; aplicado em algodão e linho.
Direto	Solúvel em água; contém mais de um grupo azo (díazo, triazo e etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos; alto grau de exaustão durante a aplicação e conseqüente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito; aplicado em algodão e viscose.
Básico	Solúvel em água; contém até três grupos sulfônicos; aplicado em fibra acrílica.
Ácido	Solúvel em água; muitos são sais de ácido sulfônico; aplicado em lã e seda.
Azóico	Insolúvel em água; sintetizado sobre a fibra do tecido no momento da reação de tingimento, a partir da aplicação de naftol e uma base; aplicado em fibras celulósicas, seda, viscose e poliamida.
De cuba	Insolúvel em água; é absorvido pela fibra e oxidado na presença de ar em um pigmento insolúvel; apresenta custo elevado; aplicado em algodão.
Enxofre	Insolúvel em água, mas pode ser dissolvido em uma solução de sulfito de sódio ou hidrossulfito de sódio; apresenta boa fixação; seu resíduo é altamente tóxico; aplicado em fibras celulósicas.
Disperso	Insolúvel em água, porém, durante o processo, sofre hidrólise e é lentamente precipitado na forma dispersa sobre o acetato de celulose; aplicado em acetato, celulose, náilon, poliéster e poliácrlonitrila.

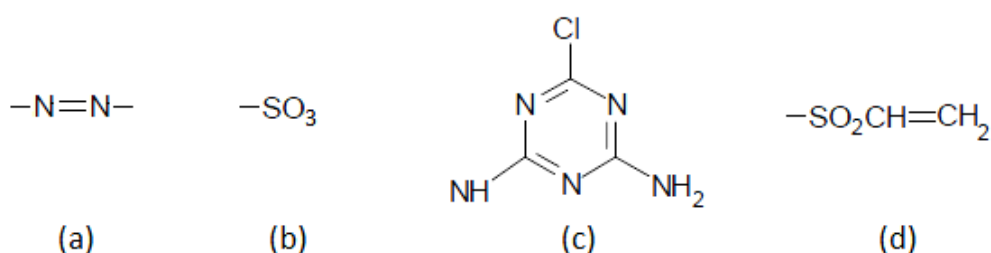
Fonte: Adaptado de GUARATINI & ZANONI (2000).



### 3.1.1 Corante Azul Reativo 5G

O corante Azul Reativo 5G, produzido e comercializado pela Texpal Indústria Química, é amplamente utilizado em processos de lavanderia industrial e tingimento têxtil, visto que apresenta excelente comportamento tintório e boa penetração (TEXPAL, 2005). É composto por um grupo cromóforo do tipo azo, responsável pela cor, e um grupo sulfonato, responsável pela solubilidade e caráter aniônico do corante (KIMURA *et al.*, 2000). Além disso, devido ao fato de possuir dois grupos reativos (vinilsulfona e monoclorotriazina), pertence à classe de corantes reativos bifuncionais (KOPRIVANAC *et al.*, 2005).

A Figura 3.1 apresenta a estrutura molecular dos grupos (a) cromóforo azo, (b) sulfonato, (c) reativo monoclorotriazina e (d) reativo vinilfulsona.



**Figura 3.1** – Estrutura molecular dos grupos (a) cromóforo azo, (b) sulfonato, (c) reativo monoclorotriazina e (d) reativo vinilfulsona (KOPRIVANAC *et al.*, 2005).

Lambrecht *et al.* (2009) estudaram a adsorção do corante Azul Reativo 5G em carvão ativado e resíduo de óleo de xisto pirolisado. Verificaram, por meio de cálculos semi-empíricos do *software* Gaussian 03, que o comprimento longitudinal de uma molécula do corante Azul Reativo 5G é de 22,35 Å, enquanto que o diâmetro médio pode ser estimado em 9 Å.

Algumas propriedades do corante são apresentadas na Tabela 3.2. A Figura 3.2 apresenta uma imagem do corante Azul Reativo 5G.

**Tabela 3.2 – Propriedades do corante Azul Reativo 5G.**

Aspecto	Pó escuro
Coloração	Azul esverdeado
Característica	Excelente estabilidade à luz
Densidade ( $\rho_A$ )	5 g L <sup>-1</sup>
Potencial hidrogeniônico (pH) em solução	6,5 – 8,5
Solubilidade (a 25 °C)	100 g L <sup>-1</sup>
Massa molar	815 g mol <sup>-1</sup>

Fonte: TEXPAL (2005)



**Figura 3.2 – Corante Azul Reativo 5G**

### 3.2 A Indústria Têxtil e Seus Efluentes

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT), as dimensões do parque industrial têxtil e de confecção brasileiro têm destaque no cenário mundial, o que pode ser comprovado por meio dos números relacionados ao setor, referentes ao ano de 2011 (ABIT, 2012):

- Faturamento anual: US\$ 63 bilhões;
- Exportações (sem fibra de algodão): US\$ 1,42 bilhão;
- Importações (sem fibra de algodão): US\$ 6,17 bilhões;
- Investimentos no setor: US\$ 2,5 bilhões;
- Produção média de confecção: 9,8 bilhões de peças;
- Trabalhadores: 1,7 milhão de empregados diretos e 8 milhões de indiretos, dos quais 75% são de mão de obra feminina;

- Segundo maior empregador da indústria de transformação, perdendo apenas para alimentos e bebidas (juntos);
- Empresas formais em todo o país: 30 mil;
- Quarto maior parque produtivo de confecção do mundo;
- Quinto maior produtor têxtil do mundo;
- Representa 16,4% dos empregos e 5,5% do faturamento da Indústria de Transformação;
- Autossustentável em sua principal cadeia, que é a do algodão, com produção de 1, 5 milhão de toneladas, em média, para um consumo de 900 mil toneladas.

Apesar de o setor têxtil no Brasil possuir um grande potencial econômico, as indústrias do ramo representam um grande problema ambiental, sendo que um dos motivos está no fato de necessitarem de alto consumo de água (ZAFRILLA *et al.*, 2008). São necessários aproximadamente 80 litros de água para produção de 1 kg de tecido. Contudo, há referência da ordem de 150 litros de água para cada kg de tecido fabricado, sendo que 80% deste volume são descartados como efluente de composição bastante variada (IMMICH, 2006).

Além disso, outro ponto preocupante é o fato de que mais de 60% da produção mundial de corantes é utilizada pela indústria têxtil. Deste total, em consequência das perdas do processo, mais da metade acaba sendo despejada em corpos d'água sem nenhum tipo de tratamento (KHADHRAOUI *et al.*, 2009), causando degradação ambiental, além de fatores de risco à saúde humana (FORGACS *et al.*, 2004).

Em geral, pode-se dizer que o alto consumo de água demandado pela indústria têxtil é devido basicamente a quatro etapas do processamento: lavagem ou pré-tratamento, alvejamento, tingimento ou estamparia e acabamento (SOARES, 1998) e de acordo com Silva (2005), a maior parte do efluente gerado pela indústria têxtil provém das etapas de lavagem e tingimento, com contribuição menor das outras etapas.

Devido a grande variedade de fibras, corantes, produtos auxiliares e de acabamento, tipos de equipamentos e processamento, os efluentes possuem grande complexidade química e diversidade. Segundo a Companhia

Pernambucana do Meio Ambiente (CPRH), a temperatura de lançamento dos efluentes têxteis pode, em algumas vezes, ser superior a 40 °C (CPRH, 2012) e, de acordo com Peres & Abrahão (1998), o pH pode variar de 5 a 12 devido à natureza ácida dos corantes e alcalina das águas de lavagem. Tais fatores contribuem para o alto potencial poluidor dos efluentes da indústria têxtil, acarretando, inclusive, o possível desaparecimento ou seleção das espécies da fauna onde o efluente for despejado, uma vez que os organismos aquáticos estão geralmente adaptados à temperatura ambiente e condições de neutralidade de pH. Além disso, a presença de corantes em corpos hídricos é altamente visível e afeta a transparência da água, resultando na redução da penetração de luz, (ALKAN *et al.*, 2008), diminuindo assim a eficiência da fotossíntese em plantas aquáticas e, portanto, gerando um efeito adverso no seu crescimento (AL-DEGS *et al.*, 2000). A Figura 3.3 mostra o despejo de efluente têxtil em córrego da área rural da cidade de Itatiba – SP.

O efluente oriundo da indústria têxtil apresenta como principal característica a coloração forte, devido à utilização de corantes nos processos de tingimento. A coloração de uma solução de corante com concentração de apenas 1 mg L<sup>-1</sup> é visível ao ser humano, enquanto nos efluentes da produção têxtil, há relatos frequentes de concentração média de corantes em torno de 300 mg L<sup>-1</sup> (SUZANA, 2009).



**Figura 3.3** – Efluente têxtil sendo despejado em córrego da área rural de Itatiba – SP.

Fonte: BUENO & FRANCO (2010)

Por muito tempo não existiu a preocupação de caracterizar a geração de efluentes líquidos industriais e de avaliar seus impactos ambientais. Porém, a cada ano, a regulamentação para o lançamento de efluentes no meio ambiente tem se tornado mais rigorosa. Dessa forma, as indústrias estão em constante busca de mais alternativas para tratar seus efluentes, desenvolvendo, em muitas vezes, atividades para quantificar sua vazão e determinar sua composição.

Os efluentes gerados pela indústria têxtil geralmente apresentam teor de sólidos de 1.000 a 1.600 mg L<sup>-1</sup>, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) de 150 a 800 mg L<sup>-1</sup>, teor de sólidos suspensos de 50 a 200 mg L<sup>-1</sup> (SCHIFTER & BASTOS, 2004), entretanto, tais características variam de acordo com a tipologia e quantidade de corante utilizado, o processo de beneficiamento e o tipo dos equipamentos (CERVELIN, 2010). Dessa forma, o efluente líquido pode ser solúvel ou com sólidos em suspensão, com ou sem coloração, orgânico ou inorgânico, com temperatura baixa ou elevada. Entre as determinações mais comuns para caracterização de efluentes líquidos estão as determinações físicas (temperatura, cor, turbidez, sólidos etc.), químicas (pH, alcalinidade, teor de matéria orgânica, metais, etc.) e biológicas (bactérias, protozoários, vírus, etc.).

A resolução 357 de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece algumas condições e padrões exigidos para o lançamento de efluentes líquidos no meio ambiente. Tal resolução pode ser relacionada aos resíduos da indústria têxtil e institui que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições padrões e exigências nela dispostas e em outras normas aplicáveis. Coloca ainda que os efluentes originários de qualquer tipo de processamento não poderão alterar as características do corpo receptor. Além disso, a coloração do efluente deve ser inferior a 75 mg Pt-Co L<sup>-1</sup> (CONAMA, 2011).

### 3.2.1 Tratamento de efluentes têxteis

Efluentes têxteis contendo corantes geralmente são tratados por métodos físicos ou químicos. Até o presente momento, não há nenhum processo singular que possa ser citado como ideal, principalmente devido à natureza complexa dos efluentes. Na prática, uma combinação de diferentes métodos pode ser utilizada para alcançar a qualidade desejada da água de uma maneira mais econômica (CRINI, 2006).

Tais métodos incluem floculação, eletrofloculação, flotação, filtração por membranas, coagulação, destruição eletroquímica, troca iônica, irradiação, precipitação, ozonização, entre outros. No entanto, essas tecnologias algumas vezes podem ser ineficazes na remoção da cor, onerosas e menos adaptáveis a ampla gama de corantes presentes em águas residuárias (SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2010).

Uma das alternativas mais econômicas, quando comparada com outros tipos de processo, é o tratamento biológico. O princípio deste tratamento é que muitos microrganismos como bactérias, algas e fungos são capazes de acumular e degradar diferentes poluentes. Entretanto, suas aplicações são geralmente restritas (IMMICH, 2006). Alguns exemplos de técnicas que vem sendo frequentemente aplicadas no tratamento biológico são: descolorização por fungos (GOU *et al.*, 2009), algas (EL-SHEEKH, GHARIEB & ABOU-EL-SOUOD, 2009; KHATAEE *et al.*, 2011) e bactérias (XU *et al.*, 2010; KHATAEE *et al.*, 2011), degradação microbiológica (BASHA *et al.*, 2011; JADHAV *et al.*, 2008) e sistemas de bioremediação (LIM, CHU & PHANG, 2010; EL-RAHIM, EL-ARDY & MOHAMMAD, 2009). Este processo requer uma grande extensão de área e é limitado pela sensibilidade das variações diurnas, bem como pela toxicidade de alguns produtos químicos e também é menos flexível em projetos e operações. Uma vantagem do tratamento biológico sobre certos métodos de tratamentos físicos e químicos é que mais de 70% do material orgânico presente pode ser convertido em bio sólido (CRINI, 2006).

Em relação aos métodos químicos para tratamento de efluentes industriais pode-se citar: coagulação/floculação (EL-RAHIM, EL-ARDY & MOHAMMAD, 2009, FURLAN *et al.*, 2010); eletroflotação (ZIDANE *et al.*, 2008; TURHAN & TURGUT, 2009); coagulação eletrocinética (WANG *et al.*, 2004;

PAZOS *et al.*, 2007); métodos de oxidação convencionais por agentes oxidantes (CHEN *et al.*, 2009; WU, DOAN & UPRETI, 2008); irradiação (ABDOU *et al.*, 2011; GUO *et al.*, 2011); processos eletroquímicos (ROESSLER & CRETENAND, 2004; KARIYAJJANAVAR, JOGTTAPPA & NAYAKA, 2011). Estas técnicas químicas são geralmente dispendiosas e, embora o corante seja removido, a acumulação de lodos concentrados cria um problema de tratamento de resíduos. Existe também a possibilidade de um problema de poluição secundária aparecer devido ao excessivo uso de produtos químicos (IMMICH, 2006).

Diferentes métodos físicos são também amplamente usados para a remoção de cor, tais como: processos de filtração com membrana, onde se destacam a nanofiltração (ZHRIM, TIZAOUI & HILAL, 2011); osmose reversa (NATARAJ, HOSAMANI & AMINABHAVI, 2009) e eletrodialise (CHANDRAMOWLEESWARAN & PALANIVELU, 2006); troca iônica (LABANDA, SABATÉ & LLORENS, 2011); adsorção (BARAKAT, 2011; GUPTA & SUHAS, 2009). A maior inconveniência do processo de membrana é o custo de instalação do processo e o custo de reposição periódica da membrana, inviabilizando economicamente muitas vezes sua utilização.

Cada um dos diferentes métodos de remoção de corantes apresenta suas vantagens e desvantagens (ALKAN *et al.*, 2008). Contudo, embora existam muitos métodos de remoção desses componentes, o tratamento de águas residuais têxteis pela utilização de métodos tradicionais é difícil, uma vez que a maioria dos corantes sintéticos é estável à claridade, tratamentos químicos e biológicos (ÖZCAN *et al.*, 2006). Dessa forma, a adsorção pode ser considerada um processo bastante promissor para o tratamento de águas residuais devido ao baixo custo, fácil operação, projeto simples, capacidade para tratar corantes em formas mais concentradas, bem como uma maior eficiência (GÖK *et al.*, 2010).

### **3.3 Adsorção**

O processo de adsorção baseia-se na separação de componentes de uma mistura por meio do fenômeno físico de transferência de massa. É um

fenômeno que envolve uma fase fluida e uma fase sólida, no qual um componente da fase fluida, denominado adsorvato, é transferido para a superfície de um sólido, denominado adsorvente. Essa transferência acontece até que ocorra o equilíbrio entre as concentrações do adsorvato na solução e no adsorvente. Devido a essa diferença de concentração, o adsorvato desloca-se por difusão do seio da fase fluida até a interface líquido/sólido. Após atingir à superfície, difunde-se através dos poros do adsorvente e finalmente é adsorvido nos sítios ativos (McCABE *et al.*, 2001).

Em relação às ligações responsáveis pelo processo, a adsorção pode ser classificada de duas maneiras: adsorção física, ou fisissorção e adsorção química, ou quimissorção.

A fisissorção envolve a força de Van der Waals e é resultado de forças intermoleculares de atração relativamente fracas, desse modo, a molécula adsorvida não reage com o adsorvente e nem se dissolve no seu interior, não sofrendo assim, nenhuma alteração em sua natureza química, o que faz com que permaneça inteiramente sobre a superfície do poro (MAGDALENA, 2010). Dessa forma, a fisissorção é um processo reversível, podendo envolver a deposição de mais de uma camada sobre a superfície do adsorvente. (DABROWSKI, 2001).

Na quimissorção, as forças de interação adsorvato-adsorvente são relativamente superiores quando comparadas às envolvidas no processo de fisissorção (MAGDALENA, 2010). A adsorção química consiste na troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, ocorrendo a formação de uma ligação química, que é responsável por uma distribuição do adsorvato em forma de uma monocamada sobre a superfície do adsorvente. Além disso, é um processo irreversível, devido às alterações na natureza química do adsorvato (DABROWSKI, 2001).

Em condições favoráveis, ambos os processos podem ocorrer simultaneamente ou alternadamente. Porém, enquanto a quimissorção usualmente requer energia para ocorrer, ou seja, é um processo endotérmico, a fisissorção é acompanhada por uma diminuição na energia livre de Gibbs e entropia do sistema, sendo, desse modo, um processo exotérmico (DABROWSKI, 2001).



A adsorção, além de ser um dos processos mais efetivos para a remoção de corantes de efluentes têxteis (INBARAJ *et al.*, 2006), fornece uma alternativa atraente para o tratamento de contaminantes aquáticos, especialmente se o adsorvente for de baixo custo e não requerer um passo adicional de pré-tratamento antes da aplicação (WANG *et al.*, 2005). Além disso, neste processo, não ocorre formação de intermediários e depende apenas de fatores físico-químicos, como as propriedades físicas, no caso área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, características estruturais e morfológicas, interação adsorvente/adsorvato, pH, temperatura e tempo de contato.

### **3.3.1 Adsorventes**

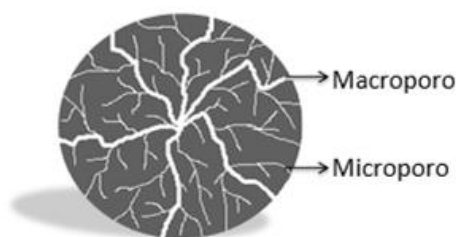
A eficiência do processo de adsorção está diretamente relacionada à seleção do material adsorvente. Dessa forma, para que se obtenha uma alta capacidade de remoção do soluto, a escolha do adsorvente é um ponto fundamental. Algumas características são desejáveis aos materiais adsorventes, tais como, possuir grande área superficial, para que se obtenha uma elevada capacidade de adsorção, alta seletividade, possibilitando assim a adsorção de um componente específico mesmo quando se trabalha com uma mistura de componentes, cinética de transferência de massa favorável, baixa ou nenhuma solubilidade, para que as características da adsorção e do adsorvente sejam preservadas, nenhuma tendência a realizar reações químicas indesejáveis e finalmente, baixo custo.

A capacidade de remoção do soluto está relacionada com a área superficial disponível no material e com o tamanho da molécula do adsorvato (McCABE *et al.*, 2001), ou seja, quanto maior for a superfície do adsorvente, maior poderá ser a sua capacidade de sorção, resultando assim numa maior eficiência do processo. Devido a isso, os adsorventes utilizados geralmente são sólidos porosos (BORBA, 2006).

O tamanho do poro do adsorvente é especificado como a largura média do poro e segue as recomendações da *International Union of Pure and Applied Chemistry* – IUPAC (1976), como sendo:

- Microporos – largura interna menor que 2 nm (20 Å);
- Mesoporos – largura interna entre 2 nm e 50 nm (20 Å e 500 Å);
- Macroporos – largura interna maior que 50 nm (500 Å).

A Figura 3.4 representa a seção transversal de uma única partícula de adsorvente, indicando, esquematicamente, a estrutura dos macro e microporos presentes em um adsorvente.



**Figura 3.4** – Representação dos macro e microporos presentes em um adsorvente.

Estudos têm sido realizados para investigar a remoção de cor de efluentes utilizando adsorventes de baixo custo, como por exemplo, macrófitas *Salvinia Sp.* (CERVELIN, 2010) e *Egeria Densa* (MÓDENES *et al.*, 2011), bagaços de laranja (FIORENTIN, 2009) e de cinzas volantes (MALL *et al.*, 2006), cascas de amendoim (STEPHEN *et al.*, 2005) e de sementes de *Araucária Angustifolia* (ROYER, 2008), argila (SILVA, 2005), palha de milho (HAN, 2006), pó de folhas de jaca (UDDIN *et al.*, 2009), entre outros. Entretanto, esses adsorventes de baixo custo normalmente apresentam pouca capacidade de adsorção e requerem grandes quantidades de adsorventes. Assim, necessita-se encontrar novos materiais que possuam viabilidade econômica, sejam acessíveis e ainda, apresentem alta eficiência no processo de adsorção de corantes (SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2010).

Uma variedade de estudos disponíveis na literatura apresenta a adsorção de corantes reativos em coluna de leito fixo com os mais diversos materiais. Alguns destes estudos mais recentes, bem como suas melhores condições de operação, são apresentados na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3** – Estudos de adsorção de corantes reativos em coluna de leito fixo.

Corante reativo	Adsorvente utilizado	Concentração alimentação (mg L <sup>-1</sup> )	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	Altura do leito (cm)	Capacidade de remoção (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
Preto RB5	Carvão ativado	100	10	8	39,02	Hameed & Ahmad (2010)
Azul 5G	Bagaço de maracujá	35	1	23	24,15	Menezes (2010)
Preto Remazol	Carvão ativado	115	5	7,5	107,00	Al-Degs <i>et al.</i> (2009)
Azul 5G	Bagaço de laranja	20	1	15	43,38	Fiorentin (2009)
Azul 5G	Carvão ativado	35	4	1,01	0,88	Lambrech <i>et al.</i> (2009)
Azul 5G	Xisto pirolisado	35	2	1,01	1,23	Lambrech <i>et al.</i> (2009)
Vermelho CI RR2	Lodo ativado residual	500	12	15	53,48	Vasques (2008)
Vermelho Procion	<i>Luffa</i> cilíndrica	10	4	7,2	4,40	Oliveira (2007)

### 3.3.1.1 Adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2

O adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2, fabricado por *The Dow Chemical Company*, foi originalmente produzido para ser utilizado na área alimentícia na descoloração, remoção de gosto e odor em aplicações de adoçante. Trata-se de um adsorvente com elevada área superficial específica e alta porosidade, além disso, apresenta elevada estabilidade térmica e química. Pelo fato de apresentar distribuição de tamanho dos poros e propriedades semelhantes às do carvão ativado, o adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2 pode ser usado como um substituto direto para o carvão em muitas aplicações. Tem a vantagem adicional de conter macroporos que melhoram a circulação

em massa de soluções dentro e fora do grão. O adsorvente possui ainda um caráter hidrofílico, resultando em uma boa molhabilidade e compatibilidade com ácido e base regenerantes. Sua regeneração requer apenas diluição em ácido, soda cáustica diluída e água quente (THE DOW CHEMICAL COMPANY, 2011). Como características, pode-se citar a coloração amarela para marrom, geometria esférica e ausência de odor (Figura 3.5). A Tabela 3.4 apresenta algumas propriedades gerais e condições típicas de operação do adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2.



**Figura 3.5** – Adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2.

**Tabela 3.4** – Propriedades e condições típicas de operação do adsorvente.

Matriz	Copolímero de estireno divinilbenzeno
Grupo funcional	Amina terciária
Área superficial típica	$8 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$
Diâmetro médio dos poros	50 Å
Teor de água (%)	50 – 62
Diâmetro das partículas ( $d_p$ )	$0,01 < d_p < 0,12 \text{ cm}$
Inchaço máximo	5%
Esfericidade mínima	90%
Densidade	$1,04 \text{ g cm}^{-3}$
Temperatura de operação	50 – 85°C
pH de operação	3 – 8,5
Tipos de regenerantes	NaOH, HCl ou H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Fonte: THE DOW CHEMICAL COMPANY (2011).

### 3.3.2 Adsorção em leito fixo poroso

O processo de adsorção de componentes de misturas fluidas por meio de colunas de leito fixo utilizando materiais adsorventes porosos é uma das várias aplicações da engenharia química (KACZMARSKI *et al.*, 1997). Neste tipo de operação, o fluido a ser tratado é colocado em contato com o sólido adsorvente, já empacotado no leito, através de uma corrente em fluxo ascendente a uma taxa constante (GEANKOPLIS, 1993). O escoamento ascendente do fluido de alimentação é geralmente utilizado para minimizar os efeitos de caminhos preferenciais que poderiam surgir devido à aceleração causada pela força da gravidade sobre o fluido (MELO, 2007). Além disso, o fluxo descendente pode provocar a compactação do leito e, conseqüentemente, maior perda de carga.

Na adsorção em coluna são importantes as resistências à transferência de massa e o processo acontece em estado não estacionário (GEANKOPLIS, 1993), uma vez que as concentrações do soluto na fase fluida e na fase sólida variam com o tempo e a posição no leito (McCABE *et al.*, 2001).

O processo de adsorção em coluna ocorre, basicamente, da seguinte maneira: um efluente contendo corante é percolado através de uma coluna empacotada com um leito adsorvente. À medida que o efluente passa através da coluna, as moléculas de corantes vão sendo gradualmente removidas, purificando progressivamente o resíduo. Uma zona de transição, chamada de zona de transferência de massa (*ZTM*), é formada. A *ZTM* corresponde à porção do leito que não é utilizado efetivamente para a adsorção (FIORENTIN, 2009), sendo que a concentração de adsorvato a montante é a concentração de alimentação ( $C_0$ ) e a concentração a jusante é praticamente zero. Com o tempo, a *ZTM* desloca-se em direção ao final do leito. O estudo da *ZTM* é realizado a partir de dados de concentração do soluto coletados na saída da coluna de adsorção ( $C_{Saída}$ ) que, graficados em função do tempo, originam a curva de ruptura. Neste trabalho, visando um melhor entendimento, a *ZTM* será também referida como altura não utilizável do leito,  $H_{UNB}$ .

Na Figura 3.6, é apresentado o comportamento da altura não útil do leito considerando o caso ideal e real.

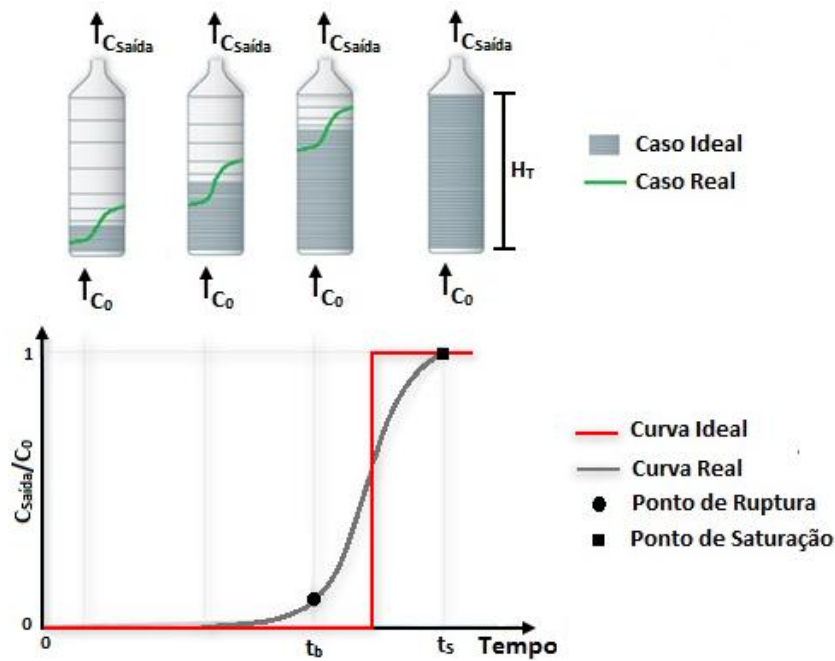


Figura 3.6 – Perfil de concentração no interior da coluna.

A  $H_{UNB}$  corresponde à parte da curva compreendida entre o ponto de ruptura e o ponto de saturação. O ideal seria que a curva de ruptura apresentasse um comportamento do tipo degrau, ou seja, enquanto a  $H_{UNB}$  não atingir o topo do leito, a concentração de soluto na saída da coluna deveria ser nula, indicando que todo o soluto ficou retido no adsorvente. A partir do momento em que a  $H_{UNB}$  atinge o topo do leito, o adsorvente está totalmente saturado e a concentração do fluido na saída deveria saltar instantaneamente de zero para a concentração de alimentação. Porém, em condições reais, devido às resistências à transferência de massa e a dispersão axial, a curva de ruptura apresenta um formato sigmoide, onde a presença de soluto no fluido de saída é detectada antes da total saturação do leito. Quando a concentração de saída atingir 5% da concentração de alimentação tem-se o chamado ponto de ruptura. A partir deste ponto, a concentração do soluto na saída passa a aumentar até que a razão  $C_{saída}/C_0$  seja igual ou próxima de 1, indicando o completo esgotamento da coluna, o que resulta em concentrações de saída iguais às de entrada. Este ponto é definido como ponto de saturação.

Normalmente, uma coluna de adsorção não é operada até o seu esgotamento. Na prática, a operação é interrompida no ponto de ruptura, pois, de acordo com a legislação, esse é o limite máximo permitido para lançamento

de resíduo tratado ao meio ambiente. A partir deste ponto, o fluxo é interrompido e troca-se o adsorvente ou desvia-se o fluxo para uma nova coluna com adsorvente novo (FIORENTIN, 2009).

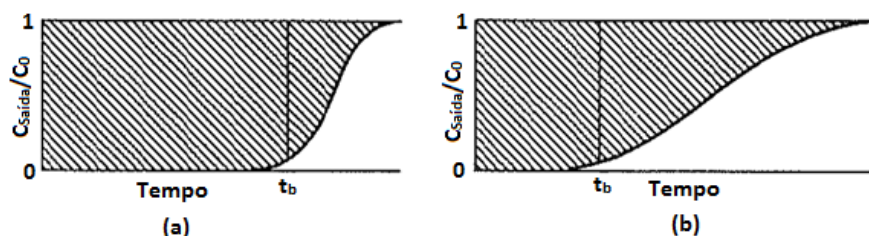
### 3.3.2.1 Capacidade de adsorção da coluna de leito fixo

A partir dos dados de concentração do soluto coletados na saída da coluna de adsorção em função do tempo de operação e do balanço de massa na coluna de leito fixo, pode-se obter a concentração de equilíbrio na fase sólida, entretanto, para isso é necessária a garantia de que a coluna esteja saturada, ou seja, a concentração do soluto na saída e na alimentação da coluna devem ser iguais (BORBA, 2006). A Equação 3.1, representa o balanço de massa na coluna.

$$q_A = \frac{C_0 Q}{m_{ads}} \int_0^t \left(1 - \frac{C_{saída}}{C_0}\right) dt - \frac{V_L \varepsilon_L C_0}{m_{ads}} \quad (3.1)$$

Sendo  $q_A$  a concentração de equilíbrio na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q$  a vazão volumétrica da fase fluida ( $\text{L min}^{-1}$ ),  $m_{ads}$  a massa de adsorvente em base seca (g),  $C_0$  a concentração do soluto na solução na alimentação da coluna ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_{saída}$  a concentração do adsorvato na solução na saída da coluna ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V_L$  o volume do leito (L) e  $\varepsilon_L$  a porosidade do leito.

A Figura 3.7 mostra duas curvas de ruptura com diferentes comprimentos da ZTM, onde a capacidade total do leito é proporcional à área hachurada.



**Figura 3.7** – Curvas de ruptura para zona de transferência de massa: (a) estreita; (b) longa.

Se o comprimento da *ZTM* for relativamente pequeno comparado à altura total do leito, a curva de ruptura será mais inclinada, como mostra a Figura 3.7 (a), e dessa forma, a maior parte da capacidade de adsorção do sólido será utilizada até o ponto de ruptura. Entretanto, se a *ZTM* for quase tão longa quanto o leito, a curva de ruptura é geralmente extensa, conforme pode ser observado na Figura 3.7 (b), e nesse caso, menos da metade da capacidade do leito será utilizada (McCABE *et al.*, 2001). Em casos extremos, a *ZTM* consegue ser maior do que a própria altura da coluna, sendo este projeto, portanto, inadequado já que logo no início da operação se observa a presença de corante na corrente de saída. Portanto, quando menor for a *ZTM*, mais próximo da idealidade estará o sistema (BORBA, 2009), indicando maior eficiência do processo.

O tempo equivalente à capacidade total do leito ( $t_t$ ) é dado pela Equação 3.2.

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C_{saída}}{C_0}\right) dt \quad (3.2)$$

A capacidade utilizável da coluna refere-se somente à área hachurada até a linha vertical traçada em  $t_b$ , ou seja, é a área acima da curva que vai do tempo zero até o tempo no qual a concentração de corante na saída da coluna alcança o limite máximo permitido (igual a 5% da concentração de alimentação). Portanto, o tempo equivalente à capacidade utilizável do leito ( $t_u$ ) é dado pela Equação 3.3.

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_{saída}}{C_0}\right) dt \quad (3.3)$$

A relação  $t_u/t_t$  é a fração da capacidade ou comprimento total do leito utilizado até o ponto de ruptura. Assim, para uma altura total do leito de  $H_T$ , tem-se que  $H_U$  é a altura do leito utilizada até o ponto de ruptura, ou seja, altura útil do leito, a qual é obtida pela Equação 3.4.

$$H_U = \frac{t_u}{t_t} H_T \quad (3.4)$$



Finalmente, a altura do leito não utilizável,  $H_{UNB}$ , é então calculada a partir da Equação 3.5.

$$H_{UNB} = H_T - H_U = H_T \left(1 - \frac{t_u}{t_t}\right) \quad (3.5)$$

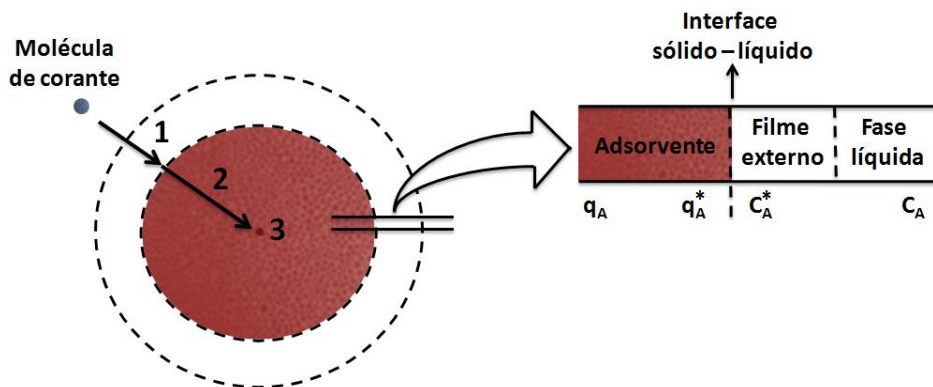
A  $H_{UNB}$  depende da velocidade do fluido, do tipo de adsorvente, do diâmetro da coluna, da concentração da solução de alimentação (GEANKOPLIS, 1993).

### 3.4 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é o primeiro passo para a investigação sobre a possibilidade de uso de um adsorvente em determinado processo de separação, sendo fundamental para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes, pois, por meio dela, pode-se obter a velocidade de adsorção, bem como o tempo de equilíbrio do processo (ROYER, 2008). A cinética de adsorção depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza, peso molecular e solubilidade), do adsorvente (natureza e estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração).

Segundo Fogler (1999), os mecanismos envolvidos no processo de adsorção de corantes sobre adsorventes porosos são: 1) Difusão das moléculas de corante do seio da fase líquida para a superfície externa do adsorvente (difusão no filme externo); 2) Difusão das moléculas de corante nos poros do adsorvente (para o caso de partículas macroporosas, esta etapa divide-se em difusão no macro e microporo); 3) Adsorção, propriamente dita, nos sítios ativos do adsorvente.

Estes mecanismos são representados na Figura 3.8, sendo  $q_A$  a concentração do corante na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_A^*$  a concentração de equilíbrio do corante na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_A$  a concentração do corante no seio da fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_A^*$  a concentração de equilíbrio do corante no seio da fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ).



**Figura 3.8** – Representação dos mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de adsorção.

Nos processos de adsorção em coluna de leito fixo, a difusão no filme externo é influenciada pela vazão volumétrica da fase fluida. A variação deste parâmetro apresenta um efeito antagônico, uma vez que, quando a vazão é aumentada, ocorre a diminuição da espessura da camada limite que envolve a partícula do adsorvente, diminuindo, conseqüentemente, a resistência à transferência de massa no filme externo, facilitando assim, a difusão das moléculas de corante (SUN & XIANGJING, 1997). Em contrapartida, um aumento da vazão, diminui também o tempo de residência, fazendo com que a transferência de massa seja prejudicada (BORBA, 2006).

A etapa da difusão intrapartícula, frequentemente, é a etapa limitante do processo de transferência de massa, sendo influenciada, principalmente, pela concentração do corante na solução (RUTHVEN, 1984).

Os modelos cinéticos relacionam a eficiência de adsorção com o tempo de operação. Em um sistema fechado e batelada, a concentração do soluto decresce com o tempo até que o equilíbrio seja alcançado, além do qual não ocorre mais a remoção do soluto da solução. O tempo requerido para atingir esse estado é chamado de tempo de equilíbrio e a quantidade de soluto adsorvida nesse tempo reflete a capacidade de adsorção do componente da fase fluida pelo adsorvente sob aquelas condições de operação particulares. A cinética de transferência de massa neste modo de operação é obtida monitorando-se a concentração do soluto na solução em função do tempo. No processo em coluna um leito fixo, a solução é percolada através do leito e o

soluto vai sendo adsorvido, assim, a concentração do soluto na fase sólida vai aumentando com o tempo, enquanto na fase líquida vai diminuindo, indicando que as moléculas de corantes estão sendo gradualmente removidas, purificando progressivamente o resíduo. Isso ocorre até que se observe que a concentração da solução na saída da coluna é igual a da entrada, indicando que o equilíbrio foi atingido. Na operação em coluna de leito fixo, os efeitos de transferência de massa são avaliados a partir da curva de ruptura, obtidas a partir do monitoramento da concentração do soluto na saída da coluna.

Diversos modelos cinéticos podem descrever um processo de adsorção, sendo os modelos empíricos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens largamente utilizados para descrever a cinética de adsorção de corantes (VADIVELAN & KUMAR, 2005). Neste trabalho, porém, serão empregados modelos cinéticos fenomenológicos, que se baseiam nos mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de adsorção.

### **3.5 Modelos de adsorção em coluna de leito fixo**

A modelagem matemática e a simulação computacional são recursos indispensáveis no desenvolvimento e estudo dos mais diversos processos, sendo, portanto, de suma importância no projeto de colunas de leito fixo.

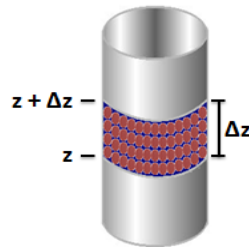
A modelagem de determinado processo consiste, basicamente, em reunir equações matemáticas capazes de descrevê-lo, a fim de que os dados obtidos em laboratório possam ser utilizados para o aumento de escala de um processo, diminuindo assim os custos de um projeto (BORBA, 2006). Além disso, permite otimizar um processo em operação ou viabilizar a implementação de um novo processo (ARMELLINI, 2010).

O ponto de partida para o desenvolvimento de um modelo matemático que descreve o comportamento dinâmico de uma coluna de adsorção é a realização de um balanço de massa em um elemento de volume da coluna (RUTHVEN, 1984). Além disso, são necessárias equações que representem apropriadamente os dados de equilíbrio e os efeitos da transferência de massa no processo (BORBA, 2009).

Os modelos matemáticos diferem entre si apenas pela escolha da taxa de adsorção, uma vez que, no balanço de massa na fase fluida, geralmente a única modificação é a consideração ou não da dispersão axial. Dependendo da complexidade dos modelos, estes podem ter solução analítica ou numérica (BORBA, 2006).

### 3.5.1 Balanço de massa na fase líquida

Considerando o elemento de volume (*V.C.*) esquematizado na Figura 3.9, de área de seção transversal  $A_s$  e espessura dada por um diferencial de altura  $\Delta z$  e, considerando que a velocidade intersticial ( $u_0$ ) e o coeficiente de dispersão axial ( $D_{ax}$ ) são constantes ao longo da coluna, a Equação 3.6 representa o balanço de massa para a fase líquida em termos de duas variáveis independentes: o tempo  $t$  e o comprimento da coluna  $z$ .



**Figura 3.9** – Representação esquemática do volume de controle adotado para os balanços na coluna de leito fixo.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\rho_L}{\varepsilon_L} \frac{\partial q_A}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C_A}{\partial z} - D_{ax} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = 0 \quad (3.6)$$

Sendo  $C_A$  a concentração do corante no seio da fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_A$  a concentração do corante na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $\rho_L$  a densidade do leito,  $\varepsilon_L$  a porosidade do leito,  $u_0$  a velocidade intersticial da solução no leito ( $\text{cm s}^{-1}$ ) e  $D_{ax}$  o coeficiente de dispersão axial ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ).

Na Equação 3.6, o primeiro e o segundo termo representam, respectivamente, a taxa de acúmulo do corante nas fases líquida e sólida. O terceiro e o quarto termo representam, respectivamente, a transferência de massa no leito devido aos efeitos convectivos e difusivos.

### 3.5.2 Balanço de massa na fase sólida - Modelos cinéticos

Os modelos cinéticos, ou equações da taxa cinética, descrevem a variação da concentração de um dado componente  $A$  na fase sólida em relação ao tempo. Estas equações representam os mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo e, a partir delas, pode-se obter informações a respeito de qual, ou quais, são as etapas controladoras do processo.

Como já citado anteriormente, a resistência à transferência de massa no processo adsorção sobre adsorventes porosos pode ocorrer no filme líquido externo ao redor da partícula (difusão externa), nos poros do adsorvente (difusão nos poros) e na adsorção, propriamente dita, nos sítios ativos do adsorvente. É importante ressaltar que é possível considerar mais de uma etapa controladora do processo de transferência de massa e que estas, são representadas por equações da taxa de adsorção. Dessa forma, dependendo do sistema e de suas condições, pode-se ter diferentes equações da taxa para representar a transferência de massa em um sistema de adsorção.

#### 3.5.2.1 Difusão no filme externo

A taxa de transferência de massa do corante no filme líquido externo é dada pela Equação 3.7.

$$\frac{dq_A}{dt} = \frac{K_F \varepsilon_L}{\rho_L} (C_A - C_A^*) \quad (3.7)$$

Sendo  $K_F$  o coeficiente de transferência de massa no filme ( $s^{-1}$ ).

#### 3.5.2.2 Difusão nos poros do sólido adsorvente

Para o caso de difusão em partículas esféricas macroporosas, podem existir dois tipos de resistência à transferência de massa: nos macroporos e nos microporos da partícula.

Assim, fazendo-se um balanço de massa no sólido, obtêm-se as Equações 3.8 e 3.9, que representam a difusão nos macroporos e microporos da partícula, respectivamente.

$$\varepsilon_P \frac{dC_A}{dt} + \rho_P(1 - \varepsilon_P) \frac{dq_A}{dt} = \varepsilon_P D_{mac} \left( \frac{\partial^2 C_{A,mac}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{A,mac}}{\partial r} \right) \quad (3.8)$$

$$\frac{dq_A}{dt} = D_{mic} \left( \frac{\partial^2 q_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad (2.9)$$

Sendo  $\varepsilon_P$  a porosidade da partícula de adsorvente,  $\rho_P$  a densidade da partícula de adsorvente  $C_{A,mac}$  a concentração do corante nos macroporos do adsorvente ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $D_{mac}$  a difusividade nos macroporos ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) e  $D_{mic}$  a difusividade nos microporos ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ).

Uma possível simplificação para a difusão nos poros é considerar o sólido como uma partícula homogênea, em que o componente  $A$  difunde-se de acordo com a Segunda Lei de Fick, conforme a Equação 3.10, onde o parâmetro da difusividade efetiva ( $D_{ef}$ ) engloba tanto a difusividade nos macroporos ( $D_{mac}$ ) quanto nos microporos ( $D_{mic}$ ). Essa consideração, apesar de desenvolvida para partículas homogêneas, tem sido aplicada a vários adsorventes porosos em diferentes sistemas de adsorção (McKAY, 1998; MESHKO *et al.*, 1999).

$$\frac{dq_A}{dt} = D_{ef} \left( \frac{\partial^2 q_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad (3.10)$$

Sendo  $D_{ef}$  é a difusividade efetiva ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ).

Para simplificação da solução destas equações, pode-se utilizar uma expressão cinética mais simples, denominada modelo de força motriz linear, proposta por Glueckauf & Coates (1947), a qual é representada pela Equação 3.11.

$$\frac{dq_A}{dt} = -K_S(q_A - q_A^*) \quad (3.11)$$

Sendo  $K_S$  o coeficiente de transferência de massa no sólido ( $\text{s}^{-1}$ ). Nos casos em que  $K_S$  é variável, pode-se fazer uma relação com a concentração do corante na fase sólida, de acordo com a Equação 3.12, proposta por Wagner (1968).

$$K_S = K_{S0} \frac{1}{(1 + q_A A)} \quad (3.12)$$

Onde  $K_{S0}$  e  $A$  são parâmetros do modelo.

### 3.5.2.3 Adsorção nos sítios ativos do adsorvente

O mecanismo de adsorção do corante nos sítios ativos do adsorvente pode ser representado por um modelo que segue uma cinética de adsorção-dessorção de Langmuir, como pode ser observado na Equação 3.13, onde o primeiro termo representa a taxa de adsorção, que é proporcional ao produto das concentrações dos sítios vazios no adsorvente e a concentração do soluto na fase fluida, e o segundo termo representa a taxa de dessorção, que é de primeira ordem em relação à concentração do soluto adsorvido.

$$\frac{dq_A}{dt} = k_{ads} C_A (q_{m\acute{a}x} - q_A) - k_{des} q_A \quad (3.13)$$

Sendo  $k_{ads}$  a constante cinética de adsorção ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) e  $k_{des}$  a constante cinética de dessorção ( $\text{s}^{-1}$ ), obtida pela razão entre a constante cinética de adsorção e a constante de afinidade de Langmuir, conforme pode ser observado na Equação 3.14.

$$k_{des} = \frac{k_{ads}}{b_L} \quad (3.14)$$

Tanto a constante de afinidade de Langmuir ( $b_L$ ), quanto o parâmetro  $q_{m\acute{a}x}$  são obtidos do ajuste da isoterma de Langmuir aos dados de equilíbrio experimentais.

Uma possível simplificação para a adsorção do corante nos sítios ativos do adsorvente é a utilização do modelo de Bohart e Adams, representado pela Equação 3.15. Este modelo assume que os efeitos de transferência de massa devido à dispersão axial são negligenciáveis e que a taxa de adsorção é proporcional à capacidade residual do adsorvente e a concentração das espécies adsorvidas. Considera ainda, que a capacidade de remoção do soluto não depende da concentração do corante na fase fluida (BOHART & ADAMS,

1920). Entretanto, esta consideração é muito restritiva, pois a maioria dos adsorventes não tem este comportamento.

$$\frac{dq_A}{dt} = k_{ads} C_A (q_A^* - q_A) \quad (3.15)$$

### 3.6 Equilíbrio de Adsorção

Na concepção do projeto de uma coluna de adsorção, o estudo do equilíbrio é um ponto fundamental, pois fornece dados importantes sobre o processo (DABROWSKI, 2001), podendo indicar, por exemplo, como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida. Além disso, fornece uma estimativa da quantidade máxima de soluto adsorvido pelo adsorvente e informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido (MEZZARI, 2002).

O equilíbrio de adsorção é descrito por gráficos que relacionam a quantidade de soluto adsorvido com a concentração de soluto que permanece em solução a uma determinada temperatura (McCABE *et al.*, 2001). Tais gráficos são denominados isotermas de equilíbrio e refletem a capacidade que um adsorvente possui de adsorver determinado componente sob condições experimentais específicas. Dependendo do perfil da isoterma, pode-se concluir se um processo é ou não favorável à adsorção. Perfis típicos de isotermas são apresentadas na Figura 3.10.

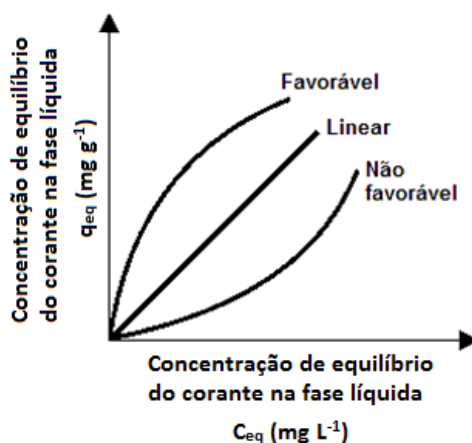
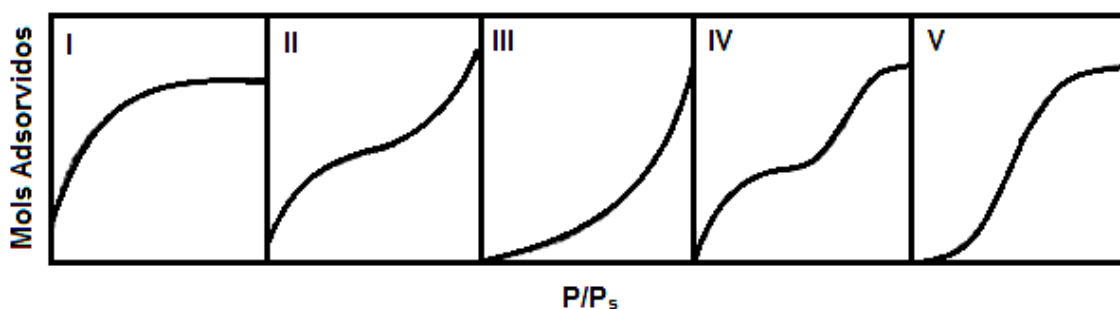


Figura 3.10 – Perfis típicos das isotermas de equilíbrio de adsorção (GEANKOPLIS, 1993).



A isoterma de forma côncava para cima indica comportamento não favorável à remoção do soluto, pois são necessárias altas concentrações de soluto para baixas concentrações de adsorvato no sólido. A isoterma linear indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, não sendo possível a identificação da capacidade máxima de adsorção. Isoterma do tipo côncava para baixo são favoráveis, pois grandes quantidades podem ser adsorvidas mesmo com baixas concentrações de soluto (McCABE *et al.*, 2001). Segundo Teixeira (2001), o perfil da isoterma é função da porosidade do sólido adsorvente.

Grande parte dos diversos perfis de isoterma podem ser agrupados em cinco classes, enquadradas nos tipos de I a V da classificação proposta por Brunauer *et al.* (1938), frequentemente chamada de classificação BET (Figura 3.11)



**Figura 3.11** – Perfis das isotermas segundo a classificação de Brunauer (RUTHVEN, 1984).

Cada uma das isotermas apresentadas na Figura 3.11 é típica de uma característica particular do processo de adsorção, como segue:

- Isoterma do tipo I: classificada como isoterma de Langmuir, é característica de sistema com sólidos microporosos e adsorção em monocamada, além disso, é encontrada em sistemas em que o adsorvato é quimissorvido.
- Isoterma do tipo II: conhecida como isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET), é característica de sistema com sólidos não porosos e adsorção em múltiplas camadas;
- Isotermas do tipo III: é característica de sistema com sólidos não porosos. Este é um tipo de isoterma relativamente raro, onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si, do que com o sólido;

- Isotermas do tipo IV: é característica de sistema com sólidos que contenham poros razoavelmente grandes;
- Isotermas do tipo V: assim como na isoterma do tipo III, também é caracterizada pela baixa interação entre o adsorvato e o sólido, porém, o tipo V, ao contrário do III, é característico de sistemas com sólidos porosos.

Diversos modelos foram propostos para analisar os dados de equilíbrio de adsorção, dentre eles, cita-se os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Toth, Redlich-Peterson e Brunauer, Emmett, Teller (BET), sendo os dois primeiros os mais utilizados. Neste trabalho, os dados de equilíbrio foram representados somente pela isoterma de Langmuir.

### 3.6.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é a mais simples e usada na maioria dos processos, sendo um modelo teórico que considera que a adsorção ocorre em monocamada. Este modelo, normalmente, traz bons resultados quando a natureza de interação do adsorvato com a fase sólida é química, porém, devido a sua base teórica simples, não se ajusta à maioria dos processos de adsorção física (McCABE *et al.*, 2001).

Este modelo considera um limite de adsorção para a fase sólida ( $q_{m\acute{a}x}$ ) e é baseado na hipótese de que a adsorção ocorre em monocamada, as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítios idênticos (LANGMUIR, 1918).

A representação matemática deste modelo, para um sistema monocomponente, é dada pela Equação 3.16 (LANGMUIR, 1918):

$$q_A^* = \frac{q_{m\acute{a}x} b_L C_A^*}{1 + b_L C_A^*} \quad (3.16)$$

Sendo  $q_A^*$  a concentração de equilíbrio do corante na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_{m\acute{a}x}$  a capacidade máxima de adsorção do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ), ou seja, representa o número total de sítios disponíveis no material adsorvente;  $C_A^*$  a concentração de equilíbrio do corante no seio da fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $b_L$  a

constante de afinidade de Langmuir ( $L \text{ mg}^{-1}$ ), que representa a razão entre as taxas de sorção e dessorção.

Um dado importante fornecido pela isoterma de Langmuir é o parâmetro  $R_L$ , que relacionado com a constante de afinidade de Langmuir ( $b_L$ ), por meio da Equação 3.17, fornece o grau de afinidade do soluto pelos sítios do material adsorvente. A avaliação do parâmetro  $R_L$  é feita de acordo com a Tabela 3.5.

$$R_L = \frac{1}{1 + b_L C_0} \quad (3.17)$$

Tabela 3.5 – Avaliação do parâmetro  $R_L$

$R_L = 0$	Processo irreversível
$0 < R_L < 1$	Processo favorável à adsorção
$R_L = 1$	Processo Linear
$R_L > 1$	Processo não favorável à adsorção

### 3.7 Considerações finais sobre a revisão

A aplicação do processo de adsorção no tratamento de efluentes têxteis tem sido amplamente estudada e vem apresentando bons resultados (AL-DEGS *et al.*, 2009; LAMBRECHT *et al.*, 2009; MÓDENES, *et al.*, 2011; BORBA, *et al.*, 2012). Diferentes tipos de adsorventes vêm sendo testados na tentativa de se obter um sistema cada vez mais eficiente, seja em batelada ou em processo contínuo.

O adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2, empregado com sucesso na área alimentícia, foi fabricado originalmente para ser utilizado na descoloração, remoção de gosto e odor em aplicações de adoçante e, até o presente momento, não foram encontrados na literatura estudos sobre a utilização deste material na remoção de corantes têxteis. Dessa forma, o foco principal deste trabalho é avaliar o processo de remoção do corante Azul Reativo 5G em solução monocomponente utilizando o adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2 em coluna de leito fixo.

## 4 MODELAGEM MATEMÁTICA

---

Para descrever o processo de adsorção do corante Azul Reativo 5G em coluna de leito fixo empacotada com o adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2 foram testados cinco modelos matemáticos, obtidos a partir de balanços de massa na fase líquida e na fase sólida. Na construção dos modelos foram admitidas as seguintes considerações, conforme Borba (2006):

- Equilíbrio termodinâmico na interface sólido/líquido;
- Processo isotérmico e isobárico;
- Porosidades do leito constante;
- Velocidade intersticial constante;
- Propriedades físicas do adsorvente constantes;
- Dispersão radial na coluna de leito fixo negligenciável, com o fluxo de massa variando apenas na direção axial (em  $z$ );

### 4.1 Balanço de massa na fase líquida

Em todos os modelos matemáticos testados utilizou-se o mesmo balanço de massa para a fase fluida, dado pela Equação 4.1, onde foi considerada a dispersão axial.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\rho_L}{\varepsilon_L} \frac{\partial q_A}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C_A}{\partial z} - D_{ax} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = 0 \quad (4.1)$$

Para a solução da Equação 4.1 foram utilizadas as seguintes condições iniciais:

$$C_A(z, 0) = 0 \quad (4.2)$$

$$q_A(z, 0) = 0 \quad (4.3)$$

As condições de contorno utilizadas foram sugeridas por Danckwerts (1953).

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (4.4)$$

$$D_{ax} \left. \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_{z=0} = u_0(C_A(0, t) - C_0) \quad (4.5)$$

Sendo  $C_0$  a concentração do corante na fase líquida na alimentação ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

## 4.2 Balanço de massa na fase sólida

Os modelos matemáticos utilizados neste trabalho diferenciam-se pela escolha da taxa de adsorção. Primeiramente, considerou-se que a resistência à transferência de massa no processo adsorção sobre o adsorvente poroso pode ser limitada por apenas uma das seguintes etapas: difusão no filme líquido externo que envolve a partícula (Modelo 1), difusão nos poros do sólido adsorvente (Modelo 2) e adsorção nos sítios ativos do adsorvente (Modelo 3). Em seguida, considerou-se a possibilidade da ocorrência de dupla resistência: difusão no filme líquido e difusão nos poros (Modelo 4). Por fim, avaliou-se um modelo que considera a difusão no sólido adsorvente como etapa controladora da transferência de massa, porém, neste modelo, o coeficiente de transferência de massa varia com concentração do corante na fase sólida (Modelo 5).

### 4.2.1 Modelo 1 – Resistência à transferência de massa no filme líquido externo

Neste modelo, considera-se que não existe gradiente de concentração do corante na fase sólida ( $q_A \approx q_A^*$ ), dessa forma, a resistência à transferência de massa nos poros do sólido adsorvente pode ser desconsiderada.

A Equação 4.6 descreve a resistência à transferência de massa no filme externo.

$$\frac{dq_A}{dt} = \frac{K_F \varepsilon_L}{\rho_L} (C_A - C_A^*) \quad (4.6)$$

O equilíbrio termodinâmico na interface sólido-líquido é descrito pela isoterma de Langmuir, conforme Equação 4.7.

$$q_A^* = \frac{q_{m\acute{a}x} b_L C_A^*}{1 + b_L C_A^*} \quad (4.7)$$

Este modelo matemático é constituído pelas seguintes Equações: balanços de massa nas fases líquida e sólida: Eq (4.1) e Eq (4.6); relação de equilíbrio: Eq (4.7); condições iniciais: Eq. (4.2) e Eq. (4.3); condições de contorno: Eq.(4.4) e Eq. (4.5).

#### 4.2.2 Modelo 2 – Resistência à transferência de massa no sólido

Este modelo considera que não existe gradiente de concentração do corante na fase fluida ( $C_A \approx C_A^*$ ), dessa forma, a resistência à transferência de massa no filme líquido externo pode ser desconsiderada.

A Equação 4.8 descreve a resistência à transferência de massa nos poros do sólido adsorvente.

$$\frac{dq_A}{dt} = K_S(q_A^* - q_A) \quad (4.8)$$

Este modelo matemático é constituído pelas seguintes Equações: balanços de massa nas fases líquida e sólida: Eq (4.1) e Eq (4.8); relação de equilíbrio: Eq (4.7); condições iniciais: Eq. (4.2) e Eq. (4.3); condições de contorno: Eq.(4.4) e Eq. (4.5).

#### 4.2.3 Modelo 3 – Resistência à transferência de massa na etapa de adsorção

Neste modelo, considera-se que não existe gradiente de concentração do corante nas fases sólida ( $q_A \approx q_A^*$ ) e fluida ( $C_A \approx C_A^*$ ), dessa forma, a resistência à transferência de massa nos poros do sólido adsorvente, bem como no filme líquido externo, podem ser desconsideradas.

A Equação 4.9 descreve a resistência à transferência de massa na etapa de adsorção.

$$\frac{dq_A}{dt} = k_{ads}C_A(q_{m\acute{a}x} - q_A) - k_{des}q_A \quad (4.9)$$

Sendo  $k_{ads}$  a constante cinética de adsorção ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) e  $k_{des}$  a constante cinética de dessorção ( $\text{s}^{-1}$ ), obtida pela razão entre a constante cinética de adsorção e a constante de afinidade de Langmuir, conforme a Equação 4.10.

$$k_{des} = \frac{k_{ads}}{b_L} \quad (4.10)$$

Este modelo matemático é constituído pelas seguintes Equações: balanços de massa nas fases líquida e sólida: Eq (4.1), Eq (4.9) e Eq (4.10); condições iniciais: Eq. (4.2) e Eq. (4.3); condições de contorno: Eq.(4.4) e Eq. (4.5).

#### 4.2.4 Modelo 4 – Dupla resistência à transferência de massa: difusão no filme líquido externo e difusão no sólido

As Equações 4.11 e 4.12 são utilizadas para descrever as resistências à transferência de massa no filme líquido externo e no sólido.

$$\frac{dq_A}{dt} = \frac{K_F \varepsilon_L}{\rho_L} (C_A - C_A^*) \quad (4.11)$$

$$\frac{dq_A}{dt} = K_S (q_A^* - q_A) \quad (4.12)$$

As etapas de transferência de massa no filme e no sólido são sequenciais e, deste modo, se estabelece a seguinte relação de continuidade:

$$\frac{K_F \varepsilon_L}{\rho_L} (C_A - C_A^*) = K_S (q_A^* - q_A) \quad (4.13)$$

Neste modelo, as variáveis  $C_A^*$  e  $q_A^*$  podem ser correlacionadas pela isoterma de Langmuir, apresentada na Equação 4.7.

Este modelo matemático é constituído pelas seguintes Equações: balanços de massa nas fases líquida e sólida: Eq (4.1), Eq (4.12) e Eq (4.13);

relação de equilíbrio: Eq (4.7); condições iniciais: Eq. (4.2) e Eq. (4.3); condições de contorno: Eq.(4.4) e Eq. (4.5).

#### 4.2.5 Modelo 5 – Resistência à transferência de massa no sólido com $K_S$ variável

Neste modelo a difusão no sólido é descrita considerando-se que o coeficiente de transferência de massa no sólido varia com a concentração de corante presente na fase sólida, de acordo com a Equação 4.14:

$$K_S = K_{S0} \frac{1}{(1 + q_A A)} \quad (4.14)$$

Este modelo matemático é constituído pelas seguintes Equações: balanços de massa nas fases líquida e sólida: Eq (4.1), Eq (4.8) e Eq (4.14); relação de equilíbrio: Eq (4.7); condições iniciais: Eq. (4.2) e Eq. (4.3); condições de contorno: Eq.(4.4) e Eq. (4.5).

A Tabela 4.1 apresenta um resumo das equações que compõem cada um dos modelos matemáticos propostos.

Tabela 4.1 – Equações que compõem os modelos matemáticos.

Tipo de Equação	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5
Balanço de massa na fase líquida	Eq. 4.1	Eq. 4.1	Eq. 4.1	Eq. 4.1	Eq. 4.1
Condições iniciais	Eq. 4.2	Eq. 4.2	Eq. 4.2	Eq. 4.2	Eq. 4.2
	Eq. 4.3	Eq. 4.3	Eq. 4.3	Eq. 4.3	Eq. 4.3
Condições de contorno	Eq. 4.4	Eq. 4.4	Eq. 4.4	Eq. 4.4	Eq. 4.4
	Eq. 4.5	Eq. 4.5	Eq. 4.5	Eq. 4.5	Eq. 4.5
Taxa de transferência de massa	Eq. 4.6	Eq. 4.8	Eq. 4.9	Eq. 4.11	Eq. 4.8
			Eq. 4.10	Eq. 4.12	Eq. 4.14
Relação de Equilíbrio	Eq. 4.7	Eq. 4.7	-	Eq. 4.7	Eq. 4.7



### 4.3 Resolução dos modelos matemáticos

Para a resolução dos modelos matemáticos que descrevem a dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo, as equações foram discretizadas utilizando o método das linhas, que transforma as equações diferenciais parciais (tempo e espaço) em um conjunto de equações diferenciais ordinárias (tempo).

O sistema de equações diferenciais ordinárias, juntamente com as condições iniciais e de contorno, foi resolvido pelo método de Runge-Kutta, utilizando-se *software* Maple™ 13. Maiores detalhes sobre a resolução dos modelos são apresentados por Borba (2009).

### 4.4 Identificação dos parâmetros dos modelos matemáticos propostos

Nos modelos matemáticos propostos para representar a dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo existem três grupos diferentes de incógnitas. No primeiro grupo estão aquelas que foram obtidas experimentalmente ( $H_T$ ,  $\rho_L$ ,  $\varepsilon_L$  e  $u_0$ ). No segundo grupo, as calculadas a partir de correlações existentes na literatura ( $D_{ax}$  e  $D_m$ ). O terceiro grupo é constituído pelos parâmetros ajustados a partir dos dados experimentais de curva de ruptura ( $K_F$ ,  $K_S$ ,  $k_{ads}$ ,  $K_{S0}$  e  $A$ ).

O coeficiente de dispersão axial engloba todos os efeitos que conduzem à mistura axial em leito fixo (PERRY, 1980) e foi estimado pela Equação 4.15 (RUTHVEN, 1984):

$$D_{ax} = \frac{20D_m}{\varepsilon_L} + \frac{u_0 d_p}{2} \quad (4.15)$$

Sendo  $D_{ax}$  o coeficiente de dispersão axial ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) e  $D_m$  a difusividade molecular do corante na solução ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ).

O coeficiente de difusão molecular foi calculado a partir da Equação 4.16 (WELTY, 1984).

$$D_m = \frac{1,05 \cdot 10^{-9} T}{V_A^{1/3} \mu_F} \quad (4.16)$$

Sendo  $D_m$  a difusividade molecular ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $T$  a temperatura do sistema (K),  $V_A$  o volume molar do soluto no ponto normal de ebulição ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) e  $\mu_F$  a viscosidade da solução (cP).

Os parâmetros  $K_F$ ,  $K_S$ ,  $k_{ads}$ ,  $K_{S0}$  e  $A$  foram obtidos a partir de ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais de curva de ruptura. A Tabela 4.2 apresenta uma relação dos parâmetros ajustados em cada um dos modelos.

Tabela 4.2 – Parâmetros ajustados em cada modelo.

Modelo	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5
Parâmetro ajustado	$K_F$	$K_S$	$k_{ads}$	$K_S$ e $K_F$	$K_{S0}$ e $A$

Os parâmetros foram obtidos utilizando-se o método de otimização Simplex não linear, desenvolvido por Nelder e Mead (1965), por meio da minimização da função objetivo ( $F_{OBJ}$ ), conforme Equação 4.17.

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^{n_{dad}} \left( \left. \frac{C_{Saída}}{C_0} \right|^{exp} - \left. \frac{C_{Saída}}{C_0} \right|^{mod} \right)^2 \quad (4.17)$$

Sendo  $n_{dad}$  o número de dados experimentais,  $\left. \frac{C_{Saída}}{C_0} \right|^{exp}$  a razão entre a concentração do corante na saída e na alimentação da coluna obtida experimentalmente e  $\left. \frac{C_{Saída}}{C_0} \right|^{mod}$  a razão entre a concentração do corante na saída e na alimentação da coluna obtida pela resolução dos modelos.

Os dados experimentais de equilíbrio foram obtidos a partir de curvas de ruptura em diferentes concentrações da solução de alimentação e os parâmetros  $q_{máx}$  e  $b_L$  foram determinados por meio de um ajuste dos modelos matemáticos a estes dados, buscando-se o mínimo da função objetivo de equilíbrio ( $F_{OBJ}|^{eq}$ ), representada pela Equação 4.18. O método de otimização Simplex não linear, desenvolvido por Nelder e Mead (1965), foi utilizado para minimização de tal função.

$$F_{OBJ}|^{eq} = \sum_{i=1}^{n_{dad}} (q^{exp} - q^{mod})^2 \quad (4.18)$$

Sendo  $q^{exp}$  a capacidade de remoção do corante obtida experimentalmente e  $q^{mod}$  a capacidade de remoção do corante obtida pelo modelo de isoterma de Langmuir.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

---

Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Controle de Poluição (CP) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste – Campus de Toledo.

### 5.1 Adsorvente

O adsorvente polimérico Dowex™ Optipore™ SD-2 utilizado neste trabalho foi fabricado por Dow® Chemical Company e cedido pela empresa Coremal Comércio e Representações Maia Ltda, da cidade de Cotia – SP.

Antes da sua utilização nos experimentos de adsorção, o adsorvente foi seco em estufa (Cienlab) à 50°C por aproximadamente 6 h, até obtenção de massa constante. A Figura 5.1 mostra o adsorvente antes e após a secagem.



**Figura 5.1** – Adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2:  
(a) antes da secagem; (b) após a secagem.

### 5.2 Solução de corante

Neste trabalho, utilizou-se o corante Azul Reativo 5G, produzido e doado pela empresa Texpal Indústria Química S/A, de Valinhos – SP.

Para a realização dos experimentos, foram preparadas soluções a partir do corante dissolvido em água destilada, com diferentes concentrações, variando de acordo com o teste realizado.

### 5.3 Determinação da densidade e viscosidade das soluções de corante

As medidas de densidade e viscosidade foram realizadas em soluções de corante com concentração de 25, 50 e 100 mg L<sup>-1</sup> à temperatura ambiente (aproximadamente 30°C).

A densidade das soluções de corante foi determinada por picnometria. Para tanto, mediu-se a massa de um picnômetro vazio e seco. Tarou-se a balança e completou-se o volume do picnômetro com água destilada e, desta forma, esta massa corresponde à massa de água contida no picnômetro. A partir disso e do conhecimento da densidade da água, foi possível conhecer o volume real do recipiente. Após a determinação do volume do picnômetro, o mesmo foi preenchido com a amostra da solução e novamente medida a massa. O volume de solução depositada no interior do picnômetro foi igual ao volume do próprio picnômetro. Dessa forma, pela massa e volume da solução, obteve-se sua densidade, conforme a Equação 5.1.

$$\rho_F = \frac{m_{Sol}}{V_{Sol}} \quad (5.1)$$

Sendo  $m_{Sol}$  a massa da solução (g) e  $V_{Sol}$  o volume de solução (cm<sup>3</sup>).

A viscosidade das soluções de corante ( $\mu_F$ ) foi determinada a partir da velocidade terminal de um corpo esférico em queda livre no interior da solução (Método de Stokes). Para o cálculo da velocidade terminal, mediu-se o tempo que uma esfera de vidro ( $D_{esf} = 0,4$  cm e  $\rho_{esf} = 2,49$  g cm<sup>-3</sup>) levou para percorrer uma distância pré-determinada na solução. O fluido estava contido em um tubo de vidro de comprimento suficiente para garantir que a esfera atingisse a velocidade terminal e largura suficiente para que a queda da esfera não fosse influenciada pelas paredes. A partir disso, a viscosidade da solução (g cm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) foi determinada pela Equação (5.2).

$$\mu_F = \frac{2g(\rho_{esf} - \rho_F)(D_{esf}/2)^2}{9u_t} \quad (5.2)$$

Sendo  $g$  a aceleração da gravidade (981 cm s<sup>-2</sup>),  $\rho_{esf}$  e  $D_{esf}$  a densidade (g cm<sup>3</sup>) e o diâmetro (cm) da esfera de vidro, respectivamente, e  $u_t$  a velocidade terminal da esfera em queda livre na solução (cm s<sup>-1</sup>).

## 5.4 Metodologia analítica dos corantes

O comprimento de onda no qual o corante Azul Reativo 5G absorve o máximo de radiação foi obtido por meio de uma espectroscopia de absorção molecular em espectrofotômetro UV-VIS (Shimadzu UV-1800) realizando-se uma varredura na faixa de comprimento de onda de 350 a 1000 nm e solução de corante com concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>.

Posteriormente, para a construção da curva de calibração do corante Azul Reativo 5G, preparou-se soluções de corante em concentrações conhecidas, numa faixa que varia de 0 a 100 mg L<sup>-1</sup>. Utilizando o espectrofotômetro UV-VIS no comprimento de onda no qual o corante absorve o máximo de radiação, determinou-se as absorbâncias de tais soluções que, relacionadas com a concentração real das mesmas, resultou na curva de calibração do equipamento para o corante Azul Reativo 5G.

## 5.5 Testes preliminares

Os testes preliminares realizados foram a determinação do ponto de carga zero do adsorvente ( $pH_{PCZ}$ ) e as avaliações, em sistema fechado e batelada, do efeito do pH da solução, temperatura e diâmetro das partículas de adsorvente no processo de adsorção.

Testes cinéticos realizados previamente em sistema fechado e batelada indicam que o equilíbrio do sistema é atingido em 96 h, contudo, os resultados referentes a estes testes não são apresentados neste trabalho. Desta forma, nos testes preliminares, o tempo de operação foi de 96 h.

### 5.5.1 Determinação do ponto de carga zero do adsorvente

Os adsorventes, em geral, desenvolvem cargas na interface sólido-líquido devido à dissociação ou adsorção de íons da solução. A caracterização dessas cargas é importante no que se refere às aplicações dos materiais como adsorventes. A faixa de pH em que as cargas superficiais líquidas do adsorvente são nulas é referida como ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) do adsorvente.

Para a determinação do pH<sub>PCZ</sub> do adsorvente, realizou-se uma titulação potenciométrica, seguindo-se a metodologia proposta por Davranche *et al.* (2003). Para tanto, utilizou-se dois erlenmeyers contendo, cada um, inicialmente, 5 g de adsorvente e 100 mL de solução de NaNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Em seguida, titulou-se a solução de um erlenmeyer com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> e do outro com HNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. O valor do pH foi verificado antes e durante a titulação, anotando-se o volume da solução titulante que foi adicionado para cada alteração do pH até que este apresentasse pouca variação.

A carga superficial total do adsorvente ( $c$ ) foi obtida pela Equação 5.3.

$$c = \frac{C_{Acido} - C_{Base} + [OH^-] - [H^+]}{C_{Ads}} \quad (5.3)$$

Sendo  $C_{Acido}$  e  $C_{Base}$  as concentrações de ácido e base (mol L<sup>-1</sup>), respectivamente,  $[OH^-]$  e  $[H^+]$  as concentrações de equilíbrio dos íons básicos e ácidos, respectivamente (mol L<sup>-1</sup>) e  $C_{Ads}$  a concentração do adsorvente na suspensão (g L<sup>-1</sup>).

### 5.5.2 Avaliação do efeito do pH da solução no processo de adsorção

Para analisar a influência do pH da solução, preparou-se, separadamente, soluções de corante Azul Reativo 5G com pH variando de 1 a 12 e concentração inicial de 150 mg L<sup>-1</sup>. O pH foi ajustado utilizando-se soluções de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> e HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Posteriormente, adicionou-se 50 mL de cada uma destas soluções em erlenmeyers contendo 0,005 g de adsorvente, deixando-as, em seguida, em incubadora refrigerada com agitação, também conhecida como *shaker* (Tecnal TE-424), sob agitação orbital à temperatura e rotação fixas de 30°C e 120 rpm, respectivamente, por um período de 96 h. Após esse período, retirou-se uma alíquota do sobrenadante e analisou-se a concentração final do corante presente na solução em espectrofotômetro UV-VIS. O teste foi realizado em duplicata e a quantidade de corante Azul Reativo 5G adsorvido foi determinada a partir de um balanço de massa representado pela Equação 5.4.

$$q_{eq} = \frac{V_{Sol}(C_{A,i} - C_{eq})}{m_{ads}} \quad (5.4)$$

Sendo  $q_{eq}$  a concentração de equilíbrio do corante na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $V_{Sol}$  o volume de solução (L);  $C_{A,i}$  a concentração inicial de corante na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_{eq}$  a concentração do corante no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $m_{ads}$  a massa de adsorvente em base seca (g).

### 5.5.3 Avaliação do efeito da temperatura no processo de adsorção

Para avaliar o efeito da temperatura no processo de adsorção foram misturados 50 mL de solução de corante Azul Reativo 5G, com concentração inicial de  $150 \text{ mg L}^{-1}$ , e 0,005 g de adsorvente em erlenmeyers de 125mL. Este experimento foi realizado na condição do pH que obteve maior remoção (pH 2). As amostras foram deixadas em *shaker* sob agitação orbital de 120 rpm durante 96 h e temperaturas de 30, 40 e 50 °C. Após esse período, retirou-se uma alíquota do sobrenadante e analisou-se a concentração final em espectrofotômetro UV-VIS. Para cada temperatura, o teste foi realizado em duplicata e a quantidade de corante adsorvido foi calculada pela Equação 5.4.

### 5.5.4 Avaliação do efeito do diâmetro das partículas de adsorvente

Para analisar a influência do diâmetro das partículas de adsorvente no processo, primeiramente, avaliou-se a distribuição granulométrica do material. Para tanto, 35 g de adsorvente foram submetidos a um peneiramento por meio de um conjunto de peneiras da série Tyler (Bertel) com abertura das malhas de 14 a 48 mesh, além do fundo da peneira, que possui abertura de 200 mesh. O diâmetro médio das partículas de adsorvente foi representado pelo modelo do diâmetro médio de Sauter ( $\bar{D}$ ), descrito pela Equação (5.5).

$$\bar{D} = \frac{1}{\sum(X/d_p)} \quad (5.5)$$

Sendo  $X$  a fração mássica das partículas retidas em cada peneira e  $\bar{d}_p$  o diâmetro médio das partículas, obtido a partir da média aritmética da abertura



da malha das peneiras entre as quais o material ficou retido, calculado pela Equação 5.6.

$$\bar{d}_p = \frac{d_{sup} + d_{inf}}{2} \quad (5.6)$$

Sendo  $d_{sup}$  o diâmetro da malha da peneira superior pela qual o material passou e  $d_{inf}$  o diâmetro da malha da peneira na qual o material ficou retido.

Para evitar uma possível perda de carga no leito, escolheu-se não trabalhar com as menores partículas de adsorvente, que possuem diâmetros inferiores a 0,05 cm. Sendo assim, na realização dos testes foram utilizadas partículas compreendidas nas faixas granulométricas mostradas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Faixas granulométricas utilizadas na avaliação do efeito do diâmetro das partículas na adsorção

Faixa granulométrica	Diâmetro médio das partículas $\bar{d}_p$ (cm)
0,01 cm < $d_p$ < 0,12 cm	0,063 (Mistura granulométrica)
0,05 cm < $d_p$ < 0,06 cm	0,055
0,06 cm < $d_p$ < 0,12 cm	0,090

Para cada faixa granulométrica, 0,005 g de adsorvente foram colocados em contato com 50 mL de solução de corante Azul Reativo 5G com concentração inicial de 150 mg L<sup>-1</sup>.

Este experimento foi realizado na condição do pH e temperatura em que se obteve maior remoção do corante (pH 2 e temperatura de 30 °C) e as amostras foram deixadas em *shaker* sob agitação orbital de 120 rpm durante 96 h. Após esse período, retirou-se uma alíquota do sobrenadante e analisou-se a concentração final em espectrofotômetro UV-VIS. Para cada diâmetro avaliado, o teste foi realizado em duplicata e a quantidade de corante Azul Reativo 5G adsorvido foi calculada pela Equação 5.4.

### **5.5.5 Teste de degradação do adsorvente**

Com a finalidade de verificar se o adsorvente é afetado pelo pH da solução, colocou-se 1 g de adsorvente em contato com 50 mL de água destilada com pH ajustado no valor em que foi obtida a maior quantidade de remoção. Deixou-se agitando em *shaker* por um período de 480 h. Após, o adsorvente foi seco em estufa à 50°C até atingir massa constante e pesado novamente. Comparou-se as massas final e inicial de adsorvente. A definição do tempo de contato entre o adsorvente e a água com pH ajustado em 2 foi baseado no tempo total de operação dos ensaios em coluna de leito fixo.

### **5.5.6 Teste de precipitação do corante**

O teste de precipitação foi realizado em provetas contendo 100 mL de solução de corante Azul Reativo 5G com concentração de 150 mg L<sup>-1</sup> e pH ajustado na faixa de 1 a 12. As provetas contendo as soluções foram deixadas em repouso durante 48 h. Após esse período, retirou-se uma alíquota de solução da parte superior de cada proveta e analisou-se a concentração final de corante em espectrofotômetro UV-VIS. O teste foi realizado em duplicata.

## **5.6 Obtenção de dados experimentais de curvas de ruptura**

Os ensaios em coluna de leito fixo foram realizados utilizando uma coluna de vidro encamisada, com 1 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura, acoplada a um banho termostático (Cienlab) para controle de temperatura e uma bomba peristáltica (Watson Marlow - 323) para controle de vazão, conforme pode ser observado na Figura 5.2 (a). Para que o leito fixo empacotado com o adsorvente Dowex<sup>TM</sup> Optipore<sup>TM</sup> SD-2 possa ser observado mais claramente, a Figura 5.2 (b) mostra uma ampliação da imagem anterior.

Antes do empacotamento da coluna, o adsorvente foi colocado em um béquer com água destilada e mantido sob agitação em *shaker* (120 rpm e temperatura ambiente) por um período de 6 h. Após o empacotamento, o fluido a ser tratado foi colocado em contato com o adsorvente através de uma corrente em fluxo ascendente a uma vazão constante. Em intervalos de tempo

pré-determinados foram coletadas amostras da solução na saída da coluna e a concentração final do corante foi analisada em espectrofotômetro UV-VIS.



**Figura 5.2** – Módulo experimental de adsorção em coluna de leito fixo:  
(a) Completo; (b) Leito fixo ampliado.

Foram obtidas curvas de ruptura em diferentes condições de diâmetro das partículas do adsorvente, vazão e concentração da solução de alimentação, conforme as condições experimentais apresentadas na Tabela 5.2. Todos os experimentos foram conduzidos na temperatura de 30 °C e pH da solução de alimentação igual a 2.

**Tabela 5.2** – Condições operacionais das curvas de ruptura.

Curva de ruptura	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$Q$ (mL min <sup>-1</sup> )	$\bar{d}_p$ (cm)	$m_{ads}$ (g)	$H_T$ (cm)
1	97	2	Mistura	4	23,4
2	93	2	0,055	4	23,4
3	93	2	0,090	4	23,4
4	95	4	Mistura	4	23,4
5	96	8	Mistura	4	23,4
6	50	2	Mistura	4	23,4
7	25	2	Mistura	4	23,4

### 5.6.1 Determinação da porosidade do leito

A porosidade total do leito foi calculada pela Equação 5.7.

$$\varepsilon_L = \frac{V_V}{V_L} \quad (5.7)$$

Sendo  $V_V$  o volume de vazios no leito ( $\text{cm}^3$ ) e  $V_L$  o volume total do leito ( $\text{cm}^3$ ).

O volume de vazios no leito pode ser determinado pela medida do volume de água destilada necessário para preencher todo o leito. Para tanto, após o empacotamento da coluna e antes de cada experimento, utilizou-se uma bomba peristáltica para alimentar a coluna a partir de um recipiente contendo um volume conhecido de água destilada. O volume necessário para preencher o leito, que corresponde ao volume de vazios no leito, foi determinado pela diferença entre o volume inicialmente contido no recipiente e o volume restante após o preenchimento do leito.

O volume do leito foi calculado pela Equação 5.8.

$$V_L = \pi \left( \frac{D_C}{2} \right)^2 H_T \quad (5.8)$$

Sendo  $D_C$  o diâmetro interno da coluna de vidro (cm).

### 5.6.2 Determinação da densidade do leito

A densidade do leito é dada pela razão entre a massa de adsorvente empacotada e o volume do leito e foi calculada pela Equação 5.9.

$$\rho_L = \frac{m_{ads}}{V_L} \quad (5.9)$$

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Os resultados referentes a este trabalho estão divididos em dois grupos. No primeiro são expostos os resultados experimentais dos ensaios realizados em sistema fechado e batelada e em coluna de leito fixo, além do tratamento dos dados de equilíbrio utilizando a isoterma de Langmuir. No segundo, é apresentado o desempenho dos modelos matemáticos propostos para simular a dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo, descritos na seção 4.

### 6.1 Resultados experimentais

#### 6.1.1 Determinação da densidade e viscosidade da solução de corante

A densidade e viscosidade das soluções de corante foram determinadas de acordo com os procedimentos descritos na seção 5.3. Os valores obtidos para tais parâmetros, na temperatura de 30°C, estão dispostos na Tabela 6.1.

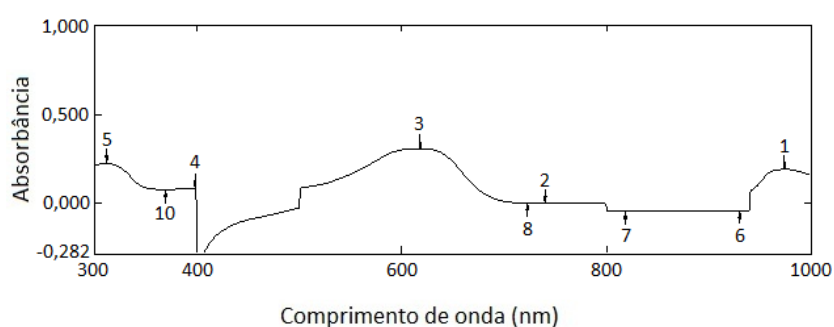
Tabela 6.1 – Densidade e viscosidade das soluções de corante.

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$\rho_F$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\mu_F$ (g cm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
0 (água)	0,997 ± 0,001	0,80 ± 0,01
25	0,997 ± 0,001	0,80 ± 0,01
50	0,997 ± 0,001	0,80 ± 0,01
100	0,998 ± 0,001	0,80 ± 0,01

Os valores obtidos para a densidade e a viscosidade das soluções de corante foram muito próximos aos da água à temperatura de 30 °C ( $\rho_{\text{água}} = 0,997 \text{ g cm}^{-3}$  e  $\mu_{\text{água}} = 0,798 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Dessa forma, neste trabalho, tais parâmetros foram considerados como iguais aos da água nessa temperatura.

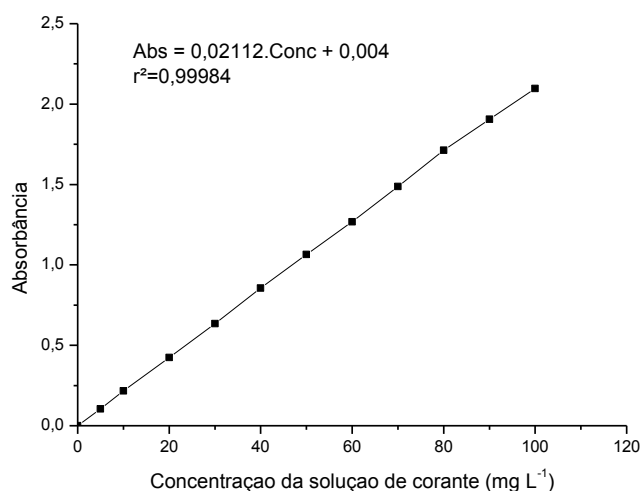
### 6.1.2 Metodologia analítica dos corantes

Na Figura 6.1 é apresentado o espectro de absorção molecular, onde observa-se que o comprimento de onda no qual o corante Azul Reativo 5G absorveu o máximo de radiação foi de 618 nm. Este valor está próximo aos determinados nos trabalhos desenvolvidos por Schimmel (2008) e Cervelin (2010), nos quais estudaram a adsorção do corante Azul Reativo 5G em carvão ativado e macrófita *Salvinia Sp.*, respectivamente. O valor obtido nestes trabalhos foi de 610 nm.



**Figura 6.1** – Espectro de absorção molecular

A curva de calibração do espectrofotômetro UV-VIS para o corante Azul Reativo 5G é apresentada na Figura 6.2, onde pode ser observada uma boa linearidade ( $r^2 = 0,99984$ ) da absorbância em relação à concentração da solução de corante.

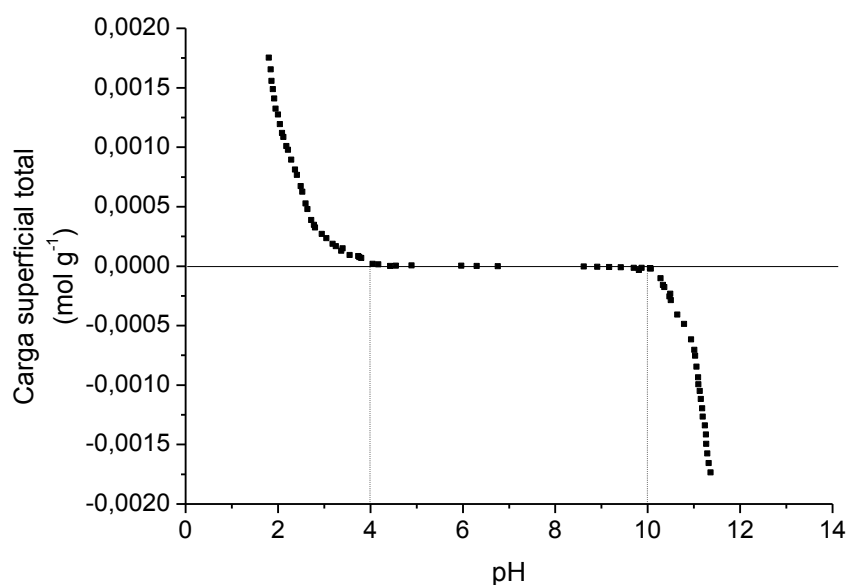


**Figura 6.2** – Curva de calibração do espectrofotômetro no comprimento de onda de 618 nm.

### 6.1.3 Testes preliminares

#### 6.1.3.1 Determinação do ponto de carga zero do adsorvente

O valor do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2 foi obtido a partir da construção de um gráfico da carga superficial do adsorvente em função do pH, como mostrado na Figura 6.3. A carga superficial foi calculada pela Equação 5.3.



**Figura 6.3** – Carga superficial total do adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2 em função do pH.

Analisando-se a Figura 6.3, observa-se que a carga superficial total do adsorvente decresce com o aumento do pH, para as faixas de pH de 1 a 4 e de 10 a 14. Na faixa de pH entre 4 e 10, a carga superficial do adsorvente é nula. Esta faixa é definida como o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do adsorvente. A adsorção de cátions é favorecida a um pH maior que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , pois, nesse caso, a carga líquida da superfície do adsorvente é negativa, enquanto que a adsorção de ânions é favorecida a um pH menor que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , uma vez que, dessa forma, a carga líquida da superfície do adsorvente é positiva (TAGLIAFERRO *et al.*, 2011).

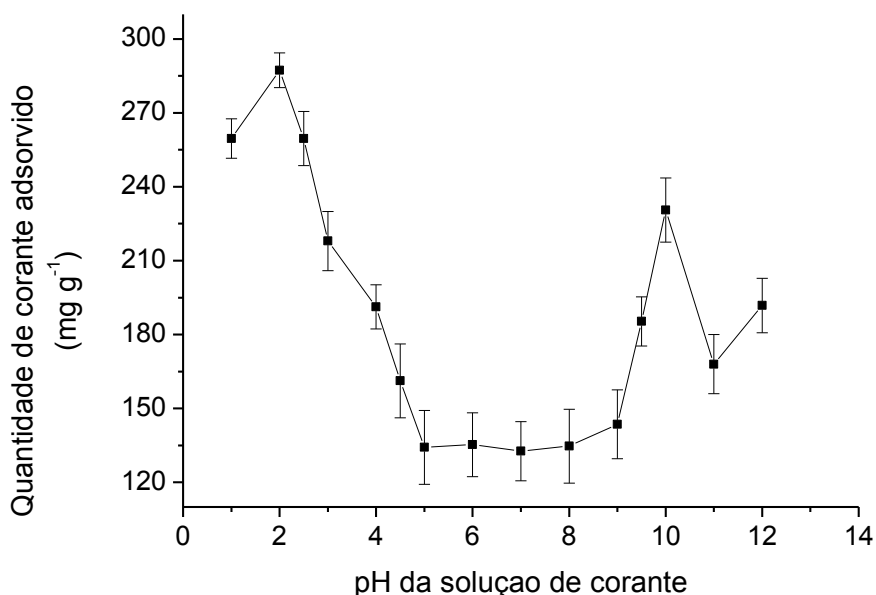
Resultados semelhantes ( $4 < \text{pH}_{\text{PCZ}} < 11$ ) foram obtidos por Borba *et al.* (2009) em sua pesquisa sobre o processo de troca iônica do sistema multicomponente cobre-zinco-sódio utilizando a resina Amberlite IR 120, que possui grupo funcional sulfônico ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ).

Pereira *et al.* (2001), investigaram a adsorção de corantes aniônicos utilizando carvões básicos. O adsorvente ( $8,4 < \text{pH}_{\text{PCZ}} < 10$ ) foi posto em contato com soluções de corante com pH entre 2,7 e 12. Para as soluções com pH ácido, o adsorvente removeu o corante mais eficientemente, enquanto em pH básico, a adsorção foi prejudicada, pois, neste caso, existem forças de repulsão eletrostáticas entre o corante e a superfície negativa do carvão.

### 6.1.3.2 Efeito do pH da solução na adsorção em sistema fechado e batelada

Segundo Mall *et al.* (2006), alterações no pH podem afetar o processo de adsorção por meio da dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente. Dessa forma, é necessário conhecer a influência que este parâmetro exerce sobre o processo de adsorção de corantes.

Na Figura 6.4 são apresentados os valores da quantidade de corante adsorvida em função do pH da solução.



**Figura 6.4** – Quantidade de corante adsorvida em função do pH da solução ( $C_0 = 150 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m_{ads} = 0,005 \text{ g}$ ,  $d_p = \text{mistura}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , Agitação = 120 rpm).



Os resultados mostram que, nas condições do experimento, a maior quantidade de corante adsorvido ( $292 \pm 8 \text{ mg g}^{-1}$ ) foi obtida para a solução com pH igual a 2, enquanto a menor quantidade adsorvida (aproximadamente  $134 \pm 9 \text{ mg g}^{-1}$ ) foi observada para a solução com pH entre 5 a 9. Sendo assim, o pH da solução nos experimentos em coluna de leito fixo foi ajustado em 2.

O corante utilizado neste estudo possui um grupo sulfonato, responsável por seu caráter aniônico, possuindo, portanto, carga superficial negativa. De acordo com a análise do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , tem-se que em meio ácido ( $\text{pH} < 4$ ) a superfície do adsorvente é carregada positivamente, sendo assim, segundo Al-Degs *et al.* (2000), como a superfície do adsorvente possui cargas positivas em pH menores que 4, existe uma alta atração eletrostática entre a superfície positivamente carregada do adsorvente e o corante aniônico, portanto, era esperado que o melhor pH para a operação fosse, de fato, inferior a 4.

O resultado obtido condiz com o encontrado por Schimmel (2008), Fiorentin (2010) e Cervelin (2010), quando pesquisaram a adsorção do mesmo corante utilizando carvão ativado, bagaço de laranja e a macrófita *Salvinia Sp.*, respectivamente. Por outro lado, no estudo realizado por Borges (2006), que investigou a adsorção do corante Azul Reativo 5G em sistema batelada e em leito fixo utilizando como adsorvente o carvão ativado, os resultados mostraram que o pH 7,25 foi o mais favorável à adsorção. Além disso, na pesquisa realizada por Módenes *et al.* (2011) sobre a utilização da macrófita *Egeria Densa* na bioadsorção do corante Azul Reativo 5G em processo batelada as melhores condições de operação foram obtidas para pH igual a 1. Dessa forma, pode-se afirmar que a melhor condição de pH da solução, quando analisadas para o mesmo corante, depende do tipo de adsorvente empregado no processo.

### **6.1.3.3 Efeito da temperatura na adsorção em sistema fechado e batelada**

A temperatura é um dos parâmetros que mais influenciam nas relações de equilíbrio, uma vez que afeta a agitação das moléculas do sistema, interferindo também nas forças de atração e repulsão entre o adsorvato e o

adsorvente. Os resultados obtidos para a concentração de equilíbrio do corante na fase sólida em diferentes temperaturas são apresentados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 – Capacidade de adsorção em cada temperatura ( $C_0 = 150 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $pH = 2$ ,  $m_{ads} = 0,005 \text{ g}$ ,  $d_p = \text{mistura}$ , Agitação = 120 rpm).

Temperatura (°C)	$q_{eq}$ (mg g <sup>-1</sup> )
20	205 ± 5
30	235 ± 11
40	216 ± 7
50	200 ± 9

Analisando os dados apresentados na Tabela 6.2, observa-se que, na faixa de temperatura e condições estudadas, quando a temperatura for maior ou igual a 30°C, um aumento neste parâmetro resulta em um decréscimo na quantidade de corante adsorvido. Por outro lado, quando a temperatura é diminuída para 20°C, a capacidade de adsorção do corante foi menor. Dessa forma, a quantidade máxima removida pelo adsorvente (235 ± 11 mg g<sup>-1</sup>) ocorreu em 30°C. Sendo assim, esta foi a temperatura utilizada em todos os experimentos em coluna de leito fixo.

Schimmel (2008) avaliou as temperaturas de 30, 45 e 60°C na adsorção do corante Azul Reativo 5G em carvão ativado e observou que o melhor resultado foi obtido em 30°C. Lambrecht *et al.* (2009) pesquisaram a adsorção do mesmo corante utilizando carvão ativado e xisto pirolisado nas temperaturas de 30 e 40°C e observaram que, para o processo com ambos os adsorventes, a melhor remoção do corante foi obtida para a temperatura de 30 °C.

#### **6.1.3.4 Efeito do diâmetro das partículas de adsorvente em sistema fechado e batelada**

A avaliação da distribuição granulométrica das partículas de adsorvente foi realizada por peneiramento. O diâmetro médio das partículas, a massa e a

fração mássica das partículas de adsorvente retidas em cada peneira são apresentadas na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Distribuição granulométrica das partículas de adsorvente.

Malha (mesh)	Abertura da malha (cm)	$\bar{d}_p$ (cm)	Massa retida na peneira (g)	Massa retida na peneira (%)	X
-12 +14	0,119	0,111	6,984	19,954	0,200
-14 +28	0,060	0,090	9,543	27,266	0,273
-28 +32	0,050	0,055	11,176	31,931	0,320
-32 +48	0,030	0,040	7,297	20,849	0,208
-48 +65	0,021	0,026	0	0	0
Total			35	100	1

A partir dos resultados apresentados na Tabela 6.3 e utilizando a Equação 5.5, o diâmetro médio de Sauter encontrado foi igual a 0,063 cm.

Três faixas granulométricas foram escolhidas para avaliação do diâmetro. A escolha de tais faixas foi baseada no seguinte critério: primeiramente, visando evitar uma possível perda de carga no leito, escolheu-se não trabalhar com partículas que possuem diâmetros inferiores a 0,05 cm; em seguida, optou-se por trabalhar com as duas faixas granulométricas que apresentaram a maior porcentagem de massa retida, correspondentes aos diâmetros médios de partícula de 0,055 cm e 0,090 cm; finalmente, utilizou-se a mistura granulométrica de todos os diâmetros de partícula ( $\bar{d}_p = 0,063$  cm).

As três faixas granulométricas utilizadas e os resultados obtidos para a concentração de equilíbrio do corante na fase sólida em cada faixa são apresentados na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 – Capacidade de adsorção para cada diâmetro de partícula ( $C_0 = 150 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $pH = 2$ ,  $m_{ads} = 0,005 \text{ g}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , Agitação = 120 rpm).

Faixa granulométrica	$\overline{d_p}$ (cm)	$q_{eq}$ (mg g <sup>-1</sup> )
0,01 cm < $d_p$ < 0,12 cm	0,063 (Mistura granulométrica)	230 ± 6
0,05 cm < $d_p$ < 0,06 cm	0,055	169 ± 2
0,06 cm < $d_p$ < 0,12 cm	0,090	115 ± 3

Conforme observa-se na Tabela 6.4, a mistura granulométrica forneceu a maior capacidade de adsorção do corante Azul Reativo 5G, visto que a presença de partículas com diâmetros inferiores aos encontrados nas demais faixas, contribui para que a mistura apresente superfície de contato entre o adsorvente e a solução de corante maior que as demais. Por outro lado, partículas maiores, com diâmetro médio de 0,090 cm, apresentaram a menor capacidade de retenção do corante devido à sua menor superfície de contato.

Menezes (2010) em sua pesquisa sobre a remoção do corante Azul Reativo 5G a partir de soluções aquosas utilizando o bagaço do maracujá amarelo em sistema batelada, analisou a influência da granulometria das partículas adsorventes e concluiu que, dentre as granulometrias estudadas (0,050 cm, 0,025 cm e 0,011 mm) o menor diâmetro de partícula também foi o que apresentou a maior remoção de corante.

#### 6.1.4 Teste de degradação do adsorvente

O teste de degradação foi realizado para verificar se o pH que apresentou a maior eficiência de remoção do corante, por ser um pH ácido, não degradou o adsorvente. A diferença entre as massas iniciais e finais de adsorvente não foram significativas dentro da margem de erro, comprovando assim o que pH 2 não degrada o adsorvente.

### 6.1.5 Teste de precipitação do corante

O teste de precipitação foi realizado com a finalidade de observar se as soluções de corante apresentam precipitação com a variação do pH, o que poderia interferir na avaliação do processo de adsorção. Observou-se que a concentração do corante, após 48 h de repouso, manteve-se constante, o que leva a concluir que não há precipitação do corante em nenhum dos pHs.

### 6.1.6 Dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo

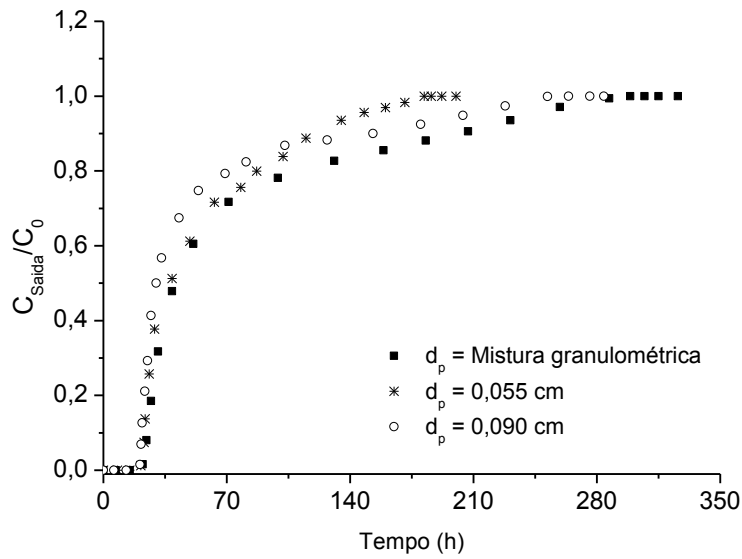
Os parâmetros experimentais referentes ao leito fixo foram determinados de acordo com os procedimentos descritos na seção 5.6. A massa de adsorvente utilizada nos experimentos foi fixada em 4 g, resultando em uma altura de leito de 23,4 cm. Assim, em todos os testes a porosidade e a densidade do leito foram iguais a 0,791 e 0,218 g cm<sup>-3</sup>, respectivamente.

#### 6.1.6.1 Efeito do diâmetro das partículas de adsorvente na curva de ruptura

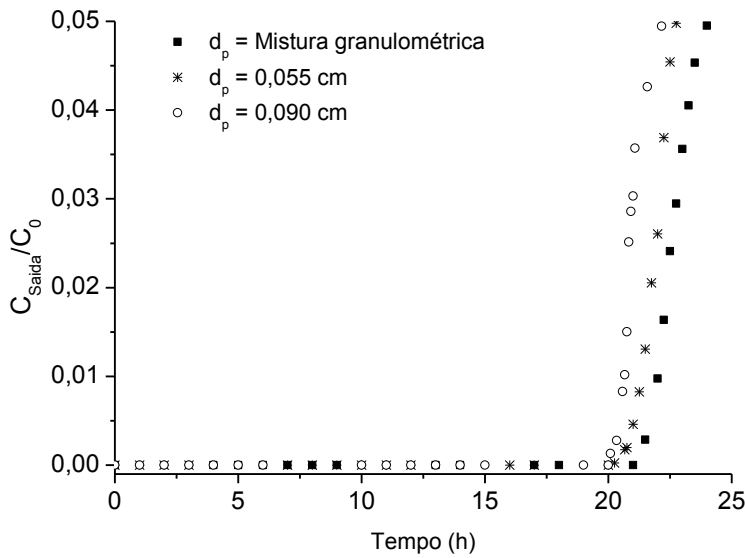
Para avaliar o efeito do diâmetro das partículas do adsorvente no processo em coluna de leito fixo, foram obtidas três curvas de ruptura (Figura 6.5). As mesmas curvas são apresentadas na Figura 6.6 somente até o ponto de ruptura. As condições de diâmetro de partícula utilizadas em cada curva são apresentadas na Tabela 6.5. Os demais parâmetros, como vazão e concentração de alimentação, massa de adsorvente e altura do leito foram mantidos constantes ( $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m_{ads}=4 \text{ g}$ ,  $H_T=23,4 \text{ cm}$  e  $Q= 2 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Tabela 6.5 – Faixas granulométricas utilizadas na avaliação do efeito do diâmetro das partículas na adsorção.

Curva de ruptura	Faixa granulométrica	$\bar{d}_p$ (cm)
1	$0,01 \text{ cm} < d_p < 0,12 \text{ cm}$	Mistura granulométrica
2	$0,05 \text{ cm} < d_p < 0,06 \text{ cm}$	0,055
3	$0,06 \text{ cm} < d_p < 0,12 \text{ cm}$	0,090



**Figura 6.5** – Influência do diâmetro das partículas na adsorção do corante Azul Reativo 5G em coluna de leito fixo ( $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m_{ads} = 4 \text{ g}$ ;  $H_T = 23,4 \text{ cm}$  e  $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ ).



**Figura 6.6** – Influência do diâmetro das partículas na adsorção do corante Azul Reativo 5G até o ponto de ruptura ( $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m_{ads} = 4 \text{ g}$ ;  $H_T = 23,4 \text{ cm}$  e  $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Na Tabela 6.6 são apresentados os valores dos tempos equivalentes às capacidades total ( $t_t$ ) e utilizável ( $t_u$ ) do leito, bem como as alturas útil ( $H_U$ ) e não utilizável ( $H_{UNB}$ ) do leito, obtidos pelas Equações 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5, respectivamente. Além disso, é apresentada também a concentração de equilíbrio na fase sólida ( $q_A$ ) para cada ensaio, obtida pela Equação 3.1.

Tabela 6.6 – Dados de projeto da coluna e capacidade de adsorção do sistema nas condições:  $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m_{ads} = 4 \text{ g}$ ,  $H_T = 23,4 \text{ cm}$  e  $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$

Faixa granulométrica	$\bar{d}_p$ (cm)	$t_t$ (h)	$t_b$ (h)	$t_u$ (h)	$H_U$ (cm)	$H_{UNB}$ (cm)	$q_A$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$0,01 \text{ cm} < d_p < 0,12 \text{ cm}$	Mistura	73,38	23,50	23,45	7,48	15,92	198,48
$0,05 \text{ cm} < d_p < 0,06 \text{ cm}$	0,055	56,99	22,75	22,71	9,32	14,08	146,15
$0,06 \text{ cm} < d_p < 0,12 \text{ cm}$	0,090	55,88	21,25	21,22	8,89	14,51	141,48

Analisando as Figuras 6.5 e 6.6 juntamente com os resultados apresentados na Tabela 6.6, pode-se observar que as três curvas de ruptura apresentaram comportamento semelhante. A maior altura utilizável do leito ( $H_U = 9,32 \text{ cm}$ ) foi obtida para as partículas com diâmetro médio de  $0,055 \text{ cm}$ . Em contrapartida, se analisarmos a capacidade de adsorção, a mistura granulométrica foi a que apresentou resultados mais satisfatórios ( $q_A = 198,48 \text{ mg g}^{-1}$ ). O tempo total de operação, bem como o tempo de ruptura, foi maior quando se trabalhou com a mistura de todos os diâmetros.

A mistura granulométrica engloba todas as partículas de adsorvente, de forma que, nela estão contidos desde o menor até o maior diâmetro de partícula ( $0,01 \text{ cm} < d_p < 0,12 \text{ cm}$ ). As partículas com diâmetro médio de  $0,055 \text{ cm}$  estão compreendidas no seguinte intervalo de diâmetro:  $0,05 \text{ cm} < d_p < 0,06 \text{ cm}$ . As demais partículas, com diâmetro médio de  $0,090 \text{ cm}$ , estão contidas no seguinte intervalo de diâmetro:  $0,06 \text{ cm} < d_p < 0,12 \text{ cm}$ . Analisando as faixas granulométricas de cada intervalo de diâmetro, observa-se que a mistura compreende partículas com diâmetros ainda menores do que os encontrados nas outras duas faixas, justificando assim, o fato de apresentar a melhor capacidade de adsorção dentre as faixas de diâmetros estudadas, uma vez que, quanto menores forem as dimensões das partículas adsorventes, maior será a área superficial total exposta à adsorção, o que permite um melhor contato entre o corante e o adsorvente, e conseqüentemente, uma maior capacidade de adsorção. Fiorentin (2009), em seu estudo sobre a remoção de corante de efluentes têxteis por adsorção em bagaço de laranja

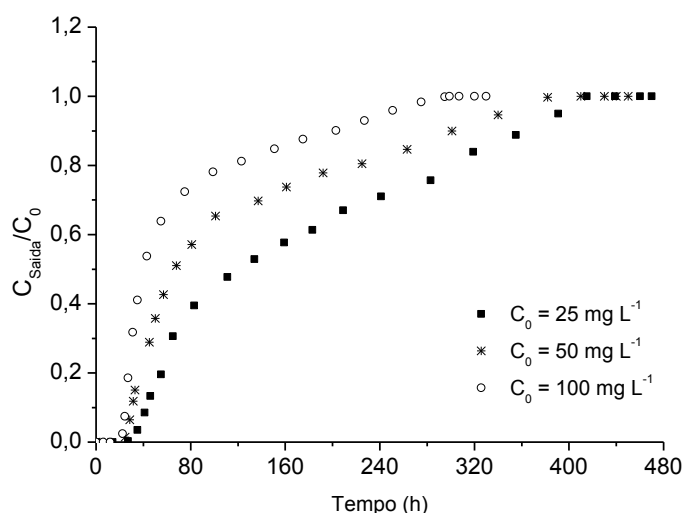
também verificou que, dentre as granulometrias estudadas (4,7 mm, 0,3 mm e 0,06 mm) o menor diâmetro de partícula avaliado apresentou resultados mais satisfatórios em relação à capacidade de adsorção.

Analisando em conjunto a altura utilizável do leito e a capacidade de adsorção, conclui-se que a faixa de diâmetro que apresentou maior eficiência global no processo é a mistura granulométrica, pois, apesar de o diâmetro médio de 0,055 cm apresentar a maior altura útil, esta não é suficientemente grande para que a maior capacidade de adsorção apresentada pela mistura seja superada. Este resultado confirma o teste realizado em batelada, onde o melhor resultado também foi obtido para a mistura granulométrica.

### 6.1.6.2 Efeito da concentração da solução na curva de ruptura

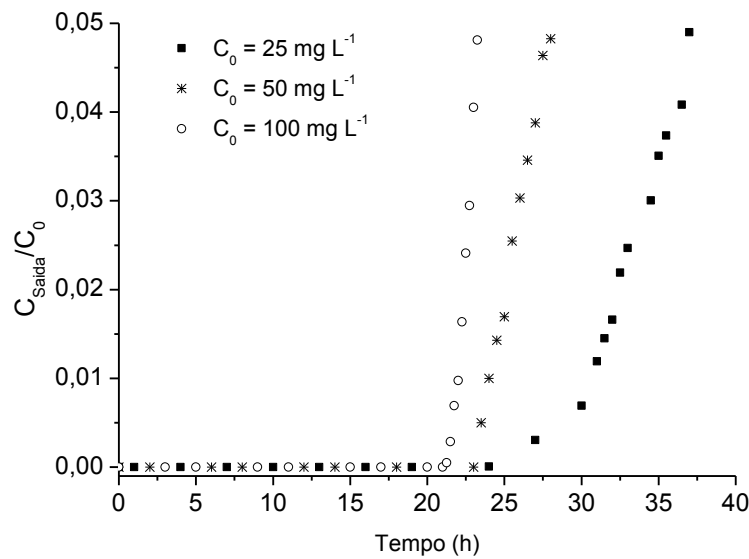
O efeito da concentração da solução de alimentação foi avaliado para três curvas de ruptura, utilizando-se soluções com concentrações de 25, 50 e 97 mg L<sup>-1</sup>. Os demais parâmetros, como diâmetro das partículas, massa de adsorvente, vazão de alimentação e altura do leito foram mantidos constantes (0,01 cm <  $d_p$  < 0,12 cm,  $m_{ads}$  = 4 g,  $Q$  = 2 mL min<sup>-1</sup> e  $H_T$  = 23,4 cm).

As curvas de ruptura para as três concentrações avaliadas, são apresentadas na Figura 6.7. As mesmas curvas são apresentadas na Figura 6.8 somente até o ponto de ruptura.



**Figura 6.7** – Influência da concentração de alimentação na adsorção do corante Azul Reativo 5G em coluna de leito fixo ( $d_p$  = mistura,  $m_{ads}$  = 4 g,  $Q$  = 2 mL min<sup>-1</sup> e  $H_T$  = 23,4 cm).





**Figura 6.8** – Influência da concentração de alimentação da coluna na adsorção do corante Azul Reativo 5G até o ponto de ruptura ( $d_p$ = mistura,  $m_{ads}$ = 4 g,  $Q$ = 2 mL min<sup>-1</sup> e  $H_T$ = 23,4 cm).

Na Tabela 6.7 são apresentados os valores dos tempos equivalentes às capacidades total ( $t_t$ ) e utilizável ( $t_u$ ) do leito, bem como as alturas útil ( $H_U$ ) e não utilizável ( $H_{UNB}$ ) do leito. Além disso, é apresentada também a concentração de equilíbrio na fase sólida ( $q_A$ ) para cada ensaio.

**Tabela 6.7** – Dados de projeto da coluna e capacidade de adsorção do sistema nas condições:  $d_p$ = mistura,  $m_{ads}$ = 4 g,  $Q$ = 2 mL min<sup>-1</sup> e  $H_T$ = 23,4 cm

$C_0$ (g <sup>-1</sup> cm <sup>3</sup> )	$t_t$ (h)	$t_b$ (h)	$t_u$ (h)	$H_U$ (cm)	$H_{UNB}$ (cm)	$q_A$ (mg g <sup>-1</sup> )
97	73,38	23,50	23,45	7,48	15,92	198,48
50	117,73	28,00	27,88	5,54	17,86	168,84
25	166,22	37,00	36,80	5,18	18,22	120,79

Segundo Stephen *et al.* (2005), para uma mesma quantidade de adsorvente, quanto maior for a concentração da solução, menor será o volume de efluente tratado. Analisando os resultados obtidos, observa-se que,

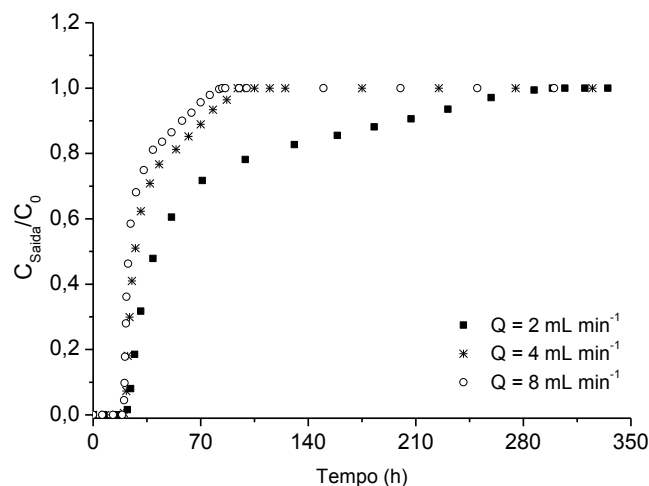
conforme diminui a concentração da solução de alimentação, diminui também a inclinação da curva de ruptura, indicando que uma maior altura útil é obtida quando se trabalha com concentrações maiores. Com a diminuição da concentração, observa-se que o tempo total de operação, bem como o tempo de ruptura, aumentou, indicando que, para baixas concentrações, a saturação dos sítios do adsorvente ocorre de forma gradual e mais lentamente, quando comparado a concentrações mais elevadas. Comportamento semelhante foi encontrado por Uddin *et al.* (2009) em pesquisa sobre a adsorção de metileno azul utilizando pó de folha de jaca em leito fixo.

A solução mais concentrada apresentou a maior capacidade de adsorção, indicando que quanto maior for o gradiente de concentração, mais favorecido será o processo de adsorção. O mesmo resultado foi obtido por Han *et al.* (2006) quando pesquisaram a biossorção de cobre (II) e chumbo (II) em leito fixo utilizando palha de milho como adsorvente.

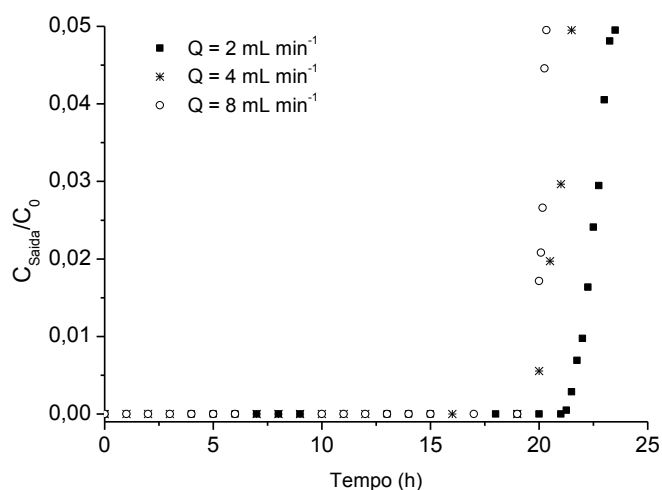
#### **6.1.6.3 Efeito da vazão de alimentação na curva de ruptura**

Na avaliação do efeito da vazão de alimentação, três curvas de ruptura foram utilizadas e as condições de vazão utilizadas em cada curva foram 2, 4 e 8 mL min<sup>-1</sup>. Os demais parâmetros, como concentração da solução de alimentação, diâmetro das partículas, massa de adsorvente e altura do leito foram mantidos constantes ( $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $0,01 \text{ cm} < d_p < 0,12 \text{ cm}$ ,  $m_{ads} = 4 \text{ g}$  e  $H_T = 23,4 \text{ cm}$ ). As curvas de ruptura para as três vazões avaliadas, são apresentadas na Figura 6.9. As mesmas curvas são apresentadas na Figura 6.10 somente até o ponto de ruptura.

Na Tabela 6.8 são apresentados os valores dos tempos equivalentes às capacidades total ( $t_t$ ) e utilizável ( $t_u$ ) do leito, bem como as alturas útil ( $H_U$ ) e não utilizável ( $H_{UNB}$ ) do leito. Além disso, é apresentada também a concentração de equilíbrio na fase sólida ( $q_A$ ) para cada ensaio.



**Figura 6.9** – Influência da vazão de alimentação da coluna na adsorção do corante Azul Reativo 5G em coluna de leito fixo ( $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $d_p = \text{mistura}$ ,  $m_{ads} = 4 \text{ g}$  e  $H_T = 23,4 \text{ cm}$ ).



**Figura 6.10** – Influência da vazão de alimentação da coluna na adsorção do corante Azul Reativo 5G até o ponto de ruptura ( $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $d_p = \text{mistura}$ ,  $m_{ads} = 4 \text{ g}$  e  $H_T = 23,4 \text{ cm}$ ).

**Tabela 6.8** – Dados de projeto da coluna e capacidade de adsorção do sistema nas condições:  $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $d_p = \text{mistura}$ ,  $m_{ads} = 4 \text{ g}$  e  $H_T = 23,4 \text{ cm}$

$Q$ (mL min <sup>-1</sup> )	$t_t$ (h)	$t_b$ (h)	$t_u$ (h)	$H_U$ (cm)	$H_{UNB}$ (cm)	$q_A$ (mg g <sup>-1</sup> )
2	73,38	23,50	23,45	7,48	15,92	198,48
4	36,44	24,15	24,10	15,48	7,92	192,97
8	30,66	20,33	20,31	15,50	7,89	338,32

A vazão volumétrica de alimentação é um dos principais parâmetros de projeto de coluna de adsorção em leito fixo, uma vez que influencia no tempo de contato entre a solução e o adsorvente (McKAY e BINNO, 1990).

Pela análise das Figuras 6.9 e 6.10 e da Tabela 6.8, pode-se observar que as vazões de 4 e 8 mL min<sup>-1</sup> apresentaram uma curva de ruptura mais inclinada se comparada à vazão de 2 mL min<sup>-1</sup>, o que indica que, para as duas maiores vazões, a altura de leito não utilizável é menor. Este comportamento também foi observado por Vijayaranghavan *et al.* (2005) em seus estudos sobre a biossorção de cobre, cobalto e níquel pela alga marinha *Ulva Reticulate* empacotada em coluna de leito fixo.

A maior vazão apresentou também a maior capacidade de adsorção, isso porque, com a elevação deste parâmetro, a resistência à transferência de massa no filme líquido externo diminui, ocorrendo um aumento no coeficiente de transferência de massa externo. Porém, baixas vazões volumétricas resultam em elevados tempos de residência permitindo que o tempo de contato seja maior e a adsorção seja favorecida. Estes dois efeitos são antagônicos, sendo assim, a vazão deve ser intermediária a estes dois extremos.

Os tempos de ruptura para as três curvas foram aproximadamente iguais, entre 20 e 24 h, entretanto, o tempo total de operação diminuiu consideravelmente quando a vazão foi aumentada, contribuindo para que o tempo de equilíbrio do sistema seja atingido mais rapidamente. O mesmo comportamento foi obtido por Santhy & Selvapathy (2006) quando pesquisaram a remoção de corantes reativos utilizando carvão ativado de fibra de coco em leito fixo. Vasques (2008) estudou a remoção de corantes de efluentes têxteis em colunas de leito fixo e também concluiu que um aumento na vazão de alimentação provoca menor tempo de operação.

### **6.1.7 Tratamento dos dados de equilíbrio**

As isotermas de adsorção mostram a relação de equilíbrio entre a concentração do adsorvato na solução e na fase sólida. Neste trabalho, a isoterma de Langmuir foi utilizada para descrever os dados de equilíbrio. Os dados experimentais utilizados para construção da isoterma foram obtidos a

partir de curvas de ruptura à temperatura de 30 °C. Os valores de  $q_A$  foram obtidos utilizando a Equação 3.1 e são apresentados na Tabela 6.9. O ajuste da isoterma aos dados experimentais é mostrado na Figura 6.11. Os parâmetros da isoterma de Langmuir, apresentados na Tabela 6.10, foram obtidos a partir de um ajuste do modelo aos dados experimentais de equilíbrio.

Tabela 6.9 – Dados experimentais utilizados para a construção da isoterma.

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	97	50	25
$q_A$ (mg g <sup>-1</sup> )	198,48	168,84	120,79

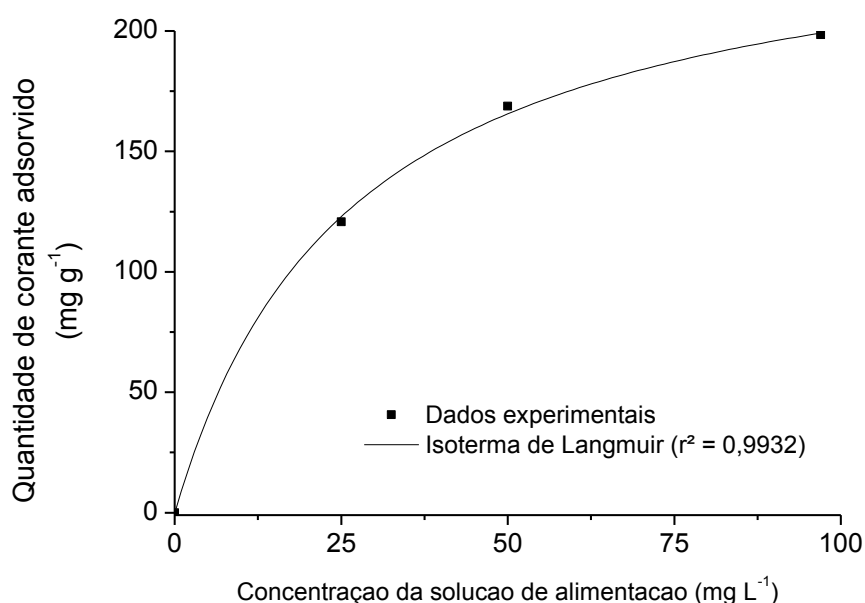


Figura 6.11 – Isotherma de adsorção do sistema corante Azul Reativo 5G/Adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2: experimental e simulada.

Tabela 6.10 – Parâmetros ajustados pela isoterma de Langmuir.

$q_{máx}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$b_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$F_{OBJ} ^{eq}$	$r^2$
253,82	0,0376	$3,68 \cdot 10^{-3}$	0,9932

Avaliando os resultados obtidos, pode-se concluir que a isoterma de Langmuir representou satisfatoriamente os dados experimentais de equilíbrio. Este fato é confirmado com o valor do coeficiente de correlação  $r^2$  e da função objetivo. Utilizando a Equação 3.17, obteve-se o valor do parâmetro  $R_L$ , que variou entre 0,21 e 0,51, o que indica forte afinidade do soluto pelos sítios do material adsorvente, resultando em processo favorável à adsorção. Os valores de  $q_{m\acute{a}x}$  e  $b_L$  foram utilizados na simulação da dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo.

## 6.2 Resultados referentes à modelagem matemática - Dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo

Para representar a dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo foram utilizados cinco modelos matemáticos. Os modelos testados diferem entre si pela etapa limitante da transferência de massa considerada. As etapas limitantes em cada modelo são: resistência à transferência de massa no filme líquido externo (Modelo 1), resistência à transferência de massa nos poros do adsorvente (Modelo 2), resistência à transferência de massa na etapa de adsorção (Modelo 3), resistência à transferência de massa no filme líquido externo e resistência à transferência de massa nos poros do adsorvente (Modelo 4) e resistência à transferência de massa nos poros do adsorvente considerando coeficiente de transferência de massa variável (Modelo 5).

Os parâmetros necessários comuns à resolução de todos os modelos, bem como os parâmetros de equilíbrio, obtidos pela isoterma de Langmuir, são apresentados na Tabela 6.11.

Tabela 6.11 – Parâmetros necessários para a resolução dos modelos

$m_{ads}$	$H_T$	$\rho_L$	$\varepsilon_L$	$q_{m\acute{a}x}$	$b_L$
(g)	(cm)	(g cm <sup>3</sup> )		(mg g <sup>-1</sup> )	(L mg <sup>-1</sup> )
4	23,4	217 10 <sup>-3</sup>	0,79	253,82	0,0376

Além destes parâmetros, são ainda necessários dados do coeficiente de dispersão axial, da velocidade intersticial, da vazão e concentração de alimentação, que são apresentados separadamente na análise de cada teste.

O coeficiente de dispersão axial foi calculado de acordo com a Equação 4.15. Para o cálculo deste parâmetro foi necessário o conhecimento do volume molar do soluto no ponto normal de ebulição ( $V_A$ ), igual a  $485,23 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (calculado de acordo com Welty, 1984) e da difusividade molecular, equivalente a  $9 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (calculada pela Equação 4.16).

### 6.2.1 Efeito do diâmetro das partículas de adsorvente na simulação das curvas de ruptura

Para avaliar o efeito do diâmetro das partículas do adsorvente no processo, a vazão de alimentação foi mantida em  $2 \text{ mL min}^{-1}$  e a concentração inicial da solução foi de aproximadamente  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Os demais parâmetros necessários à resolução dos modelos são apresentados na Tabela 6.12.

Tabela 6.12 – Parâmetros para análise do efeito do diâmetro das partículas.

Curva de ruptura	$\bar{d}_p$ (cm)	$u_0$ ( $\text{cm s}^{-1}$ )	$D_{AX}$ ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )
1	Mistura	0,0537	0,0017
2	0,0550	0,0537	0,0015
3	0,0895	0,0537	0,0002

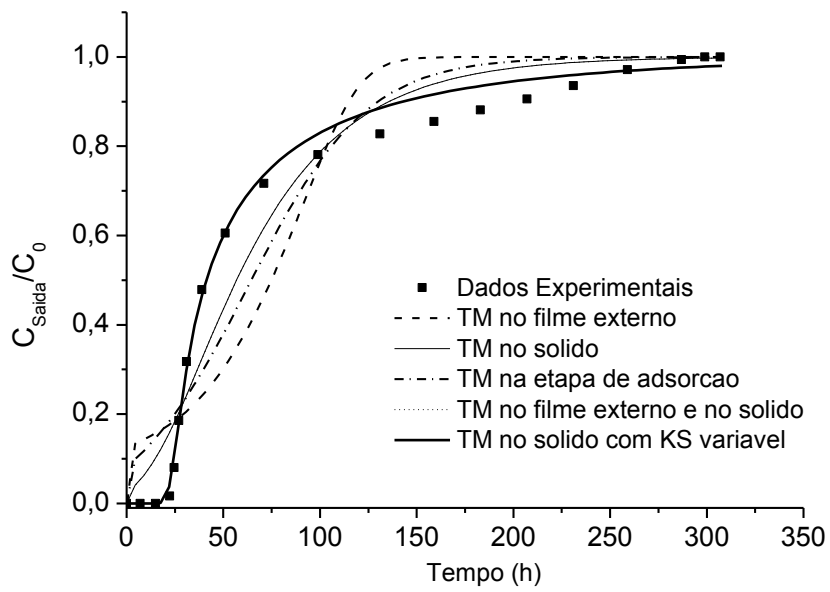
A Tabela 6.13 apresenta a capacidade de remoção do corante obtida experimentalmente ( $q^{exp}$ ) e pelo modelo de isoterma de Langmuir ( $q^{mod}$ ), bem como o desvio entre elas. Além disso, na mesma tabela são mostrados os parâmetros encontrados a partir do ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais, os valores obtidos da função objetivo e do coeficiente de correlação  $r^2$  para cada diâmetro de partícula avaliado.

Tabela 6.13 – Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos aos dados experimentais: efeito do diâmetro das partículas adsorventes.

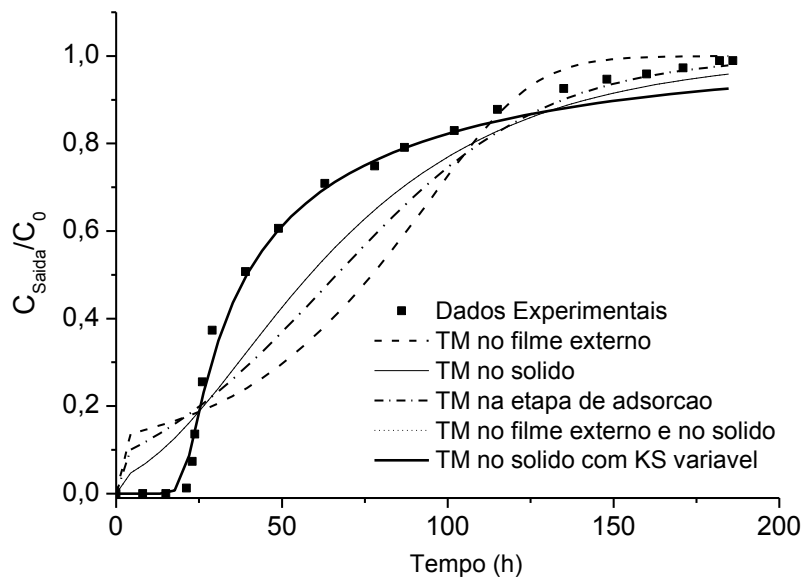
$\bar{d}_p$ (cm)		Mistura	0,055	0,090
$q^{exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )		199	146	141
$q^{mod}$ (mg g <sup>-1</sup> )		198	196	198
Desvio (%)		0,57	25,52	28,74
Modelo 1:	$K_F$ (min <sup>-1</sup> )	1,21 10 <sup>-1</sup>	1,15 10 <sup>-1</sup>	1,22 10 <sup>-1</sup>
TM no filme externo	$F_{OBJ}$	0,3731	0,5281	0,4584
	$r^2$	0,9397	0,9201	0,9287
Modelo 2:	$K_S$ (min <sup>-1</sup> )	4,31 10 <sup>-4</sup>	4,08 10 <sup>-4</sup>	4,34 10 <sup>-4</sup>
TM no sólido	$F_{OBJ}$	0,1352	0,2206	0,1745
	$r^2$	0,9781	0,9738	0,9770
Modelo 3:	$k_{ads}$ (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	5,58 10 <sup>-6</sup>	5,54 10 <sup>-6</sup>	5,73 10 <sup>-6</sup>
TM na etapa de adsorção	$F_{OBJ}$	0,2299	0,3383	0,2831
	$r^2$	0,9624	0,9531	0,9580
Modelo 4:	$K_F$ (min <sup>-1</sup> )	0,42 10 <sup>9</sup>	1,70 10 <sup>9</sup>	1,57 10 <sup>9</sup>
TM no filme externo e no sólido	$K_S$ (min <sup>-1</sup> )	4,31 10 <sup>-4</sup>	4,08 10 <sup>-4</sup>	4,34 10 <sup>-4</sup>
	$F_{OBJ}$	0,1352	0,2206	0,1745
	$r^2$	0,9781	0,9738	0,9770
Modelo 5:	$K_{S0}$ (min <sup>-1</sup> )	1,48 10 <sup>3</sup>	2,69 10 <sup>3</sup>	1,20 10 <sup>3</sup>
TM no sólido com $K_S$ variável	$A$ (g mg <sup>-1</sup> )	1,27 10 <sup>6</sup>	2,87 10 <sup>7</sup>	1,13 10 <sup>7</sup>
	$F_{OBJ}$	0,0176	0,0401	0,0300
	$r^2$	0,9978	0,9974	0,9974

Nas Figuras 6.12 a 6.14 são apresentadas as curvas de ruptura experimental e simulada pelos cinco modelos testados.

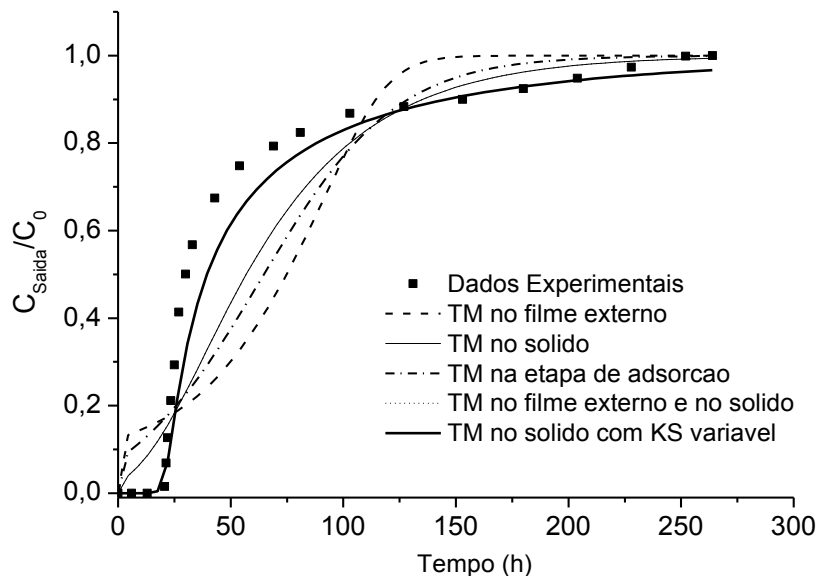




**Figura 6.12** – Curvas de ruptura experimental e simuladas pelos modelos testados ( $\bar{d}_p$  = mistura granulométrica,  $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ).



**Figura 6.13** – Curvas de ruptura experimental e simuladas pelos modelos testados ( $\bar{d}_p = 0,055 \text{ cm}$ ,  $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ).



**Figura 6.14** – Curvas de ruptura experimental e simuladas pelos modelos testados ( $\bar{d}_p = 0,090 \text{ cm}$ ,  $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ).

A qualidade da descrição da dinâmica de adsorção em coluna está diretamente ligada à relação de equilíbrio. Quando a capacidade de remoção do corante obtida experimentalmente for superior à prevista pela relação de equilíbrio, a curva simulada pelo modelo ficará deslocada à esquerda. Caso contrário, a curva simulada pelo modelo ficará deslocada à direita.

A seleção do modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais foi baseada na análise da função objetivo e do coeficiente de correlação  $r^2$ . Além disso, levou-se em consideração o modelo matemático que melhor descreve os dados até o ponto de ruptura, uma vez que, na prática, em geral, uma coluna de adsorção não é operada até o seu esgotamento, sendo, normalmente, interrompida no ponto de ruptura, pois, de acordo com a legislação, esse é o limite máximo permitido para lançamento de resíduo tratado ao meio ambiente.

Nos modelos avaliados, os parâmetros ajustados não apresentaram grandes alterações com a variação do diâmetro, o que leva a crer que a transferência de massa sofre pouca, ou nenhuma, influência do diâmetro das

partículas adsorventes. Contudo, o modelo que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais foi o modelo 5, que considera que o coeficiente a transferência de massa no sólido varia de forma não linear, de acordo com a Equação 4.14.

### 6.2.2 Efeito da concentração da solução de alimentação na simulação das curvas de ruptura

Para avaliar o efeito da concentração de alimentação na adsorção em coluna de leito fixo, utilizou-se a mistura granulométrica das partículas de adsorvente e vazão de alimentação igual a 2 mL min<sup>-1</sup>. Os demais parâmetros necessários à resolução dos modelos são apresentados na Tabela 6.14.

Tabela 6.14–Parâmetros utilizados na análise da concentração de alimentação.

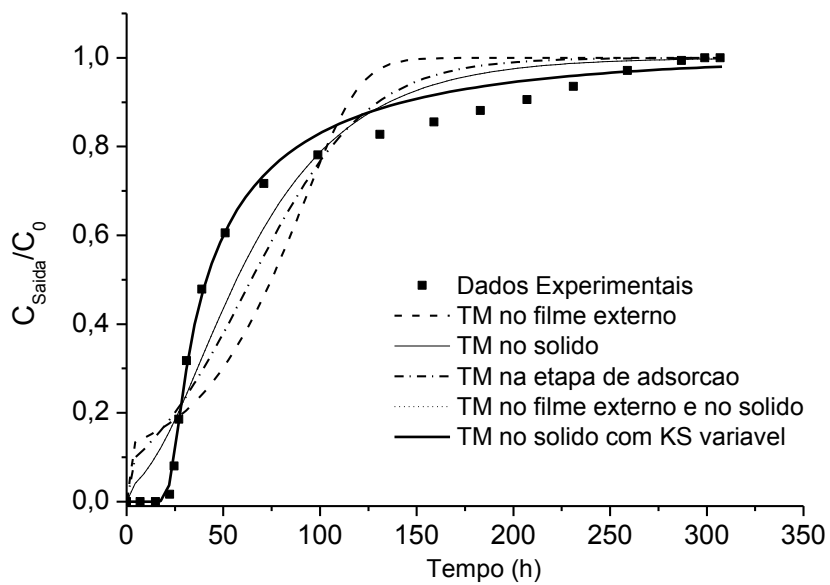
Curva de ruptura	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$u_0$ (cm s <sup>-1</sup> )	$D_{AX}$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
1	97	0,0537	0,0017
6	50	0,0537	0,0017
7	25	0,0537	0,0017

A Tabela 6.15 apresenta a capacidade de remoção do corante obtida experimentalmente ( $q^{exp}$ ) e pelo modelo de isoterma de Langmuir ( $q^{mod}$ ), bem como o desvio entre elas. Além disso, na mesma tabela são mostrados os parâmetros encontrados a partir do ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais, os valores obtidos da função objetivo e do coeficiente de correlação  $r^2$  para cada concentração da solução de alimentação avaliada.

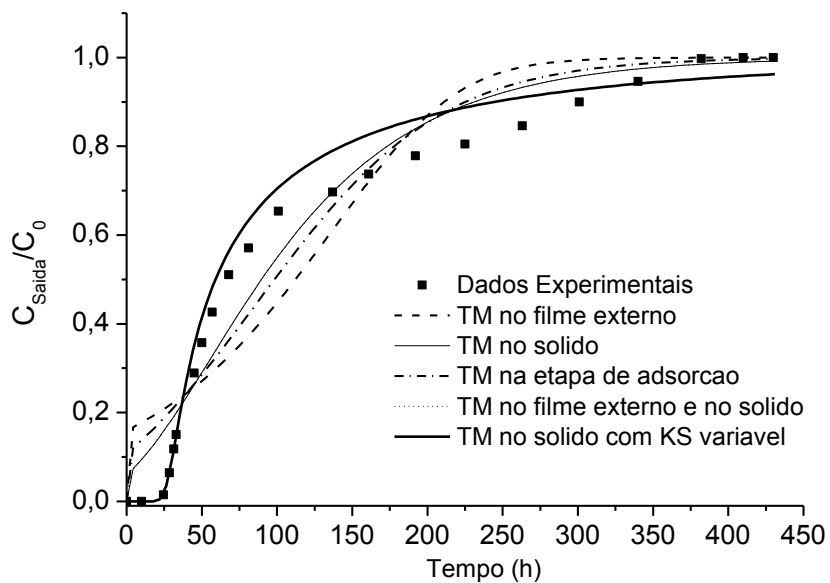
Nas Figuras 6.15 a 6.17 são apresentadas as curvas de ruptura experimental e simulada pelos cinco modelos testados.

Tabela 6.15 – Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos aos dados experimentais: efeito da concentração da solução de alimentação.

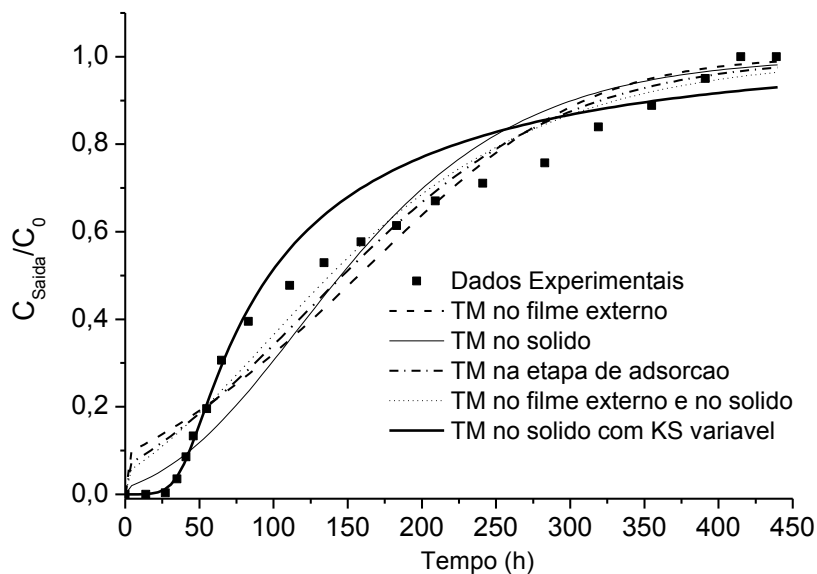
$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )		$\approx 100$	50	25
$q^{exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )		199	169	121
$q^{mod}$ (mg g <sup>-1</sup> )		198	164	121
Desvio (%)		0,57	2,90	0,47
<i>Modelo 1:</i>	$K_F$ (min <sup>-1</sup> )	$1,21 \cdot 10^{-1}$	$5,47 \cdot 10^{-2}$	$3,67 \cdot 10^{-2}$
TM no filme externo	$F_{OBJ}$	0,3731	0,3060	0,1324
	$r^2$	0,9397	0,9440	0,9742
<i>Modelo 2:</i>	$K_S$ (min <sup>-1</sup> )	$4,31 \cdot 10^{-4}$	$2,69 \cdot 10^{-4}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$
TM no sólido	$F_{OBJ}$	0,1352	0,1272	0,0758
	$r^2$	0,9781	0,9772	0,9858
<i>Modelo 3:</i>	$k_{ads}$ (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$5,58 \cdot 10^{-6}$	$4,92 \cdot 10^{-6}$	$6,25 \cdot 10^{-6}$
TM na etapa de adsorção	$F_{OBJ}$	0,2299	0,1925	0,0964
	$r^2$	0,9624	0,9651	0,9816
<i>Modelo 4:</i>	$K_F$ (min <sup>-1</sup> )	$4,15 \cdot 10^8$	$5,25 \cdot 10^9$	$8,69 \cdot 10^8$
TM no filme externo e no sólido	$K_S$ (min <sup>-1</sup> )	$4,31 \cdot 10^{-4}$	$2,69 \cdot 10^{-4}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$
	$F_{OBJ}$	0,1352	0,1272	0,0758
	$r^2$	0,9781	0,9772	0,9858
<i>Modelo 5:</i>	$K_{S0}$ (min <sup>-1</sup> )	$1,48 \cdot 10^3$	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$3,65 \cdot 10^{-4}$
TM no sólido com $K_S$ variável	$A$ (g mg <sup>-1</sup> )	$1,27 \cdot 10^6$	$1,36 \cdot 10^1$	$0,33 \cdot 10^1$
	$F_{OBJ}$	0,0176	0,0368	0,606
	$r^2$	0,9978	0,9928	0,9849



**Figura 6.15** – Curvas de ruptura experimental e simuladas pelos modelos testados  
 ( $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\bar{d}_p =$  mistura granulométrica).



**Figura 6.16** – Curvas de ruptura experimental e simuladas pelos modelos testados  
 ( $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\bar{d}_p =$  mistura granulométrica).



**Figura 6.17** – Curvas de ruptura experimental e simuladas pelos modelos testados ( $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\bar{d}_p =$  mistura granulométrica).

Na avaliação dos resultados apresentados, observa-se as soluções de alimentação com concentrações de 100 e 25  $\text{mg L}^{-1}$  exibiram um valor pequeno do desvio entre as capacidades de remoção do corante obtidas experimentalmente e pelo modelo de isoterma de Langmuir.

Nas concentrações avaliadas, o modelo 5 foi o que apresentou o maior coeficiente de correlação e o menor valor para a função objetivo, sendo, portanto, o que melhor se ajusta aos dados experimentais.

### 6.2.3 Efeito da vazão de alimentação na simulação das curvas de ruptura

Para avaliar o efeito da vazão de alimentação no processo de adsorção em coluna de leito fixo, utilizou-se a mistura granulométrica das partículas de adsorvente e a concentração inicial da solução foi de aproximadamente 100  $\text{mg L}^{-1}$ . Os demais parâmetros necessários à resolução dos modelos são apresentados na Tabela 6.16.

Tabela 6.16 – Parâmetros utilizados na análise da vazão de alimentação.

Curva de ruptura	$Q$ (mL min <sup>-1</sup> )	$u_0$ (cm s <sup>-1</sup> )	$D_{AX}$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
1	2	0,0537	0,0017
4	4	0,1074	0,0035
5	8	0,2148	0,0069

A Tabela 6.17 apresenta a capacidade de remoção do corante obtida experimentalmente ( $q^{exp}$ ) e pelo modelo de isoterma de Langmuir ( $q^{mod}$ ), bem como o desvio entre elas. Além disso, na mesma tabela são mostrados os parâmetros encontrados a partir do ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais, os valores obtidos da função objetivo e do coeficiente de correlação  $r^2$  para cada vazão de alimentação avaliada.

As Figuras 6.18 a 6.20 apresentam as curvas de ruptura experimental e simulada pelos modelos testados.

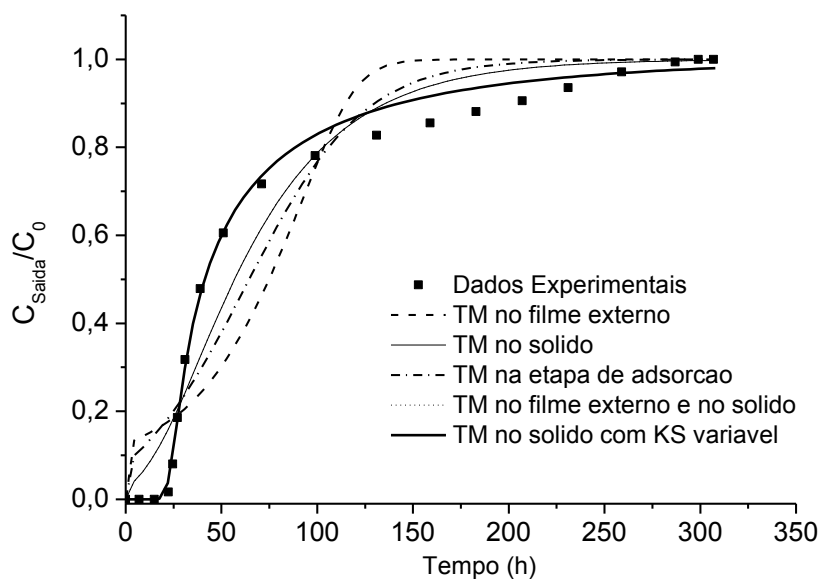
A partir dos resultados apresentados na Tabela 6.17, observa-se que o menor desvio entre as capacidades de remoção do corante experimental e do modelo de isoterma de Langmuir foi obtido para a menor vazão. Na vazão de alimentação de 8 mL min<sup>-1</sup>, o valor significativo deste desvio, inviabilizou o uso dos modelos 4 e 5 na simulação da dinâmica de adsorção da coluna de leito fixo. Desta forma, para esta vazão, foram empregados somente os três primeiros modelos.

Para as vazões de 2 e 4 mL min<sup>-1</sup>, o modelo 5 foi capaz de descrever satisfatoriamente os dados experimentais, apresentando alto coeficiente de correlação e o menor valor para a função objetivo. Para a vazão de 8 mL min<sup>-1</sup> não foi possível identificar qual modelo apresentou o melhor ajuste, visto que nenhum dos modelos avaliados foi eficiente na descrição dos dados experimentais.

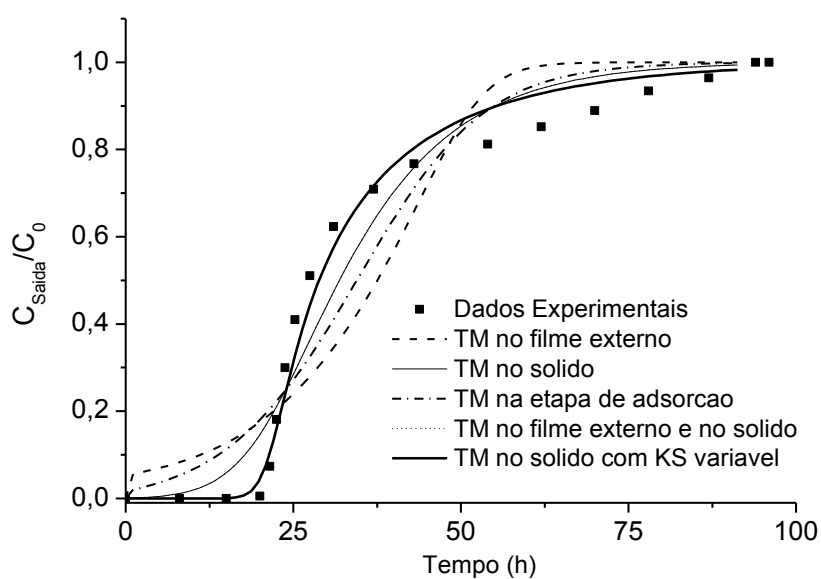
Tabela 6.17 – Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos aos dados experimentais: efeito da vazão de alimentação.

$Q$ (mL min <sup>-1</sup> )		2	4	8
$q^{exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )		199	193	338
$q^{mod}$ (mg g <sup>-1</sup> )		198	197	197
Desvio (%)		0,57	2,02	71,20
<i>Modelo 1:</i>	$K_F$ (min <sup>-1</sup> )	$1,21 \cdot 10^{-1}$	$3,53 \cdot 10^{-1}$	$3,26 \cdot 10^{-1}$
TM no filme externo	$F_{OBJ}$	0,3731	0,3229	1,3368
	$r^2$	0,9397	0,9410	0,9332
<i>Modelo 2:</i>	$K_S$ (min <sup>-1</sup> )	$4,31 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$1,42 \cdot 10^{-3}$
TM no sólido	$F_{OBJ}$	0,1352	0,1179	2,1805
	$r^2$	0,9781	0,9790	0,8547
<i>Modelo 3:</i>	$k_{ads}$ (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$5,58 \cdot 10^{-6}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$1,92 \cdot 10^{-5}$
TM na etapa de adsorção	$F_{OBJ}$	0,2299	0,2051	1,8319
	$r^2$	0,9624	0,9623	0,8931
<i>Modelo 4:</i>	$K_F$ (min <sup>-1</sup> )	$4,15 \cdot 10^8$	$9,86 \cdot 10^8$	-
TM no filme externo e no sólido	$K_S$ (min <sup>-1</sup> )	$4,31 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-3}$	-
	$F_{OBJ}$	0,1352	0,1179	-
	$r^2$	0,9781	0,9790	-
<i>Modelo 5:</i>	$K_{S0}$ (min <sup>-1</sup> )	$1,48 \cdot 10^3$	$4,40 \cdot 10^4$	-
TM no sólido com $K_S$ variável	$A$ (g mg <sup>-1</sup> )	$1,27 \cdot 10^6$	$6,29 \cdot 10^7$	-
	$F_{OBJ}$	0,0176	0,0327	-
	$r^2$	0,9978	0,9950	-

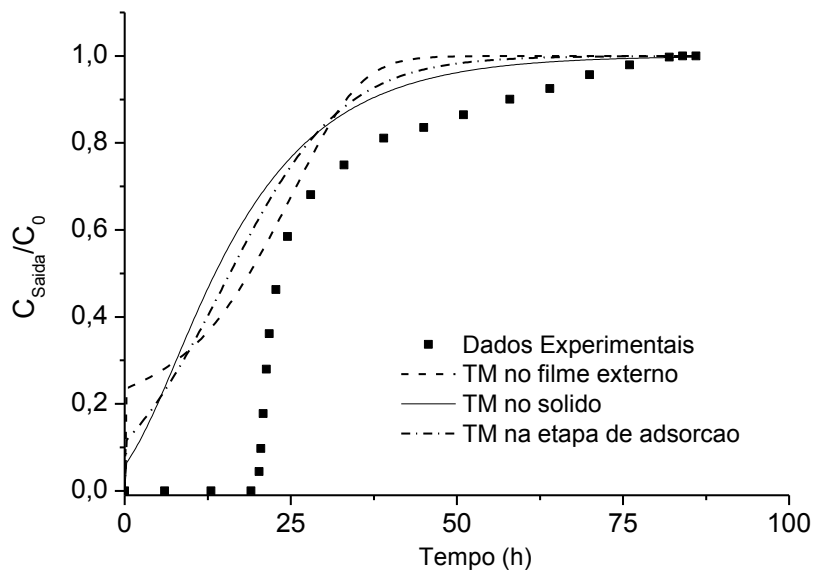




**Figura 6.18** – Curvas de ruptura experimental e simuladas pelos modelos testados ( $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\bar{d}_p =$  mistura granulométrica,  $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ).



**Figura 6.19** – Curvas de ruptura experimental e simuladas pelos modelos testados ( $Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\bar{d}_p =$  mistura granulométrica,  $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ).



**Figura 6.20** – Curvas de ruptura experimental e simuladas pelos modelos testados ( $Q = 8 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\bar{d}_p =$  mistura granulométrica,  $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ).

### 6.3 Considerações sobre a modelagem matemática do processo de adsorção em coluna de leito fixo

A partir da modelagem matemática do sistema estudado, observou-se que a adsorção ocorre mais rapidamente nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio. Este comportamento ocorre porque, no início, há uma grande quantidade de sítios ativos disponíveis para a adsorção. Com o decorrer do tempo, o número de sítios vazios diminui e as moléculas de corante que já foram adsorvidas dificultam a entrada de uma nova molécula no sítio e esta, por sua vez, acaba passando pelo leito sem ser adsorvida, prolongando assim o tempo para que o equilíbrio do sistema seja alcançado. Este efeito pode ser comprovado pela assimetria das curvas de ruptura obtidas e, a partir disso, justifica-se a obtenção do modelo de resistência à transferência de massa no sólido com coeficiente variável (modelo 5) como sendo o mais adequado, dentre os avaliados, para o projeto e otimização do processo de adsorção em coluna de leito fixo utilizando o adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2. Porém, para a vazão de  $8 \text{ mL min}^{-1}$ , devido ao alto desvio entre as capacidades de remoção do corante

experimental e do modelo de isoterma de Langmuir, não foi possível identificar qual modelo apresentou o melhor ajuste.

## 7 CONCLUSÕES

---

Neste trabalho foi avaliado o processo de remoção do corante Azul Reativo 5G utilizando adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2 em coluna de leito fixo. As principais conclusões obtidas a partir dos resultados deste trabalho são apresentadas a seguir.

- Nos testes preliminares, o  $pH_{PCZ}$  do adsorvente ficou entre 4 e 10. As condições experimentais que apresentaram os melhores resultados em relação à quantidade de corante adsorvido foram: pH 2, temperatura de 30°C e mistura granulométrica das partículas adsorventes. O teste de degradação revelou que o adsorvente não é degradado pela acidez da solução com pH 2. No teste de precipitação, não houve precipitação do corante, nem mesmo com a variação do pH;

- Na avaliação do efeito do diâmetro das partículas de adsorvente na curva de ruptura, conclui-se que: a faixa de diâmetro que apresentou maior eficiência global no processo é a mistura granulométrica, pois, apesar de o diâmetro médio de 0,055 cm ter apresentado a maior altura útil, esta não é suficientemente grande para que a maior capacidade de adsorção apresentada pela mistura seja superada, confirmando assim, o teste do diâmetro realizado em sistema fechado e batelada; no estudo do efeito da vazão de alimentação, os melhores resultados foram obtidos para a vazão de 8 mL min<sup>-1</sup>; a análise do efeito da concentração da solução de alimentação mostrou que a solução mais concentrada apresentou a maior capacidade de remoção do corante da solução, indicando que quanto maior for o gradiente de concentração, mais favorecido é o processo de adsorção;

- No tratamento dos dados de equilíbrio, a isoterma de Langmuir apresentou um bom ajuste aos dados experimentais e indicou forte afinidade do soluto pelos sítios do material adsorvente;

- Para representar a dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo, foram avaliados cinco modelos matemáticos. Na análise do efeito da vazão, nenhum dos modelos descreveu satisfatoriamente os dados experimentais para a vazão de 8 mL min<sup>-1</sup>, não sendo possível identificar qual modelo apresentou o melhor ajuste para tal vazão. Contudo, para os demais testes,

dentre os modelos testados, o que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de resistência à transferência de massa no sólido com coeficiente variável (modelo 5), sendo, portanto, adequado para o projeto e otimização do processo de adsorção em coluna de leito fixo utilizando o adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2;

Contudo, os resultados obtidos neste trabalho revelaram que o adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2 foi eficiente na remoção do corante Azul Reativo 5G em coluna de leito fixo, apresentando alta capacidade de adsorção quando comparado a outros tipos de adsorventes.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- ABDOU, L.A.W.; HAKEIM, O.A.; MAHMOUD, M.S.; EL-NAGGAR, A.M.; **Comparative study between the efficiency of electron beam and gamma irradiation for treatment of dye solutions.** Chemical Engineering Journal. Vol 168, p. 752-758, 2011.
- ABIQUIM. Associação Brasileira da Indústria Química. **Corantes e Pigmentos.** Disponível em: <[http://www.abiquim.org.br/corantes/cor\\_historia.asp](http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_historia.asp)> Acesso em: 08 de setembro de 2011.
- ABIT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. **Perfil do Setor Têxtil.** Disponível em <[http://www.abit.org.br/site/navegacao.asp?id\\_menu=1&id\\_sub=4&idioma=PT](http://www.abit.org.br/site/navegacao.asp?id_menu=1&id_sub=4&idioma=PT)> Acesso em: 15 de maio de 2012.
- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M.A.M.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N.; **Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent.** Original Research Article. Water Research. Vol 34, p. 927-935, 2000.
- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M.A.M.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N.; **Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon.** Journal of Hazardous Materials. Vol. 165, p. 944-949, 2009.
- ALKAN, M.; DOGAN, M.; TURHAN, Y.; DEMIRBAS, O.; TURAN, P.; **Adsorption kinetics and mechanism of maxilon blue 5G dye on sepiolite from aqueous solutions.** Chemical Engineering Journal. Vol 139, p. 213–223, 2008.
- ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução nº 44 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA) do Ministério da Saúde de 25 de novembro de 1977.** Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/44\\_77.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/44_77.htm)> Acesso em: 04 de julho de 2012.
- ARMELLINI, V. A. de D.; **Modelagem matemática e simulação computacional do processo de absorção de CO<sub>2</sub> em módulo de membrana.** Dissertação de mestrado em engenharia química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 2010.

- BARAKAT, M. A. **Adsorption and photodegradation of Procion yellow H-EXL dye in textile wastewater over TiO<sub>2</sub> suspension.** Journal of Hydro-environment Research, Vol. 5, p. 137 – 142, 2011.
- BASHA, C. A.; SELVAKUMAR, K. V.; PRABHU, H. J.; SIVASHANMUGAM, P.; LEE, C. W.; **Degradation studies for textile reactive dye by combined electrochemical, microbial and photocatalytic methods.** Separation and Purification Technology, Vol 79, p. 303-309, 2011.
- BOHART, G. S.; ADAMS, E. Q.; **Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine.** J. American Chemical Society. Vol. 42, p. 523-544, 1920.
- BORBA, C. E.; **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo.** Dissertação de mestrado em engenharia química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 2006.
- BORBA, C. E.; **Estudo do processo de troca iônica do sistema multicomponente cobre-zinco utilizando resina Amberlite IR 120.** Tese de doutorado em engenharia química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 2009
- BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H.; BASSI, A. F.; RIBEIRO, C.; **Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa QG e amarelo reativo 3R em carvão ativado.** Engenharia. Vol. 14, p. 135-142, 2012.
- BORGES, E. R., **Remoção do corante reativo azul 5G através de processo de separação por membranas e adsorção com carvão ativado.** Dissertação de mestrado em engenharia química. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, PR, 2006.
- BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E; **Adsorption of gases in multimolecular layers.** Journal Am. Chem. Society. Vol. 60, 1938.
- BUENO, L. M. de M.; FRANCO, G. C. de A.; **A questão da urbanidade nas margens do ribeirão Jacaré na cidade de Itatiba (SP).** *Arquitextos – Vitruvius*, Art. 11.121, 2010.
- CARNEIRO, P. A.; PUPO NOGUEIRA, R. F.; ZANONI, M. V. B.; **Homogeneous photodegradation of C.I. reactive blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation.** Dyes and Pigments. Vol. 74, p. 127-132, 2007.

- CARVALHO, T. E. M. de; **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão.** Dissertação de mestrado em ciências - área tecnologia nuclear. Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2010.
- CERVELIN, P. C.; **Avaliação da remoção do corante comercial reativo azul 5G utilizando macrófita *Salvinia sp.*** Dissertação de mestrado em engenharia química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, PR, 2010.
- CHANDRAMOWLEESWARAN, M.; PALANIVELU, K.; **Treatability studies on textile effluent for total dissolved solids reduction using electro dialysis.** Desalination. Vol 201, p. 164-174, 2006.
- CHEN, T.Y.; KAO, C.M.; HONG, A.; LIN, C.E.; LIANG, S.H.; **Application of ozone on the decolorization of reactive dyes — Orange-13 and Blue-19.** Desalination. Vol 249, p. 1238-1242, 2009.
- CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 357 do Conama de 17 de março de 2005.** Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/praias/res\\_conama\\_357\\_05.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/praias/res_conama_357_05.pdf)> Acesso em: 13 de setembro de 2011.
- CPRH - COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE. **Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização para a tipologia têxtil.** Projeto CPRH. Recife, PE, 2012.
- CRINI, G.; **Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review.** Bioresource Technology. Vol 97, p. 1061–1085, 2006.
- DABROWSKI, A.; **Adsorption: from theory to practice.** Advances in colloid and interface science. Vol. 93, p. 135-224, 2001.
- DANCKWERTS, P. V.; **Continuous flow systems: distribution of residence times.** *Chem. Eng. Sci.*. Vol 2, p. 1-13, 1953.
- DAVRANCHE M; LACOUR S; BORDAS F; *et al.* **An easy determination of the surface chemical properties of simple and natural solids.** Journal of chemical education. Vol. 80, p. 76-78, 2003.
- EL-RAHIM, W. M. A.; EL-ARDY, O. A. M.; MOHAMMAD, F. H. A.; **The effect of pH on bioremediation potential for the removal of direct violet textile dye by *Aspergillus niger.*** Desalination, Vol 249, p. 1206-1211, 2009



- EL-SHEEKH, M. M.; GHARIEB, M.M.; ABOU-EL-SOUOD, G.W.; **Biodegradation of dyes by some green algae and cyanobacteria.** International Biodeterioration & Biodegradation. Vol 63, p. 699-704, 2009.
- FIORENTIN, L. D. F.; **Remoção de corante de efluente da indústria têxtil utilizando processos com membranas e adsorção em bagaço de laranja.** Tese de doutorado em engenharia química. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, PR, 2009.
- FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G.; **Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review.** Environment International. Vol 30, p. 953– 971, 2004.
- FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering.** 3ª edição, Prentice Hall, 1999.
- FURLAN, F. R.; SILVA, L. G. de M. da; MORGADO, A. F.; SOUZA, A. A. U. de; SOUZA, S. M. A. G. U. de; **Removal of reactive dyes from aqueous solutions using combined coagulation/flocculation and adsorption on activated carbon.** Resources, Conservation and Recycling. Vol 54, p. 283-290, 2010.
- GEANKOPLIS, C.J.; **Transport process and unit operations.** Prentice Hall International, 3ª edição. Nova Jersey, 1993.
- GLUECKAUF, E., COATES, J. J.; **Theory of Chromatography Part IV: The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation.** Journal of the Chemical Society. p. 1315-1321, 1947.
- GÖK, O.; ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A.; **Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite.** Applied Surface Science. Vol 256, p. 5439–5443, 2010.
- GOU, M.; QU, Y.; ZHOU, J.; MA, F.; TAN, L.; **Azo dye decolorization by a new fungal isolate, *Penicillium* sp. QQ and fungal-bacterial cocultures.** Journal of Hazardous Materials, Vol 170, p. 314-319, 2009.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B.; **Corantes Têxteis.** Revista Química Nova. Vol 23, p. 71– 78, 2000.
- GUO, Y.; CHENG, C.; WANG, J.; WANG, Z.; JIN, X.; LI, K.; KANG, P.; GAO, J.; **Detection of reactive oxygen species (ROS) generated by TiO<sub>2</sub>(R), TiO<sub>2</sub>(R/A) and TiO<sub>2</sub>(A) under ultrasonic and solar light irradiation and**

- application in degradation of organic dyes.** Journal of Hazardous Materials. Vol 192, p. 786-793, 2011.
- GUPTA, V.K.; SUHAS; **Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review.** Journal of Environmental Management. Vol 90 p. 2313–2342, 2009.
- HAMEED, B.H.; AHMAD, A.A.; **Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste.** Journal of Hazardous Materials. Vol 175, p. 298-303, 2010.
- HAN, R.; ZHANG, J.; ZOU, W.; XIAO, H.; SHI, J.; LIU, H.; **Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by chaff in a fixed bed column.** Journal of Hazardous Materials, Vol. 133, p. 262-268, 2006.
- IMMICH, A. P. S.; **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de *azadirachta indica* como adsorvente.** Dissertação de mestrado em engenharia química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2006.
- INBARAJ, B.S.; CHIU, C. P.; HO, G. H.; YANG, J.; CHEN, B. H.; **Removal of cationic dyes from aqueous solution using an anionic poly- $\gamma$ -glutamic acid-based adsorbent.** Journal of Hazardous Materials. Vol 137, p. 226-234, 2006.
- IUPAC – International union of pure and applied chemistry. **Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units – appendix II.** Pure & Appl Chem. Vol 46, p. 71-90, 1976.
- JADHAV, S. U.; JADHAV, M. U.; KAGALKAR, A. N.; GOVINDWAR, S. P.; **Decolorization of Brilliant Blue G dye mediated by degradation of the microbial consortium of *Galactomyces geotrichum* and *Bacillus* sp.** Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers. Vol 39, p. 563-570, 2008.
- KACZMARSKI, K.; MAZZOTTI M.; SLORTI G.; MORBIDELLI M.; **Modeling fixed – bed adsorption columns through orthogonal collocations on moving finite elements.** Computers Chemical Engineering. Vol 21, p. 641-660,1997.
- KARIYAJJANAVAR, P.; JOGTTAPPA, N.; NAYAKA, Y. A.; **Studies on degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical method.** Journal of Hazardous Materials. Vol 190, p. 952-961, 2011.

- KHADHRAOUI, M.; TRABELSI, H.; KSIBI, M.; BOUGUERRA, S.; ELLEUCH, B.; **Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse.** Journal of Hazardous Materials. Vol 161, p. 974–981, 2009.
- KHATAEE, A.R.; ZAREI, M.; DEHGHAN, G.; EBADI, E.; POURHASSAN, M.; **Biotreatment of a triphenylmethane dye solution using a *Xanthophyta* alga: Modeling of key factors by neural network.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. Vol 42, p. 380-386, 2011.
- KIMURA I. Y.; FÁVERE V. T. de; LARANJEIRA M. C. M.; JOSUÉ A.; NASCIMENTO A. do; **Avaliação da capacidade de adsorção do corante reativo laranja 16 pela quitosana.** Acta Scientiarum. Vol 22, p. 1161-1166, 2000.
- KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H.; VUJEVIC, D.; PETERNEL, I.; LOCKE, B. R.; **Influence of iron on degradation of organic dyes in corona.** Journal of Hazardous Materials. Vol. 117, p. 113-119, 2005.
- KUNZ A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G. de; DURÁN, N. **Novas Tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Revista Química Nova, Vol. 25, No. 1, 78-82, 2002.
- LABANDA, J.; SABATÉ, J.; LLORENS, J.; **Experimental and modeling study of the adsorption of single and binary dye solutions with an ion-exchange membrane adsorber.** Chemical Engineering Journal. Vol 166, p. 536-543, 2011.
- LAMBRECHT, R.; BARROS, M. A. S. D.; COSSICH, E. S.; SILVA, E. A.; MATTA, G. K. L.; STACHIW, R.; **Adsorption of Reactive Blue 5G Dye by Activated Carbon and Pyrolyzed Shale Oil Residue.** Journal Adsorption Science e Technology. Vol. 25, p. 741-749, 2009.
- LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.** Journal of the American Chemical Society. Vol. 40, p. 1361-1402, 1918.
- LIM, S-L.; CHU, W-L.; PHANG, S-M.; **Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater.** Bioresource Technology, Vol 101, p. 7314-7322, 2010.
- MAGDALENA, C. P.; **Adsorção de corante reativo remazol vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e avaliação da**

- toxicidade aguda com *Daphnia Similis***. Dissertação de mestrado em ciências na área de tecnologia nuclear. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2010.
- MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C.; AGARWAL, N. K.; **Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses**. Dyes and Pigments. Vol 69, p. 210-223, 2006.
- McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P.; **Unit Operations of Chemical Engineering**. 6ª Edição, Editora McGraw-Hill International. Nova Iorque, 2001.
- McKAY, G.; **Application of surface diffusion model to the adsorption of dyes on bagasse pith**. Adsorption. Vol 4, p. 361-372, 1998.
- McKAY G.; BINO M. J.; **Fixed bed adsorption for the removal of pollutants from water**. Environmental Pollution. Vol. 66, p. 33-53, 1990.
- MELO, C.; **Remoção de cor de efluente de tinturaria em leito poroso**. Dissertação de mestrado em engenharia química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 2007.
- MENEZES, M. L. de; **Remoção de corante reativo azul 5G a partir de soluções aquosas utilizando o bagaço do maracujá amarelo como adsorvente**. Dissertação de mestrado em engenharia química. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, PR, 2010.
- MESHKO, V., MARKOVSKA, L. E MINCHEVA, M.; **Two resistance mass transfer model for the adsorption of basic dyes from aqueous solution on natural zeolite**. Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia, Vol 18, p. 161-169, 1999.
- MEZZARI, I. A.; **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. Dissertação de mestrado em engenharia química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2002.
- MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; ALFLEN, V. L.; COLOMBO, A.; BORBA, C. E.; **Utilização da macrófita egeria densa na biosorção do corante reativo 5G**. Revista Engevista. Vol. 13, p. 160-166, 2011.
- NATARAJ, S.K.; HOSAMANI, K.M.; AMINABHAVI, T.M.; **Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the**

- removal of dye and salts from the simulated mixtures.** Desalination. Vol 249, p. 12-17, 2009.
- NELDER J. A.; MEAD R.; **A simplex method for function minimization.** The Computer Journal. Vol. 7, p. 308-315, 1965.
- OLIVEIRA, E. A. de; **Estudo do potencial de utilização da biomassa de *Luffa cylindrica* na descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis.** Tese de doutorado em engenharia química. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, PR, 2007.
- ÖZCAN, A.; ÖNCÜ, E. M.; ÖZCAN, A. S.; **Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite.** Journal of Hazardous Materials. Vol 129, p. 244-252, 2006.
- PAPIC, S.; KOPRIVANAC, N.; BOZIC, A. L.; METES A.; **Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process.** Dyes and Pigments. Vol. 62, p. 291–298, 2004.
- PAZOS, M.; RICART, M.T.; SANROMÁN, M.A.; CAMESELLE, C.; **Enhanced electrokinetic remediation of polluted kaolinite with an azo dye.** Electrochimica Acta, Vol 52, p. 3393-3398, 2007.
- PEREIRA, M. F. R., ÓRFÃO, J. J. M., FIGUEIREDO, J. L. *et al.*; **Remoção da cor em efluentes da indústria têxtil por adsorção em carvões activados modificados.** Livro: Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales. Editora Cyted. Madri, 2001.
- PERES, C.S.; ABRAHÃO, A.J. **Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis.** Revista Química Têxtil. Vol 21, p. 22–39, 1998.
- PERRY, R.H; CHILTON, C.H.; **Manual da Engenharia Química.** Traduzido por MACEDO, H.; e outros. Guanabara dois, 5ª edição. Rio de Janeiro, 1980.
- ROESSLER, A.; CRETENAND, D.; **Direct electrochemical reduction of vat dyes in a fixed bed of graphite granules.** Dyes and Pigments. Vol 63, p. 29-37, 2004.
- ROYER, B.; **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucária angustifolia* como bioissorvente.** Dissertação de mestrado em química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2008.

- RUTHVEN, D. M.; **Principles of adsorption and adsorption process**. Editora John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1984.
- SANTHY, K.; SELVAPATHY, P.; **Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon**. *Bioresource Technology*, Vol. 97, p.1329-1336, 2006.
- SCHIFTER, E. Z. e BASTOS, A. L.; **Avaliação do desempenho ambiental em processos de lavanderia de uma indústria têxtil**. XXIV Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Florianópolis, SC, 2004.
- SCHIMMEL, D.; **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial**. Dissertação de mestrado em engenharia química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, Pr, 2008.
- SILVA, G. L.; **Redução de corante em efluente de processo de tingimento de lavanderias industriais por adsorção em argila**. Tese de Doutorado em engenharia química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 2005.
- SOARES, J. L.; **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. Dissertação de mestrado em engenharia química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 1998.
- SOLOZHENKO, E.G.; SOBOLEVA, N. M.; GONCHARUK, V. V.; **Decolourization of azodye solutions by Fenton's oxidation**. Original Research Article. *Water Research*, Vol 29, p. 2206-2210, 1995.
- SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T.; **Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review**. *Journal of Environmental Management*. Vol 91, p. 1915 – 1929, 2010.
- STEPHEN, J. A.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, A.; **Mass transfer processes in the adsorption of basic dyes by peanut hulls**. *Industrial Engineering Chemical Research*. Vol. 44, p. 1942-1949, 2005.
- SUN, G.; XIANGJING, X. U.; **Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater**. *Ind. Eng. Res.* Vol 36, p. 808-812, 1997.
- SUZANA, R. C.; **Dye removal by immobilised fungi: Review**. Article *Biotechnology Advances*. Vol 27, p 227-235, 2009.

- TAGLIAFERRO, G.V; PEREDIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P.; **Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea.** Química Nova. Vol. 34, p. 101-105, 2011.
- TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno.** Revista Química Nova, Vol. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.
- TEXPAL INDÚSTRIA QUÍMICA. **Boletim técnico do corante Azul Reativo BF 5G.** Valinhos, SP, 2005.
- THE DOW CHEMICAL COMPANY. **Product information: Dowex™ Optipore™ SD-2 Adsorbent.** São Paulo, SP, 2011.
- TRÍPLICE COR: **Corantes e pigmentos.** Disponível em: <  
<http://www.triplicecor.com.br/corantes/dicas/substancias-soluveis-corantes>>  
Acesso em: 13 de setembro de 2011.
- TURHAN, K.; TURGUT, Z.; **Decolorization of direct dye in textile wastewater by ozonation in a semi-batch bubble column reactor.** Desalination, Vol 242, p. 256-263, 2009.
- UDDIN, T.; RUKANUZZAMAN; KHAN, M. R.; ISLAM, A.; **Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder: A fixed-bed column study.** Journal of Environmental Management, Vol. 90, p. 3443–3450, 2009.
- VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V.; **Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk.** Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 286, p. 90-100, 2005.
- VASQUES, A. R.; **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo.** Dissertação de mestrado em engenharia química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2008.
- VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; VELAN, M.; **Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column.** Chemosphere. Vol 60, p. 419-426, 2005.
- WAGNER, C.; **Diffusion processes during the uptake of excess calcium by calcium fluoride.** Journal of Physics and Chemistry of Solids. Vol. 29, p. 1925-1930, 1968.

- WANG, A.; QU, J.; LIU, H.; GE, J.; **Degradation of azo dye Acid Red 14 in aqueous solution by electrokinetic and electrooxidation process.** Chemosphere. Vol 55, p. 1189-1196, 2004.
- WANG, S.; BOYJOO, Y.; CHOUEIB, A.; ZHU, Z.H. **Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud.** Water Research. Vol 39, p. 129-138, 2005.
- WELTY, J. R.; WICKS, C. E.; WILSON, R. E. **Fundamentals of momentum, heat and mass transfer.** 5<sup>o</sup> Edição. Editora John Wiley & Sons. Nova Iorque, 1984.
- WU, J.; DOAN, H.; UPRETI, S.; **Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone.** Chemical Engineering Journal. Vol 142, p. 156-160, 2008.
- XU, H.; HEINZE, T. M.; PAINE, D. D.; CERNIGLIA, C. E.; CHEN H.; **Sudan azo dyes and Para Red degradation by prevalent bacteria of the human gastrointestinal tract.** Anaerobe. Vol 16, p. 114-119, 2010.
- ZAFRILLA, J. M. G; ESCRIBANO, D. S.; GARCIA, J. L.; HIDALGO, M. C. L.; **Nanofiltration of secondary effluent for wastewater reuse in the textile industry.** Desalination. Vol. 222, p. 272–279, 2008.
- ZAHRIM, A.Y.; TIZAOUI, C.; HILAL, N.; **Coagulation with polymers for nanofiltration pre-treatment of highly concentrated dyes: A review.** Desalination. Vol 266, p. 1-16, 2011.
- ZIDANE, F.; DROGUI, P.; LEKHLIF, B.; BENSALD, J.; BLAIS, J-F.; BELCADI, S.; KACEMI, K. E.; **Decolourization of dye-containing effluent using mineral coagulants produced by electrocoagulation.** Journal of Hazardous Materials, Vol 155, p. 153-163, 2008.
- ZOLLINGER, H.; **Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments.** 2<sup>a</sup> Edição, Editora Wiley-VCH, p496, 1991.