

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Remoção de azul de metileno numa coluna de adsorção com enchimento de casca de noz carbonizada

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Paula Sofia Almeida Oliveira

IDIT - Instituto de Desenvolvimento e Inovação Tecnológica



Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: Professora Doutora Lúcia Santos

Orientador na empresa: Engenheiro Hélder Durão

Fevereiro de 2009

Agradecimentos

Desejo agradecer a todas as pessoas que contribuíram para a realização desta dissertação.

Agradeço aos meus orientadores, Professora Doutora Lúcia Santos e Engenheiro Hélder Durão, pela boa orientação que me foi concedida, pelo apoio, pelo encorajamento, pela disponibilidade e sobretudo, muito obrigada, por tudo o que me ensinaram durante este tempo.

Ao IDIT, pela disposição das suas instalações, material e equipamento que tornou possível a realização deste trabalho. Fico eternamente grata por esta oportunidade.

Aos analistas do IDIT, pelo apoio prestado, disponibilidade, paciência e especialmente pelo companheirismo.

A todas as pessoas do IDIT, pela hospitalidade, amizade, boa disposição, carinho, afecto e principalmente, muito obrigada, por todos os momentos extraordinários e inesquecíveis.

À Engenheira Vera Homem pela simpatia, cooperação e disponibilidade.

A todos que directa ou indirectamente contribuíram nas mais diversas formas, o meu sincero agradecimento.

Resumo

A descarga excessiva de corantes para o meio ambiente é uma preocupação mundial. O processo de adsorção é uma das técnicas mais utilizadas para a remoção de cor nas águas residuais. Apesar da adsorção em carvão activado ser considerada muito eficiente, o seu elevado custo motiva a procura de adsorventes alternativos. Assim, o principal objectivo deste trabalho foi estudar a remoção de azul de metileno, em solução aquosa, por adsorção em leito fixo com enchimento de casca de noz carbonizada. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente ($20 \pm 5^\circ\text{C}$) e $\text{pH} = 4,9 \pm 0,1$. A determinação do azul de metileno em meio aquoso foi efectuada por espectrofotometria a comprimento de onda de 664 nm.

Estudaram-se os efeitos de alguns factores que afectam a adsorção: concentração inicial de azul de metileno ($C_0 = 200\text{-}1000 \text{ mg/L}$); caudal ($Q = 3\text{-}12,5 \text{ L/min}$); e altura do leito ($Z = 4\text{-}12 \text{ cm}$). Os resultados mostraram que a quantidade de azul de metileno adsorvida aumentou com o aumento da concentração da solução de alimentação e com o aumento da altura de leito. Pelo contrário, com o aumento de caudal a quantidade de azul de metileno adsorvida diminui.

Os modelos Bohart-Adams, Bed-Depth Service-time, Thomas, Yoon-Nelson e Wolborska foram aplicados aos dados experimentais para a previsão das curvas de *breakthrough* e para a determinação dos parâmetros que caracterizam a coluna. Estes parâmetros são considerados úteis para a compreensão do desempenho da coluna e foram determinados usando uma regressão não linear.

A análise de resultados mostrou que o modelo Yoon-Nelson foi o que melhor descreveu as curvas de *breakthrough* experimentais. O modelo de Wolborska teve um bom ajuste aos pontos experimentais mas apenas até cerca de 0,5 da concentração normalizada.

Para uma concentração inicial de azul de metileno de 1000 mg/L, um caudal de 12,5 mL/min e altura de leito de 4 cm, atingiu-se um equilíbrio de adsorção de $32 \pm 2 \text{ mg/g}$, segundo o modelo de Thomas. Para a mesma concentração, caudal e altura de leito, a capacidade de adsorção do adsorvente foi de $22 \pm 3 \text{ mg/L}$, segundo o modelo Bohart-Adams. Para estas mesmas condições, o coeficiente cinético de transferência de massa externa foi de $(1,4 \pm 0,3) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, segundo o modelo de Wolborska.

Palavras Chave (Tema): adsorção; leito fixo; *breakthrough*; casca de noz carbonizada; azul de metileno.

Abstract

The excessive release of dyes into the environment is a major concern worldwide. Adsorption processes are among the most effective techniques for dye removal from wastewater. Although adsorption onto activated carbon is very efficient, its high cost motivates the search for alternative adsorbents. Therefore, the main objective of this work was to study the removal of methylene blue, in aqueous solution, by adsorption in fixed-bed packed with nutshell ash. The experiments were performed at laboratory temperature and $pH = 4.9$. The methylene blue determination in aqueous solution was made by spectrophotometry at 664 nm.

In a first stage, the effects of several important factors were studied: initial concentration of methylene blue ($C_0 = 200-1000$ mg/L); the flow rate ($Q = 3-12.5$ L/min); and bed height ($Z = 4-12$ cm). The results showed that the amount of methylene blue adsorbed increased with increasing initial concentration of methylene blue and increased with the increase in bed depth. The amount of methylene blue decreased with the increase flow rate.

Bohart-Adams, Bed-Depth Service-Time, Thomas, Yoon-Nelson and Wolborska models were applied to the experimental data for the prediction of the breakthrough curves and to determine the characteristic parameters of the column. These parameters are useful for understanding the performance of the column and were determined using a nonlinear regression.

Analysis of results showed that the Yoon-Nelson model best described the experimental breakthrough curves. Wolborska model showed good prediction of breakthrough curves for the relative concentration region up to 0.5.

For an initial concentration of 1000 mg/L methylene blue, flow rate of 12.5 mL/min and bed height of 4 cm, the equilibrium adsorption reached 32 ± 2 mg/g according to the Thomas model. For the same concentration, flow and bed height, the adsorptive capacity of adsorbent was 22 ± 3 mg/L, following Bohart-Adams model. For these conditions, the kinetic coefficient of external mass transfer was $(1,4 \pm 0,3) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ according to Wolborska model.

Keywords: adsorption; fixed-bed; breakthrough; nutshell ash; methylene blue.

Índice

Índice	i
Índice de Figuras	iv
Índice de Tabelas	vi
Notação e Glossário	viii
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto	1
1.1.1 Corantes na Indústria	1
1.1.2 Remoção de Corantes por Adsorção	1
1.1.3 Materiais Adsorventes	2
1.1.4 Adsorção em <i>Batch</i> vs Adsorção em Coluna.....	2
1.1.5 Objectivos do Trabalho.....	2
1.2 Adsorção em Leito Fixo - Análise Matemática	3
1.3 Modelos Matemáticos Aplicados à Curva de <i>Breakthrough</i>	4
1.3.1 Modelo de Bohart-Adams.....	5
1.3.2 Modelo do Tempo de Serviço da Altura da Coluna - <i>Bed Depth Service Time</i> (BDST)	6
1.3.3 Modelo de Thomas.....	7
1.3.4 Modelo de Yoon-Nelson	8
1.3.5 Modelo de Wolborska	9
1.4 ZTM - Zona de Transferência de Massa	9
1.5 Contributos do Trabalho	11
1.6 Organização da Tese	11
2 Estado da Arte	12
2.1 Adsorção	12
2.2 Oxidação	13

2.3	Fotodegradação	13
2.4	Reacção de Fenton e Foto-Fenton	14
3	Descrição Técnica	18
3.1	Preparação do Adsorvente	18
3.2	Preparação do Adsorvato	19
3.3	Adsorção em Leito Fixo	20
3.4	Método de Análise do Azul de Metileno	22
3.5	Destino dos Resíduos Produzidos Durante Este Trabalho	22
4	Resultados e Discussão	23
4.1	Caracterização da Casca de Noz Carbonizada.....	23
4.2	Validação do Método Analítico	24
4.2.1	Estudo da Linearidade da Resposta do Detector.....	24
4.2.2	Limites de Detecção e de Quantificação.....	26
4.3	Adsorção em Leito Fixo	27
4.3.1	Efeito da Concentração da Solução de Alimentação à Coluna na adsorção do Azul de Metileno	27
4.3.2	Efeito do Caudal na Adsorção do Azul de Metileno.....	28
4.3.3	Efeito da Altura do Leito na Adsorção do Azul de Metileno	30
4.3.4	Modelo de Bohart-Adams.....	31
4.3.5	Modelo de BDST	35
4.3.6	Modelo de Thomas.....	37
4.3.7	Modelo de Yoon-Nelson	39
4.3.8	Modelo de Wolborska	42
5	Conclusões.....	44
6	Avaliação do Trabalho Realizado	45
6.1	Objectivos Realizados	45
6.2	Outros Trabalhos Realizados.....	45
6.3	Limitações e Trabalho Futuro	45

6.4 Apreciação Final.....	46
Referências	47
Anexo 1 - Características do Azul de Metileno.....	50
Anexo 2 - Preparação das Soluções de Azul de Metileno	51
Anexo 3 - Determinação da Curva de Calibração do Azul de Metileno	53

Índice de Figuras

Figura 1 - Curvas de <i>breakthrough</i> para leito fixo.	10
Figura 2 - Casca de noz carbonizada.	19
Figura 3 - Estrutura química do azul de metileno.	20
Figura 4 - Instalação experimental - Adsorção em leito fixo.	21
Figura 5 - Distribuição de tamanhos das partículas de casca de noz carbonizada.	23
Figura 6 - Curva de calibração referente ao azul de metileno e correspondente banda de confiança.	25
Figura 7 - Efeito da concentração inicial de azul de metileno sobre a curva de <i>breakthrough</i> ($Q = 3$ mL/min e $Z = 4$ cm).	27
Figura 8 - Efeito do caudal sobre a curva de <i>breakthrough</i> ($C_0 = 1000$ mg/L e $Z = 4$ cm)..	29
Figura 9 - Efeito da altura do leito sobre a curva de <i>breakthrough</i> ($C_0 = 1000$ mg/L e $Q = 3$ mL/min).	30
Figura 10 - Representação gráfica de $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right)$ em função do tempo para os ensaios efectuados em leito fixo. (a) Ensaios a diferentes concentrações: $Q = 3,0$ mL/min e $Z = 4$ cm. (b) Ensaios a diferentes caudais: $C_0 = 1000$ mg/L e $Z = 4$ cm. (c) Ensaios a diferentes alturas de leito: $C_0 = 1000$ mg/L e $Q = 3,0$ mL/min.	32
Figura 11 - Curvas de <i>breakthrough</i> experimentais (pontos) e teóricas (linhas) para a adsorção de azul de metileno em casca de noz carbonizada usando o modelo Bohart-Adams. (a) Ensaios a diferentes concentrações: $Q = 3,0$ mL/min e $Z = 4$ cm. (b) Ensaios a diferentes caudais: $C_0 = 1000$ mg/L e $Z = 4$ cm. (c) Ensaios a diferentes alturas de leito: $C_0 = 1000$ mg/L e $Q = 3,0$ mL/min.	34
Figura 12 - Variação do tempo de <i>breakthrough</i> , t_b , com a altura do leito de casca de noz carbonizada com $C_0 = 1000$ mg/L e $Q = 3,0$ mL/min.	36

Figura 13 - Curvas de *breakthrough* experimentais (pontos) e teóricas (linhas) para a adsorção de azul de metileno em casca de noz carbonizada usando o modelo Thomas. (a) Ensaio a diferentes concentrações: $Q = 3,0$ mL/min e $Z = 4$ cm. (b) Ensaio a diferentes caudais: $C_0 = 1000$ mg/L e $Z = 4$ cm. (c) Ensaio a diferentes alturas de leito: $C_0 = 1000$ mg/L e $Q = 3,0$ mL/min. 38

Figura 14 - Curvas de *breakthrough* experimentais (pontos) e teóricas (linhas) para a adsorção de azul de metileno em casca de noz carbonizada usando o modelo Yoon-Nelson. (a) Ensaio a diferentes concentrações: $Q = 3,0$ mL/min e $Z = 4$ cm. (b) Ensaio a diferentes caudais: $C_0 = 1000$ mg/L e $Z = 4$ cm. (c) Ensaio a diferentes alturas de leito: $C_0 = 1000$ mg/L e $Q = 3,0$ mL/min. 41

Figura 15 - Curvas de *breakthrough* experimentais (pontos) e teóricas (linhas) para a adsorção de azul de metileno em casca de noz carbonizada usando o modelo Wolborska. (a) Ensaio a diferentes concentrações: $Q = 3,0$ mL/min e $Z = 4$ cm. (b) Ensaio a diferentes caudais: $C_0 = 1000$ mg/L e $Z = 4$ cm. (c) Ensaio a diferentes alturas de leito: $C_0 = 1000$ mg/L e $Q = 3,0$ mL/min. 43

Figura 3.1 - Curva de calibração do azul de metileno e respectivos limites. 56

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Estado actual da arte sobre metodologias de remoção/degradação de corantes.	16
Tabela 2 - Algumas propriedades físico-químicas do azul de metileno.	20
Tabela 3 - Propriedades da casca de noz carbonizada.	245
Tabela 4 - Parâmetros referentes à qualidade do método analítico.	26
Tabela 5 - Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para a recta de calibração.	26
Tabela 6 - Adsorção do azul de metileno em casca de noz carbonizada a diferentes concentrações ($Q = 3$ mL/min e $Z = 4$ cm).	27
Tabela 7 - Adsorção do azul de metileno em casca de noz carbonizada a diferentes caudais ($C_0 = 1000$ mg/L e $Z = 4$ cm).	29
Tabela 8 - Adsorção do azul de metileno em casca de noz carbonizada a diferentes alturas de leito ($C_0 = 1000$ mg/L e $Q = 3$ mL/min).	31
Tabela 9 - Parâmetros determinados através do modelo Bohart-Adams.	33
Tabela 10 - Parâmetros determinados pelo modelo de Thomas.	37
Tabela 11 - Parâmetros determinados pelo modelo de Yoon-Nelson.	40
Tabela 12 - Parâmetros determinados pelo modelo de Wolborska.	42
Tabela 1.1 - Características do corante azul de metileno.	50
Tabela 2.1 - Erros associados à preparação das soluções-mãe.	51
Tabela 2.2 - Preparação das soluções de azul de metileno a utilizar nos ensaios de adsorção em leito fixo.	52
Tabela 2.3 - Preparação dos padrões a utilizar na recta de calibração.	52
Tabela 3.1 - Absorvância das soluções padrões.	53
Tabela 3.2 - Parâmetros necessários para o estudo da linearidade da resposta do espectrofotómetro.	53
Tabela 3.3 - Resultados obtidos relativos ao estudo da linearidade da resposta do espectrofotómetro.	55

Tabela 3.4 - Intervalos de confiança correspondentes ao declive e à ordenada na origem para um grau de confiança de 95%. **56**

Tabela 3.5 - Parâmetros referentes à qualidade do método analítico..... **57**

Tabela 3.6 - Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para a recta de calibração. **57**

Notação e Glossário

A	área sob a curva de breakthrough	cm^2
a	declive da recta de calibração	
b	ordenada na origem da recta de calibração	
c	declive do modelo BDST	min/cm
C	concentração de soluto no tempo	mg/L
C_0	concentração inicial de soluto	mg/L
C_{ads}	concentração de soluto adsorvido	mg/L
d	ordenada na origem do modelo BDST	min
D_L	coeficiente de dispersão axial	m^2/s
k	constante cinética de adsorção de Bohart-Adams	L/min.mg
k_{Th}	constante de cinética adsorção de Thomas	L/min.mg
k_{YN}	constante de cinética adsorção de Yoon-Nelson	L/min.mg
m_c	massa de adsorvente na coluna	g
N	nº de pontos experimentais	
N_0	capacidade de adsorção do adsorvente por unidade de volume de leito	mg/L
Q	caudal volumétrico	L/min
q	concentração de soluto na fase sólida	mg/g
q_s	capacidade de adsorção do adsorvente	mg/g
q_0	concentração máxima de soluto na fase sólida	mg/g
q_{tot}	quantidade total de soluto adsorvido	mg
P	nº de parâmetros	
R	coeficiente de correlação	
s_a	desvio-padrão do declive	
s_b	desvio padrão da ordenada na origem	
s_C	erro associado às concentrações	mg/L
$s_{y/x}$	desvio padrão residual	
t	tempo de contacto ou tempo de serviço	min
$t_{0,5}$	tempo para o qual $C/C_0 = 0,5$	min
t_b	tempo de <i>breakthrough</i>	min
t_s	tempo de saturação	min
$t_{student}$	t de <i>Student</i>	
u	velocidade superficial	m/min
v	velocidade intersticial	m/min
V_b	volume de solução tratada até ao <i>breakthrough</i>	L
V_{ef}	volume de efluente	L
X	massa de soluto na solução de alimentação	mg
x	concentração da solução de azul de metileno	mg/L
y	absorvância	
z	coordenada axial	
Z	altura do leito	cm

Letras gregas

ε	porosidade do leito	
β	coeficiente cinético de transferência de massa externa	min ⁻¹
λ_{\max}	comprimento de onda de máxima absorvância	nm

Índices

i	índice ou contador
-----	--------------------

Lista de Siglas

BDST	<i>Bed Depth Service Time</i> (tempo de serviço da altura da coluna)
ZTM	Zona de Transferência de Massa
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
DPM	Desvio Padrão de Marquardt
IC	Intervalo de confiança
DTR	Distribuição do Tempo de Residência
IDIT	Instituto de Desenvolvimento e Inovação Tecnológica
IPAC	Instituto Português de Acreditação

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

1.1.1 Corantes na Indústria

A procura por melhor qualidade de vida, hoje em dia, implica um rápido desenvolvimento industrial e, conseqüentemente, um maior grau de poluição ambiental. O problema da poluição ambiental tem carácter mundial e vem exigindo acções preventivas e correctivas para situá-la em níveis aceitáveis e compatíveis com a preservação da qualidade de vida.

Entre as actividades industriais poluentes encontra-se a indústria têxtil que é uma das maiores consumidoras de água e produtoras de águas residuais, sendo que estas, geralmente, são coloridas e portanto responsáveis por poluição visual. A cor destes efluentes líquidos resulta muitas vezes da presença de corantes que não se fixaram à fibra durante o processo de tingimento, os quais podem ainda ser tóxicos e não biodegradáveis. Além de poluição visual, os corantes provocam alterações em ciclos biológicos, afectando principalmente processos de fotossíntese. Alguns dos corantes são cancerígenos e mutagénicos, causando efeitos adversos na saúde do Homem [1].

1.1.2 Remoção de Corantes por Adsorção

No que diz respeito à minimização dos impactos ambientais resultantes da actividade fabril das empresas da indústria têxtil, uma das vertentes de actuação envolve a remoção de corantes das águas residuais provenientes da operação de tingimento. Esta remoção de cor é importante para cumprir com os critérios de descarga no meio hídrico (que são cada vez mais exigentes) e também para viabilizar a reutilização da água no processo industrial.

Neste contexto, os processos de tratamento envolvendo adsorção podem ser encarados como uma técnica eficiente para a remoção de corantes presentes em águas residuais. A adsorção é um processo de transferência entre o soluto (adsorvato) e a superfície da fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção, o soluto presente na fase líquida é atraído para a superfície do adsorvente, devido à existência de forças atractivas não compensadas. A transferência de massa entre a fase fluida e a superfície sólida é fortemente influenciada pela estrutura do meio poroso e pela estrutura do soluto [2].

O processo de adsorção supera outras técnicas em termos de custo inicial, simplicidade do *design*, facilidade de operação e insensibilidade a substâncias tóxicas.

1.1.3 Materiais Adsorventes

Um adsorvente é uma substância, normalmente de natureza porosa e com uma elevada área superficial, que pode adsorver substâncias na sua superfície através de forças intermoleculares. Os poros dos adsorventes são classificados de acordo com a sua largura: microporos (< 1 nm), mesoporos (1-25 nm) e macroporos (> 25 nm) [3].

Os adsorventes podem ser materiais com carácter anfotérico, podendo a carga da superfície ser positiva ou negativa em função do pH do meio. Estas cargas são responsáveis pelas forças electrostáticas de atracção ou repulsão entre o soluto e o adsorvente.

O carvão activado comercial é o adsorvente mais eficiente e mais utilizado para estes efeitos, mas o seu elevado custo suscita a procura de alternativas e de adsorventes mais económicos. Neste enquadramento, tem-se vindo a estudar a produção de carvão activado a partir de matérias-primas de baixo custo, como por exemplo, sementes de papaia [4], casca de maracujá amarelo [5], casca de arroz e cana-de-açúcar [6], entre outros.

De um modo geral, um bom adsorvente deve acoplar características como baixo custo, elevado número de poros, inércia química, elevada área superficial e resistência mecânica.

1.1.4 Adsorção em *Batch* vs Adsorção em Coluna

O processo de adsorção em *batch* (descontínuo) é frequentemente utilizado quando se pretende tratar pequenos volumes de águas residuais. Os estudos de adsorção em *batch* são úteis para a escolha do adsorvente a utilizar, para determinar a quantidade de adsorvente necessária para remover um determinado soluto e para estabelecer o equilíbrio de adsorção. No entanto, os sistemas em *batch* não são, muitas vezes, aplicáveis ao sistema de tratamento de efluentes industriais, devido aos custos que este método acarreta e também porque a sua implementação a nível industrial torna-se complexa. Assim, surge a necessidade de realizar estudos em coluna. Esta operação é frequentemente mais económica e como pode ser dimensionada a partir de um processo laboratorial, torna-se mais simples implementá-la na indústria.

1.1.5 Objectivos do Trabalho

Uma vez que o azul de metileno é uma molécula simples e cujo método de análise é simples e expedito, seleccionou-se este corante como exemplo para o estudo de remoção de corantes em leito com enchimento de casca carbonizada. Apesar do azul de metileno não apresentar perigosidade significativa, a exposição intensa a este corante pode causar alguns efeitos nocivos [1]. No anexo 1 apresentam-se os riscos do azul de metileno, assim como as suas propriedades e aplicações.

As cascas de nozes são resíduos sólidos abundantes em Portugal e sobretudo de custo praticamente zero. Para valorizar estes resíduos propõe-se a utilização desta matéria-prima como adsorvente para remover o azul de metileno a partir de soluções aquosas. Sendo assim, o objectivo do presente trabalho foi utilizar um adsorvente de baixo custo e avaliar o seu potencial na remoção do azul de metileno em solução aquosa. Para tal, foram realizados ensaios em leito fixo com enchimento de casca de noz carbonizada para obter curvas de *breakthrough* que permitissem analisar o comportamento de adsorção do azul de metileno sobre a casca de noz carbonizada. Também foi objecto de estudo o efeito de alguns parâmetros sobre a curva de *breakthrough*, tais como: caudal, altura do leito, diâmetro da coluna, concentração inicial da solução, diâmetro das partículas de adsorvente, massa de adsorvente, pH e temperatura. Por questões de falta de tempo, restringiu-se o estudo experimental ao efeito do caudal, da concentração inicial da solução de azul de metileno e da altura do leito.

A adsorção de diferentes corantes tem sido estudada extensivamente por muitos autores, mas são poucos os estudos que explicam a dinâmica de um processo de adsorção em coluna. Por isso, um outro objectivo deste trabalho foi estudar modelos matemáticos de adsorção para prever as condições de funcionamento do leito fixo.

1.2 Adsorção em Leito Fixo - Análise Matemática

O comportamento da adsorção de um determinado soluto sobre um adsorvente é representado pelas curvas de *breakthrough*. As curvas de *breakthrough* são expressas em termos de concentração normalizada (C/C_0 – definida como sendo a razão entre a concentração de soluto à saída da coluna e a concentração de soluto à entrada) em função do tempo (t) ou em função do volume de efluente (V_{ef}). O volume de efluente pode ser calculado a partir da seguinte equação [7]:

$$V_{ef} = Qt \tag{1}$$

A quantidade total de soluto adsorvido, numa coluna, para uma determinada concentração de alimentação (C_0) e um determinado caudal (Q), pode ser determinada através do cálculo da área sob a curva de *breakthrough* [7].

$$q_{tot} = QA = Q \int_0^t C_{ads} dt \quad (2)$$

A área abaixo da curva de *breakthrough* pode ser obtida pela resolução do integral da equação (2), em que $C_{ads} = C_0 - C$, ou pela regra dos trapézios.

A massa X de soluto existente na solução de alimentação à coluna e a percentagem de soluto removido podem ser determinadas pelas equações (3) e (4), respectivamente [7].

$$X = C_0 Qt \quad (3)$$

$$\% \text{ Remoção} = \frac{q_{tot}}{X} \times 100 \quad (4)$$

1.3 Modelos Matemáticos Aplicados à Curva de *Breakthrough*

A previsão do perfil concentração-tempo ou curva de *breakthrough* é essencial para a compreensão da dinâmica na coluna e para estudos de optimização. O desenvolvimento de um modelo para descrever com precisão o comportamento dinâmico de um processo de adsorção em leito fixo é inerentemente difícil, uma vez que os perfis de concentração nas fases líquida e sólida variam com o espaço e com o tempo [8]. Isto é, o processo não opera em condições constantes. Existem variações de caudal ao longo do processo devido à forma como o adsorbato se move através do leito. Ou seja, o processo não funciona em estado estacionário [9].

A taxa de adsorção depende do mecanismo responsável pela adsorção. Este mecanismo pode ser controlado pela transferência de massa entre o soluto e a superfície do adsorvente. Alternativamente, pode ser controlado por difusão e reacção dentro das partículas do adsorvente. Portanto, a descrição matemática da taxa de adsorção deve ter em conta as equações de transporte entre o soluto e o adsorvente. As equações fundamentais de transporte entre o sólido e o fluido para um sistema de leito fixo são as de balanço material. Estas equações são, geralmente, escritas na seguinte forma [9]:

$$v \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_t + \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_z + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)_z = D_L \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)_t \quad (5)$$

No primeiro membro da equação (5) temos três termos. O primeiro termo, $v \frac{\partial C}{\partial z}$, corresponde à convecção. A convecção é um processo de transferência de massa caracterizado pelo movimento do fluido. A concentração de azul de metileno na fase líquida é representada pelo segundo termo, $\frac{\partial C}{\partial t}$, e o terceiro, $\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t}$, corresponde à concentração de azul de metileno na fase sólida. No segundo membro da equação temos apenas um termo, $D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$, que corresponde à difusão molecular. A difusão molecular é um fenómeno de transporte de matéria onde o soluto é transportado devido ao movimento das moléculas do fluido. As condições inicial e fronteira para a coluna isenta de azul de metileno e para tempo igual a zero são dadas por [10]:

$$\begin{aligned} t = 0, C = q = 0 \\ z = 0, \frac{D_L}{v} \frac{\partial C}{\partial z} = C - C_0 \\ z = Z, \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \end{aligned}$$

A resolução da Equação (5) é complexa e requer geralmente métodos numéricos. Com o intuito de simplificar a obtenção de soluções, têm sido propostos diversos modelos matemáticos mais simples, que diferem entre si, principalmente, na escolha do tipo de cinética. Alguns destes modelos são discutidos neste trabalho.

1.3.1 Modelo de Bohart-Adams

As equações fundamentais que descrevem a relação entre a concentração normalizada, $\frac{C}{C_0}$, e o tempo, para um sistema contínuo, foram estabelecidas por Bohart e Adams (1920). Apesar do trabalho original de Bohart e Adams ter sido efectuado para um sistema de adsorção gás-carvão, a sua abordagem global pode ser aplicada com sucesso na descrição quantitativa de outros sistemas. Este modelo pressupõe que a taxa de adsorção é proporcional à capacidade residual do adsorvente e proporcional à concentração das espécies adsorvidas [9]. O modelo Bohart-Adams foi estabelecido com base na teoria da reacção em superfícies e assumindo que o equilíbrio não é instantâneo [11]. Este modelo admite que a adsorção pode ser descrita por uma cinética quase-química [12]:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = kC(q_s - q) \quad (6)$$

Desprezando a dispersão axial, a solução analítica para as equações (5) e (6), obtida por Bohart e Adams [13], é dada por:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp\left(kC_0\left(t - \frac{Z}{v}\right)\right)}{\exp\left(kC_0\left(t - \frac{Z}{v}\right)\right) + \exp\left(\frac{kq_s Z}{v}\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)\right) - 1} \quad (7)$$

onde $u = \varepsilon v$ e $N_0 = q_s(1 - \varepsilon)$.

Linearizando a equação (7) e considerando $t \gg \frac{Z}{v}$ obtém-se:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \ln\left[\exp\left(kN_0 \frac{Z}{u}\right) - 1\right] - kC_0 t \quad (8)$$

De acordo com a equação (8), a representação gráfica de $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right)$ em função do tempo deve reproduzir rectas a partir das quais os parâmetros, N_0 e k , são estimados.

A equação (7) pode ainda ser simplificada, considerando $t \gg \frac{Z}{v}$ e desprezando o termo "1" no denominador [12]:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(kN_0 \frac{Z}{u} - kC_0 t\right)} \quad (9)$$

1.3.2 Modelo do Tempo de Serviço da Altura da Coluna - *Bed Depth Service Time* (BDST)

O modelo BDST é uma versão modificada do modelo de Bohart-Adams e é usado para determinar a capacidade de adsorção da coluna. Este modelo foi derivado com base no pressuposto de que forças como difusão intra-particular e resistência externa à transferência de massa são desprezadas. Este modelo também pressupõe que a cinética de adsorção é controlada pela reacção química superficial [11].

O modelo BDST descreve uma relação entre o tempo de serviço e a altura do leito. Este modelo é baseado na medição da capacidade física do leito. A equação que caracteriza o modelo foi obtida pela linearização da equação (9) [14]:

$$t = \frac{N_0}{C_0 u} Z - \frac{1}{k C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) \quad (10)$$

A representação gráfica de t em função de Z deve originar uma recta a partir de cuja equação se podem estimar N_0 e k , capacidade de adsorção e constante de adsorção, respectivamente.

O modelo BDST é considerado uma ferramenta útil para comparar o desempenho de colunas que operam sob diferentes condições. A equação (10) pode ser simplificada:

$$t = cZ - d \quad (11)$$

$$\text{Onde } c = \frac{N_0}{C_0 u} \text{ e } d = \frac{1}{k C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right).$$

Para diferentes caudais o declive pode ser recalculado pela seguinte equação:

$$c' = c \frac{u}{u'} \quad (12)$$

Onde c e u são o antigo declive e velocidade superficial, respectivamente, c' e u' são o novo declive e velocidade superficial.

Para soluções de diferentes concentrações o declive e a ordenada na origem podem ser recalculados pelas seguintes expressões:

$$c' = c \frac{C_0}{C_0'} \quad (13)$$

$$d' = d \frac{C_0 \ln(C_0' - 1)}{C_0' \ln(C_0 - 1)} \quad (14)$$

Onde d e C_0 são os antigos valores de ordenada na origem e concentração inicial de soluto, respectivamente, d' e C_0' são os novos valores de ordenada na origem e concentração inicial de soluto.

1.3.3 Modelo de Thomas

O modelo de Bohart-Adams é referido, inadvertidamente, por muitos autores como sendo o modelo de Thomas. No entanto, o modelo de Bohart-Adams está relacionado com o modelo de Thomas e este pode ser considerado como uma forma de limitar o modelo de Bohart-Adams [12].

O modelo de Thomas é o modelo matemático geralmente mais utilizado para a compreensão do desempenho teórico de uma coluna. Este modelo parte do princípio de que o processo segue uma cinética de adsorção-dessorção de Langmuir, sem dispersão axial. Pressupõe ainda que a força motriz obedece a uma cinética de reacção de segunda ordem reversível. Sendo assim, a principal limitação deste modelo é o facto do seu cálculo se basear numa cinética de reacção de segunda ordem, o que pode originar alguns erros quando aplicado em processos de adsorção onde a cinética de reacção é de primeira ordem. A adsorção, geralmente, não é limitada pela cinética da reacção química, mas é muitas vezes controlada pela transferência de massa. Esta discrepância pode levar a algum erro quando este método é utilizado para modelar o processo de adsorção [9].

Este modelo cinético permite-nos determinar a concentração máxima de soluto na fase sólida e a constante de adsorção [11]. Seguidamente apresenta-se a expressão desenvolvida por Thomas [15]:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}q_0m_c}{Q} - k_{Th}C_0t\right)} \quad (15)$$

A forma linear deste modelo é representada como [9]:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{Th}q_0m_c}{Q} - k_{Th}C_0t \quad (16)$$

A partir da equação (16) determinam-se os parâmetros operacionais que caracterizam a coluna, k_{Th} e q_0 , através da representação gráfica $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right)$ versus t , para um determinado caudal e altura de leito.

1.3.4 Modelo de Yoon-Nelson

Yoon e Nelson desenvolveram um modelo relativamente simples, abordando o processo de adsorção e neutralização de gases no que diz respeito ao carvão activado. Este modelo não só é mais simples do que os outros modelos como também não exige dados detalhados relativos às características do soluto, ao tipo de adsorbente e às propriedades físicas do leito.

A equação linearizada para este modelo é expressa como [14]:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = k_{YN}t - t_{0,5}k_{YN} \quad (17)$$

A determinação da curva de *breakthrough* teórica requer o cálculo dos parâmetros k_{YN} e $t_{0,5}$ a partir da representação gráfica $\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right)$ versus t , de acordo com a equação (17). Se o modelo teórico caracterizar com precisão os dados experimentais, então, da representação gráfica irá resultar uma linha recta com declive k_{YN} e ordenada na origem $t_{0,5}k_{YN}$.

1.3.5 Modelo de Wolborska

O modelo de Wolborska também é utilizado para a descrição da dinâmica de adsorção e tem como base equações de transferência de massa para mecanismos de difusão. Este modelo descreve a distribuição da concentração no leito referente à região de baixas concentrações na curva de *breakthrough* [16]. Para altas concentrações este modelo não possui um bom ajuste e por isso utiliza-se o modelo de Wolborska apenas para representar a parte inicial da curva de *breakthrough* e para determinar o coeficiente cinético da transferência de massa externa, β . A equação matemática deste modelo pode ser escrita como [14]:

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{\beta C_0}{N_0} t - \frac{\beta Z}{u} \quad (18)$$

Wolborska observou que para elevados caudais e pequenas alturas de leito, a difusão axial é desprezável. β é uma constante do modelo de Wolborska e é um coeficiente efectivo que reflecte tanto a transferência de massa como a dispersão axial [14]. De acordo com a equação (18), a representação gráfica de $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ em função do tempo deve originar rectas, a partir das quais os parâmetros, N_0 e β , são estimados.

1.4 ZTM - Zona de Transferência de Massa

Numa coluna de adsorção, a transferência de massa está associada ao processo de transporte de massa entre a fase líquida (efluente) e a fase sólida (adsorvente). O transporte de massa pode ser feito por difusão. A difusão deve-se à diferença de potenciais químicos das espécies, ou seja, à diferença de concentrações entre a fase líquida e a fase sólida. Então, a ZTM (zona de transferência de massa) corresponde à porção do leito na qual o soluto presente na solução de alimentação é transferido para a fase sólida do sistema.

O acompanhamento da forma das zonas de transferência de massa é realizado através da monitorização da concentração do efluente à saída da coluna. A chamada curva de *breakthrough* representa o movimento progressivo da zona de transferência de massa no leito, sendo apresentada na Figura 1. Nesta Figura, a ordenada corresponde à concentração normalizada de efluente (C/C_0) e a abcissa corresponde à duração de fluxo através da coluna, ou seja, o tempo (t) [2].

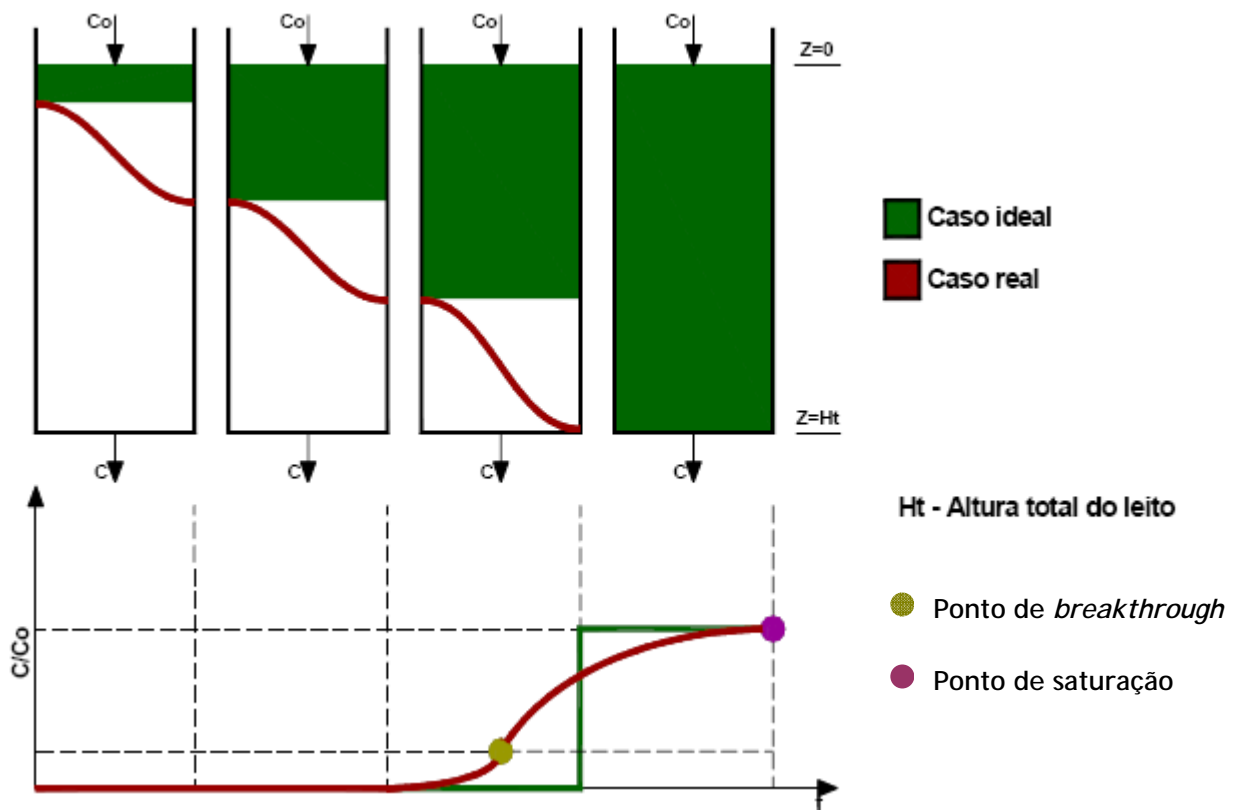


Figura 1 - Curvas de *breakthrough* para leito fixo.

O ponto de *breakthrough* (P_b) de uma coluna é definido arbitrariamente. Geralmente considera-se como 10% da concentração inicial do efluente [7,14]. O ponto de saturação (P_s) indica o esgotamento do adsorvente e corresponde a 90% da concentração inicial do efluente. O comportamento curvilíneo da curva de *breakthrough* descreve uma região do leito na qual está a ocorrer a troca de soluto, ou seja, a adsorção. Esta região é definida como a Zona de Transferência de Massa (ZTM), ou seja, é a extensão do leito na qual a concentração passa de P_b a P_s . Quando o caudal da solução de alimentação é constante, a ZTM move-se a velocidade constantes. A ZTM depende da concentração da solução de alimentação à coluna, do caudal do efluente e da altura do leito.

1.5 Contributos do Trabalho

Este trabalho teve um contributo bastante positivo, na medida em que permitiu o contacto com algumas tecnologias úteis para a Engenharia Química.

A casca de noz carbonizada é um adsorvente promissor na remoção de corantes, devido à sua razoável eficiência de remoção e o seu baixo custo.

1.6 Organização da Tese

Na Introdução desta dissertação é apresentado o enquadramento do trabalho e os motivos pelos quais se torna importante desenvolver métodos para a remoção de corantes que se encontram presentes nos meios hídricos. Nesta secção são também enunciados os objectivos deste projecto e os modelos matemáticos aplicados para o estudo da dinâmica da coluna de adsorção.

No Estado da Arte faz-se uma breve descrição de alguns estudos efectuados que envolvem diferentes métodos de remoção de azul de metileno.

Na secção da Descrição Técnica faz-se uma apresentação dos materiais, equipamentos e tecnologias utilizadas durante a realização deste trabalho. É referido o modo de preparação do adsorvente. São mencionadas algumas propriedades físico-químicas do azul de metileno e a sua preparação. É também apresentada a instalação experimental utilizada durante o trabalho prático. Por fim, é indicado o método de análise do azul de metileno e o destino dos resíduos produzidos durante este trabalho.

De seguida, surge a parte correspondente aos Resultados e Discussão, no qual são descritos e discutidos os resultados obtidos nos ensaios em leito fixo. É também apresentada a caracterização da casca de noz carbonizada e indicado o procedimento de validação do método de análise.

Na secção Conclusões são apresentadas as conclusões gerais do trabalho realizado.

Por último, apresenta-se a secção de Avaliação do Trabalho Realizado, onde são enunciadas sugestões de trabalho futuro e apresentada uma breve avaliação pessoal do projecto.

2 Estado da Arte

Muitas indústrias utilizam corantes e pigmentos para colorir os seus produtos. Os principais consumidores destes corantes são as indústrias têxteis que apresentam um consumo total mundial superior a 10^7 kg/ano. Outras indústrias que utilizam corantes são as de curtumes, papel, cosméticos, plásticos, farmacêuticas e alimentares [1].

A indústria têxtil consome uma grande quantidade de água e produz um elevado volume de águas residuais provenientes do tingimento. A nível mundial, mais de 1000 toneladas/ano de corantes são descarregadas, via águas residuais, pela indústria têxtil [1].

Nas últimas décadas os corantes têxteis encontrados nos efluentes industriais são uma preocupação ecológica emergente, pois, são altamente tóxicos e geralmente não biodegradáveis.

A poluição de um meio hídrico causa alterações nas características físicas (turbidez, cor, temperatura, viscosidade, tensão superficial), químicas (carência química de oxigénio, pH, acidez, alcalinidade, oxigénio dissolvido, nível de toxicidade, nutrientes) e biológicas, que comprometem a qualidade da água.

Devido a estas implicações ambientais, têm sido propostos diversos métodos que podem ser empregues para a remoção de corantes, tais como, adsorção, oxidação, fotodegradação e reacção de fenton e foto-fenton.

2.1 Adsorção

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenómeno no qual moléculas que estão presentes num fluido, líquido ou gasoso, aderem sobre uma superfície sólida. Geralmente, a adsorção ocorre como resultado de forças perpendiculares ao plano de superfície da fase sólida.

O método mais utilizado é a adsorção em carvão activado comercial. No entanto, o uso do carvão activado como adsorvente no tratamento de águas residuais industriais é dispendioso e apresenta ainda problemas no que refere à sua regeneração. Por estas razões, surge o interesse no desenvolvimento de adsorventes de materiais de baixo custo, tais como excedentários florestais e agrícolas, cascas de arroz e amêndoas, sementes de papaia, entre outros.

Existem muitos estudos que indicam o processo de adsorção em *batch* para a remoção de corantes. No entanto, esta técnica apresenta algumas restrições no que diz respeito à complexidade e custo de operação.

Neste trabalho, estudou-se a adsorção em leito fixo para a remoção de corantes (azul de metileno), visto tratar-se de um processo simples de operar e relativamente económico.

2.2 Oxidação

A oxidação geralmente ocorre na presença de um agente oxidante como o ozono (O_3), o peróxido de hidrogénio (H_2O_2), permanganato (MnO_4^-), dióxido de cloro (ClO_2), cloro (Cl_2) e ácido hipocloroso ($HOCl$).

De entre estes oxidantes, o processo mais utilizado é o de ozonização. O ozono, devido à sua natureza, é um componente interessante e vital no ambiente. O ozono é prejudicial e tóxico. No entanto, é também uma protecção vital contra os raios ultravioleta na atmosfera. As propriedades físicas e químicas do ozono e as suas aplicações práticas têm sido vastamente estudadas. Uma das suas aplicações mais comuns é como agente de purificação e desinfecção de águas [17]. O ozono é um oxidante forte que, em água, sofre decomposição originando o radical hidroxilo que possui uma capacidade oxidante superior à do ozono.

2.3 Fotodegradação

O processo de fotodegradação é baseado na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico tal como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO). Sob irradiação, as moléculas do fotocatalisador absorvem energia e atingem um estado excitado, gerando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reacções químicas. Desta forma, os compostos orgânicos são oxidados sendo o resultado final da oxidação o dióxido de carbono (CO_2) e a água (H_2O). Os metais dissolvidos ou outras espécies presentes são reduzidos [18].

A fotocatalise heterogénea tem sido bastante estudada como método de destruição de poluentes orgânicos e inorgânicos, apresentando a vantagem de poder fazer uso da energia solar como fonte de irradiação.

2.4 Reacção de Fenton e Foto-Fenton

Estes dois processos baseiam-se na formação do radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), agente altamente oxidante e reactivo. Substâncias químicas, tais como TiO_2 , H_2O_2 , Fe^{2+} - Fe^{3+} , O_3 e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, na presença de radiação UV formam o radical hidroxilo, responsável pela decomposição dos compostos orgânicos [19].

A produção do radical hidroxilo a partir da reacção do ferro com o peróxido de hidrogénio é frequentemente utilizada como alternativa para o tratamento de compostos problemáticos existentes no ambiente. Esta reacção foi proposta originalmente por Henry J. H. Fenton, em 1894, para a oxidação do ácido tartárico e é actualmente conhecida como Reacção Fenton. A oxidação química com o reagente de Fenton tem início com a decomposição do peróxido de hidrogénio (H_2O_2) em OH^- e radicais $\text{HO}\cdot$, de acordo com a seguinte equação:



Os radicais hidroxilo provenientes desta reacção (equação 19) degradam o composto orgânico, RH, retirando um hidrogénio (equação 20), ou por adição do hidroxilo (equação 21).



A reacção deve ocorrer a pH ácido, de modo a que o Fe (III) fique em solução, em vez de precipitar e formar sais. O aumento do pH é utilizado para remover o ferro do efluente final, através da sua precipitação.

A reacção é altamente exotérmica e é favorecida pelo aumento da temperatura. No entanto, tem de se ter cuidado com a temperatura, porque para valores superiores a 40-50 °C o peróxido de hidrogénio decompõe-se rapidamente em água e oxigénio, diminuindo a eficiência do processo. O acompanhamento da temperatura poderá ser um método de determinar o fim da reacção, pois sendo uma reacção exotérmica, a estabilização de temperatura indicará o fim desta.

A reacção Fenton apresenta vantagens relativamente a outros métodos, uma vez que a sua implementação é simples, o equipamento associado a este método é de baixo custo e fácil de manusear. Para além disso, o peróxido de hidrogénio não sobrecarrega o sistema e é normalmente decomposto em substâncias inofensivas.

A reacção Foto-Fenton consiste na combinação do peróxido de hidrogénio e iões Fe^{2+} ou Fe^{3+} na presença de radiação ultravioleta (UV). Este processo produz mais radicais hidroxilos do que a reacção de Fenton convencional (Fe^{2+} com H_2O_2), aumentando a eficiência na degradação de poluentes orgânicos [19]. O efeito positivo da irradiação na velocidade de degradação tem a ver com a foto-redução dos iões de Fe^{3+} a Fe^{2+} , que reagem com o H_2O_2 , formando mais radicais hidroxilo como se pode observar pelo seguinte mecanismo [20]:



A utilização dos reagentes de Fenton e Foto-Fenton na degradação de compostos orgânicos tem sido tema de alguns estudos.

Na Tabela 1 são referidos alguns estudos, já publicados, relacionados com a remoção de corantes.

A adsorção em leito fixo é um assunto que ainda pode ser bastante explorado, atendendo que existem poucas publicações sobre este assunto, tanto quanto é do nosso conhecimento. Neste estudo utilizou-se casca de noz carbonizada, o que torna o processo barato, uma vez que existem grandes quantidades deste material no nosso País.

Tabela 1 - Estado actual da arte sobre metodologias de remoção/degradação de corantes.

<i>Corantes</i>	<i>Método/Conclusões</i>	<i>Referências</i>
Azul de Metileno	Adsorção em leito fixo com enchimento de casca de arroz. Os resultados obtidos mostram que a casca de arroz é eficiente para a remoção de azul de metileno em leito fixo. Para um caudal de 8,2 mL/min e concentração inicial de 50 mg/L, atingiu-se um equilíbrio de adsorção de 4,41 mg/g, de acordo com o modelo de Thomas.	[15]
Azul de Metileno	Adsorção em leito fixo com enchimento de serradura de cedro e fragmentos de tijolo. A distribuição das moléculas de azul de metileno entre a fase líquida e a fase sólida foi descrita pelas isotérmicas de Langmuir e Freundlich, apresentando melhor ajuste para a isotérmica de Langmuir. As capacidades máximas de adsorção para a serradura de cedro e para os fragmentos de tijolo foram de 142,36 mg/g e 96,61 mg/g, respectivamente. O modelo cinético de Wolborska foi o que teve melhor ajuste aos pontos experimentais.	[21]
Azul de Metileno	Adsorção em <i>batch</i>, utilizando areia como adsorvente. A eficiência de remoção é aproximadamente de 92%. O equilíbrio foi descrito pelos modelos de Freundlich e de Dubinin-Raduushkevich. A adsorção do corante diminuiu na presença de iões tiosulfato, potássio, níquel e zinco.	[22]
Azul de Metileno	Adsorção em <i>batch</i>, utilizando sementes de papaia como adsorvente. Os dados experimentais foram ajustados de acordo com o modelo de Langmuir, obtendo-se uma capacidade máxima de adsorção de 555,557 mg/g. A cinética de adsorção foi descrita pelo modelo de pseudo 2ª ordem.	[4]
Azul de Metileno	Adsorção em <i>batch</i>, utilizando casca de trigo como adsorvente. Para o equilíbrio, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Langmuir, obtendo-se uma capacidade máxima de adsorção de 21,50 mg/g. A cinética de adsorção foi descrita pelo modelo de pseudo 2ª ordem. Os resultados indicaram que a adsorção do azul de metileno sobre a casca de trigo é de natureza espontânea e física .	[23]

Tabela 1 - Continuação.

<i>Corantes</i>	<i>Método/Conclusões</i>	<i>Referências</i>
Azul de Metileno	Adsorção em <i>batch</i>, utilizando carvão activado em pó e carvão activado granulado. Os dados de equilíbrio de adsorção do azul de metileno em ambos os carvões activados foram descritos com êxito por uma isotérmica de Freundlich. Para o carvão activado granulado, tanto os valores da cinética como os da capacidade de adsorção foram inferiores aos valores do carvão activado em pó.	[24]
Azul de Metileno	Adsorção em <i>batch</i>, utilizando cascas de amendoim como adsorvente. As cascas sofreram um processo de desidratação e foram tratadas com ácido sulfúrico. Os dados experimentais foram ajustados de acordo com o modelo de Langmuir, obtendo-se uma capacidade máxima de adsorção de 161,3 mg/g a 50 °C. A cinética de adsorção foi descrita pelo modelo de pseudo 2ª ordem.	[25]
Rodamina B Cristal Violeta Verde Brilhante	Fotodegradação e Oxidação. O corante Rodamina B é mais resistente à fotodegradação e à oxidação com hipoclorito de sódio do que o Cristal Violeta e o Verde Brilhante. A oxidação dos corantes individualmente como o do efluente industrial é mais eficiente em pH 7,0. A dosagem de NaOCl (2%) requerida é da ordem de 1 mL/L.	[26]
Azul de Metileno	Fotodegradação. O azul de metileno foi eficientemente degradado pelo fotocatalisador dióxido de titânio. A degradação fotocatalítica seguiu uma reacção cinética de 1ª ordem.	[27]
Azul de Metileno	Reacção Fenton. A cinética da degradação do azul de metileno foi muito rápida no período inicial da reacção, obtendo-se 90% de conversão do corante nos primeiros 10 minutos. A eficiência de remoção foi superior a 98%, com duração de aproximadamente 1 hora.	[28]
Azul Reactivo	Reacção Foto-Fenton. O processo Foto-Fenton mostrou-se muito eficiente no tratamento dos efluentes têxteis. Foram obtidas reduções máximas de CQO de 94,5% e cor de 99,4%.	[29]

3 Descrição Técnica

Neste trabalho experimental optou-se pela técnica de adsorção em coluna para testar a remoção de corantes que são o maior problema das indústrias têxteis. Para que esta técnica seja implementada com sucesso nas indústrias, para além de ser viável, tem de ser um processo simples e que acarrete poucos custos. Por isso neste trabalho todos os ensaios foram realizados da forma mais simples possível. Então, para que os custos de instalação fossem reduzidos recorreu-se a uma instalação experimental muito simples. Para diminuir os custos de operação optou-se por fazer apenas a carbonização do adsorvente. O facto de se ter utilizado um adsorvente de baixo custo também contribuiu para a diminuição dos custos de operação. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, logo, diminuição dos custos energéticos. Apesar da adsorção ser influenciada pelo pH, as soluções não foram ajustadas para nenhum valor específico de pH. Este procedimento implica o uso de grandes quantidades de soluções ácidas ou básicas, dependendo do pH pretendido, e quando aplicado numa indústria, as quantidades de ácido ou base a utilizar são elevadas e portanto torna-se um procedimento muito dispendioso. Para descarregar estas soluções tem de se ajustar novamente o pH, ou seja, gastar novamente grandes quantidades de ácido ou base, porque existem regras que restringem a gama de pH permitida.

3.1 Preparação do Adsorvente

Na fase inicial deste projecto realizou-se a preparação do adsorvente, mais propriamente, a carbonização da casca de noz. As cascas de nozes, provenientes de Trás-os-Montes e Alto Douro, antes de serem carbonizadas, foram trituradas num Moinho (Retsch_ZM 100). As cascas resultantes desta trituração foram peneiradas por um peneiro com orifícios de passagem de 160 μm , para remover as partículas mais finas, ou seja o pó. As partículas mais pequenas são as que possuem maior capacidade de adsorção devido à sua elevada área superficial e portanto não deveriam ser excluídas. No entanto, como os ensaios são em coluna temos de as eliminar porque impossibilitam a passagem da fase fluida através do leito, ou seja, provocam a colmatação do enchimento e originam perdas de carga excessivas.

Para obter a casca de noz carbonizada, o produto retido no peneiro foi queimado numa mufla (Mufla Shimaden SR30). Este equipamento foi regulado para 700 ± 30 °C e na posição de aquecimento gradual. A casca foi mantida à temperatura de 700 ± 30 °C durante 2 h.

A casca obtida do processo de carbonização foi peneirada por um peneiro com orifícios de passagem de 1 mm com o objectivo de remover as partículas de maior dimensão, uma vez que estas possuem uma menor capacidade (área) de adsorção. Pois, quanto maior a partícula menor a área de adsorção. Na figura seguinte apresenta-se a casca obtida depois da carbonizada e peneirada.



Figura 2 - Casca de noz carbonizada.

Depois de carbonizada e peneirada, procedeu-se à sua caracterização, nomeadamente, densidade, volume dos poros, área superficial e diâmetro médio dos poros por porosimetria de mercúrio (Quanta Chrome Pore Master). A casca também foi caracterizada relativamente à distribuição do tamanho de partículas por granulometria (Coulter - LS Particle Size Analyzer. Porosimetria).

Após alguns ensaios, verificou-se que a casca de noz carbonizada libertava bolhas de gás quando submergida em água, o que dificultava o empacotamento do leito. Portanto, antes de ser utilizada nos ensaios experimentais, a casca ainda sofreu um último procedimento que basicamente consistiu em colocar a casca numa proveta com água, durante 24 horas. Após as 24 horas, as bolhas gasosas desapareceram e o conteúdo da proveta (casca + água) foi vertido para a coluna de adsorção.

3.2 Preparação do Adsorvato

O azul de metileno é um corante com características básicas e foi escolhido como adsorvato por ser uma molécula simples e porque o seu método de análise é também simples. O azul de metileno é um composto aromático cuja estrutura química é apresentada na figura

3. À temperatura ambiente afigura-se como um sólido, inodoro, verde-escuro em pó, que produz uma solução azul quando dissolvido em água.

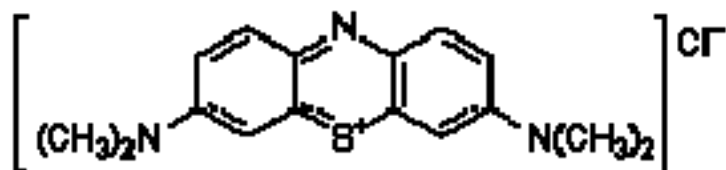


Figura 3 - Estrutura química do azul de metileno.

Na tabela seguinte encontram-se algumas das propriedades do azul de metileno.

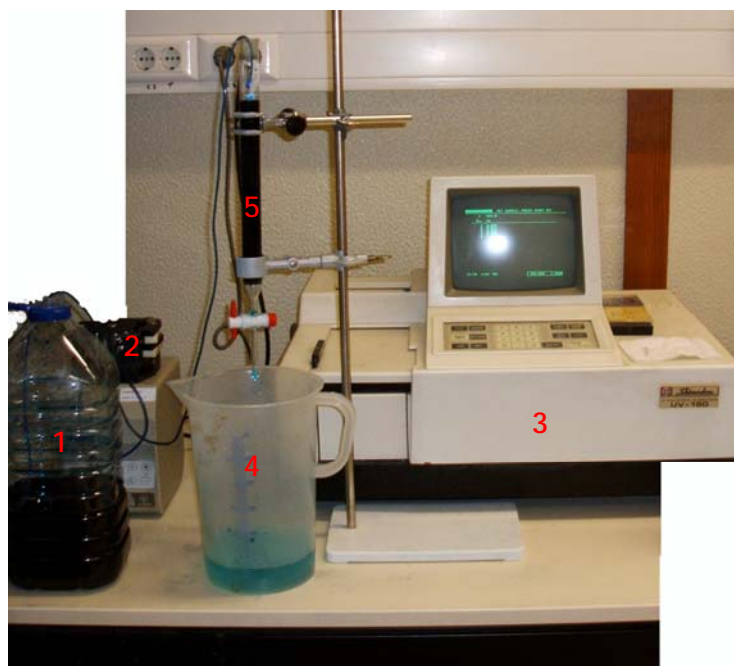
Tabela 2 - Algumas propriedades físico-químicas do azul de metileno [30, 31].

Fórmula molecular	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Massa molar	373,9 g/mol
λ_{max}	663-667 nm
Solubilidade em água	≥ 100 mg/mL a 22 °C
pH em solução aquosa	3-4,5
Ponto de fusão	190 °C
Ponto de ebulição	Decompõe-se

A preparação do adsorvato teve início com a elaboração de soluções-mãe de azul de metileno (M_1) de concentração de 2 g/L, dissolvendo 2 g de azul de metileno em 1 L de água destilada. Soluções de azul de metileno de 200 mg/L, 500 mg/L e 1000 mg/L foram preparadas, diluindo a solução-mãe em água destilada de forma a obter a concentração pretendida. A preparação das soluções é explicada pormenorizadamente no Anexo 2.

3.3 Adsorção em Leito Fixo

Os ensaios em leito fixo foram realizados numa coluna de vidro com 2 cm de diâmetro interno e 26 cm de altura. Na figura seguinte apresenta-se uma fotografia da instalação experimental desenvolvida para a realização dos ensaios em leito fixo.



1 - Solução de alimentação (azul de metileno em solução aquosa);

2 - Bomba Peristáltica (GILSON);

3 - Espectrofotómetro UV-Visível (SHIMADZU);

4 - Recipiente de recolha da solução à saída da coluna;

5 - Coluna de adsorção com enchimento de casca de noz carbonizada.

Figura 4 - Instalação experimental - Adsorção em leito fixo.

A coluna foi empacotada com casca de noz carbonizada e alimentada com uma solução aquosa de azul de metileno. A alimentação foi efectuada pela parte superior da coluna e com o auxílio de uma bomba peristáltica. A solução fluiu no sentido descendente e através do leito de partículas até à parte inferior da coluna, onde foram recolhidas as amostras, em diferentes intervalos de tempo, para posterior análise. Durante o processo de adsorção, a solução à saída da coluna verteu para um recipiente, uma vez que o processo é em semi-contínuo, para posterior tratamento de resíduos. Quando se tinha de efectuar uma análise, ou seja, quando se pretendia medir a concentração da solução à saída da coluna, recolhia-se uma amostra de solução à saída da coluna, cerca de 5 mL, para um tubo de ensaio de 20 mL.

Os primeiros ensaios em leito fixo tiveram como objectivo o estudo do efeito da concentração da solução de alimentação, tendo-se efectuado ensaios com caudal e altura do leito constantes, 3 mL/min e 4 cm, respectivamente, variando a concentração da solução de alimentação (200 mg/l, 500 mg/L e 1000 mg/L).

Para estudar o efeito do caudal efectuaram-se ensaios com diferentes caudais (3,0 mL/min, 3,5 mL/min e 12,5 mL/min), mantendo-se constante a concentração de alimentação (1000 mg/L) e a altura do leito (4 cm).

O interior da coluna foi preenchido com 4, 8 e 12 cm (5, 10 e 15 g, respectivamente) de casca de noz carbonizada com a finalidade de estudar o efeito da altura do leito no processo

de adsorção em coluna; neste caso, a concentração da solução de alimentação e o caudal foram mantidos constantes a 1000 mg/L e 3 mL/min, respectivamente.

Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (20 ± 5 °C). O pH inicial das soluções de azul de metileno foi de $4,9 \pm 0,1$.

3.4 Método de Análise do Azul de Metileno

Para avaliar a capacidade de remoção do azul de metileno pela casca de noz carbonizada, utilizou-se a medição da concentração de azul de metileno na corrente de saída da coluna de adsorção por medição da absorvância a 664 nm num espectrofotómetro UV-Visível, com células de percurso óptico 1 cm.

A absorvância medida a 664 nm foi convertida em concentração de azul de metileno recorrendo a uma curva de calibração construída medindo a absorvância de cinco soluções-padrão de azul de metileno (com concentração 1, 2, 4, 8 e 10 mg/L) preparadas a partir de uma solução concentrada (M_2) - ver Anexo 2.

As soluções de alimentação à coluna utilizadas nos ensaios experimentais possuíam concentração superior às soluções-padrão utilizadas para construir a recta. Por este motivo, quando as amostras recolhidas na saída da coluna apresentavam uma concentração superior a 10 mg/L (valor máximo da gama linear da curva de calibração), efectuava-se uma diluição de forma a obter uma solução de concentração compreendida entre 1 e 10 mg/L.

No fim de cada ensaio, a coluna, os tubos da bomba peristáltica e as células do espectrofotómetro eram lavados com água e ácido clorídrico para remover o azul de metileno eventualmente retido nas paredes destes equipamentos. No início de cada ensaio, a coluna era alimentada com água destilada durante pelo menos cinco minutos, utilizando a bomba peristáltica; a amostra recolhida na saída da coluna no fim deste período serviu de branco no espectrofotómetro.

3.5 Destino dos Resíduos Produzidos Durante Este Trabalho

Todas as soluções de azul de metileno provenientes da coluna, assim como restos dos respectivos padrões, foram recolhidos em frascos devidamente rotulados para encaminhamento adequado. Os resíduos de casca de noz carbonizada com azul de metileno foram recolhidos, devidamente selados, para posterior tratamento.

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização da Casca de Noz Carbonizada

Com o propósito de compreender os resultados obtidos da adsorção em leito fixo e para permitir a comparação do desempenho de outros adsorventes, foi efectuada a caracterização física da casca de noz carbonizada. A casca estudada era proveniente de Trás-os-Montes e Alto Douro.

A caracterização da casca de noz carbonizada incluiu a avaliação das características texturais, tais como análise granulométrica. Este estudo foi efectuada recorrendo a um granulómetro *Coulter LS - Particle Size Analyser*. Os resultados desta análise encontram-se na figura seguinte.

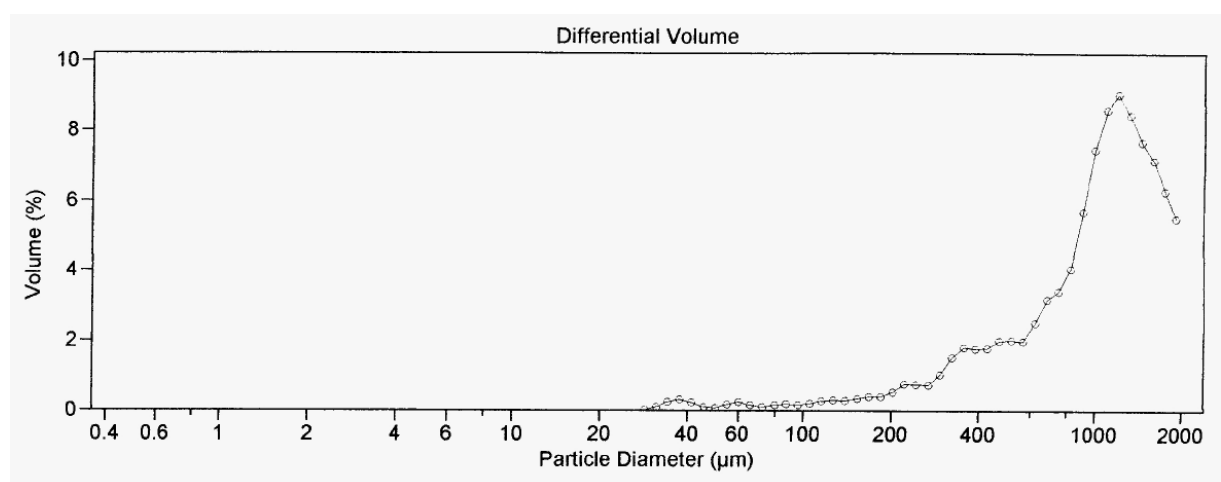


Figura 5 - Distribuição de tamanhos das partículas de casca de noz carbonizada.

As partículas de casca de noz carbonizada utilizadas nos ensaios experimentais tinham um diâmetro entre 346,0 e 1706 µm, com um diâmetro médio de 1045 µm. Comparando o tamanho das partículas de casca de noz carbonizada com o das partículas de carvão activado [3], verifica-se que as partículas da casca utilizada encontram-se na gama das partículas de carvão activado granulado (> 100 µm). As partículas de carvão activado em pó apresentam um diâmetro inferior a 74 µm. Num processo de adsorção, o carvão activado em pó é mais eficiente do que o granulado, pois quanto menor o diâmetro das partículas maior é a área superficial. No entanto, para ensaios em coluna, as partículas de carvão activado em pó são

demasiado pequenas, impossibilitando a passagem do soluto. Geralmente, o carvão activado em pó é utilizado nos ensaios em *batch*.

Outras propriedades físicas da casca de noz carbonizada são apresentadas na tabela seguinte.

Tabela 3 - Propriedades da casca de noz carbonizada.

<i>Propriedades</i>	<i>Valores</i>
Densidade real (g/cm ³)	1,65
Densidade aparente (g/cm ³)	1,00
Área superficial total (m ² /g)	52,07
Volume total introduzido (cm ³ /g)	0,32
Porosidade interparticular total (%)	1,54
Porosidade intraparticular total (%)	28,55
Porosidade total (%)	30,09
Gama de diâmetros dos poros (μm)	10,361-0,004
Diâmetro médio dos poros (μm)	0,024

A gama de diâmetros dos poros permite classificar a superfície dos poros da casca de noz carbonizada como macroporos (> 50 nm) e mesoporos (2-50 nm).

A área superficial da casca de noz carbonizada (52,07 m²/g) é muito inferior à do carvão activado em pó (800-1800 m²/g) e também granulado (700-1300 m²/g) [3], o que é normal, já que o carvão activado é considerado um dos melhores adsorventes.

4.2 Validação do Método Analítico

4.2.1 Estudo da Linearidade da Resposta do Detector

Na maioria das situações encontradas em análise química, procura-se tirar partido duma relação linear entre a resposta instrumental e a concentração da substância a analisar. No entanto, a avaliação da sensibilidade e linearidade da resposta do detector não deixa de ser de relevante, permitindo determinar a partir de que concentração a resposta deixa de ser linear.

Antes de utilizar o espectrofotômetro UV-Visível para medir a concentração de azul de metileno à saída da coluna de adsorção, construiu-se a curva de calibração, utilizando cinco soluções-padrão de azul de metileno com concentrações entre 1,00 e 10,0 mg/L. Com base nesta curva estudou-se a validação do método analítico. Na figura seguinte apresenta-se a curva de calibração e os limites de confiança (95%).

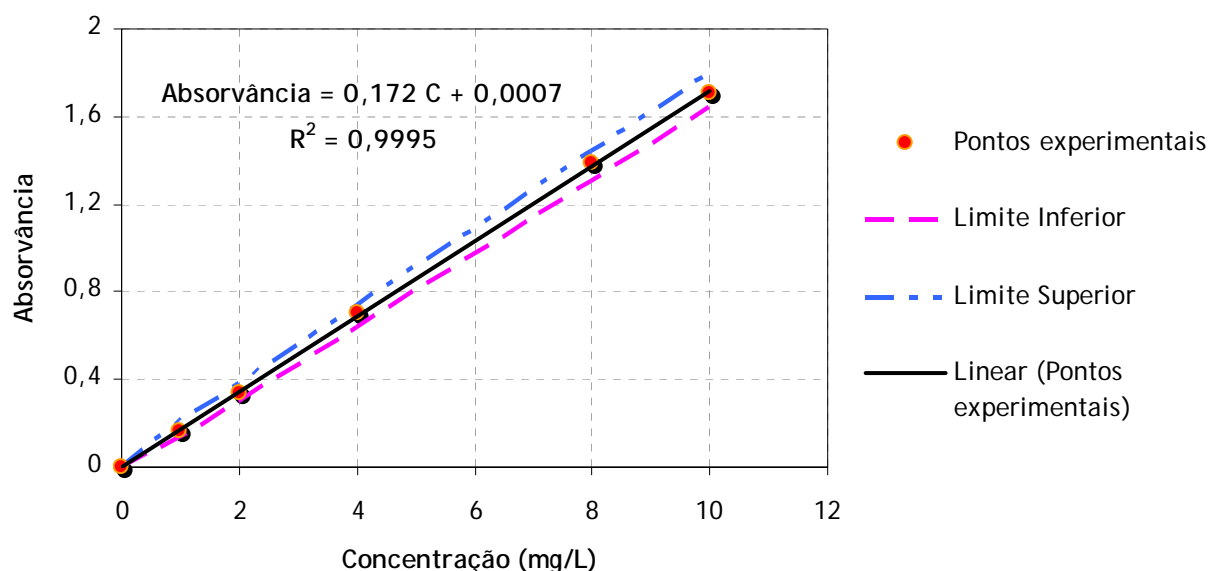


Figura 6 - Curva de calibração referente ao azul de metileno (a 664 nm) e correspondente banda de confiança.

Os fundamentos teóricos deste tratamento estatístico encontram-se explicados no Anexo 3.

Para o método analítico ser utilizado com sucesso existem três requisitos que têm de ser cumpridos:

- Desvio-padrão do declive (s_a / a) < 0,05 ;
- Intervalo de confiança da ordenada na origem deve conter a origem ($b - s_b < 0 < b + s_b$);
- Coeficiente de correlação (R) superior a 0,995.

Na tabela seguinte encontram-se os resultados associados à verificação destas três condições.

Tabela 4 - Parâmetros referentes à qualidade do método analítico.

s_a / a	$b - s_b$	$b + s_b$	R
0,012	-0,02	0,01	1,000

Como se pode verificar, a recta de calibração obtida cumpre as condições apresentadas.

4.2.2 Limites de Detecção e de Quantificação

Determinaram-se também os limites de detecção e de quantificação. Os resultados obtidos encontram-se na tabela seguinte.

Tabela 5 - Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para a recta de calibração.

y_{LD}	x_{LD} (mg/L)	y_{LQ}	x_{LQ} (mg/L)
0,04	0,23	0,13	0,75

O limite de detecção neste estudo corresponde à menor concentração de analito na amostra que pode ser detectada mas não necessariamente com exactidão. O limite de detecção para o azul de metileno foi de 0,23 mg/L.

Enquanto que o limite de quantificação corresponde à menor concentração de azul de metileno que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e exactidão. O limite de quantificação para o azul de metileno foi de 0,75 mg/L.

Todos os cálculos efectuados para o estudo da validação do método encontram-se no Anexo 3.

4.3 Adsorção em Leito Fixo

4.3.1 Efeito da Concentração da Solução de Alimentação à Coluna na adsorção do Azul de Metileno

Para estudar o efeito da concentração inicial na adsorção do azul de metileno, foram realizados três ensaios com diferentes concentrações de azul de metileno (200, 500 e 1000 mg/L), mantendo constante o caudal (3 mL/min) e a altura do leito (4 cm). Os resultados relativos ao efeito da concentração inicial de azul de metileno sobre a curva de *breakthrough* são apresentados na Figura 7 e na Tabela 6.

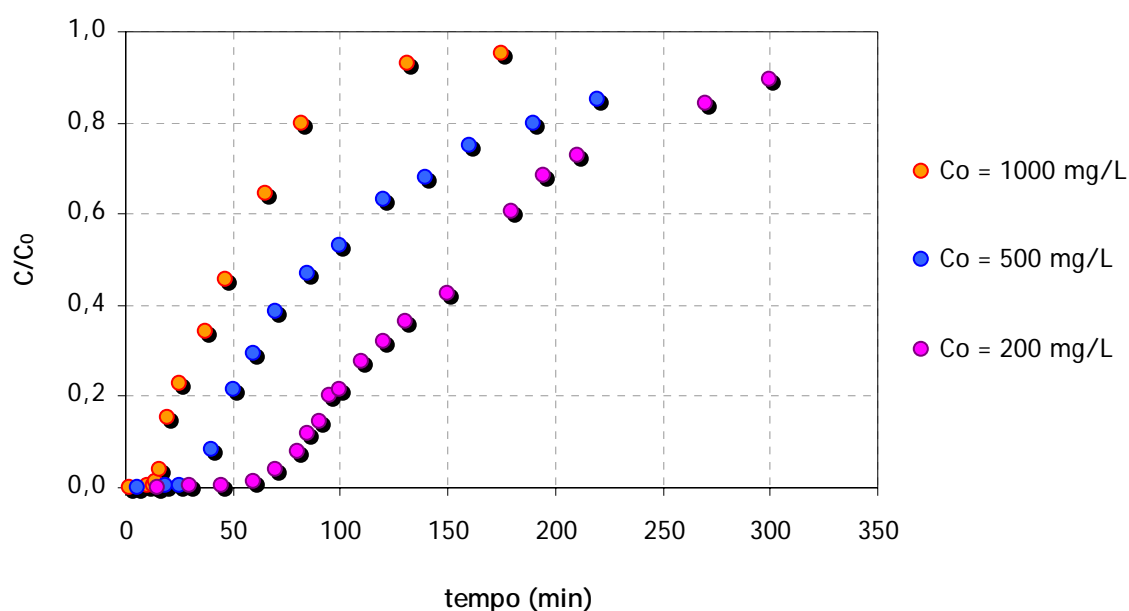


Figura 7 - Efeito da concentração inicial de azul de metileno sobre a curva de *breakthrough* ($Q = 3$ mL/min e $Z = 4$ cm).

Tabela 6 - Adsorção do azul de metileno em casca de noz carbonizada a diferentes concentrações ($Q = 3$ mL/min e $Z = 4$ cm).

C_0 (mg/L)	t_b (min)	V_b (mL)	t_s (min)	q_{tot} (mg)	Remoção (%)
200	66,61	199,83	282,75	99,09	51,74
500	31,03	93,09	220,00	157,06	47,73
1000	16,53	49,59	107,41	174,59	33,28

Como se pode observar pela Figura 7, o tempo de *breakthrough* (tempo para o qual a concentração do efluente é de $0,1C_0$) e o tempo de saturação (tempo para o qual a concentração do efluente é de $0,9C_0$) diminuem com o aumento da concentração inicial do efluente [7]. O volume de efluente tratado até ao *breakthrough*, $V_b = Qt_b$, também diminui com o aumento da concentração (Tabela 6).

A solução de menor concentração, 200 mg/L, origina uma curva de *breakthrough* mais dispersa e o *breakthrough* ocorre lentamente. Para esta solução o *breakthrough* ($C = 0,1C_0$) ocorre aos 66,61 min e o volume tratado até ao *breakthrough* foi de 199,83 mL. Por sua vez, a solução de maior concentração, 1000 mg/L, exhibe um declive mais acentuado e o *breakthrough* ocorre rapidamente. Para esta solução o *breakthrough* ocorre aos 16,53 min, sendo de 93,09 mL o volume de solução tratado até ao *breakthrough* (Tabela 6).

Estes resultados suportam a conclusão de que a concentração inicial da solução afecta a taxa de saturação do adsorvente e o tempo de *breakthrough*. Isto pode ser explicado pelo facto de que, com o aumento da concentração, mais sítios de adsorção são “abordados” pelas moléculas de azul de metileno e rapidamente ocorre a saturação [15].

Por outro lado, quanto maior a concentração, maior a carga da solução, aumentando assim a transferência de massa (transferência de soluto da fase líquida para a fase sólida) e força motriz (diferença entre a concentração de soluto na fase sólida e a concentração de soluto na fase líquida), dando origem a um aumento da capacidade de adsorção. Como se pode verificar pela Tabela 6, a solução de maior concentração, 1000 mg/L, apresenta uma maior capacidade de adsorção [32]. A capacidade de adsorção, q_{tot} , e a percentagem de azul de metileno removido foram determinadas pelas equações (2) e (4), respectivamente, apresentadas na introdução deste trabalho.

4.3.2 Efeito do Caudal na Adsorção do Azul de Metileno

Para estudar o efeito do caudal na adsorção do azul de metileno, mantiveram-se constantes a concentração da solução de azul de metileno, 1000 mg/L e a altura do leito de partículas, 4 cm. Foram realizados três ensaios com diferentes caudais, 3, 3,5 e 12,5 mL/min. Os resultados destes ensaios encontram-se na Figura 8 e Tabela 7.

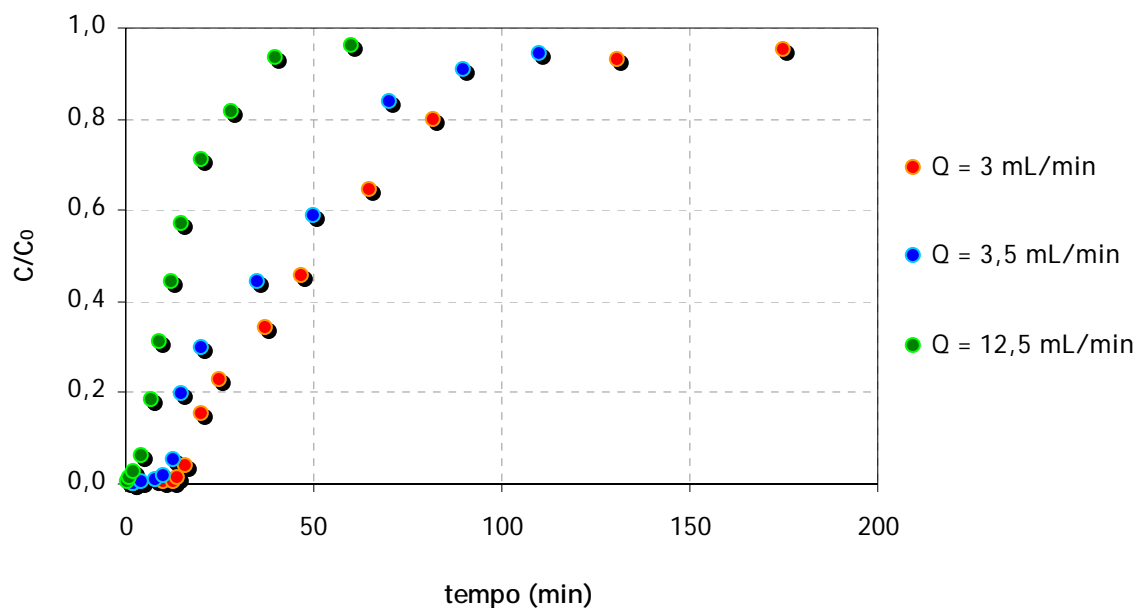


Figura 8 - Efeito do caudal sobre a curva de *breakthrough* ($C_0 = 1000$ mg/L e $Z = 4$ cm).

Tabela 7 - Adsorção do azul de metileno em casca de noz carbonizada a diferentes caudais ($C_0 = 1000$ mg/L e $Z = 4$ cm).

Q (mL/min)	t_b (min)	V_b (mL)	t_s (min)	q_{tot} (mg)	Remoção (%)
3,0	16,53	49,59	107,41	174,59	33,28
3,5	11,23	39,31	87,27	134,89	32,97
12,5	3,57	24,63	33,40	111,34	28,52

Tal como indica a Figura 8, quanto menor o caudal, maior a adsorção de azul de metileno sobre a casca de noz carbonizada. Mas, como a solução continuou a fluir, a concentração de azul de metileno no efluente foi aumentando até que o leito ficou saturado e a concentração de soluto no efluente passou para a concentração inicial de azul de metileno [32].

Os resultados obtidos mostram que o *breakthrough* ocorre mais rápido para a solução de azul de metileno de maior caudal. Um aumento do caudal reduz o volume de efluente tratado até ao *breakthrough* e diminui o tempo de serviço da coluna. Isto é devido à diminuição do tempo de permanência do azul de metileno dentro da coluna [7].

O tempo correspondente à saturação do adsorvente aumenta significativamente com a diminuição do caudal. Pois, quanto menor o caudal, maior o tempo de contacto entre o azul de metileno e a casca carbonizada, o que resulta uma maior remoção de moléculas de azul de metileno na coluna. Pelo contrário, uma diminuição do tempo de contacto provoca uma fraca distribuição do líquido no interior da coluna, o que leva a uma menor difusividade do soluto entre as partículas do adsorvente [7].

A variação da inclinação das curvas de *breakthrough* e a capacidade de adsorção podem ser explicadas com base nos fundamentos de transferência de massa. A razão é que para maiores caudais, a taxa de transferência de massa aumenta, isto é, a quantidade de azul de metileno adsorvida por unidade de altura de leito (zona de transferência de massa) aumenta com o aumento do caudal, levando a uma rápida saturação [15].

4.3.3 Efeito da Altura do Leito na Adsorção do Azul de Metileno

Para estudar o efeito da altura do leito, foram realizados três ensaios com diferentes alturas de leito (4, 8 e 12 cm), mantendo constante o caudal (3 mL/min) e a concentração da solução de azul de metileno (1000 mg/L). As curvas de *breakthrough* a diferentes alturas de leito são apresentadas na figura seguinte.

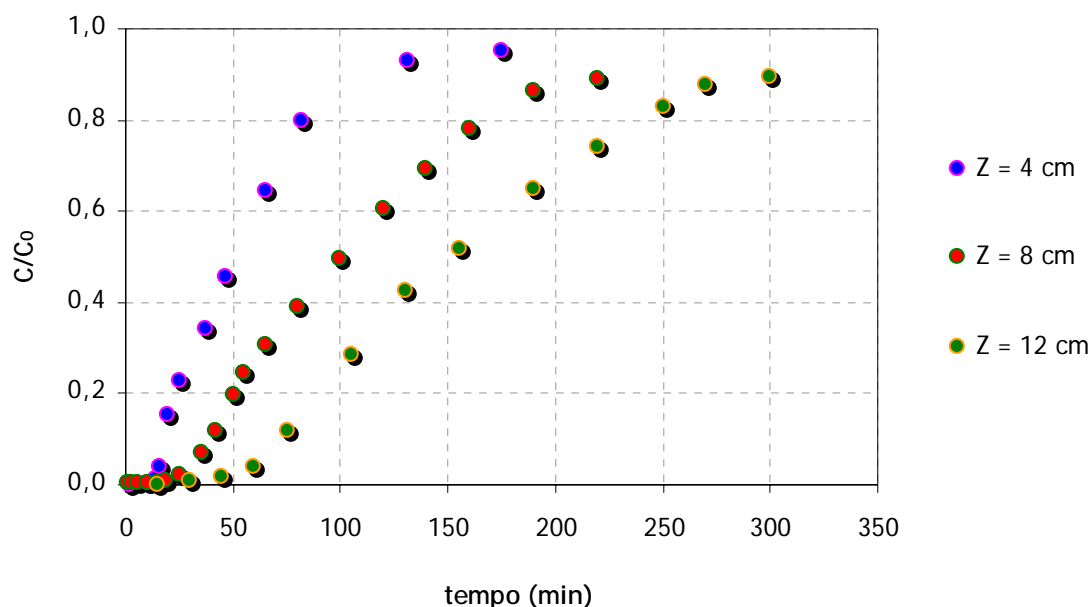


Figura 9 - Efeito da altura do leito sobre a curva de *breakthrough* ($C_0 = 1000$ mg/L e $Q = 3$ mL/min).

Tabela 8 - Adsorção do azul de metileno em casca de noz carbonizada a diferentes alturas de leito ($C_0 = 1000$ mg/L e $Q = 3$ mL/min).

Z (cm)	t_b (min)	V_b (mL)	t_s (min)	q_{tot} (mg)	Remoção (%)
4	16,53	49,59	107,41	174,59	33,28
8	28,30	84,90	219,58	320,55	48,61
12	56,22	168,66	290,65	443,50	49,32

Os resultados obtidos mostram que o volume de efluente tratado aumenta com o aumento da altura do leito (Tabela 8). Como se pode verificar pela Figura 9, com o aumento da altura do leito, ou seja aumentando a massa de adsorvente, o tempo de *breakthrough* aumenta e a inclinação da curva de *breakthrough* diminui, porque desta forma o azul de metileno tem tempo suficiente para difundir em toda a massa de casca carbonizada [14].

Com o aumento da altura do leito, o azul de metileno passa a ter mais tempo de contacto com a casca de noz carbonizada devido ao aumento da zona de transferência de massa, o que resulta uma maior eficiência de remoção de moléculas de azul de metileno [15].

Para o ensaio de maior altura de leito obteve-se uma maior quantidade de analito adsorvida, devido à maior massa de adsorvente que proporciona mais sítios de adsorção [14]. Desta forma, a concentração de soluto no efluente diminui e o tempo de saturação aumenta.

4.3.4 Modelo de Bohart-Adams

De acordo com a equação (9), a representação gráfica de $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right)$ em função do tempo deveria originar rectas a partir das quais os parâmetros, N_0 e k , são estimados. Nos gráficos seguintes encontra-se a representação gráfica de $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right)$ versus t para os ensaios efectuados em leito fixo.

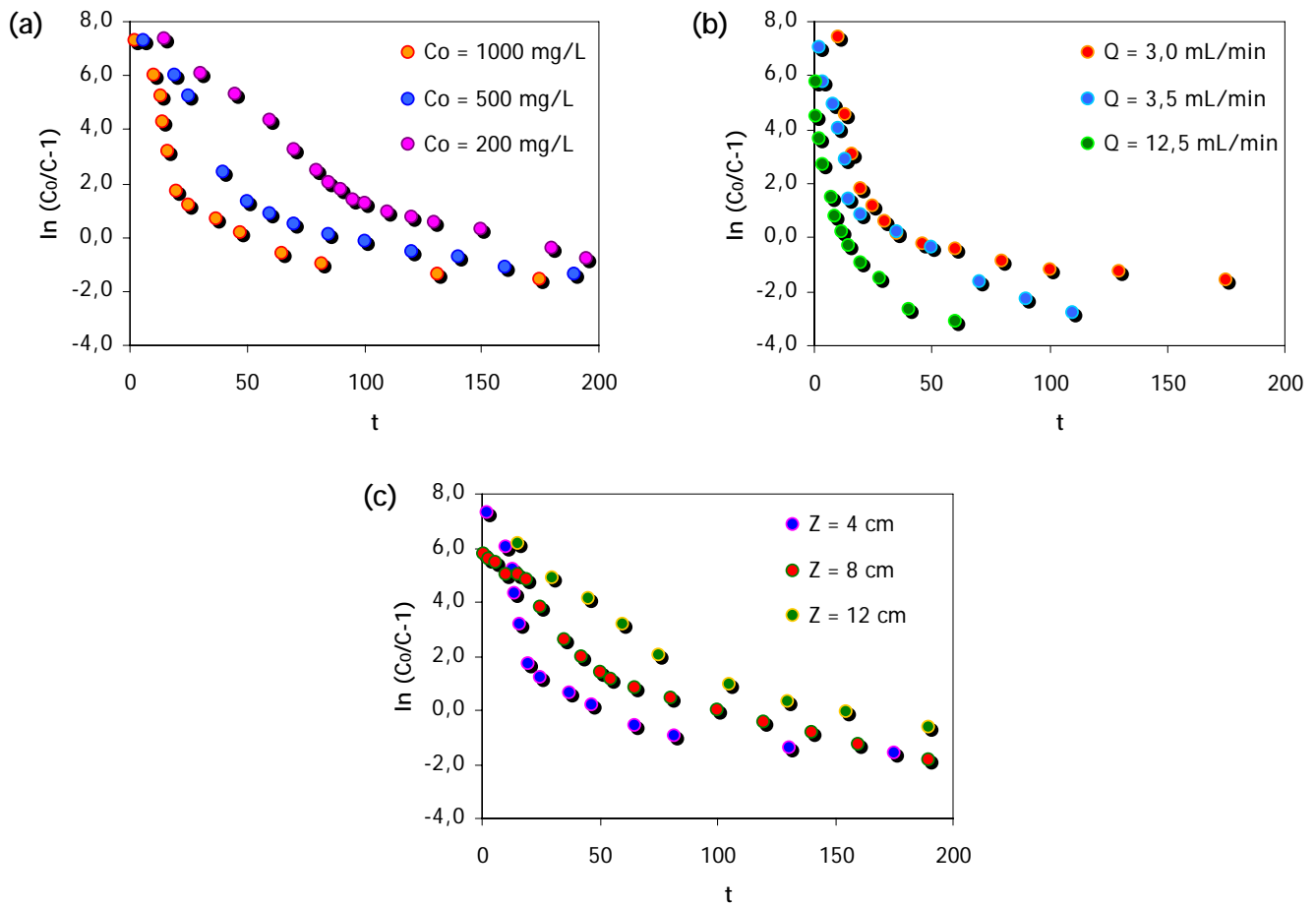


Figura 10 - Representação gráfica de $\ln\left(\frac{C_0}{C}-1\right)$ em função do tempo (em minutos) para os ensaios efectuados em leito fixo. (a) Ensaios a diferentes concentrações: $Q = 3,0$ mL/min e $Z = 4$ cm. (b) Ensaios a diferentes caudais: $C_0 = 1000$ mg/L e $Z = 4$ cm. (c) Ensaios a diferentes alturas de leito: $C_0 = 1000$ mg/L e $Q = 3,0$ mL/min.

Como se pode observar pela Figura 10, para todos os casos, não foi encontrada uma relação linear entre t e $\ln\left(\frac{C_0}{C}-1\right)$. Por isso, os parâmetros do modelo de Bohart-Adams, N_0 e k , não puderam ser estimados por regressão linear. Um método alternativo é a regressão não-linear. Assim, começou-se por determinar $(C/C_0)_{teórico}$ pela equação (9), para todos os pontos experimentais. A altura do leito (Z), a velocidade superficial ($u = Q/A_c = \varepsilon v$), a concentração inicial de azul de metileno (C_0) e o tempo (t) são variáveis conhecidas. Os parâmetros N_0 e k são as variáveis que se pretendem determinar. Como existe uma equação e três variáveis desconhecidas ($(C/C_0)_{teórico}$, N_0 e k), para resolver o problema, deu-se uma

estimativa inicial aos parâmetros N_0 e k . Desta forma, obtém-se uma equação com uma única variável e pode-se determinar $(C/C_0)_{teórico}$. Depois determinou-se a soma dos mínimos quadrados (SMQ) pela seguinte expressão:

$$SMQ = \sum \left[\left(\frac{C}{C_0} \right)_{experimental} - \left(\frac{C}{C_0} \right)_{teórico} \right]^2 \quad (24)$$

Tendo em conta a função objectivo representada pela equação (25) e utilizando o *Solver*, que corresponde a uma ferramenta do Excel, minimizou-se o somatório dos mínimos quadrados fazendo variar os valores estimados de N_0 e k . Desta forma o *Solver* gerou valores para N_0 e k de maneira a que a curva $(C/C_0)_{teórico}$ versus t se ajustasse aos pontos experimentais, ou seja, $(C/C_0)_{experimental}$ versus t .

$$F_{obj} = \min \left\{ \sum \left[\left(\frac{C}{C_0} \right)_{experimental} - \left(\frac{C}{C_0} \right)_{teórico} \right]^2 \right\} \quad (25)$$

Na Figura 11 representa-se o ajuste do modelo de Bohart-Adams aos dados experimentais de todos os ensaios efectuados em leito fixo. Os parâmetros do modelo de Bohart-Adams, N_0 e k , foram determinados por regressão não-linear e encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros determinados através do modelo Bohart-Adams.

C_0 (mg/L)	Q (mL/min)	Z (cm)	N_0 (mg/L)	$k \times 10^5$ (L/mg.min)	$t_{b,teórico}$ (min)	$t_{b,experimental}$ (min)	R^2	Desvio (%)	DPM
200	3,0	4	$8,3 \pm 0,2$	$10,9 \pm 0,7$	68,65	66,61	0,9809	3,06	1295
500	3,0	4	$12,4 \pm 0,6$	$5,1 \pm 0,6$	17,77	31,03	0,9467	42,73	3733
1000	3,0	4	$12,6 \pm 0,5$	$6,1 \pm 0,7$	16,77	16,53	0,9794	1,45	2154
1000	3,0	4	$12,6 \pm 0,5$	$6,1 \pm 0,7$	16,77	16,53	0,9794	1,45	23693
1000	3,5	4	$10,7 \pm 0,7$	8 ± 1	10,96	11,23	0,9690	2,40	22622
1000	12,5	4	$12,8 \pm 0,6$	22 ± 3	2,88	3,57	0,9815	19,33	6233
1000	3,0	4	$12,6 \pm 0,5$	$6,1 \pm 0,7$	15,62	16,53	0,9794	5,51	1786
1000	3,0	8	$12,6 \pm 0,4$	$2,9 \pm 0,2$	25,37	28,30	0,9770	10,35	675
1000	3,0	12	$12,7 \pm 0,4$	$2,1 \pm 0,2$	53,95	56,22	0,9845	4,04	719

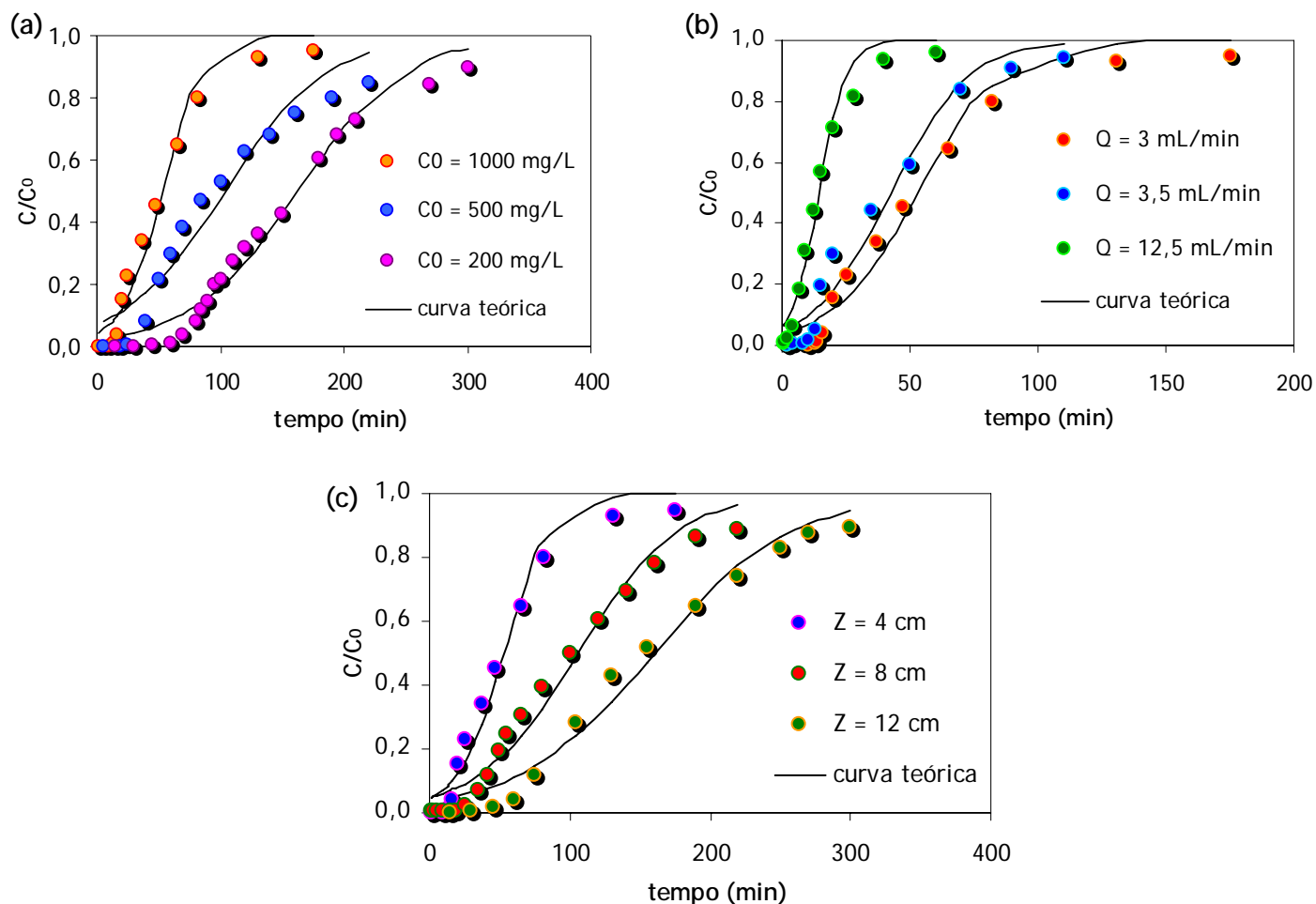


Figura 11 - Curvas de *breakthrough* experimentais (pontos) e teóricas (linhas) para a adsorção de azul de metileno em casca de noz carbonizada usando o modelo Bohart-Adams. (a) Ensaios a diferentes concentrações: $Q = 3,0$ mL/min e $Z = 4$ cm. (b) Ensaios a diferentes caudais: $C_0 = 1000$ mg/L e $Z = 4$ cm. (c) Ensaios a diferentes alturas de leito: $C_0 = 1000$ mg/L e $Q = 3,0$ mL/min.

O ajuste entre os dados experimentais e teóricos foi encontrado através da determinação do coeficiente de correlação R^2 . Os erros associados ao cálculo dos parâmetros N_0 e k , assim como o coeficiente de correlação foram determinados por um software denominado de Fig. P (Tabela 9). Este software é utilizado para determinar o coeficiente de correlação e os erros dos parâmetros para uma regressão não-linear. O erro entre os valores experimentais e teóricos de C/C_0 foi determinado usando a forma modificada do desvio padrão de Marquardt (DPM), representada pela equação (26). Além disso, o desvio percentual entre os tempos de *breakthrough* experimental e teórico foi calculado pela equação (27) [14]. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 9.

$$DPM = \min 100 \sqrt{\frac{1}{N-P} \sum_{i=1}^n \left(\frac{(C/C_0)_{\text{experimental}} - (C/C_0)_{\text{teórico}}}{(C/C_0)_{\text{experimental}}} \right)^2} \quad (26)$$

$$\text{desvio}(\%) = 100 \left(\frac{t_{b,\text{teórico}} - t_{b,\text{experimental}}}{t_{b,\text{experimental}}} \right) \quad (27)$$

Analisando os resultados obtidos verifica-se que a constante cinética, k , diminui com o aumento da concentração e da altura do leito. Um aumento de concentração proporciona um aumento de moléculas de azul de metileno e como existem mais moléculas para uma mesma quantidade de adsorvente a cinética, ou seja, a velocidade de transferência de massa entre a fase líquida e sólida dá-se lentamente. Enquanto que um aumento de altura de leito proporciona um aumento de área superficial, ou seja, um aumento de sítios de adsorção e portanto a cinética ocorre lentamente. Pelo contrário, com o aumento do caudal a constante cinética aumenta. Pois, com o aumento do caudal o efluente passa a ter menos tempo de contacto com o adsorvente e portanto a velocidade de transferência de massa aumenta.

A capacidade de adsorção do adsorvente, N_0 , manteve-se praticamente constante em todos os ensaios.

O modelo de Bohart-Adams não tem em conta o fenómeno de difusão intraparticular uma vez que utiliza parte do pressuposto que a adsorção tem uma cinética quase química para descrever a transferência de massa.

4.3.5 Modelo de BDST

O modelo de *Bed Depth Service Time*, BDST, representado pela equação (10) baseia-se na medição física da capacidade da coluna até à concentração de *breakthrough*, desprezando as resistências externas e internas de transferência do soluto entre as fases. Considera, portanto, que o processo baseia-se num fenómeno de superfície.

A representação gráfica do tempo de *breakthrough* em função da altura do leito, Z , representada na Figura 12, a 3,0 mL/min é linear, o que indica a validade do modelo de BDST. Este modelo foi aplicado para 10% e 50 % do *breakthrough*.

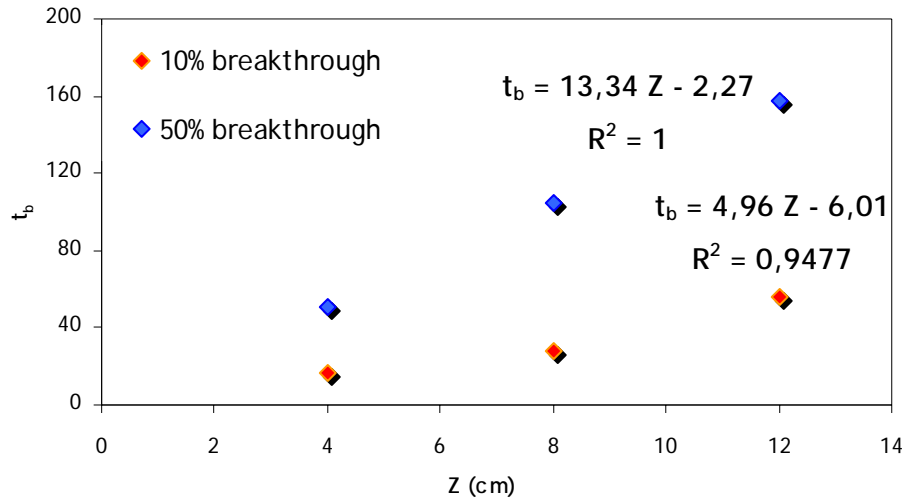


Figura 12 - Variação do tempo de *breakthrough*, t_b , com a altura do leito de casca de noz carbonizada com $C_0 = 1000$ mg/L e $Q = 3,0$ mL/min.

Logicamente, o tempo de *breakthrough* da coluna aumenta com a altura do leito, e, conseqüentemente, com a quantidade de adsorvente na coluna. Do declive deste segmento de recta retira-se a informação da capacidade de adsorção do adsorvente por unidade de volume do leito, N_0 de 4,73 e 12,72 mg/L para um *breakthrough* de 10% e 50%, respectivamente. A velocidade superficial da solução na coluna foi de $9,55 \times 10^{-4}$ cm/min. O parâmetro cinético, k , obtido pela intersecção do segmento de recta com o eixo das ordenadas, caracteriza a velocidade de transferência do soluto da fase aquosa para a fase sólida, obtendo-se um valor de $1,67 \times 10^{-4}$ e $4,40 \times 10^{-4}$ L/(mg.min), para um *breakthrough* de 10% e 50%, respectivamente.

O valor do inverso do declive do segmento de recta que relaciona o tempo de funcionamento de *breakthrough* com a altura do leito, $\frac{C_0 u}{N_0}$ (0,20 e 0,07 cm/min para um *breakthrough* de 10% e 50%, respectivamente), multiplicado pela área transversal da coluna e pela massa volúmica específica da casca de noz carbonizada fornece informação relativa ao esgotamento e necessidade de renovação do adsorvente na coluna. Nestas condições, com a área transversal da coluna de $3,14$ cm², gastam-se $6,28 \times 10^{-4}$ e $2,20 \times 10^{-4}$ kg por minuto de funcionamento, para um *breakthrough* de 10% e 50%, respectivamente. Ou de outra forma, se a coluna tiver 1 kg de casca de noz carbonizada, o leito terá de ser substituído ao fim de cerca de 1 dia para 10% de *breakthrough* e ao fim de 3 dias para 50% de *breakthrough*.

O coeficiente de correlação indica a validade do modelo de BDST para este sistema. O fracasso da representação gráfica do modelo de BDST para 50% de *breakthrough* indica que a

adsorção do azul de metileno sobre casca de noz carbonizada pode ocorrer através de mecanismos complexos.

Para determinar o tempo de *breakthrough* da coluna noutras condições como diferentes caudais ou diferentes concentrações de azul de metileno no efluente, multiplica-se o valor do declive pela razão de caudal ou concentração original relativamente à desejada. A alteração do declive permite verificar para uma altura do leito de adsorvente na coluna o novo tempo de *breakthrough* da coluna. A rentabilização do funcionamento destas instalações passa pela colocação em série de várias colunas.

4.3.6 Modelo de Thomas

Como se pode observar pela Figura 10, a representação gráfica de $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right)$ em função do tempo não reproduziu rectas como era previsto. Então, os parâmetros do modelo de Thomas não puderam ser determinados por regressão linear a partir da equação (16). O problema foi resolvido por regressão não-linear tal como o modelo de Bohart-Adams, mas neste caso utilizou-se a equação (15) para determinar a curva teórica, $(C/C_0)_{teórico}$. Depois procedeu-se da mesma forma que no modelo de Bohart-Adams, calculando o somatório dos mínimos quadrados e a função objectivo. Desta maneira a curva teórica ajustou-se aos pontos experimentais e os parâmetros, N_0 e k , foram determinados pelo *Solver*.

Tabela 10 - Parâmetros determinados pelo modelo de Thomas.

C_0 (mg/L)	Q (mL/min)	Z (cm)	q_0 (mg/g)	$k_{Th} \times 10^5$ (L/mg.min)	$t_{b,teórico}$ (min)	$t_{b,experimental}$ (min)	R^2	Desvio (%)	DPM
200	3,0	4	20,8±0,4	10,9±0,7	68,18	66,61	0,9809	2,36	1294
500	3,0	4	31±2	5,1±0,6	17,22	31,03	0,9467	31,03	3734
1000	3,0	4	32±1	6,1±0,7	17,33	16,53	0,9794	16,53	2155
1000	3,0	4	32±1	6,1±0,7	17,33	16,53	0,9794	4,84	2155
1000	3,5	4	27±2	8±1	11,12	11,23	0,9690	0,98	2266
1000	12,5	4	32±2	22±3	2,81	3,57	0,9815	21,29	623
1000	3,0	4	32±1	6,1±0,7	17,33	16,53	0,9794	4,84	1787
1000	3,0	8	32±1	2,9±0,2	30,93	28,30	0,9770	9,29	676
1000	3,0	12	32,0±0,9	2,1±0,2	55,42	56,22	0,9845	1,42	716

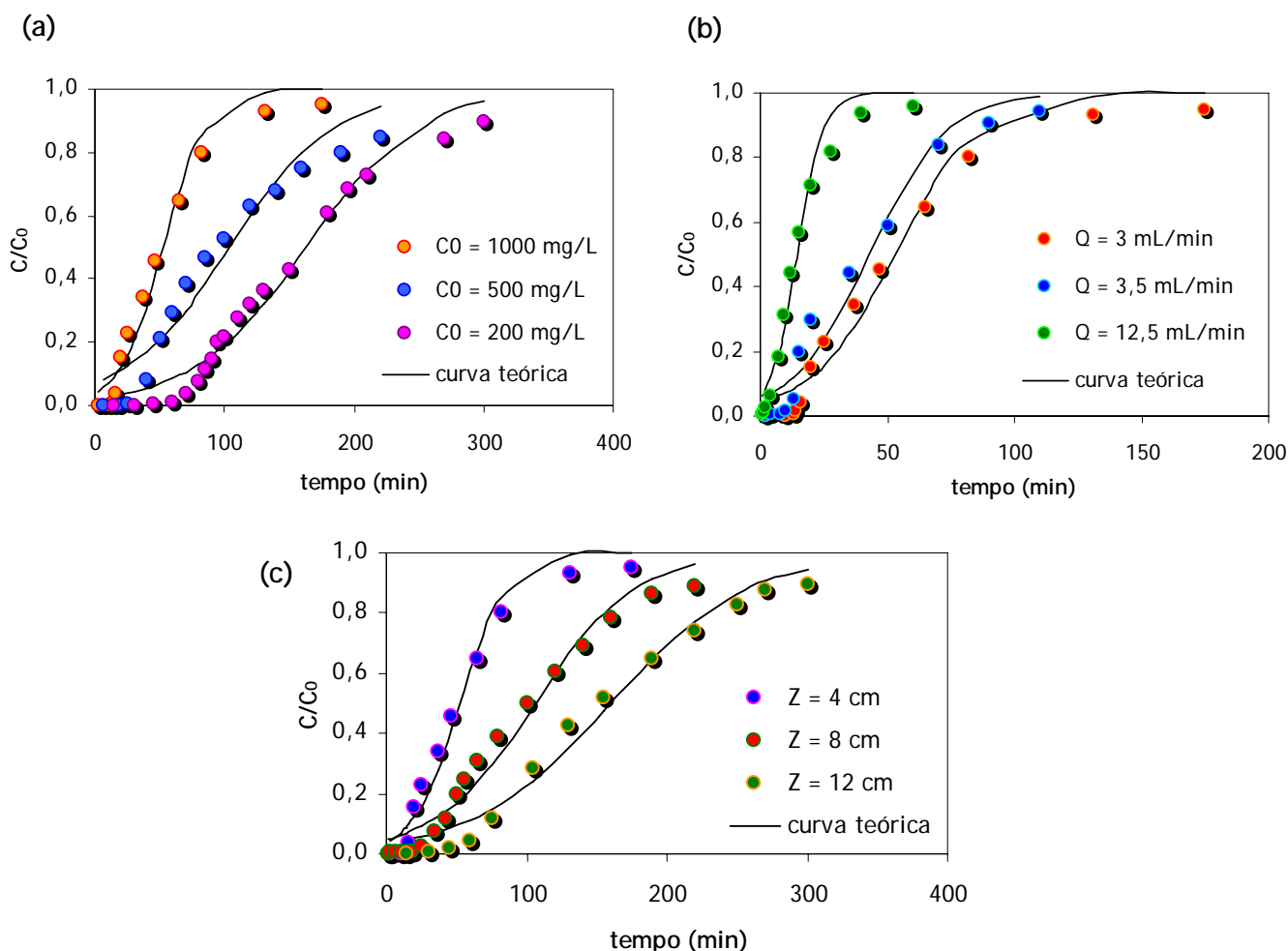


Figura 13 - Curvas de *breakthrough* experimentais (pontos) e teóricas (linhas) para a adsorção de azul de metileno em casca de noz carbonizada usando o modelo Thomas. (a) Ensaio a diferentes concentrações: $Q = 3,0$ mL/min e $Z = 4$ cm. (b) Ensaio a diferentes caudais: $C_0 = 1000$ mg/L e $Z = 4$ cm. (c) Ensaio a diferentes alturas de leito: $C_0 = 1000$ mg/L e $Q = 3,0$ mL/min.

A curva teórica gerada pelo modelo de Thomas é muito semelhante à curva teórica do modelo de Bohart-Adams e até têm os mesmos valores para o coeficiente de correlação. No entanto, o modelo de Thomas apresenta um melhor ajuste porque o desvio percentual para este modelo é menor do que no modelo de Bohart-Adams. Os valores dos parâmetros do modelo de Thomas obtidos por regressão não-linear estão descritos na Tabela 10, assim como os respectivos coeficientes de correlação e erros, para todos os ensaios realizados em leito fixo. As curvas obtidas com estes parâmetros e os resultados experimentais estão representados na Figura 13.

O modelo de Thomas tem a vantagem de fornecer informação relativa à capacidade do adsorvente. Este modelo, embora originalmente tenha sido desenvolvido para representar a permuta iónica em zeólitos [33] é aplicado de forma generalizada, sendo também conhecido

por modelo de reacção, uma vez que descreve bem sistemas cuja cinética de adsorção seja de 2ª ordem. Outros pressupostos subjacentes prendem-se com a consideração que não há dispersão axial na coluna e que na isotérmica de equilíbrio o factor de separação é constante.

As curvas teóricas ajustam os resultados experimentais. À medida que aumenta a quantidade de adsorvente na coluna e conseqüentemente a sua altura efectiva, Z , diminui a constante de Thomas k_{Th} , segundo uma equação de 2ª ordem. Com o aumento da concentração de azul de metileno a constante de Thomas também diminui, devido ao aumento da força motriz (diferença entre a concentração de azul de metileno na fase sólida e na fase líquida), resultando um melhor desempenho. Quando o cauda aumenta a constante de Thomas aumenta porque o tempo de contacto entre o azul de metileno e a casca de noz carbonizada é mais curto e portanto existe menos tempo para ocorrer a transferência de soluto. Então, as condições de operação favoráveis para este sistema de adsorção são para menores caudais, maiores alturas de leito e concentrações de efluente.

A curva de *breakthrough* seria uma função degrau para separações favoráveis, ou seja, quando a coluna atinge a saturação, a concentração do soluto à saída mudaria instantaneamente de zero para $C = C_0$, com a forma em "S". Isto ocorre quando não há dispersão axial e difusão molecular do soluto no leito. Pelo contrário quando os efeitos de dispersão não podem ser desprezados, a zona central da curva prolonga-se que é o caso dos resultados obtidos.

4.3.7 Modelo de Yoon-Nelson

O modelo de Yoon-Nelson é muito simples e foi desenvolvido para descrever as curvas de *breakthrough* de gases ou vapores em carvão activado, apresentando a vantagem de não necessitar de dados relativos às características dos sistemas.

O simples modelo de Yoon-Nelson foi aplicado para investigar o comportamento da adsorção de azul de metileno sobre a casca de noz carbonizada em leito fixo. Este modelo apresenta o parâmetro $t_{0,5}$, que corresponde ao tempo no qual a concentração à saída da coluna é metade da concentração inicial ($C = C_0/2$ ou $C/C_0 = 0,5$). Os parâmetros deste modelo $t_{0,5}$ e k_{YN} foram determinados, mais uma vez, por regressão não-linear porque a representação gráfica da equação (17) não originou rectas como era previsto. Então, desenvolveu-se a equação (17) de forma a obter uma expressão para calcular $(C/C_0)_{teórico}$:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(k_{YN}t - t_{0,5}k_{YN})}{1 + \exp(k_{YN}t - t_{0,5}k_{YN})} \quad (28)$$

Depois procedeu-se da mesma forma que nos modelos anteriores, calculando o somatório dos mínimos quadrados e a função objectivo. Desta maneira a curva teórica ajustou-se aos pontos experimentais e os parâmetros, $t_{0,5}$ e k_{YN} , foram estimados pelo *Solver*. Na Tabela 11 encontram-se os resultados obtidos que resultaram da aplicação do método de Yoon-Nelson.

Tabela 11 - Parâmetros determinados pelo modelo de Yoon-Nelson.

C_0 (mg/L)	Q (mL/min)	Z (cm)	k_{YN} (min ⁻¹)	$t_{0,5}$ (min)	$t_{0,5, experimental}$ (min)	R^2	Desvio (%)	DPM
200	3,0	4	0,023 ± 0,001	163 ± 3	168,39	0,9809	3,20	1294
500	3,0	4	0,025 ± 0,003	104 ± 5	101,95	0,9467	2,01	3732
1000	3,0	4	0,061 ± 0,007	53 ± 2	50,93	0,9794	4,06	2155
1000	3,0	4	0,061 ± 0,007	53 ± 2	50,93	0,9794	4,06	2154
1000	3,5	4	0,068 ± 0,009	43 ± 3	39,05	0,9690	10,12	2262
1000	12,5	4	0,20 ± 0,02	14,4 ± 0,7	13,97	0,9815	3,07	623
1000	3,0	4	0,061 ± 0,007	53 ± 2	50,93	0,9794	4,06	1787
1000	3,0	8	0,029 ± 0,002	106 ± 3	104,70	0,9770	1,24	672
1000	3,0	12	0,021 ± 0,002	160 ± 5	157,62	0,9845	1,51	715

Como se pode verificar pela Tabela 11, os valores de $t_{0,5}$ experimentais e teóricos são muito próximos, o que indica que o modelo de Yoon-Nelson se ajusta bastante bem aos dados experimentais.

A Figura 14 mostra as curvas de *breakthrough* experimentais e teóricas obtidas em diferentes condições de funcionamento para o modelo de Yoon e Nelson. Como se pode observar por esta figura, este modelo apresenta um ajuste muito semelhante aos modelos Bohart-Adams e Thomas, possuindo até os mesmos valores para o coeficiente de correlação. No entanto, o modelo Yoon-Nelson apresenta um melhor ajuste aos dados experimentais do que os modelos Bohart-Adams e Thomas, uma vez que possui menores desvios percentuais.

Como era de esperar e como já foi visto nos outros modelos, a constante cinética, k_{YN} , aumenta com o aumento do caudal e diminui com o aumento da concentração inicial e com o aumento da altura do leito.

Relativamente ao parâmetro $t_{0,5}$, este diminui com o aumento da concentração devido ao aumento da carga da solução, ou seja, maior número de moléculas de azul de metileno. Como existem mais moléculas, a superfície do adsorvente, ou seja, os sítios de adsorção vão ser severamente abordados e desta forma a saturação ocorre rapidamente, diminuindo o tempo de serviço da coluna. O aumento do caudal também proporciona uma descida do parâmetro $t_{0,5}$, porque com o aumento do caudal o tempo de contacto do azul de metileno com a casca de noz carbonizada fica reduzido e portanto o processo de adsorção ocorre rapidamente. Pelo contrário, com o aumento da altura do leito, o tempo de contacto entre o soluto e o adsorvente aumenta. Assim, a transferência de soluto entre a fase líquida e sólida dá-se lentamente, aumentando o tempo de serviço da coluna e a sua eficiência.

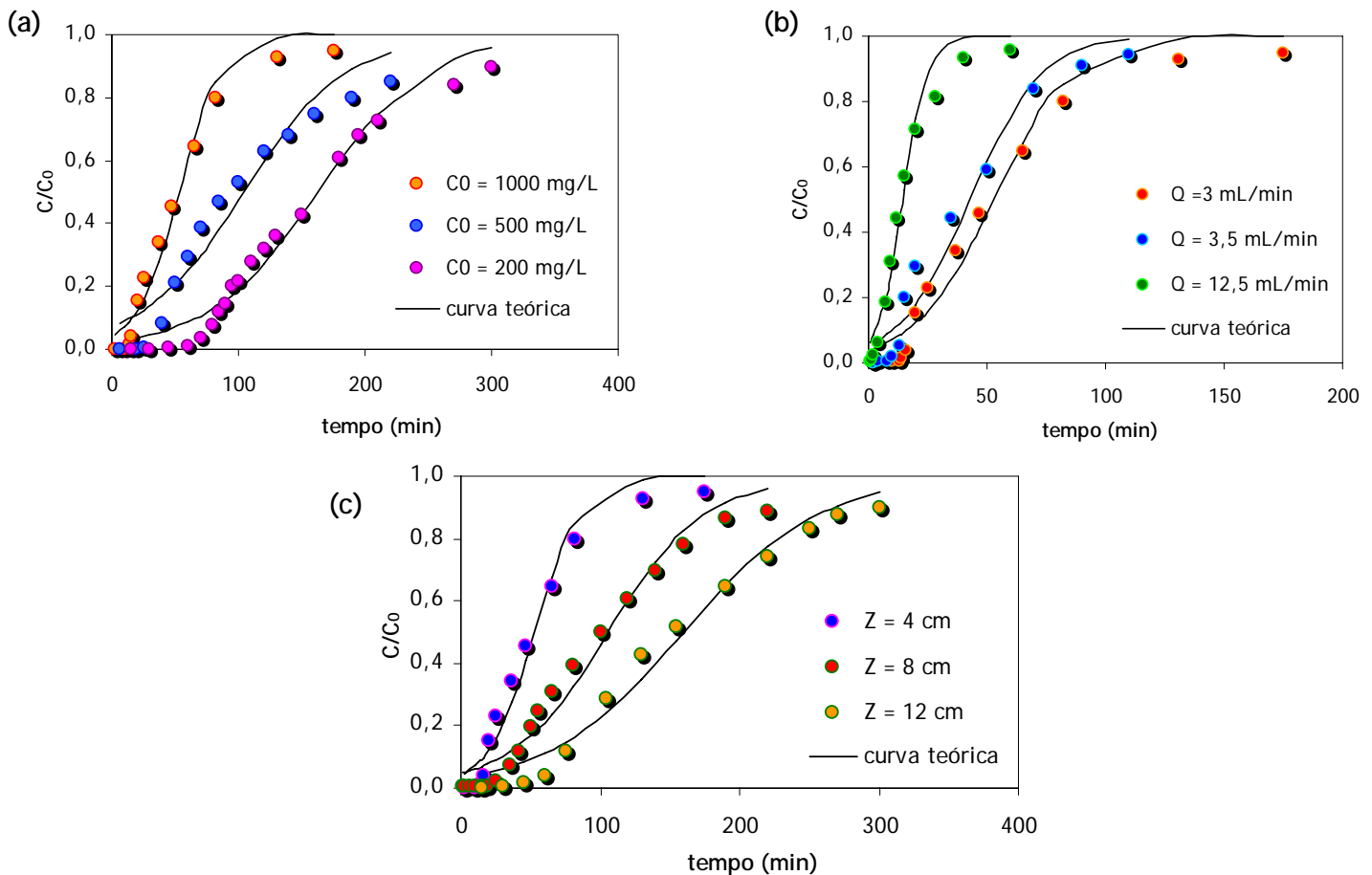


Figura 14 - Curvas de *breakthrough* experimentais (pontos) e teóricas (linhas) para a adsorção de azul de metileno em casca de noz carbonizada usando o modelo Yoon-Nelson. (a) Ensaio a diferentes concentrações: $Q = 3,0$ mL/min e $Z = 4$ cm. (b) Ensaio a diferentes caudais: $C_0 = 1000$ mg/L e $Z = 4$ cm. (c) Ensaio a diferentes alturas de leito: $C_0 = 1000$ mg/L e $Q = 3,0$ mL/min.

4.3.8 Modelo de Wolborska

O modelo de Wolborska não gerou uma recta como era previsto. Então recorreu-se à regressão não-linear utilizando como função de ajuste a seguinte expressão:

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(\frac{\beta C_0}{N_0} t - \frac{\beta Z}{U}\right) \quad (29)$$

Esta expressão foi obtida a partir da equação (18). Determinou-se $(C/C_0)_{teórico}$ pela equação (29) e em seguida utilizou-se o *Solver* para minimizar o somatório dos mínimos quadrados e estimar β e N_0 , que são os parâmetros do modelo cinético de Wolborska. Os resultados obtidos para este modelo encontram-se na Figura 15 e Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros determinados pelo modelo de Wolborska.

C_0 (mg/L)	Q (mL/min)	Z (cm)	$\beta \times 10^5$ (min ⁻¹)	N_0 (mg/L)	R^2
200	3,0	4	54 ± 5	14,8 ± 0,6	0,8420
500	3,0	4	43 ± 6	26 ± 2	0,7936
1000	3,0	4	4,1 ± 0,7	39 ± 3	0,6950
1000	3,0	4	4,1 ± 0,7	39 ± 3	0,6950
1000	3,5	4	5,2 ± 0,9	26 ± 2	0,7966
1000	12,5	4	140 ± 30	48 ± 6	0,6369
1000	3,0	4	4,1 ± 0,7	39 ± 3	0,6950
1000	3,0	8	25 ± 3	25 ± 1	0,8365
1000	3,0	12	17 ± 2	23 ± 1	0,8793

Pela observação da figura 15 verifica-se que este modelo não ajusta convenientemente os dados experimentais. Isto também é visível na tabela 12 pelos valores obtidos para o coeficiente de correlação, R^2 . Este modelo foi o único que gerou valores diferentes para o coeficiente de correlação, daí não se ter calculado o desvio percentual e o desvio padrão de Marquardt (DPM). Os resultados obtidos para o coeficiente de correlação e a observação gráfica são suficientes para ver que este modelo não apresenta um bom ajuste aos dados experimentais.

No entanto, pela observação da figura 15, verifica-se que este modelo apresenta um bom ajuste aos dados experimentais referentes à região de baixas concentrações na curva de *breakthrough*, aproximadamente até 0,5 da concentração normalizada ($C/C_0 < 0,5$). Apenas para a região de maiores concentrações é que o modelo apresenta um maior desvio aos dados experimentais.

Apesar de não apresentar um bom ajuste este modelo é importante para o cálculo do coeficiente cinético de transferência de massa externa, β . Como se pode verificar pela tabela 12, um aumento de caudal provoca um aumento significativo de β , devido ao aumento da turbulência que por sua vez faz com que haja redução da camada limite em torno das partículas de adsorvente [14].

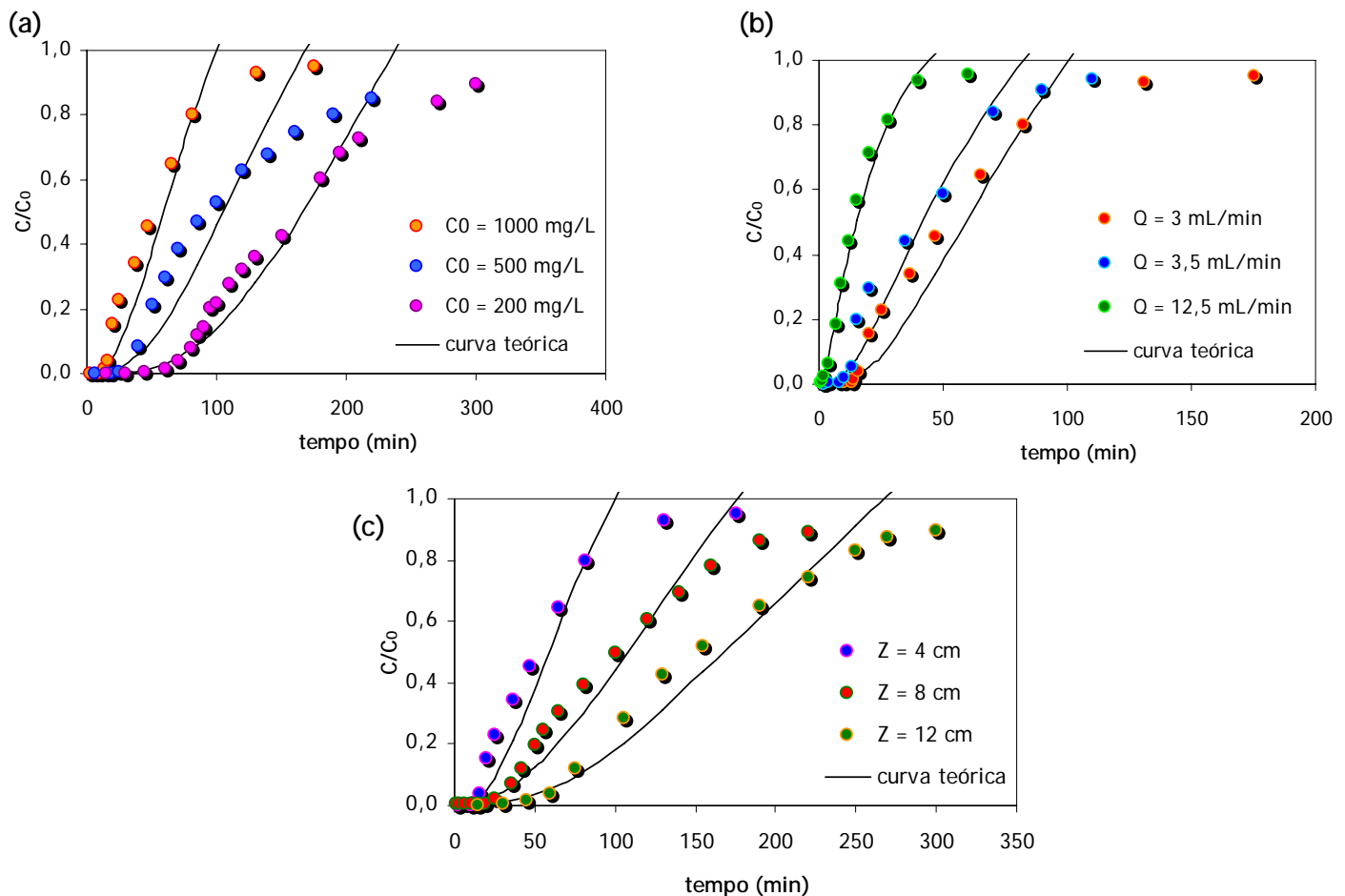


Figura 15 - Curvas de *breakthrough* experimentais (pontos) e teóricas (linhas) para a adsorção de azul de metileno em casca de noz carbonizada usando o modelo Wolborska. (a) Ensaio a diferentes concentrações: $Q = 3,0$ mL/min e $Z = 4$ cm. (b) Ensaio a diferentes caudais: $C_0 = 1000$ mg/L e $Z = 4$ cm. (c) Ensaio a diferentes alturas de leito: $C_0 = 1000$ mg/L e $Q = 3,0$ mL/min.

5 Conclusões

Neste trabalho, estudou-se a dinâmica do processo de adsorção numa coluna com enchimento de casca de noz carbonizada (leito fixo). A influência da concentração inicial de azul de metileno (C_0), do caudal (Q) e da altura do leito (Z) sobre as curvas de *breakthrough* foi investigada.

Quanto maior a concentração da solução de azul de metileno, mais acentuada é a inclinação da curva de *breakthrough* e menor são os tempos de *breakthrough* e saturação. Para concentrações maiores o volume de efluente tratado diminui e a quantidade de azul de metileno adsorvida aumenta, devido ao aumento da força motriz (diferença entre a concentração de soluto nas fases líquida e sólida).

Com o aumento do caudal, maior a inclinação da curva de *breakthrough* e menor os tempos de *breakthrough* e saturação. Para caudais maiores o volume de efluente tratado diminui e a quantidade de azul de metileno adsorvida também diminui, devido à diminuição do tempo de contacto entre o azul de metileno e a casca de noz carbonizada.

Com o aumento da altura do leito a curva de *breakthrough* torna-se mais dispersa e o tempo de saturação aumenta. Para maiores alturas de leito, o tempo de *breakthrough* aumenta e consequentemente o volume de efluente tratado aumenta. Quanto maior a altura do leito maior a adsorção, uma vez que existem mais sítios de adsorção, devido ao aumento de adsorvente, e o tempo de contacto entre o soluto e o adsorvente é maior.

Os modelos Bohart-Adams, Thomas, Yoon-Nelson e Wolborska foram aplicados aos dados experimentais para a previsão da curva teórica de *breakthrough*. Os parâmetros de cada modelo foram determinados por regressão não-linear.

O modelo de Yoon-Nelson foi o que melhor ajustou os dados experimentais, seguido do modelo de Thomas e depois o de Bohart-Adams. Esta escolha foi feita com base no desvio percentual, visto que os três modelos apresentam iguais coeficientes de correlação e semelhantes desvios padrão de Marquardt.

O modelo de Wolborska foi o que teve pior ajuste aos dados experimentais. Esta conclusão foi tirada por observação gráfica e pelos valores do coeficiente de correlação. Este modelo apresenta um bom ajuste aos dados experimentais referentes à região de baixas concentrações na curva de *breakthrough*. Para a região de maiores concentrações o modelo apresenta um maior desvio aos dados experimentais.

Verificou-se a validade do modelo de tempo de serviço da altura da coluna (BDST), que funciona como uma ferramenta importante para o dimensionamento do sistema, ou seja, *scale-up*.

6 Avaliação do Trabalho Realizado

6.1 Objectivos Realizados

Dentro do tempo disponível para a realização deste projecto, conseguiu-se atingir os objectivos iniciais do trabalho. Estudou-se a adsorção do azul de metileno em coluna com enchimento de casca de noz carbonizada, a influência de alguns parâmetros na adsorção e ainda a dinâmica da coluna a partir de modelos cinéticos.

A nível pessoal este projecto permitiu o relembrar conceitos aprendidos durante o mestrado, e ainda aprender novos assuntos. De salientar a importância do contacto com o mundo empresarial.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Durante a realização deste estudo surgiu a oportunidade de assistir a uma auditoria externa executada pelo IPAC (Instituto Português de Acreditação) nas instalações do IDIT. Também surgiu a oportunidade de acompanhar um analista do IDIT durante as recolhas às empresas Avon Automotive em Tondela e Sonae Indústria de Mangualde.

6.3 Limitações e Trabalho Futuro

As principais limitações associadas a este trabalho estiveram relacionadas com a duração do mesmo, que foi insuficiente e não permitiu a realização de mais ensaios. Portanto, futuramente, seria interessante:

- ❖ estudar a remoção de outros compostos que sejam considerados problemáticos para o ambiente;
- ❖ estudar a influência de outros parâmetros na adsorção em leito fixo, tais como, tamanho das partículas do adsorvente, diâmetro da coluna, pH e temperatura;
- ❖ determinar a distribuição do tempo de residência (DTR) para completar os estudos relativos ao desempenho da coluna;

- ❖ estudar a adsorção em leito fixo de uma solução que contenha uma mistura de corantes com a finalidade de analisar a selectividade do adsorvente. Este estudo é de grande importância uma vez que os corantes apresentam características físico-químicas e estruturais diferentes e portanto podem ajudar a determinar as características do adsorvente, dependendo do corante adsorvido preferencialmente.

6.4 Apreciação Final

De um modo geral, obtiveram-se resultados satisfatórios, o que faz com que esta área de estudo seja bastante promissora. Para a sociedade em geral, este estudo apresenta vantagens, dado que permitiria baixar o nível de corantes descarregados para o ambiente, a um custo relativamente baixo.

A realização deste trabalho permitiu sobretudo, o contacto e a aprendizagem de algumas tecnologias aplicadas na Engenharia Química.

Referências

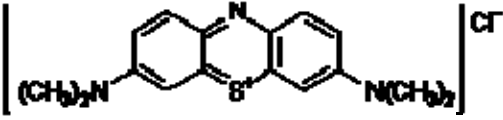

- [1] Rastogi, K., Sahu, J.N., Meikap, B.C., Biswas, M.N. Removal of methylene blue from wastewater using fly ash as an adsorbent by hidrocyclone. *Journal of Hazardous Materials*, **158**, 531-540 (2008).
- [2] Barros, M.A., Arroyo, P.A. *Capítulo V: Métodos de remoção de cromo de águas residuais - V.2: Métodos de adsorção*. Departamento de Engenharia Química, UEM, Maringá, Brasil.
- [3] Estevinho, B.N., Ribeiro, E., Alves, A. Santos, L. A preliminary feasibility study for pentachlorophenol column sorption by almond shell residues. *Chemical Engineering Journal*, **136**, 188-194 (2008).
- [4] Hameed, B.H. Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 939-944 (2009).
- [5] Pavan, F.A., Mazzocato, A.C., Gushikem, Y. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. *Bioresource Technology*, **99**, 3162-3165 (2008).
- [6] Kalderis, D., Koutoulakis, D., Paraskeva, P., Diamadopoulos, E., Otal, E., Valle, J.O., Pereira, C.F. Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse. *Chemical Engineering Journal*, **144**, 42-50 (2008).
- [7] Kundu, S., Gupta, A.K. As(III) removal from aqueous medium in fixed bed using iron oxide-coated cement (IOCC): Experimental and modelling studies. *Chemical Engineering Journal*, **129**, 123-131 (2007).
- [8] Hamdaoui, Q. Removal of copper(II) from aqueous phase by Purolite C-100MB cation exchange resin in fixed bed columns: Modeling. *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 737-746 (2009).
- [9] Aksu, Z., Gönem, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of *breakthrough* curves. *Process Biochemistry*, **39**, 599-613 (2004).
- [10] Rodrigues, A.E., Levan, M.D., Tondeur, D. *Adsorption: Science and Technology*. Kluwer Academic, London, 1988.

- [11] Baral, S.S., Das, N., Ramulu, T.S., Sahoo, S.K., Das, S.N., Chaudhury, G.R. Removal of Cr(VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed bed-column. *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 1427-1435 (2009).
- [12] Chu, K.H., Hashim, M.A. Copper biosorption on immobilized seaweed biomass: Column breakthrough characteristics. *Journal of Environmental Sciences*, **19**, 928-932 (2007).
- [13] Bohart, G.S., Adams, E.Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *Journal of the American Chemical Society*, **42**, 523-544 (1920).
- [14] Singh, S., Srivastava, V.C., Mall, I.D. Fixed-bed study for adsorptive removal of furfural by activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **332**, 50-56 (2009).
- [15] Han, R., Wang, Y., Yu, W., Zou, W., Shi, J., Liu, H. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, **141**, 713-718 (2006).
- [16] Quintelas, C., Fernandes, B., Castro, J., Figueiredo, H., Tavares, T. Biosorption of Cr(VI) by three different bacterial species supported on granular activated carbon - A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, **153**, 799-809 (2008).
- [17] Kotiaho, T., Eberlin, M.N., Vainiotalo, P., Kostianin, R. Electrospray mass and tandem mass spectrometry identification of ozone oxidation products of amino acids and small peptides. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **11**, 526-535 (2000).
- [18] Ziolli, R.L., Jardim, W.F. *Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂*. Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas.
- [19] Gromboni, C.F., Ferreira, A.G., Kamogawa, M.Y., Nogueira, A.R.A. Evaluation of the photo-fenton reaction in the decomposition of tick residues. *Química Nova*, **30**, 264-267 (2007).
- [20] Rodríguez, M. *Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement*. Department D'Enginyeria Química I Metal Lurgia, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Abril (2002).
- [21] Hamdaoui, O. Dynamic sorption of methylene blue by cedar sawdust and crushed brick in fixed bed columns. *Journal of Hazardous Materials*, **138**, 293-303 (2006).
- [22] Bukallah, S.B., Rauf, M.A., AlAli S.S. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption on sand. *Dyes and Pigments*, **74**, 85-87 (2007).

- [23] Bulut, Y., Aydin, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*. **194**, 259-267 (2006).
- [24] Yener, J., Kopac, T., Dogu, G., Dogu, T. Dynamic analysis of sorption of methylene blue dye on granular and powdered activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, **144**, 400-406 (2008).
- [25] Özer, D., Dursun, G., Özer, A. Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull. *Journal of Hazardous Materials*, **144**, 171-179 (2007).
- [26] Schneider, I.A.H., Pizzolato, T.M., Machado, E.L., Carissimi, E. *Fotodegradação solar e oxidação química (NaOCl) de corantes empregados na indústria de tingimento de ágatas*. XXVII - Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- [27] El-Sharkawy, E.A., Soliman, A.Y., Al-Amer, K.M. Comparative study for the removal of methylene blue via adsorption and photocatalytic degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*. **319**, 498-508 (2007).
- [28] Dutta, K., Mukhopadhyay, S., Bhattacharjee, S., Chaudhuri, B. Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials*, **84**, 57-71 (2001).
- [29] Araujo, R.P. *Degradação do corante azul reactivo 19 usando UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; Fenton e Foto-Fenton: aplicação em efluentes têxteis*. Universidade Estadual de Campinas (2002).
- [30] <http://www.sigmaldrich.com> (acedido em 20 de Fevereiro de 2008).
- [31] <http://cameochemicals.noaa.gov/> (acedido em 20 de Fevereiro de 2008).
- [32] Goud, V.V., Rao, K.M.S., Jayakumar, N.S. Phenol removal from aqueous solutions by tamarind nutshell activated carbon: batch and column studies. *Chemical Engineering Technology*, **28**, 814-821 (2005).
- [33] Thomas, H.C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of the American Chemical Society*, **66**, 1664-1666 (1944).
- [34] Richard, J.L. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*. John Wiley & Sons, 2002.
- [35] Gangolli, S. *Dictionary of Substances and Their Effects*. Royal Society of Chemistry, 2005.

Anexo 1 - Características do Azul de Metileno

Tabela 1.1 - Características do corante azul de metileno [30, 31, 34 e 35].

Estrutura molecular	 <p style="text-align: center;">$C_{16}H_{18}ClN_3S$</p>
Propriedades	<ul style="list-style-type: none"> • Pó verde-escuro; • Inodoro ou leve odor; • Estável na presença de ar; • Solúvel em água, álcool e clorofórmio; • Em solução aquosa apresenta cor azul.
Preparação	<p>Por oxidação de <i>p</i>-amino-dimetilanilina com cloreto férrico, na presença de sulfureto de hidrogénio.</p>
Informação Sobre Regulamentação	<p><u>Símbolos de Perigo:</u></p> <p>Xn - Nocivo</p>  <p><u>Frases - R:</u></p> <p>R22 - Nocivo por ingestão.</p> <p>R36/37/38 - Irritante para os olhos, vias respiratórias e pele.</p> <p><u>Frases - S:</u></p> <p>S26 - Em caso de contacto com os olhos, lavar imediatamente e abundantemente com água e consultar um especialista.</p> <p>S36 - Usar vestuário de protecção adequado.</p>
Aplicações	<ul style="list-style-type: none"> • Tingimento de algodão e lã; • Reagente de oxidação-redução; • Titulações em análise volumétrica; • Indicador.

Anexo 2 - Preparação das Soluções de Azul de Metileno

A. Preparação de uma solução-mãe (M_1) de concentração 2000 mg/L

Pesou-se ($2000,0 \pm 0,1$) mg de azul de metileno numa balança (Sartorius Analytic A200S) e dissolveu-se esta quantidade num balão de ($1000,0 \pm 0,4$) mL, perfazendo o volume com água destilada.

$$[M_1] = \frac{2000,0 \text{ mg}}{1000,0 \times 10^{-3} \text{ L}} = 2000 \text{ mg / L}$$

B. Preparação de uma solução-mãe (M_2) de concentração 20 mg/L

Esta solução foi preparada a partir da diluição 2:100 da solução-mãe de azul de metileno M_1 . Ou seja, pipetaram-se ($5,00 \pm 0,05$) mL da solução-mãe (M_1) e dilui-se com água destilada num balão de ($500,00 \pm 0,25$) mL.

$$[M_2] = \frac{2000 \text{ mg} \times 5,00 \times 10^{-3} \text{ L}}{500,00 \times 10^{-3} \text{ L}} = 20 \text{ mg / L}$$

C. Cálculo do erro associado à preparação das soluções

O erro associado à preparação das soluções, sC , foi calculado pela seguinte expressão:

$$sC = C \times \sqrt{\sum_i \left[\left(\frac{sX_i}{X_i} \right)^2 \right]} \quad (2.1)$$

Os erros associados à preparação das soluções-mãe, M_1 e M_2 , foram determinados pela equação 2.1. Os resultados encontram-se expressos na tabela seguinte.

Tabela 2.1 - Erros associados à preparação das soluções-mãe.

<i>Solução-mãe</i>	<i>Concentração mg/L</i>
M_1	$2000,0 \pm 0,8$
M_2	$20,0 \pm 0,2$

D. Preparação das soluções de alimentação à coluna

A solução 1 foi preparada a partir de $(100,0 \pm 0,4)$ mL de solução-mãe M_1 . Esta quantidade foi diluída num balão de $(1000,0 \pm 0,4)$ mL. Procedeu-se de forma idêntica para as restantes soluções.

Tabela 2.2 - Preparação das soluções de azul de metileno a utilizar nos ensaios de adsorção em leito fixo.

<i>Solução</i>	<i>Volume a retirar de M_1 (mL)</i>	<i>Quantidade preparada (mL)</i>	<i>Concentração (mg/L)</i>
1	$100,0 \pm 0,4$	$1000,0 \pm 0,4$	$200,0 \pm 0,8$
2	$250,0 \pm 0,4$	$1000,0 \pm 0,4$	$500,0 \pm 0,8$
3	$500,0 \pm 1,4$	$1000,0 \pm 0,4$	1000 ± 3

E. Preparação das soluções-padrão de azul de metileno

Para traçar a recta de calibração preparam-se cinco soluções-padrão de diferentes concentrações. A preparação destas soluções e respectivas incertezas encontram-se na tabela 2.3.

O padrão 1 foi preparado a partir de $(5,00 \pm 0,05)$ mL da solução-mãe M_2 . Esta quantidade foi diluída num balão de $(100 \pm 0,1)$ mL. Procedeu-se de forma idêntica para os restantes padrões.

Tabela 2.3 - Preparação dos padrões a utilizar na recta de calibração.

<i>Padrão</i>	<i>Volume a pipetar de M_2 (mL)</i>	<i>Volume preparado (mL)</i>	<i>Concentração (mg/L)</i>
1	$5,00 \pm 0,05$	$100 \pm 0,1$	$1,00 \pm 0,01$
2	$10,0 \pm 0,1$	$100 \pm 0,1$	$2,00 \pm 0,02$
3	$20,0 \pm 0,2$	$100 \pm 0,1$	$4,00 \pm 0,04$
4	$40,0 \pm 0,2$	$100 \pm 0,1$	$8,00 \pm 0,04$
5	$50,0 \pm 0,2$	$100 \pm 0,1$	$10,00 \pm 0,04$

Anexo 3 - Determinação da Curva de Calibração do Azul de Metileno

Para determinar a curva de calibração do azul de metileno mediram-se as absorvâncias das soluções-padrão no espectrofotómetro UV-Visível. O comprimento de onda de máxima absorvância utilizado para estas medições foi de 664 nm.

Tabela 3.1 - Absorvância das soluções padrões.

<i>Padrão</i>	<i>Concentração (mg/L)</i>	<i>Absorvância</i>
1	1,00	0,165
2	2,00	0,336
3	4,00	0,706
4	8,00	1,387
5	10,00	1,704

A curva de calibração é obtida pela representação gráfica da absorvância em função da concentração.

Tabela 3.2 - Parâmetros necessários para o estudo da linearidade da resposta do espectrofotómetro.

<i>Padrão</i>	x_i	y_i	$y_i - y_{médio}$	$x_i - x_{médio}$	$(x_i - x_{médio})^2$	$y_{cal.}$	$(y_i - y_{cal.})^2$
1	1,00	0,165	-0,695	-4,00	16,00	0,173	0,0001
2	2,00	0,336	-0,524	-3,00	9,00	0,344	0,0001
3	4,00	0,706	-0,154	-1,00	1,00	0,680	0,0003
4	8,00	1,387	0,527	3,00	9,00	1,375	0,0001
5	10,00	1,704	0,844	5,00	25,00	1,719	0,0002
Média	5,00	0,860	-	-	-	-	-
Soma	25,00	4,298	0,000	0,00	60,00	4,299	0,0008

A recta de calibração é dada pela seguinte expressão:

$$\text{Absorvância} = (a \pm t_{\text{student}} s_a)C + (b \pm t_{\text{student}} s_b) \quad (3.1)$$

Em que,

a - declive da recta de calibração

b - ordenada na origem

s_a - desvio-padrão do declive

s_b - desvio-padrão da ordenada na origem

t_{student} - t de *Student*

C - concentração de azul de metileno

O declive e a ordenada na origem são determinados com base nas seguintes expressões:

$$a = \frac{\sum_i (x_i - x_{\text{médio}})(y_i - y_{\text{médio}})}{\sum_i (x_i - x_{\text{médio}})^2} \quad (3.2)$$

$$b = \frac{\sum_i y_i}{N} - a \frac{\sum_i x_i}{N} \quad (3.3)$$

Em que,

x_i - concentração da solução-padrão

y_i - absorvância

$y_{\text{médio}}$ - média do valor das absorvâncias

N - número de pontos experimentais

Depois de determinar o declive e a ordenada na origem é necessário calcular os desvios-padrão, tendo em conta as seguintes expressões:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - y_{cal.})^2}{N - 2}} \quad (3.4)$$

$$s_a = \sqrt{\frac{Ns_{y/x}^2}{N \sum_i x_i^2 - \left(\sum_i x_i\right)^2}} \quad (3.5)$$

$$s_b = \sqrt{\frac{s_{y/x}^2 \sum_i x_i^2}{N \sum_i x_i^2 - \left(\sum_i x_i\right)^2}} \quad (3.6)$$

Em que, $s_{y/x}$ corresponde ao desvio-padrão residual e $y_{cal.}$ à absorvância calculada pela recta de calibração.

Determinou-se o intervalo de confiança do declive e ordenada na origem, com o teste t de *Student* para $n-2$ graus de liberdade e para um nível de confiança de 95%:

$$IC(a) = t_{student} s_a \quad (3.7)$$

$$IC(b) = t_{student} s_b \quad (3.8)$$

Em seguida apresentam-se os resultados obtidos para a recta de calibração.

Tabela 3.3 - Resultados obtidos relativos ao estudo da linearidade da resposta do espectrofotómetro.

a	b	$s_{y/x}$	s_a	s_b	$t_{student}$	$IC(a)$	$IC(b)$
0,172	0,0007	0,0164	0,0021	0,0129	2,353	0,005	0,03

Então,

$$Absorvância = (0,172 \pm 0,005) C_{\text{azul de metileno}} + (7 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-2})$$

Com os resultados obtidos determinaram-se também os limites, inferior e superior, da recta de calibração (Tabela 3.4 e Figura 3.1).

Tabela 3.4 - Intervalos de confiança correspondentes ao declive e à ordenada na origem para um grau de confiança de 95%.

a	$IC(a)$	$a_{\text{mínimo}}$	$a_{\text{máximo}}$	b	$IC(b)$	$b_{\text{mínimo}}$	$b_{\text{máximo}}$
0,172	0,005	0,167	0,177	0,0007	0,03	-0,0293	0,0307

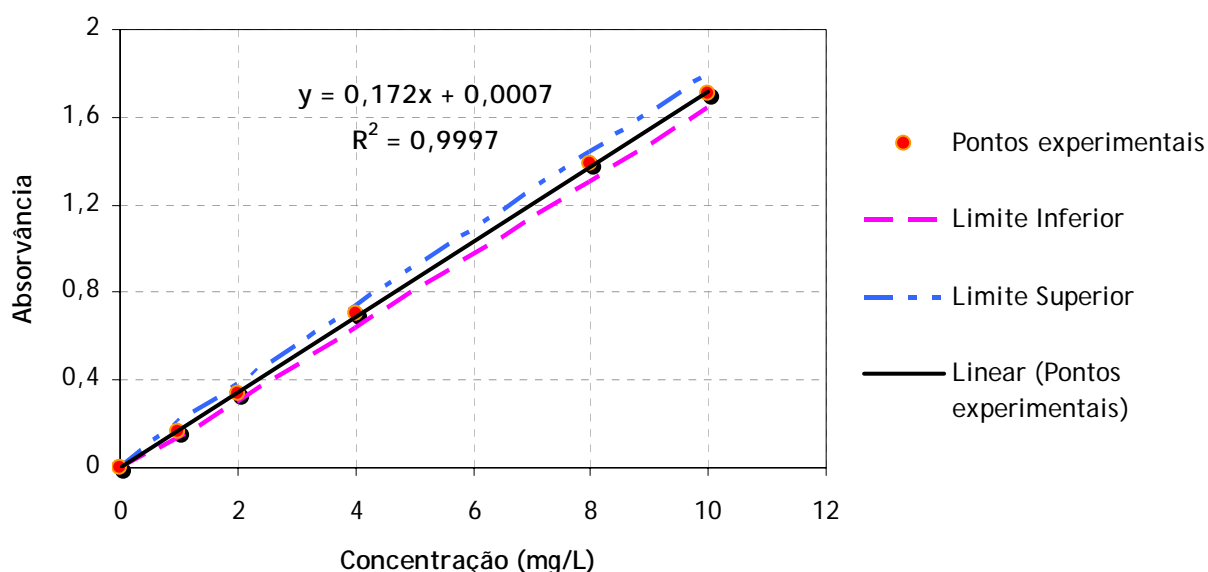


Figura 3.1 - Curva de calibração do azul de metileno e respectivos limites.

Normalmente, admite-se que a recta de calibração associada a um método analítico é adequada para utilização laboratorial se cumprir com os seguintes requisitos:

- Desvio-padrão do declive (s_a / a) < 0,05 ;
- A ordenada na origem contiver a origem ($b - s_b < 0 < b + s_b$);
- O coeficiente de correlação (R^2) for superior a 0,995.

De seguida, calcularam-se os parâmetros apresentados na tabela seguinte para verificar se estas três condições foram satisfeitas.

Tabela 3.5 - Parâmetros referentes à qualidade do método analítico.

s_a / a	$b - s_b$	$b + s_b$	R
0,012	-0,02	0,01	1,000

O coeficiente de correlação, R , foi calculado pela seguinte expressão:

$$R = \frac{\sum_i (x_i - x_{\text{médio}})(y_i - y_{\text{médio}})}{\sqrt{\sum_i (x_i - x_{\text{médio}})^2 (y_i - y_{\text{médio}})^2}} \quad (3.9)$$

Por último, determinaram-se os limites de detecção e quantificação.

$$y_{LD} = b + 3s_b \quad (3.10)$$

$$x_{LD} = \frac{3s_b}{a} \quad (3.11)$$

$$y_{LQ} = b + 10s_b \quad (3.12)$$

$$x_{LQ} = \frac{10s_b}{a} \quad (4.13)$$

Os resultados obtidos foram os seguintes:

Tabela 3.6 - Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para a recta de calibração.

y_{LD}	x_{LD} (mg/L)	y_{LQ}	x_{LQ} (mg/L)
0,04	0,23	0,13	0,75