



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



REMOÇÃO DE ALUMÍNIO EM SISTEMA CONTÍNUO POR ADSORÇÃO
EM COLUNA DE LEITO FIXO COM CARVÃO ATIVADO

LETÍCIA RAQUEL DE OLIVEIRA

Uberlândia - MG

2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



REMOÇÃO DE ALUMÍNIO EM SISTEMA CONTÍNUO POR ADSORÇÃO EM
COLUNA DE LEITO FIXO COM CARVÃO ATIVADO

Letícia Raquel de Oliveira

Orientador: Dr. Moilton Ribeiro Franco Júnior

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Uberlândia – MG

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG - Brasil

O48r
2014 Oliveira, Leticia Raquel de, 1989-
Remoção de alumínio em sistema contínuo por adsorção em coluna
de leito fixo com carvão ativado / Leticia Raquel de Oliveira. - 2014.
121 f. : il.

Orientador: Moilton Ribeiro Franco Júnior.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Alumínio - Teses. 3. Adsorção - Teses. 4. Carvão ativado - Teses. I. Franco Júnior, Moilton Ribeiro. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

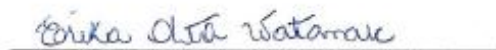
CDU: 66.0

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM **29/01/2014**.

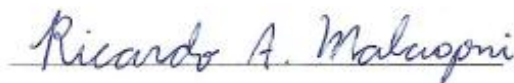
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Moilton Ribeiro Franco Júnior
Orientador – (PPGEQ/UFU)



Profa. Dra. Erika Ohta Watanabe
(PPGEQ/UFU)



Prof. Dr. Ricardo Amâncio Malagoni
(PPGEQ/UFU)



Prof. Dr. Rodrigo Béttega
(DEQ/UFSCar)

À minha mãe, meu amor maior!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre guiar o meu caminho.

A minha família pela educação e por toda a sua contribuição para o meu crescimento.

Ao Professor Dr. Moilton Ribeiro Franco Júnior, meu orientador, pela paciência, amizade e por todas as sessões de orientação, incentivos e conversas.

Ao Professor Dr. Rubens Gedraite por seu apoio, conselhos e por sempre demonstrar sua amizade.

À grande amiga Sarah Arvelos que sempre me motivou em tudo e mesmo de longe me incentivou em muita coisa.

Ao meu namorado Elias, que me ajudou nas idas e vindas do laboratório, mesmo não entendendo nada me escutava e incentivava, apoiava e motivava.

A todas as pessoas queridas que sempre me fizeram reforçar a fé na vida durante os momentos difíceis.

À Universidade Federal de Uberlândia e à Faculdade de Engenharia Química pela oportunidade de realizar este curso.

Ao CNPq pelo apoio financeiro durante o mestrado.

“ Você nunca sabe que resultados virão da sua ação.
Mas se você não fizer nada, não existirão resultados.”

Mahatma Gandhi

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	i
Lista de Quadros e Tabelas.....	iv
Lista de Símbolos.....	v
Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
CAPÍTULO1 – INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Alumínio no ambiente	5
2.2 O alumínio no tratamento da água.....	9
2.3 Alumínio e efeitos na saúde.....	11
2.4 Legislação.....	14
2.5 Remoção ou minimização do teor de alumínio na água.....	16
2.6 Adsorção.....	19
2.6.1 Adsorventes.....	23
2.6.2 Carvão ativado.....	25
2.6.3 Cinética de adsorção.....	30
2.6.4 Equilíbrio de adsorção e isothermas de adsorção.....	31
2.6.5 Adsorção em batelada e leito fixo.....	33
2.6.5.1 Curvas de Carregamento (ruptura) ou <i>Breakthrough</i>	36
2.7 Modelagem matemática.....	41
2.7.1 Modelo de Thomas (1944).....	42
2.7.2 Modelo de Yoon & Nelson (1984).....	43
2.7.3 Modelo BDST (Bohart-Adams) (1920).....	44
2.7.4 Modelo de Yan (2001).....	46
CAPÍTULO 3 – MATERIAL E MÉTODOS	47
3.1 Reagentes.....	47
3.2 Adsorvente.....	48
3.3 Métodos Experimentais.....	49
3.3.1 Preparo do Efluente.....	49
3.3.2 Caracterização morfológica do adsorvente.....	50

3.3.3	Empacotamento da Coluna.....	52
3.3.4	Caracterização do leito adsorvente.....	53
3.3.5	Determinação da concentração de Alumínio.....	54
3.3.6	Adsorção em leito fixo.....	54
3.4	Modelos.....	57
3.5	Análise dos Erros.....	57
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO		58
4.1	Caracterização do leito.....	58
4.2	Estudo da adsorção de alumínio em leito fixo.....	58
4.2.1	Efeito da vazão de alimentação.....	60
4.2.2	Efeito da massa de adsorvente.....	65
4.2.3	Efeito da faixa granulométrica.....	70
4.2.4	Ajuste aos modelos.....	75
4.2.4.1	Modelo de Thomas.....	75
4.2.4.2	Modelo de Yoon & Nelson.....	78
4.2.4.3	Modelo de Yan.....	80
4.2.5	Erros calculados para os modelos.....	82
4.3	Outros parâmetros estudados.....	84
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO.....		86
	Sugestões para trabalhos futuros	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		88
APÊNDICE A.....		101

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diagrama de especiação do alumínio em água pura.....	07
Figura 2.2 – Distribuição teórica das espécies de alumínio para solução de sulfato de alumínio.....	07
Figura 2.3 – Esquema representativo de uma típica estação de tratamento de água.....	10
Figura 2.4 – Etapas do processo de adsorção.....	21
Figura 2.5 – Classificação do tamanho do poro de acordo com a IUPAC.....	26
Figura 2.6 – Principais grupos funcionais encontrados na superfície do carvão ativado.....	29
Figura 2.7 – Tipos de isotermas de adsorção.....	33
Figura 2.9 - Esquema representativo da zona de adsorção e curva de ruptura para coluna de leito fixo.....	37
Figura 2.10 - Comportamento da zona de adsorção para diferentes alturas do leito.....	40
Figura 2.11 - Representação da capacidade de adsorção da coluna.....	40
Figura 3.1 - Microscopia de varredura eletrônica da superfície do carvão ativado com faixa granulométrica > 250 μm	51
Figura 3.2 - Microscopia de varredura eletrônica da superfície do carvão ativado com faixa granulométrica de 0,150 – 0,074 μm	51
Figura 3.3 - Microscopia de varredura eletrônica da superfície do carvão ativado com faixa granulométrica de 0,053 - 0,037 μm	51
Figura 3.4 - Coluna de adsorção em leito fixo.....	52
Figura 3.5 – Esquema de uma unidade adsorvedora em leito fixo com duas colunas.....	55
Figura 4.4 - Curvas de ruptura para vazões de 12,1 (●) e 36,1 (■) mL min^{-1} , massa de carvão de 6 g para faixa granulométrica > 0,250 μm	60
Figura 4.5 - Curvas de ruptura para vazões de 12,1 (●) e 36,1 (■) mL min^{-1} , massa de carvão de 6 g para faixa granulométrica de 0,150 – 0,074 μm	61
Figura 4.6 - Curvas de ruptura para vazões de 12,1 (●) e 36,1 (■) mL min^{-1} , massa de carvão de 6 g para faixa granulométrica de 0,053 - 0,037 μm	61
Figura 4.7 - Curvas de ruptura para vazões de 12,1 e 36,1 mL min^{-1} , massa de carvão de 6 g: 12,1 mL min^{-1} : > 0,250 μm (●), 36,1 mL min^{-1} : > 0,250 μm (■), 12,1 mL min^{-1} : 0,150 – 0,074 μm (◆), 36,1 mL min^{-1} : 0,150 – 0,074 μm (▲), 12,1 mL min^{-1} : 0,053 - 0,037 μm (●), 36,1 mL min^{-1} : 0,053 - 0,037 μm (■).....	62

Figura 4.8 - Curvas de ruptura para vazões de 12,1 (●) e 36,1 (■) mL min ⁻¹ , massa de carvão de 12g para faixa granulométrica > 0,250 mm.....	63
Figura 4.9 - Curvas de ruptura para vazões de 12,1 (●) e 36,1 (■) mL min ⁻¹ , massa de carvão de 12g para faixa granulométrica de 0,150 – 0,074 mm.....	63
Figura 4.10 - Curvas de ruptura para vazões de 12,1 (●) e 36,1 (■) mL min ⁻¹ , massa de carvão de 12g para faixa granulométrica de 0,053 - 0,037 mm.....	64
Figura 4.11 - Curvas de ruptura para vazões de 12,1 e 36,1 mL min ⁻¹ , massa de carvão de 12g 12,1 mL min ⁻¹ : > 0,250 mm (●), 36,1 mL min ⁻¹ : > 0,250 mm (■), 12,1 mL min ⁻¹ : 0,150 – 0,074 mm (◆), 36,1 mL min ⁻¹ : 0,150 – 0,074 mm (▲), 12,1 mL min ⁻¹ : 0,053 - 0,037 mm (●), 36,1 mL min ⁻¹ : 0,053 - 0,037 mm (■).....	64
Figura 4.12 - Curvas de ruptura para vazão de 12,1 mL min ⁻¹ e massa de carvão ativado de 6g (●) e 12g (■) para faixa granulométrica > 0,250 mm.....	66
Figura 4.13 - Curvas de ruptura para vazão de 12,1 mL min ⁻¹ e massa de carvão ativado de 6g (●) e 12g (■) para faixa granulométrica de 0,150 – 0,074 mm.....	66
Figura 4.14 - Curvas de ruptura para vazão de 12,1 mL min ⁻¹ e massa de carvão ativado de 6g (●) e 12g (■) para faixa granulométrica de 0,053 - 0,037 mm.....	67
Figura 4.15 - Curvas de ruptura para vazão de 12,1 mL min ⁻¹ e massa de carvão ativado de 6 g e 12 g para diferentes faixas granulométricas. 6g: > 0,250 mm (●), 12g: > 0,250 mm (■), 6g: 0,150 – 0,074 mm (◆), 12g: 0,150 – 0,074 mm (▲), 6g: 0,053 - 0,037 mm (●), 12g: 0,053 - 0,037 mm (■).....	67
Figura 4.16 - Curvas de ruptura para vazão de 36,1 mL min ⁻¹ e massa de carvão ativado de 6g (●) e 12g (■) para faixa granulométrica > 0,250 mm.....	68
Figura 4.17 - Curvas de ruptura para vazão de 36,1 mL min ⁻¹ e massa de carvão ativado de 6g (●) e 12g (■) para faixa granulométrica de 0,150 – 0,074 mm.....	68
Figura 4.18 - Curvas de ruptura para vazão de 36,1 mL min ⁻¹ e massa de carvão ativado de 6g (●) e 12g (■) para faixa granulométrica de 0,053 - 0,037 mm.....	69
Figura 4.19 - Curvas de ruptura para vazão de 36,1 mL min ⁻¹ e massa de carvão ativado de 6 g e 12 g para diferentes faixas granulométricas. 6g: > 0,250 mm (●), 12g: > 0,250 mm (■), 6g: 0,150 – 0,074 mm (◆), 12g: 0,150 – 0,074 mm (▲), 6g: 0,053 - 0,037 mm (●), 12g: 0,053 - 0,037 mm (■).....	69
Figura 4.20 - Curvas de ruptura para vazão de 12,1 mL min ⁻¹ , massa de carvão de 6 g e diferentes faixas granulométricas (●) > 0,250 mm, (■) 0,150 – 0,074 mm e (◆) 0,053 - 0,037 mm.....	71

Figura 4.21 - Curvas de ruptura para vazão de $12,1 \text{ mL min}^{-1}$, massa de carvão de 12 g e diferentes faixas granulométricas (●) $> 0,250 \text{ mm}$, (■) $0,150 - 0,074 \text{ mm}$ e (◆) $0,053 - 0,037 \text{ mm}$	71
Figura 4.22 - Curvas de ruptura para vazão de $36,1 \text{ mL min}^{-1}$, massa de carvão de 6 g e diferentes faixas granulométricas (●) $> 0,250 \text{ mm}$, (■) $0,150 - 0,074 \text{ mm}$ e (◆) $0,053 - 0,037 \text{ mm}$	72
Figura 4.23 - Curvas de ruptura para vazão de $36,1 \text{ mL min}^{-1}$, massa de carvão de 12 g e diferentes faixas granulométricas (●) $> 0,250 \text{ mm}$, (■) $0,150 - 0,074 \text{ mm}$ e (◆) $0,053 - 0,037 \text{ mm}$	72
Figura 4.24 - Percentual de remoção para vazão de $12,1 \text{ mL min}^{-1}$ e massa de 6 g.....	73
Figura 4.25 - Porcentual de remoção pra vazão de $12,1 \text{ mL min}^{-1}$ e massa de 12 g.....	74
Figura 4.26 - Porcentual de remoção pra vazão de $36,1 \text{ mL min}^{-1}$ e massa de 6 g.....	74
Figura 4.27 - Porcentual de remoção pra vazão de $36,1 \text{ mL min}^{-1}$ e massa de 12 g.....	75
Figura 4.28 - Comparação entre os dados experimentais: (●) $> 0,250 \text{ mm}$, (■) $0,150 - 0,074$, (◆) $0,053 - 0,037 \text{ mm}$ e o modelo de Thomas (—) para a vazão de alimentação de $12,1 \text{ mL min}^{-1}$	77
Figura 4.29 - Comparação entre os dados experimentais: (●) $> 0,250 \text{ mm}$, (■) $0,150 - 0,074$, (◆) $0,053 - 0,037 \text{ mm}$ e o modelo de Thomas (—) para a vazão de alimentação de $36,1 \text{ mL min}^{-1}$	77
Figura 4.30 - Comparação entre os dados experimentais: (●) $> 0,250 \text{ mm}$, (■) $0,150 - 0,074$, (◆) $0,053 - 0,037 \text{ mm}$ e o modelo de Yoon & Nelson (—) para a vazão de alimentação de $12,1 \text{ mL min}^{-1}$	79
Figura 4.31 - Comparação entre os dados experimentais: (●) $> 0,250 \text{ mm}$, (■) $0,150 - 0,074$, (◆) $0,053 - 0,037 \text{ mm}$ e o modelo de Yoon & Nelson (—) para a vazão de alimentação de $36,1 \text{ mL min}^{-1}$	79
Figura 4.32 - Comparação entre os dados experimentais: (●) $> 0,250 \text{ mm}$, (■) $0,150 - 0,074$, (◆) $0,053 - 0,037 \text{ mm}$ e o modelo de Yoon & Nelson (—) para a vazão de alimentação de $12,1 \text{ mL min}^{-1}$	81
Figura 4.33 - Comparação entre os dados experimentais: (●) $> 0,250 \text{ mm}$, (■) $0,150 - 0,074$, (◆) $0,053 - 0,037 \text{ mm}$ e o modelo de Yoon & Nelson (—) para a vazão de alimentação de $36,1 \text{ mL min}^{-1}$	81

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 2.1 – Padrões e valores orientados.....	15
Quadro 2.2 - Processos para remoção de alumínio da água.....	17
Quadro 2.3 – Vantagens e desvantagens dos principais processo de remoção de metais.....	18
Quadro 2.4 – Características e diferenças entre a adsorção física e a química.....	23
Quadro 2.5 - Características físicas dos adsorventes mais utilizados.....	25
Tabela 3.1 - Propriedades físico-químicas do sulfato de alumínio.....	47
Tabela 3.2 - Composição do efluente sintético.....	48
Tabela 3.3 - Granulometrias do carvão ativado.....	48
Tabela 3.4 - Parâmetros medidos, equipamentos e precisão.....	50
Tabela 3.5 - Parâmetros calculados e metodologia utilizada.....	50
Tabela 3.6 - Condições operacionais para ensaios em coluna de leito fixo.....	56
Tabela 4.1 - Parâmetros da coluna.....	58
Tabela 4.2 – Condições operacionais utilizadas para avaliar o desempenho da coluna e os resultados.....	59
Tabela 4.3 - Parâmetros do modelo de Thomas.....	76
Tabela 4.4 - Parâmetros do modelo de Yoon & Nelson.....	78
Tabela 4.5 - Parâmetros do modelo de Yan.....	80
Tabela 4.6 - Erros calculados para o modelo de Thomas.....	82
Tabela 4.7 - Erros calculados para o modelo de Yoon & Nelson.....	83
Tabela 4.8 - Erros calculados para o modelo de Yan.....	83
Tabela 4.9 - Parâmetros obtidos para a condição operacional da coluna: vazão de alimentação de 12,1 mL min ⁻¹ , 6 gramas de carvão ativado e faixa granulométrica maior que 0,250 mm.....	84

LISTA DE SÍMBOLOS

a – parâmetro do modelo de Yan

Al^{3+} - íon de alumínio

C – concentração em determinado tempo (mg L^{-1})

C_b – concentração desejada no ponto de ruptura (mg L^{-1})

C_{eq} – concentração de equilíbrio (mg L^{-1})

C_o – concentração inicial (mg L^{-1})

CA – carvão ativado

CAG – carvão ativado granular

CAP - carvão ativado em pó

COD – carbono orgânico dissolvido

ε - porosidade [-]

H_{leito} – altura do leito de carvão (cm)

K – constante da faixa de adsorção do modelo de Bohart-Adams ($\text{L mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)

K_1 – constante cinética de adsorção do modelo de Thomas ($\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$)

K_2 – constante cinética de adsorção do modelo de Yoon & Nelson (min^{-1})

K_3 – constante cinética de adsorção do modelo de Yan (min^{-1})

k_2 – constante de velocidade do modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

K_p – constante de velocidade do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

K_L – constante de Langmuir (L mg^{-1})

m – massa de adsorvente (g)

m_{leito} – massa de adsorvente no leito (g)

m_t – massa total de alumínio alimentada no leito (g)

N_o – capacidade de adsorção do modelo Bohart-Adams ($\text{L mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)

P – desempenho da coluna (%)

ρ_{ap} – densidade aparente (g cm^{-3})

ρ_e – densidade de empacotamento (g cm^{-3})

Q – vazão volumétrica (mL min^{-1})

q_1 – capacidade máxima de adsorção do modelo de Thomas (mg g^{-1})

q_2 – capacidade máxima de adsorção do modelo de Yoon & Nelson (mg)

q_3 – capacidade máxima de adsorção do modelo de Yan (mg g^{-1})

q_e – quantidade de adsorvato retida no equilíbrio (mg g^{-1})

q_{leito} – capacidade do leito (mg g^{-1})

q_{max} – quantidade máxima de adsorvato retido (mg g^{-1})

q_t – quantidade de adsorvato retida no tempo t (mg g^{-1})

R^2 – coeficiente de correlação [-]

SQE – soma dos quadrados dos erros [-]

t – tempo (h)

t_b – tempo de ruptura (h)

t_s – tempo de saturação do leito (h)

t_u – tempo útil do leito (h)

τ – tempo para 50% de saturação do leito (h)

u – velocidade inicial para modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$)

v – velocidade linear do fluxo de alimentação da coluna (cm h^{-1})

V_{leito} – volume do leito de carvão (cm^3)

V_{out} – volume efluente (mL)

X_0 – altura mínima da coluna (cm)

X – profundidade da coluna (cm)

Zad – zona de adsorção na coluna

RESUMO

A poluição do ambiente aquático é uma questão séria e ponto central de debates no mundo todo, pois a água é um recurso vital e de extrema importância também para o desenvolvimento industrial e econômico. Dentre a vasta gama de poluentes da água encontram-se metais como o alumínio que, apesar de não ser classificado como metal pesado, interfere significativamente no ecossistema aquático quando em excesso. A principal fonte de alumínio na água é devida ao residual encontrado após o tratamento com sais de alumínio como sulfato de alumínio. Essa crescente preocupação com o meio ambiente tem intensificado o estudo de técnicas de remoção de metais de efluentes e da água bruta. Neste sentido, a adsorção tem atraído atenção, pois se apresenta como um método eficaz, econômico, de baixo custo e baixo consumo energético. Outro ponto que chama atenção é o destino do sólido adsorvente após o seu uso e saturação. Neste sentido, o carvão ativado destaca-se como adsorvente pela possibilidade de regeneração e reutilização deste material em processos de adsorção. Além disso, apresenta uma área superficial elevada e seu uso como adsorvente está consolidado a décadas. Sendo assim, o objetivo do presente trabalho foi investigar a capacidade de adsorção do carvão ativado na remoção de alumínio residual de um efluente tratado pelo método convencional de coagulação/precipitação com sulfato de alumínio, através do uso de uma coluna de adsorção em leito fixo após esse tipo de tratamento. Dessa forma, experimentos de adsorção em coluna de leito fixo foram realizados para investigar a influência da vazão de alimentação ($12,1$ e $36,1 \text{ mL min}^{-1}$), massa de adsorvente (6 e 12 g) e granulometria do carvão ($0,250 - 0,053 \text{ mm}$) na adsorção do alumínio residual em sistema contínuo. Para isto, foram determinadas as curvas de ruptura de alumínio no efluente sintético contendo aproximadamente 5 ppm deste metal em temperatura ambiente com pH entre $7,0 - 9,0$. Foi observado que em condições de menor vazão uma maior remoção foi obtida, além disso, a granulometria do carvão ativado não apresentou significativa diferença. O estudo em leito fixo mostrou que com o aumento da vazão, a capacidade de adsorção do leito aumentou enquanto o tempo de saturação diminuiu. Os resultados indicaram que uma menor vazão e menor massa de adsorvente apresentaram melhor eficiência de remoção. Na descrição das curvas de ruptura com os dados experimentais foram avaliados os modelos de Thomas, Yoon & Nelson e Yan. Pela semelhança entre os modelos de Thomas e Yoon & Nelson apresentaram valores próximos de desvios, enquanto que o modelo de Yan foi o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais.

Palavras-chave: Alumínio, Adsorção, Coluna de leito fixo, Carvão ativado

ABSTRACT

The pollution of the aquatic environment is a serious issue and central to debates worldwide, since water is a vital and extremely important also for industrial and economic development resource. Among the wide range of water pollutants are metals such as aluminum, though it is not categorized as a heavy metal significantly interfere in the aquatic ecosystem when in excess. The main source of aluminum in the water is due to residual found after treatment with aluminum salts such as aluminum sulfate. This growing concern for the environment has intensified the study of techniques for removal of metals from wastewater and raw water. In this sense, the adsorption has attracted attention because it presents itself as an effective, economical method, low cost and low energy consumption. Another point that draws attention is the fate of the solid adsorbent after use and saturation. In this sense, the activated carbon adsorbent stands out as the possibility of regeneration and reuse of this material in adsorption processes. Moreover, it presents a high surface area and its use as an adsorbent is consolidated decades. Thus, the objective of this study was to investigate the adsorption capacity of the activated carbon in the removal of residual aluminum effluent treated by the conventional coagulation/precipitation with aluminum sulfate, through the use of an adsorption column fixed bed after this type of treatment. Thus, adsorption experiments in fixed bed column were performed to investigate the influence of the feed flow (12.1 and 36.1 mL min⁻¹), mass of adsorbent (6 and 12 g) and size of coal (0.250 - 0.053 mm) in the adsorption of residual aluminum in continuous system. For this, we determine the breakthrough curves of aluminum in synthetic wastewater containing approximately 5 ppm of aluminium at room temperature with a pH between 7.0 to 9.0. It was observed that at lower flow greater removal was achieved in addition, the particle size of the activated carbon showed no significant difference. The study showed that fixed bed with the increase of flow, the adsorption capacity of the bed increased and saturation time decreased. The results indicated that a lower flow rate and lower mass of adsorbent showed better removal efficiency. In the description of the breakthrough curves with the experimental data the model Thomas, Yoon & Nelson and Yan were reviews. The similarity between the models of Thomas and Yoon & Nelson Similar values of deviations, while the Yan model showed the best fit to the experimental data.

Keywords: Aluminium, Adsorption, Column fixed bed, Activated Carbon

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural muito importante, fonte de vida e de muitos conflitos pelo mundo. Seu papel é fundamental no desenvolvimento e manutenção dos seres vivos, sendo necessário que sua qualidade seja mantida. Além disso, a água é de extrema importância também para a indústria para a produção, limpeza, trocas de calor e geração de energia.

Com o desenvolvimento industrial, a contaminação e degradação do meio ambiente tem se intensificado, sendo a água, o solo e o ar os principais prejudicados. Nos últimos anos, elevados níveis de metais têm sido lançados no ambiente aquático na forma de resíduos industriais. Fato é que os efluentes contendo esse tipo de contaminante, se não tratados irão conferir toxicidade a sistemas biológicos, contaminando plantas, animais e os seres humanos.

É sabido que os efluentes contendo metais podem ser provenientes de muitas indústrias incluindo processamento de metal, polpa e papel, produção de eletrônicos e estão presentes na maioria das indústrias de processos químicos (KO *et al.*, 2001). O alumínio, como metal e poluente, está presente em diversos tipos de efluentes industriais e também de forma natural na água bruta, de superfície e subterrânea, e seus níveis são consideravelmente elevados após o uso de sais a base de alumínio no tratamento desses efluentes e da água para consumo em estações de tratamento.

Nos últimos anos, altos níveis de metais pesados e de alumínio na água potável e alimentos têm sido associados a várias doenças agudas e crônicas em seres humanos no mundo todo. Este fato vem causando preocupação e está fundamentado na ligação feita, em diversos estudos, entre a presença de teores de alumínio na água de consumo humano e doenças do foro neurológico como a neurodegeneração, encefalopatia, demência dialítica, doença de Alzheimer e alterações neurocomportamentais (ROSALINO, 2011).

A Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças dos Estados Unidos (ATSDR, 2008) em sua compilação de estudos sobre o contato humano com o alumínio concluiu que atividades humanas, principalmente industriais, podem aumentar a concentração de alumínio tanto nas águas superficiais quanto nas subterrâneas. Frente a isso, não há dúvidas de que a exposição humana a esse metal se torna mais frequente e em concentrações cada vez maiores.

A determinação de alumínio dissolvido em águas naturais assume papel de importância devido, principalmente, a sua participação nas reações de intemperismo (MAY *et al.*, 1979), na diagênese de sedimentos (SOFFYN-EGLI & MACKENZIE, 1984), no tratamento das águas para o consumo humano (DOUGAN *et al.*, 1974), além de sua toxicidade para plantas e animais. Em função da baixa concentração do alumínio solúvel nas águas naturais (HOLLAND, 1978), os métodos disponíveis para a sua determinação são limitados, exigindo em geral etapas de pré-concentração e separação ou necessitando de equipamentos mais sofisticados ou métodos mais complexos.

Embora os processos tradicionais de tratamento de água por coagulação/precipitação dependam do uso de sais a base de alumínio para a precipitação de impurezas juntamente com os compostos de alumínio formados durante esse processo, quantidades residuais de alumínio dissolvido sempre permanecem na água tratada. Um estudo realizado pela Associação Americana de Águas Residuais (AWWA) estimou que o consumo de água (incluindo a já tratada) fornece aproximadamente 5% de alumínio em geral na dieta humana. No Brasil, a resolução CONAMA nº 357 de 2005, determina um valor máximo permitido de 0,20 mg L⁻¹ na água para consumo humano e para o lançamento de efluentes em corpos de água receptores. Por isso, é importante remover o alumínio residual da água tanto para o consumo quanto para a disposição em corpos hídricos.

Os principais processos de tratamento de efluentes contendo metais incluem precipitação, oxidação/redução, filtração por membranas/osmose, troca iônica e adsorção. Cada um desses processos tem suas vantagens e desvantagens, mas os métodos de adsorção/troca iônica são os mais efetivos para o tratamento de águas (KO *et al.*, 2001), já que os outros processos geralmente não alcançam o limite estabelecido pela legislação para a concentração de metais no efluente.

A alta toxicidade e o caráter cumulativo dos metais têm sido motivo de preocupação nos últimos anos. Isto tem proporcionado um aumento significativo de trabalhos com o intuito de desenvolver tecnologias alternativas para remoção de substâncias provenientes de efluentes industriais potencialmente nocivas ao meio ambiente. Para o tratamento destes efluentes têm-se estudado o emprego de colunas de adsorção que poderiam ser inseridas ao final do processo convencional de tratamento, diminuindo assim, a poluição do corpo receptor (SILVA, 2001). Sistemas operacionais que empregam colunas de leito fixo permitem a operação em fluxo contínuo por meio de ciclos de regeneração. Após a saturação da coluna, o adsorvente pode ser regenerado pelo emprego de soluções eluentes apropriadas. A

regeneração produz pequenos volumes de soluções concentradas de metais, apropriadas para processos convencionais de recuperação dos mesmos (KRATOCHVIL *et al.*, 1998).

Face ao exposto, o presente trabalho tem como objetivo estudar a adsorção de alumínio residual presente em um efluente sintético, utilizando carvão ativado como adsorvente, visando o tratamento deste efluente e a redução da concentração de alumínio. Além disso, foi avaliada a capacidade de retenção de alumínio em meio aquoso pelo carvão ativado e a melhor faixa granulométrica do carvão ativado para remoção variando-se também a vazão de alimentação e a massa de adsorvente.

O efluente utilizado nesse trabalho foi produzido no próprio laboratório e buscou simular um efluente real de uma empresa de produtos químicos de limpeza que, após passar por processo de tratamento convencional (coagulação química com sulfato de alumínio) apresentou um valor de alumínio residual elevado e, por isso, necessitou passar por outro tratamento antes de ser lançado na rede coletora. O pós-tratamento proposto se baseia na utilização de colunas de adsorção com carvão ativado para a remoção desse alumínio residual do tratamento de efluentes com sulfato de alumínio. Esse pós-tratamento com colunas de adsorção em carvão ativado além de reduzir a concentração de alumínio residual, adequando o efluente ao lançamento em corpos d'água de acordo com a legislação, possibilita também a reutilização dessa água tratada, que seria descartada, em processos corriqueiros do dia-a-dia da fábrica como lavagem de pátios e uso nos banheiros. Outro aspecto importante é a viabilidade econômica desse processo que utiliza carvão ativado, um adsorvente relativamente barato e que proporciona bons resultados.

Neste sentido, foram realizados diversos experimentos de adsorção utilizando uma coluna de leito fixo recheada com carvão ativado. Para o efetivo cumprimento do objetivo proposto, o desenvolvimento do trabalho foi dividido nos capítulos descritos a seguir.

Inicialmente, no Capítulo 2, é apresentada uma revisão bibliográfica versando sobre o tema global: remoção de alumínio residual por adsorção, assim como temas mais específicos relacionados a alumínio, carvão ativado, coluna de leito fixo e sua dinâmica, objetivando fundamentar as técnicas e hipóteses utilizadas.

O Capítulo 3, intitulado Material e Métodos, apresenta a metodologia adotada para o desenvolvimento deste estudo e a realização de cada um dos experimentos, bem como da utilização do *software* Statistica 7 como suporte computacional para o desenvolvimento das curvas de ruptura e no ajuste dos dados experimentais aos modelos propostos.

Os resultados dos experimentos de adsorção de alumínio em coluna de leito fixo com carvão ativado, a obtenção das curvas de ruptura e a modelagem para ajuste dos dados experimentais aos modelos são apresentados no Capítulo 4.

A conclusão e as sugestões para futuros trabalhos são apresentadas no Capítulo 5.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Alumínio no ambiente

O alumínio não ocorre na forma elementar na natureza. Devido à alta afinidade pelo oxigênio, ele é encontrado como íon Al^{3+} , na forma combinada, em rochas e minerais, na água bruta e tratada. Embora constitua apenas cerca de 1% da massa da Terra, é o primeiro metal e o terceiro elemento químico ($\text{O} = 45,5\%$; $\text{Si} = 25,7\%$; $\text{Al} = 8,3\%$; $\text{Fe} = 6,2\%$; $\text{Ca} = 4,6\%$; outros = 9,7% em massa) mais abundante da crosta terrestre (GREENWOOD & EARNSHAW, 1997). É obtido a partir da bauxita, sendo o Brasil o segundo país com a maior reserva natural (CONSTANTINO *et al.*, 2002) deste metal.

É o metal mais jovem usado em escala industrial. Há sete milênios, ceramistas da Pérsia já produziam seus vasos com um tipo de barro que continha óxido de alumínio, que hoje conhecemos como alumina. Trinta séculos mais tarde, egípcios e babilônios usaram uma outra substância contendo alumínio na fabricação de cosméticos e produtos medicinais (ABAL, 2011).

O alumínio pode ser considerado um elemento bastante popular, pois está presente em quase todas as esferas da atividade humana. As inúmeras aplicações em diversos setores da indústria: i) transportes: automóveis, aeronaves, trens, navios; ii) construção civil: portas, janelas, fachadas; iii) eletro-eletrônico: equipamentos elétricos, componentes eletrônicos e de transmissão de energia; iv) petroquímica; v) metalurgia e vi) outros usos no nosso dia-a-dia: móveis, eletrodomésticos, brinquedos, utensílios de cozinha, embalagens de alimentos, latas de refrigerantes, produtos de higiene, cosméticos e produtos farmacêuticos, ilustram bem a sua importância econômica no mundo contemporâneo. A própria reciclagem de embalagens de alumínio, setor no qual o Brasil se destaca, tem papel relevante do ponto de vista econômico, social e ambiental (CONSTANTINO *et al.*, 2002).

Como elemento químico, o alumínio é encontrado na natureza sob uma forma química estável e está presente no solo, na água, no ar e também nos alimentos. Todos os dias, uma pessoa adulta ingere alumínio presente nos alimentos e na água. Sua origem pode ser natural ou devido às atividades industriais do homem.

Embora o alumínio seja abundante no meio ambiente pela sua ocorrência natural de diversas formas, essas são geralmente estáveis e não interagem com os processos biológicos

dos organismos vivos. Sob condições ácidas, no entanto, o alumínio pode ser liberado de rochas e solos na forma solúvel que pode ser absorvida por plantas e animais (EAA, 2011).

O alumínio é liberado para o meio ambiente, principalmente, por processos naturais sendo um componente natural presente tanto na água de superfície quanto na subterrânea. Em condições climáticas tropicais e subtropicais, com elevadas precipitações pluviais, o alumínio se libera, por meio de intemperismo da rocha, para o solo e água subterrânea na forma de soluções (DAY, 1963). O nível de alumínio encontrado na água subterrânea depende da variação do pH, presença de fluoreto, sulfato, matéria orgânica (ácidos húmicos), sílica e argilas (CAMPBELL *et al.*, 1992). Além disso, a distribuição das espécies de alumínio, depende de fatores como temperatura, da concentração total de ligantes específicos e do carbono orgânico dissolvido (COD) (TRIA *et al.*, 2007).

Vários outros fatores influenciam a sua mobilidade e subsequente transporte dentro do ambiente. Dentre esses fatores, estão a especiação química, caminhos de fluxo hidrológico, as interações de água e solo e a composição de materiais geológicos subjacentes. O aumento da acidez contribui para a elevação do nível de alumínio na água subterrânea (SHINZATO, 1997). Ambientes ácidos causados por drenagem ácida de minas ou chuvas ácidas podem causar um aumento no teor de alumínio dissolvido nas águas circundantes (ATSDR, 1992; WHO, 1997).

Nos alimentos, sua concentração natural geralmente é baixa, da ordem de 5 mg kg^{-1} , embora alguns aditivos contendo altas concentrações desse elemento, aumentando, portanto, o teor final no produto processado. Vegetais e saladas contêm cerca de 5 a 10 mg kg^{-1} , enquanto alguns condimentos desidratados e folhas de chá apresentam teores de dezenas ou centenas de ppm de alumínio (LIUKKONEN-LILJA & PIEPPONEN, 1992).

A química do alumínio em água é complexa. Muitos parâmetros químicos, incluindo o pH, determinam quais espécies de alumínio estão presentes em soluções aquosas. Em água pura, o alumínio tem uma solubilidade mínima na faixa de pH 5,5 - 6,0; concentrações de alumínio dissolvido total tendem a aumentar em valores de pH muito ácidos ou muito básicos (CCME, 1988; ISO, 1994, WHO, 2003).

O alumínio deve apresentar maiores concentrações em profundidade, onde o pH é menor e pode ocorrer anaerobiose. Se a estratificação, e conseqüente anaerobiose, não forem muito fortes, o teor de alumínio diminui no corpo de água como um todo, à medida que se distância da estação das chuvas. O aumento da concentração de alumínio está associado com o período de chuvas e, portanto, com a alta turbidez. Em regiões com a presença de chuvas

ácidas pode provocar a lixiviação do alumínio do solo e migrar para água subterrânea inviabilizando o seu consumo (SHINZATO, 1997).

A Figura 2.1 apresenta as espécies de alumínio em solução aquosa com relação ao valor de pH de acordo com Stumm & Morgan (1996) e, a Figura 2.2, as espécies de alumínio para a solução de sulfato de alumínio segundo Pernitsky & Edzwald (2006).

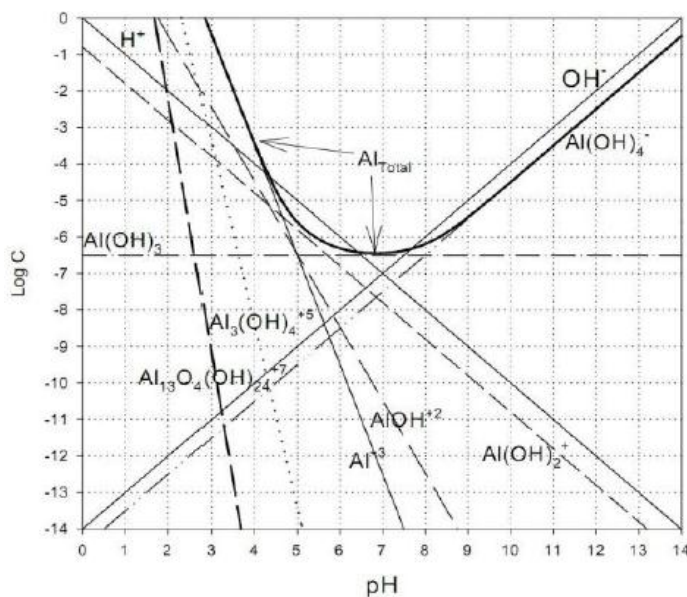


Figura 2.1 - Diagrama de especiação do alumínio em água pura (STUMM & MORGAN, 1996).

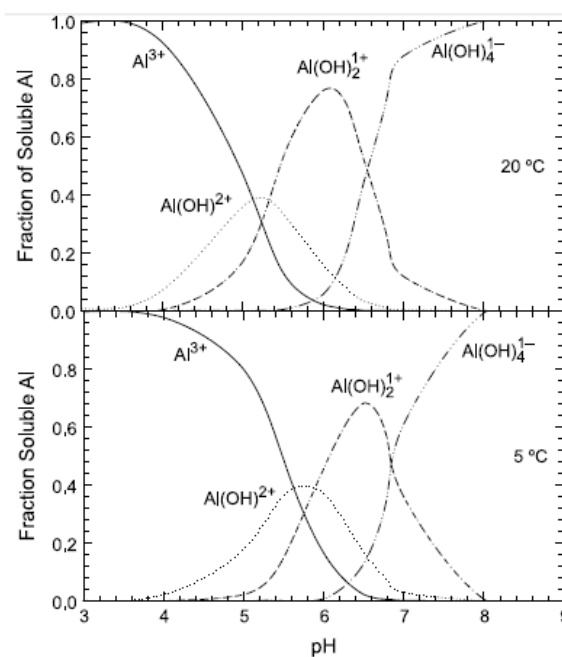


Figura 2.2 - Distribuição teórica das espécies de alumínio para solução de sulfato de alumínio (PERNITSKY & EDZWALD, 2006).

As principais formas de alumínio dissolvido em meio aquoso são Al^{3+} , $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, e $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Cada espécie predomina em determinada faixa de pH. Os cátions Al^{3+} predominam em pH mais ácido, ou seja, $\text{pH} < 4$. Para a faixa de pH entre 5 - 6, a forma predominante é $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ e $[\text{Al}(\text{OH})_2]^{2+}$. Em pH próximo de 5,2 - 6, a solubilidade do alumínio é mínima, sendo a forma predominante o sólido $\text{Al}(\text{OH})_3$. Acima do pH neutro, ou seja, na faixa de $\text{pH} > 7$, a forma predominante para o alumínio dissolvido é o complexo $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (BODEK *et al.*, 1988). Hidróxidos de alumínio poliméricos aparecem em pHs no intervalo de 4,7 e 10,5, e aumentam de tamanho até que sejam transformados em partículas coloidais amorfas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (STUMM & MORGAN, 1996).

A especiação do alumínio na água pode ocorrer de diferentes formas. Pode formar espécies monoméricas e poliméricas de hidróxidos, soluções poliméricas coloidais e géis, e precipitados, todos baseados em íons aquosos positivos ou aluminatos hidroxilados. Além disso, podem formar complexos com vários compostos orgânicos (por exemplo, ácidos húmicos ou fúlvicos) e ligantes inorgânicos (por exemplo, flúor, cloreto e sulfato), sendo a maioria dessas espécies solúveis em água (WHO, 2003).

Como o alumínio é apenas parcialmente solúvel em águas de pH entre 6 e 8, e o pH de 95% das águas naturais superficiais está entre 6 e 9, a concentração de alumínio na maioria das águas naturais é baixa. As concentrações de alumínio nas águas superficiais com pH acima de 5,5 são geralmente menores que $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. No entanto, mesmo em níveis de pH neutro, grandes concentrações de alumínio foram encontrados em lagos com um alto teor de ácido húmico (SORENSEN *et al.*, 1974; SNOEYINK *et al.*, 2003).

Nas águas superficiais e no solo, as concentrações de alumínio podem variar substancialmente, uma vez que dependem de características físico-químicas e geológicas. O alumínio dissolvido apresenta concentrações de $1,0$ a $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ em águas com pH próximo do neutro, mas em condições mais ácidas ou com grandes teores de matéria orgânica, sua faixa de concentração aumenta, podendo atingir valores entre 500 e $1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Em situações extremas de acidificação, por exemplo, causadas por descargas de minas, já foram medidas concentrações de alumínio dissolvido com valores de até $90 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Os níveis nas águas destinadas a consumo público variam de acordo com os teores presentes nas águas de captação para a produção da água e de acordo com o tipo de coagulante utilizado no tratamento (HEALTH CANADA, 1998; WHO, 2003; ATSDR, 2008).

2.2 O alumínio no tratamento da água

Além do seu emprego como metal, vários outros compostos a base de alumínio são utilizados como o óxido de alumínio, componente em quase todos os tipos de vidros; sais de alumínio, no tratamento de água e efluentes, além de outros compostos.

O alumínio está presente naturalmente na água, mas pode receber uma adição na forma solúvel, como sulfato de alumínio, nos processos de tratamento de água. O sulfato de alumínio é utilizado na floculação para tornar a água mais límpida, eliminando elementos particulados eventualmente nocivos à saúde humana (ABAL, 2011). Muitas companhias de água em todo o mundo também usam o sulfato de alumínio, chamado também de alúmen, como agente floculante no tratamento de água para abastecimento (EAA, 2011).

Os sais de alumínio são frequentemente usados no processo de coagulação e a sua utilização tem gerado uma crescente preocupação no que diz respeito ao potencial aumento da quantidade residual de alumínio presente na água após o tratamento, tanto na forma solúvel e insolúvel, e os possíveis efeitos na saúde dos consumidores. Para garantir que a presença de alumínio residual no final do tratamento seja inferior ao valor previsto pela legislação, as operações e processos unitários como a coagulação, floculação, decantação e filtração devem operar em condições ótimas (ROSALINO, 2011).

A possível formação de alumínio residual tem sido considerada, nos últimos anos, um aspecto indesejado na prática do tratamento de água para abastecimento. Desde logo, a presença de alumínio nas massas de água superficiais, causada em grande parte pelas frequentes chuvas ácidas, pode levar à ocorrência de um residual, acrescido ainda pelo fato de serem utilizados sais de alumínio como coagulantes no processo de tratamento da água. Estudos realizados na China, Estados Unidos e Europa demonstraram que a utilização de sais de alumínio no processo de coagulação pode aumentar significativamente as concentrações de alumínio residual nas águas tratadas (WANG *et al.*, 2010).

A Figura 2.3 mostra a representação esquemática de uma estação convencional de tratamento de água, na qual é utilizado o sulfato de alumínio como agente coagulante.

Estudos em diversas partes do mundo indicam a presença de alumínio residual na água tratada após o uso de sulfato de alumínio como coagulante. O estudo de Figueirêdo (2004) demonstrou a variação ao longo de 13 meses da concentração de alumínio total residual em reservatório de água potável da cidade de João Pessoa, na Paraíba. O trabalho demonstrou que o nível de alumínio residual foi quase sempre acima do valor máximo

permitido pela legislação brasileira nas medições realizadas, chegando a valores maiores que $1,50 \text{ mg L}^{-1}$.

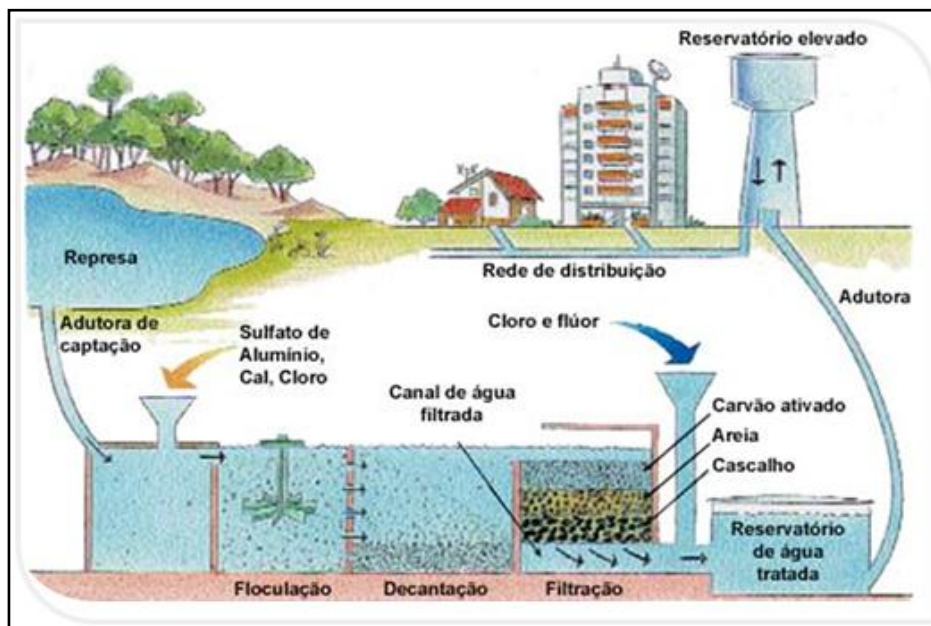


Figura 2.3 - Esquema representativo de uma típica estação de tratamento de água.

FONTE: ABAL (2011).

Outro estudo realizado com amostras de água de torneira coletada na área servida pela ETA East Houston (EUA), que utiliza sulfato de alumínio como coagulante, demonstrou que 44% das amostras continham concentrações de alumínio total superior àquela recomendada ($200 \mu\text{g L}^{-1}$), com amostras de concentrações de até $530 \mu\text{g L}^{-1}$. O estudo também concluiu que a utilização de sulfato de alumínio como coagulante aumenta significativamente a quantidade de alumínio na água tratada (CECH e MONTERA, 2000).

Srinivasan e colaboradores (1999b) e Srinivasan & Viraraghavan (2002) analisaram a água bruta e tratada da ETA, respectivamente, da ETA de Bufalo (Canadá) durante três anos (1996, 1997 e 1998). Os estudos demonstraram que a concentração de alumínio é um parâmetro dinâmico na água efluente tratada, variando rapidamente com as mudanças na qualidade da água bruta ou com transtornos e/ou mudanças operacionais na ETA. A quantidade máxima relatada de alumínio total efluente da ETA estudada foi de $0,375 \text{ mg L}^{-1}$, sendo que foi superior a $0,20 \text{ mg L}^{-1}$ durante aproximadamente os 3 primeiros meses de 1997. Uma das razões para as baixas concentrações de alumínio dissolvido, tanto na água bruta

quanto na água tratada, foi que os pHs das mesmas permaneceram na faixa de $7,2 \pm 8,0$, na qual a solubilidade do alumínio é mínima.

Segundo a Organização Mundial da Saúde (WHO, 1996), quando a concentração residual de alumínio é alta, o alumínio pode se depositar nas redes de distribuição de água. Desta forma, qualquer perturbação pode causar um aumento da concentração desse metal na água que chega até as torneiras em residências e, além disso, elevar a turbidez e cor da água. Porém, as concentrações de alumínio na qual podem ocorrer tais problemas são altamente dependentes de uma série de parâmetros de qualidade da água e fatores operacionais na estação de tratamento da água.

As formas de alumínio na água potável são de grande importância para estudos epidemiológicos. Algumas formas de alumínio não são bem absorvidas pelo trato gastrointestinal, enquanto outras podem passar mais rapidamente para o sangue e deste para os outros órgãos e cérebro (BONDY, 2010). A especiação do alumínio na água de abastecimento e naturais é variável, dependendo do pH, temperatura, qualidade da água bruta, quantidade de coagulante utilizado e outros fatores (TARPANI, 2012).

No momento, está em vigor um valor orientativo da Organização Mundial da Saúde (WHO, 2003) para o alumínio presente na água potável que sai das estações de tratamento, que é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ para instalações de tratamento de grande porte e de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ nas pequenas instalações, segundo cálculo feito com base na otimização prática do processo. Essa orientação foi estabelecida essencialmente para fins de efeito visual e gosto. Até hoje, a Organização Mundial de Saúde não definiu os critérios para os níveis de alumínio presentes na água potável, baseados em parâmetros de saúde (EAA, 2011).

2.3 Alumínio e efeitos na saúde

O alumínio foi considerado um elemento isento de risco para o ser humano por muito tempo; entretanto, a partir da década de 70, as referências de alguns autores, relacionando-o a doenças, motivaram sua avaliação toxicológica (LIUKKONEN-LILJA & PIEPPONEN, 1992). O organismo elimina facilmente o alumínio, mas quando ele é absorvido, é distribuído principalmente nos ossos, fígado, rins e cérebro. Em mamíferos, a absorção gastrointestinal de alumínio é baixa devido à conversão de sais de alumínio em fosfato de alumínio, que é insolúvel no aparelho digestivo. Isso pode ocorrer a partir de mudanças no pH e presença de fosfato na dieta (BAST, 1993).

São várias as possibilidades de ingresso do alumínio no organismo humano por via digestiva: alimentos, aditivos para alimentos contendo alta concentração de alumínio, ingestão de antiácidos e outros medicamentos contendo hidróxido de alumínio e ainda água potável.

Os efeitos à saúde humana do consumo de alumínio residual de águas de abastecimento estão relacionados às espécies do mesmo. Já as espécies orgânicas de alumínio são as menos danosas aos seres humanos. As espécies suspensas de alumínio em água potável estão relacionadas à diminuição da desinfecção desta (WANG et al, 2010). A especiação do alumínio em águas tratadas não recebe tanta atenção por parte do monitoramento de rotina nas águas tratadas, informando, portanto, pouco sobre a toxicidade da água tratada (SRINIVASAN e VIRARAGHAVAN, 2002).

Segundo López (2000), a ingestão média de alumínio corresponde a cerca de 30 mg por dia; nos EUA, dados apresentados pela FDA em 1995, estimam que a exposição na dieta de mulheres adultas é de 7 mg dia⁻¹ e em homens de 8 a 9 mg dia⁻¹ (ABAL, 2000). Segundo a Organização Mundial de Saúde (WHO, 2005), a ingestão diária de alumínio em adultos varia entre os diferentes países, sendo de 1,9 a 2,4 mg na Austrália, de 3,9 mg no Reino Unido, de 6,7 mg na Finlândia e de 8 a 11 mg na Alemanha. Em crianças entre 5 e 8 anos, a mesma referência cita ingestão de 0,8 mg dia⁻¹ na Alemanha e de 6,5 mg dia⁻¹ nos EUA (DANTAS *et al.*, 2007).

Estudos como o de BECARIA *et al.*, (2002); ZHANG & ZHOU (2005); YOKEL (2006); KUMAR & GILL (2009), relacionam a presença de alumínio em tecidos e células nervosas com a doença de Alzheimer e outras doenças do foro neurológico.

Outros autores relacionam o elemento à doença de Alzheimer e a outros tipos de escleroses, já que nos pacientes com a doença foi detectado o aumento da concentração de alumínio no cérebro, músculos e ossos (BAST, 1993). Na década de 80, alguns pesquisadores encontraram níveis elevados de elementos como alumínio, mercúrio, chumbo, bromo e ferro no cérebro de pacientes que faleceram em função do Mal de Alzheimer, mas a relação entre esses fatores não foi confirmada por outros autores e, além disso, existe a hipótese de que o acúmulo dessas substâncias seja a consequência e não a causa da doença. Algumas teorias tentam explicar a causa do Mal de Alzheimer em idosos baseando-se na genética, na auto-imunidade e em outros fatores (ABAL, 2000).

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica a produção de alumínio no Grupo 1 (cancerígena para o ser humano), como redução eletrolítica da alumina

para alumínio metálico e processos de fundição de alumínio em lingotes, devido aos casos de câncer de pulmão e bexiga entre trabalhadores envolvidos nestes processos (FIT, 2012).

Por outro lado, a ingestão de medicamentos contendo hidróxido de alumínio e de outras fontes agrava a saúde de pacientes renais crônicos, devido à sua dificuldade em eliminá-lo (BAST, 1993). Nesses casos a sua ingestão por qualquer tipo de fonte deve ser evitada, ou seja, deve ser utilizada a prescrição médica relativamente à dieta a ser seguida (DANTAS *et al.*, 2007).

Em 1989 a FAO/WHO apresentou um relatório elaborado pelo Comitê de Especialistas em Aditivos de Alimentos, recomendando o estabelecimento de limite máximo provisório para a ingestão semanal de alumínio (PTWI – *Provisional Tolerable Weekly Intake*) para humanos, correspondente a 7 mg de alumínio por kg de massa corporal, limite esse mantido até o momento (DANTAS *et al.*, 2007).

Dois estudos sobre a associação do alumínio com a doença de Alzheimer são o de Rondeau e colaboradores (1999 e 2008), que estudaram entre os anos de 1988 e 2003 o estado de saúde mental de idosos franceses, buscando uma correlação entre o nível de alumínio e sílica ingeridos e o aparecimento de demência e Alzheimer na população estudada. Esse estudo foi realizado durante 8 e posteriormente 15 anos, com 1677 idosos com mais de 65 anos em cidades do sudoeste da França. Os dados sobre os componentes da água de abastecimento consumida pela população estavam disponíveis no estudo. Os estudos analisaram a quantidade de água ingerida por cada indivíduo, bem como a quantidade de alumínio e sílica da água de abastecimento ingerida por pessoa em cada residência. As análises estatísticas demonstraram que altas doses diárias de alumínio (no estudo $\geq 0,1 \text{ mg L}^{-1}$) estão significativamente associadas a um maior risco de demência e mal de Alzheimer entre os idosos estudados.

Berthon (2002) fez uma revisão sobre o alumínio e sua biodisponibilidade, sua interação com outros ligantes, seus efeitos sobre células nervosas e sua relação com ocorrência de demências. O autor utilizou programas computacionais para avaliar a especiação do alumínio no sistema gastro-intestinal e no sangue, e assim avaliar a especiação e quantidade do alumínio passível de chegar às células nervosas. O íon alumínio e o mesmo ligado a compostos orgânicos foram tidos como os mais preocupantes, pois são rapidamente absorvidos pela corrente sanguínea através das primeiras membranas intestinais e levados para todo o corpo, podendo então comprometer particularmente as células cerebrais. Concluiu-se que a baixa capacidade relativa do alumínio em ser absorvido em condições

normais de vida não é suficiente para garantir a total segurança a longo prazo. Embora o alumínio livre presente na água potável seja rapidamente complexado e muitas vezes precipitado, por constituintes de alimentos e água que entram no trato gastrointestinal, resultando em uma concentração muito baixa de Al^{+3} biodisponível, caso haja qualquer saturação de compostos com o alumínio é de se esperar que isso permita que uma boa parte permaneça biodisponível.

Entre os estudos em que há maior precaução ao associar alumínio com Alzheimer está o trabalho de Mclachlan e colaboradores (1991), os quais frisam que, apesar de existirem outras fontes de ingestão de alumínio, como comidas processadas, antitranspirantes, cosméticos, entre outros e estas possuem elevadas concentrações de alumínio, a concentração em águas tratadas desse metal deve ser controlada a valores menores que $0,05 \text{ mg L}^{-1}$. Nesse mesmo trabalho, os autores ainda reforçaram que os estudos epidemiológicos demonstraram associação, mas não estabeleceram causa e efeito com problemas de saúde da população mundial. Contudo, todos os trabalhos científicos do levantamento bibliográfico realizado pelos autores chegaram à conclusão que o alumínio em águas de abastecimento está associado ao risco de aumento da demência e/ou ao mal de Alzheimer.

Apesar de estudos não apontarem inequivocamente uma correlação direta entre ingestão de alumínio contido em água potável e doenças, sempre é de interesse a condução de estudos sobre técnicas que possam vir a melhorar a qualidade da água, prevenindo assim possíveis danos à saúde humana (LOBO-RECIO *et al.*, 2011).

2.4 Legislação

Com o desenfreado desenvolvimento industrial, as alterações no meio ambiente por muito tempo não geraram preocupações com relação ao possível esgotamento dos recursos naturais. Porém, nas últimas décadas, os olhares se voltaram, principalmente, para questões relacionadas à água. Em função da escassez de água potável e dos conflitos e disputas, autoridades e os governos se atentaram para a proteção das bacias e consumo consciente da água. Com isso, foram criadas leis e decretos visando proteger e manter a qualidade desse bem tão precioso para a vida.

Nos últimos anos, a preocupação central no tratamento de água para consumo humano deixou de ser apenas a qualidade microbiológica da água, passando ao conhecimento

dos efeitos da exposição na saúde humana à substâncias químicas e também a englobar a qualidade química da água (ROSALINO, 2011).

Assim, a legislação que diz respeito ao controle da qualidade da água para consumo humano, animal e agricultura, tem sido nos últimos anos foco de atenção, uma vez que se percebeu a sua importância, não só no sentido de proteger o meio ambiente e beneficiar a saúde pública, como também no sentido de preservar este importante recurso para o futuro. Portanto, há a necessidade de atualizar as normas de qualidade da água e lançamento de efluentes de acordo com a informação disponível mais recente.

Na maioria dos países com industrialização avançada o descarte de efluentes contendo metais tóxicos é regulamentado de acordo com a sua legislação específica. No Brasil, essa regulamentação é feita de acordo com a Resolução nº 357 do CONAMA, que determina qual a concentração máxima de determinados metais para que o efluente industrial possa ser lançado nos corpos de água receptores.

O Quadro 2.1 apresenta os padrões e os valores orientados para a concentração de alumínio na água de acordo com a legislação vigente no país.

Quadro 2.1 – Padrões e valores orientados

Meio	Concentração	Valor limite	Referência
Solo de floresta	0,2 mol/m ³	Limite crítico	WHO, 2000
Água potável	0,2 mg L ⁻¹	Padrão organoléptico	PORTARIA 2914/2011
Água subterrânea	200 µg L ⁻¹ 5000 µg L ⁻¹ 5000 µg L ⁻¹ 200 µg L ⁻¹	VMP (organoléptico) VMP (dessedentação) VMP (irrigação) VMP (recreação)	CONAMA 396/2008
Água doce ¹	0,1 mg L ⁻¹ 0,2 mg L ⁻¹	VM (classes 1 e 2) VM (classe 3)	CONAMA 357/2005
Água salina ¹	1,5 mg L ⁻¹	VM (classes 1 e 2)	CONAMA 357/2005
Água salobra ¹	0,1 mg L ⁻¹	VM (classes 1 e 2)	CONAMA 357/2005

¹ Alumínio dissolvido; VMP = Valor Máximo Permitido; VM = Valor Máximo
Fonte: FIT-CETESB, 2012.

Sendo a principal fonte de alumínio na água de consumo proveniente do uso de sulfato de alumínio como coagulante no tratamento da água, e segundo a legislação vigente, o limite máximo de alumínio dissolvido em águas de classes I, II é de 0,1 mg L⁻¹ e classe III é

de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$. Sendo também de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, o limite máximo permitido para o lançamento de efluentes contendo alumínio em corpos receptores.

No município de Uberlândia, Minas Gerais, de acordo com as análises de qualidade da água potável realizadas pelo Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE) para o ano de 2012, o valor mínimo para a concentração de alumínio, encontrado na água bruta do Ribeirão Bom Jardim, foi de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ e o valor máximo foi de $0,18 \text{ mg L}^{-1}$ na estação de tratamento e $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ na rede de distribuição. Esses resultados confirmam a presença de alumínio tanto na água bruta quanto na tratada e deixa um alerta, pois os valores encontrados mesmo que abaixo do permitido pela legislação, ainda são valores altos e que a longo prazo podem vir a causar problemas.

2.5 Remoção ou minimização do teor de alumínio na água

Os processos tradicionais de remoção de metais objetivam à adequação das descargas de efluentes líquidos aos padrões de qualidade ambiental determinados pela legislação antes de serem lançadas nas redes de esgoto ou nos corpos receptores.

Souza (2007) cita que, segundo Ortiz, (2000); Gaspar, (2003); Pino, (2005); Meena *et al.*, (2005), os principais tratamentos realizados pelas industriais são a precipitação química, coagulação, troca iônica, adsorção com carvão ativado, osmose reversa e eletrodialise.

Na remoção e/ou minimização do alumínio residual da água após o tratamento convencional (coagulação, floculação, filtração), várias abordagens garantem esse objetivo, entre elas utilizar o pH ótimo no processo de coagulação, evitar a sobredosagem do agente coagulante, garantir uma mistura apropriada, otimizar a velocidade das pás na floculação e garantir uma eficiente filtração. Sob condições operacionais adequadas, é possível atingir concentrações de alumínio de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ou inferiores nas estações de tratamento de grandes dimensões. Em estações de pequenas dimensões, é difícil atingir estes valores, podendo atingir, no entanto, valores de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de alumínio ou até inferiores nas águas tratadas (WHO, 2003).

A remoção do alumínio da água pode ser obtida por vários métodos, no entanto, a efetividade de remoção não é igual para todos eles. No Quadro 2.2 são apresentados processos mais utilizados e suas respectivas efetividades na remoção do alumínio.

Quadro 2.2 - Processos para remoção de alumínio da água.

Processo	Eficiência (%)	Observações
<i>Stripping</i>	0 – 20	Fraco
Coagulação - Sedimentação – Filtração	0 – 60	Moderado
Calagem	40 – 70	Moderado a bom
Troca iônica – resina aniônica	0 – 20	Fraco
Troca iônica – resina catiônica	90 – 100	Bom a excelente
Osmose reversa	90 – 100	Excelente
Ultrafiltração	-	Informações insuficientes
Eletrodialise	90 – 100	Excelente
Oxidação química/desinfecção	0 – 20	Fraco
Adsorção – CAG	-	Informações insuficientes
Adsorção – CAP	-	Informações insuficientes
Alumina ativada	-	Informações insuficientes

Adaptado de Srinivasan *et al* (1999a)

De acordo com Srinivasan e colaboradores (1999a), como apresentado no Quadro 2.2, os tratamentos mais eficientes são os de troca iônica por resina catiônica, osmose reversa e eletrodialise, atingindo valores de 90 a 100% de eficiência na remoção de alumínio da água. Os métodos de tratamento como o *stripping*, oxidação química/desinfecção e troca iônica com resina aniônica não são efetivos para a remoção do alumínio, já processos combinados de coagulação, sedimentação e filtração se mostram mais efetivos. Porém, sendo mais comum a aplicação combinada de coagulação, sedimentação e filtração, por a ser uma forma clássica e usual, além de ter baixo custo e possibilitar o tratamento de um grande volume de água, estes processos devem ser otimizados ao máximo para garantir sua eficiência.

Ainda de acordo com os autores supracitados, a adsorção em carvão ativado, em suas pesquisas, não possui informações suficientes que possam caracterizar esse método como eficiente e bom na remoção de alumínio e outros metais da água. No entanto, mais recentemente, diversos estudos desenvolvidos comprovaram ser a adsorção em carvão ativado um método eficiente no tratamento de efluentes contendo metais.

Uma comparação entre os principais processos de remoção de metais com suas respectivas vantagens e desvantagens de acordo com Volesky (2001), Zouboulis *et al.*, (2004), Gaspar (2003) apud Souza (2007) é apresentada no Quadro 2.3.

Quadro 2.3 - Vantagens e desvantagens dos principais processos de remoção de metais.

Método de remoção	Vantagens	Desvantagens
Precipitação química seguida de filtração	Processo simples de baixo custo	Separação difícil para concentrações elevadas, baixa eficiência e alta produção de lodo
Tratamento eletroquímico	Possibilita a recuperação dos metais	Elevado custo e produção de lodo
Osmose reversa	Efluente tratado se torna puro possibilitando o reúso	Elevado custo e utilização de altas pressões
Troca iônica	Efetiva e possibilita a recuperação dos metais	Elevado custo da resina, sensibilidade a presença de partículas indesejadas e custo na recuperação da resina
Adsorção	Uso de adsorventes convencionais como os biossorventes	Processo não efetivo para alguns metais

Adaptado de Souza (2007).

Cada um desses processos tem suas vantagens e desvantagens, mas os métodos de adsorção e troca iônica são os métodos mais efetivos para o tratamento de águas, (KO *et al.*, 2001), além disso, os outros processos geralmente não conseguem alcançar o limite estabelecido pela legislação para a concentração do efluente.

Estudos sobre a remoção de íons metálicos nos quais são utilizadas tecnologias de adsorção estão sendo desenvolvidos por vários autores.

Singh e colaboradores (2005) promoveram a investigação da adsorção de Al^{3+} utilizando 3 diferentes adsorventes de baixo custo: casca de arroz, casca de arroz carbonizada e carvão ativado granular (GAC). Os materiais foram caracterizados em relação à área superficial, porosidade, densidade e quantidade de carbono. Microscopia eletrônica de varredura foi realizada para uma melhor caracterização dos materiais. O material que obteve a melhor capacidade de adsorção foi a casca de arroz carbonizada (em pH ótimo de 4,2), obtendo uma remoção maior que 90% nas concentrações analisadas. O modelo isotérmico que melhor descreveu a adsorção em casca de arroz e com GAC foi o modelo de Freundlich, enquanto a adsorção pela casca de arroz carbonizada seguiu o modelo de Langmuir. Foi observado que a capacidade de adsorção na casca de arroz diminuiu com o aumento da concentração de Al^{3+} .

Al-Muhtaseb e colaboradores (2008) investigaram o uso de um carvão ativado mineral preparado localmente e um comercial (BDH) para remoção de alumínio trivalente de soluções aquosas em várias condições de pH e concentrações. Observaram que em meio ácido (pH 4), ambos adsorventes exibiram máximas capacidades (quase equivalentes) para adsorção de alumínio. Os experimentos revelaram que o carvão ativado mineral era capaz de adsorver melhor os traços ou baixas concentrações de íons de alumínio na solução. Em baixas concentrações iniciais de alumínio e baixo pH, a adsorção de alumínio pelo carvão ativado mineral foi de 0,305 mg g⁻¹ e taxas mais elevadas de adsorção inicialmente e em períodos maiores, refletindo num maior tempo para saturação, enquanto que o uso de carvão ativado BDH foi apenas 0,021 mg g⁻¹. No entanto, o BDH foi mais eficaz na adsorção de alumínio com altas concentrações e baixo pH.

Kumari & Ravindhranath (2012) utilizaram carvão ativado preparado a partir das plantas *Moryngea millingtonia* e *Cygium arjunum* com o objetivo de estudar a adsorção de íons de alumínio monomérico de águas poluídas. Vários parâmetros físico-químicos, tais como pH, tempo de equilíbrio e dosagem de adsorvente, agitação, presença de outros íons foram otimizados para a remoção máxima de Al³⁺ em um sistema batelada. Eles verificaram que cátions de sulfato, nitrato e carbonato não interferiram na adsorção de Al³⁺, porém, íons de flúor e cloretos sim. Os experimentos foram desenvolvidos utilizando diversas amostras de águas residuárias recolhidas de efluentes industriais e lagos poluídos. Os resultados foram considerados um sucesso notável na remoção de Al³⁺ de águas residuais chegando a 100% de remoção.

Verificando-se as desvantagens dos métodos convencionais apresentados anteriormente a adsorção surge como uma alternativa para o tratamento de águas residuárias contendo metais pesados. Usualmente este processo é realizado em uma coluna empacotada com carvão ativo (BORBA, 2006).

2.6 Adsorção

O termo adsorção foi utilizado pela primeira vez em 1881 por Kayser para descrever a captação de gases por carvões. Na mesma época, R. von Ostrejko descobriu os carvões ativados como são conhecidos atualmente e, em 1901, patenteou dois diferentes métodos de produção, que hoje, são a base dos processos de ativação física e ativação química utilizados industrialmente (CASTRO, 2009).

O uso pioneiro da adsorção como um processo de purificação, segundo Rodrigues (2002), despertou o interesse pelo assunto no início do século XIX e a partir de então muitos pesquisadores se dedicam a estudar a adsorção, desde os seus princípios fundamentais até suas aplicações.

A adsorção é uma das técnicas mais efetivas no tratamento de águas e águas residuárias. Este processo é empregado nas indústrias para reduzir os níveis de compostos nocivos ao ambiente dos efluentes gerados por elas (AHMARUZZAMAN & SHARMA, 2005). Na remoção de metais da água, a adsorção com carvão ativado é amplamente empregada. O processo de adsorção também é usado na purificação de gases e como meio de fracionamento de fluidos que são difíceis de separar por outros meios de separação. As indústrias químicas e de óleo fazem uso extensivo da adsorção na limpeza e purificação de águas residuárias e desidratação de gases (HINES & MADDOX, 1985). Verifica-se também a presença deste processo na remoção de corantes de águas residuárias (STEPHEN, 2005).

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados de adsorvatos, enquanto a fase sólida, que retém o adsorvato, é chamada de adsorvente (MASEL, 1996).

A migração dos componentes de uma fase para a outra tem como força motriz a diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Usualmente, o adsorvente é composto de partículas que são empacotadas em um leito fixo onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for essa superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA, 2006).

Adsorção a partir de uma solução envolve a transferência de espécies solúveis da fase líquida para a superfície do adsorvente, uma transferência que é regulada pela dinâmica do sistema que resulta na separação de fases (WEBBER & SMITH, 1986). A adsorção em fase líquida é utilizada na remoção de compostos orgânicos da água ou soluções orgânicas, impurezas coloridas de compostos orgânicos, dentre outros (GEANKOPLIS, 1993).

O soluto presente em fase líquida é adsorvido na superfície do adsorvente a partir de quatro passos, como ilustrado na Figura 2.4.

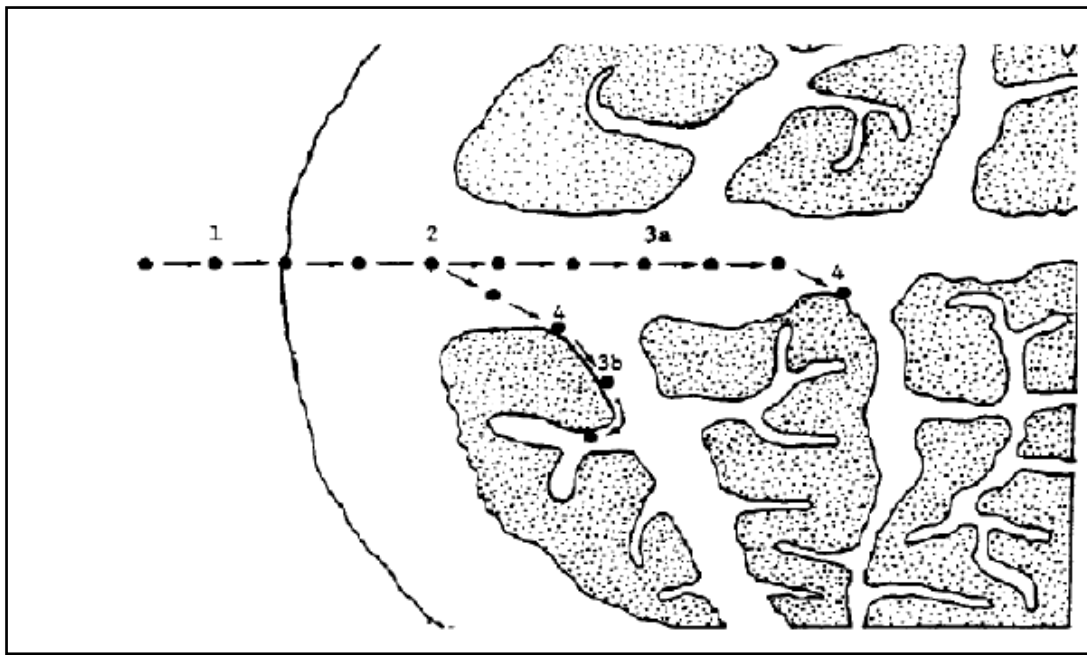


Figura 2.4 - Etapas do processo de adsorção.

FONTE: Adaptado de Webber & Smith (1985) apud Canteli (2013).

- 1) Transporte do adsorvato através da solução líquida para a camada limite ao redor do adsorvente (etapa rápida);
- 2) Transporte por difusão do adsorvato da camada limite até a entrada dos poros, chamada difusão externa (etapa lenta);
- 3) Transporte entre os poros do adsorvente pela difusão molecular através do líquido presente no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (etapa lenta);
- 4) Ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente (etapa rápida).

Os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente pela ação de diversos tipos de forças químicas como: ligação de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de Van der Waals (VALENCIA, 2007).

Quando as moléculas de adsorvato presentes na fase fluida atingem a superfície do adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de Van der Waals que agem na superfície da fase sólida, cria um campo de força que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que esta molécula de adsorvato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das moléculas vizinhas (HOMEM, 2001).

O processo de adsorção depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato, depende da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente. Outro fator importante é a presença de espécies diferentes do adsorvato, que podem provocar competição por sítios de adsorção (COONEY, 1999; RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996).

Segundo Ruthven (1984), quando se fala em adsorção, é comum haver uma separação entre a adsorção física, que envolve forças intermoleculares fracas, e a adsorção química (quimissorção), que envolve essencialmente a formação de ligações químicas entre o adsorvente e as moléculas que estão sendo adsorvidas, embora ocorram muitos casos intermediários, além de os dois tipos de adsorção podem ocorrer simultaneamente.

A adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas forças de Van der Waals, que tornam as moléculas fisicamente presas na superfície do adsorvente. Estas interações têm um longo alcance, porém, são fracas. A energia produzida quando uma partícula é fisicamente adsorvida é da mesma ordem da entalpia de condensação. Este tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível. A fisissorção corresponde a uma interação de natureza puramente eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do sólido. Origina-se pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas (DROGUETT, 1983). Este tipo de adsorção não é localizado, logo é de caráter reversível (DABROWSKI, 2001).

A quimissorção corresponde a uma interação de tipo química, na qual os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido experimentam reordenamento e os orbitais respectivos mudam de forma, de modo similar a uma reação química. Mas nem sempre a alteração eletrônica é completa no sentido dos enlaces químicos comuns, covalentes ou iônicos; pode ocorrer somente uma modificação ou deformação parcial dos orbitais (DROGUETT, 1983). A entalpia de adsorção química é muito maior que a de adsorção física. Este tipo de adsorção é mais seletivo e de caráter irreversível (DABROWSKI, 2001).

Embora a adsorção física e química sejam caracterizadas por diferentes efeitos térmicos, não existe uma diferença clara entre os dois mecanismos. Uma grande distribuição da nuvem de elétrons perto do adsorvente e o compartilhamento de elétrons é frequentemente resultado do mesmo efeito de calor. Em alguns casos tem-se observado que a quantidade de

adsorvato quimissorvida na superfície aumenta com o aumento de temperatura. Considerando a natureza da ligação, este efeito pode ser esperado (HINES & MADDOX, 1985).

No Quadro 2.4 são apresentadas as principais diferenças entre a adsorção química e física.

Quadro 2.4 - Características e diferenças entre a adsorção física e a adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção (< 2 ou 3 vezes que o calor latente de vaporização)	Alto calor de adsorção (> 2 ou 3 vezes que o calor latente de vaporização)
Formação de monocamada ou multicamada. Não há dissociação das espécies adsorvidas. Somente significativa a baixas temperaturas	Somente formação de monocamada. Pode envolver dissociação das espécies adsorvidas. Possível em uma larga escala de temperatura
Rápida, não ativada, reversível. Não há transferência de elétron embora possa haver polarização do adsorvato	Ativada, pode ser lenta e irreversível. Ocorre a transferência de elétrons, formando uma ligação entre o adsorvato e o adsorvente

FONTE: Ruthven (1984) apud Borba (2006)

Ao se estudar as características de adsorção em fase líquida, é observada a influência de vários outros fatores como atração entre o carvão e o adsorvato, e carvão e o solvente; competitividade na interface pela presença de múltiplos adsorvatos; adsorção de dois ou mais componentes sobre um adsorvente, cada um afetando a adsorção do outro; tamanho da molécula de adsorvato; distribuição do tamanho de poros no carvão ativado; concentração dos constituintes na fase líquida. Além desses fatores, também pode-se citar a influência do tempo de residência do sistema, pH e temperatura da fase líquida, viscosidade e velocidade de difusão para a transferência de massa (GOLIN, 2007).

O processo de adsorção pode ocorrer de diferentes maneiras, no que se refere ao modo operacional ou configuração do sistema operacional. Os sistemas operacionais mais utilizados são do tipo batelada ou leito fixo.

2.6.1 Adsorventes

O estudo do processo de adsorção e utilização industrial de adsorvedores não é recente. Os materiais adsorventes foram descobertos na segunda metade do século XVIII, quando foi observada a adsorção de gases por carbono ativado. A adsorção de gases tóxicos

por carvão ativado foi utilizada também durante a primeira Guerra Mundial, na confecção de máscaras para proteção (FRANCHI, 2004).

Adsorventes são partículas sólidas porosas utilizadas no processo de adsorção. Para processos práticos de separação, com uma alta capacidade adsortiva, é necessário escolher um adsorvente que possua poros de diâmetro variando entre poucos Ângstrons a poucas dezenas de Ângstrons (RUTHVEN, 1984). Tipicamente, os adsorventes estão na forma de *pellets*, grânulos ou esféricos, que variam de 0,1 mm a 12 mm de tamanho de partícula (GEANKOPLIS, 1993).

A seleção de um adsorvente inclui considerações da área superficial bem como o tipo de adsorvato e solvente envolvidos no processo de adsorção, desde relatos dos tipos de ligações que são formados entre o sólido e o fluido. A quantidade de adsorvato que pode ser coletada em uma unidade de área superficial é pequena e, por isso, os adsorventes porosos com grande superfície interfacial são selecionados para aplicações industriais (HINES & MADDOX, 1985).

Na adsorção, a escolha do sólido adsorvente é um ponto determinante para se alcançar alta eficiência no processo. Em geral, todo material sólido tem alguma capacidade de adsorção. Entretanto, existem poucos sólidos que possuem propriedades adequadas para serem usados como adsorventes em processos industriais de separação ou no tratamento de efluentes (HEUMANN, 1997).

Existem vários tipos de adsorventes, dentre os quais se destacam as zeólitas, a sílica gel, as aluminas ativadas, e o carvão ativado. Estes adsorventes têm uma ampla variedade de formas químicas, tamanho dos poros e diferentes estruturas de superfície, o que reflete no alcance de suas aplicações industriais (DABROWSKI, 2001).

Canteli (2013) cita que, de acordo com Seader & Henley (2006), para ser adequado a projetos industriais, o adsorvente deve apresentar algumas características como:

- Possuir alta seletividade,
- Alta capacidade de retenção, para minimizar a quantidade de adsorvente utilizado;
- Favorecer o transporte para uma rápida adsorção;
- Possuir estabilidade química e térmica;
- Possuir baixa solubilidade em contato com o fluido, para preservar a quantidade de adsorvente e as suas propriedades físicas e químicas;
- Dureza e resistência mecânica para evitar o esmagamento e a erosão;
- Facilitar o fluxo;

- Não promover reações químicas indesejáveis;
- Ter a capacidade de ser regenerado;
- E ser economicamente viável (baixo custo).

Na literatura são encontrados diversos estudos sobre a utilização de adsorventes não convencionais e de baixo custo, constituídos, principalmente, por biomassas, cascas de várias frutas como a de coco, entre outras; resíduos agrícolas e/ou rejeitos industriais. São exemplos: o endocarpo do coco seco (HU & SRINIVASAN, 1999), bagaço de cana (BERNARDO *et al.*, 1997), caroço de azeitona (ALVIM-FERRAZ & GASPAR, 2004), casca de arroz (FENG *et al.*, 2004; BISHNOI *et al.*, 2004; QI *et al.*, 2004).

No Quadro 2.5 são apresentadas algumas características físicas dos adsorventes mais utilizados comercialmente.

Quadro 2.5 - Características físicas dos adsorventes mais utilizados.

Adsorvente	Natureza	Diâmetro dos poros (Å)	Área de superfície (m ² g ⁻¹)
Sílica Gel	Hidrofílico	20 – 150	300 – 850
Carvão Ativado	Hidrofóbico	10 – 60	200 – 1200
Alumina Ativada	Hidrofílico	10 – 75	320
Zeólitas	Polar- Hidrofílico	3 – 10	600 – 700

FONTE: Adaptado de Seader & Henley (2006) apud Canteli (2013).

Segundo Yang (2003), o carvão ativado possui vantagens como ser o único adsorvente comercial que é utilizado sem a necessidade de remoção de umidade; ter uma grande e acessível superfície interna e possuir calor de adsorção, geralmente menor que em outros adsorventes. Devido a isto, a regeneração do carvão ativado requer menor energia do que outros adsorventes.

2.6.2 Carvão ativado

A primeira aplicação do carvão ativado no setor industrial ocorreu na Inglaterra em 1974, quando foi usado como agente de descoloração na indústria de produção de açúcar. Este evento marcou o início dos estudos do carvão ativado utilizado em fases líquidas. A primeira aplicação em grande escala em fase gasosa ocorreu em meados do século XIX quando, em

1854, o prefeito de Londres ordenou a instalação de filtros de carvão vegetal em todos os sistemas de ventilação dos esgotos para eliminar os odores desagradáveis e, em 1872, máscaras gasosas com filtros de carvão foram usadas em indústrias químicas para impedir a inalação de vapores de mercúrio (BANDOSZ, 2006; COUTO, 2009). A primeira Guerra Mundial estimulou o desenvolvimento tanto da produção quanto da aplicação do carvão ativado, que foi usado para melhorar a qualidade das máscaras para proteção contra gases venenosos (COUTO, 2009).

Dentre os vários tipos de materiais adsorventes frequentemente utilizados, o carvão ativado é o mais popular e tem sido tradicionalmente usado na remoção de odor, gosto e cor, causados pela presença de traços de poluentes em misturas gasosas ou líquidas. Esta alta capacidade de adsorção e versatilidade no uso tem expandido sua aplicação para o tratamento de efluentes em geral (NOLL *et al.*, 1992; CHOY *et al.*, 1999; PUZIY *et al.*, 2004; KOBYA *et al.*, 2005). É largamente utilizado nos processos de purificação e separação, e geralmente é utilizado na forma granular, paletizado, em pó ou moldado (SUZUKI, 1994). Seu grande uso se deve à grande quantidade de micro e meso poros o que fornece uma elevada área superficial (YANG, 2003). Segundo a IUPAC (1982), os poros do carvão ativado podem ser classificados em função do diâmetro como mostrado na Figura 2.5.

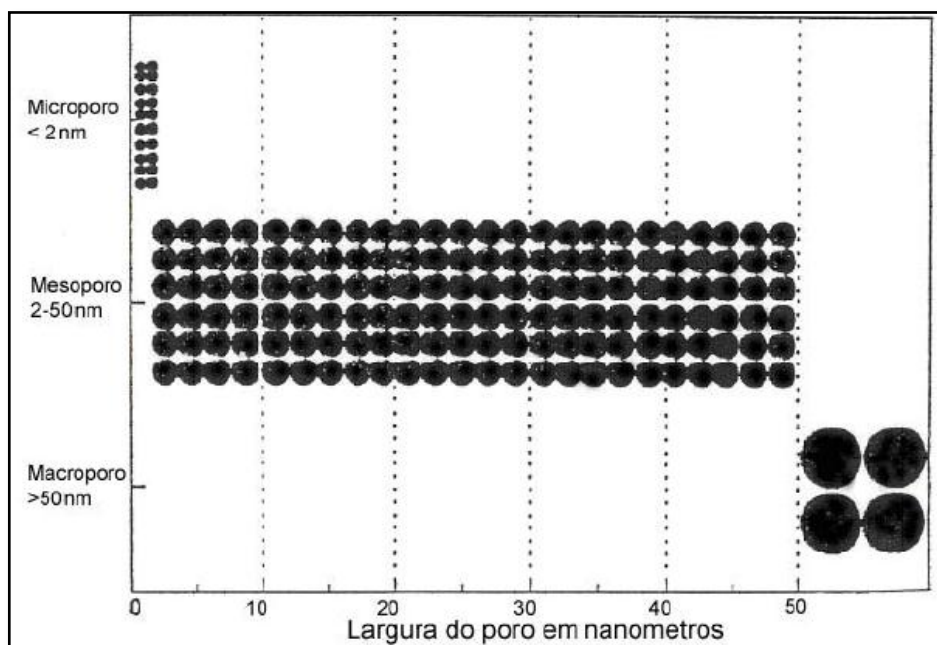


Figura 2.5 - Classificação do tamanho do poro de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, 1982. Adaptado de Valencia (2006).

Os microporos contribuem para a maior parte da área superficial, que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de pequenas dimensões. Os mesoporos são importantes para a adsorção de moléculas maiores e moderadas, proporcionando também a maior parte da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos. Já os macroporos, são considerados sem importância para o fenômeno da adsorção, possuindo a função de servir como via de transporte para as moléculas atingirem os outros tipos de poros (TEIXEIRA, 2001; COUTINHO *et al.*, 2005).

A característica incomparável do carvão ativado é a sua larga superfície interna localizada dentro da rede de poros estreitos, onde a maior parte do processo de adsorção tomará lugar e cujo tamanho e forma dos poros também influenciam na seletividade da adsorção através do efeito de peneira molecular (RODRIGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998).

Segundo Ruthven (1984) e Strauss (1975), entre outros autores, o carvão ativado pode ser de origem mineral ou produzido a partir de carbonização por exposição a altas temperaturas de diversos tipos de biomassa, como madeira, casca de nozes, casca de coco ou qualquer outro material carbonáceo. A ativação pode ser feita por processo físico (exposição a uma corrente de vapor de água ou dióxido de carbono (CO_2) a altas temperaturas, na faixa de 700 a 1100°C), ou por meio químico (lavagem do carvão com algumas soluções específicas ácidas ou básicas, seguida de aquecimento a alta temperatura). Com ambos os processos de ativação, o resultado é o aparecimento de uma elevada área superficial específica no carvão ativado, com valores variando entre 300 a 2500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Embora o uso do carvão ativado como adsorvente tenha destaque devido, principalmente, a sua grande área superficial específica, conforme Rousseau (1987), Carrasco-Marín *et al.* (1992) e Raymundo-Piñero *et al.* (2000), não existe mais o consenso de que a área superficial específica seja a característica determinante para que o carvão ativado tenha um bom desempenho como adsorvente. Outros autores apresentam resultados onde o volume de distribuição dos poros, o diâmetro dos poros e as propriedades químicas aparecem como características determinantes para o bom desempenho do carvão ativado como adsorvente. Assim, Alves (2007) afirma que, além das propriedades físicas, deve-se observar e avaliar as propriedades químicas do carvão ativado como o pH e a natureza ácida ou básica da sua superfície. Esta avaliação tem como objetivo, identificar quais propriedades do carvão ativado é determinante no processo de adsorção estudado, reforçando assim a especificidade da relação adsorvato-adsorvente.

A interação adsorvato-adsorvente na adsorção física é uma função da polaridade da superfície do sólido e da adsorvidade. O caráter apolar da superfície do carvão ativado é fator preponderante na adsorção de moléculas apolares por um mecanismo não específico, podendo ser incrementada pela adequada modificação da natureza química da superfície do carvão (por exemplo, a oxidação), desde que este produza um incremento na interação superfície-adsorvato (YING *et al.*, 2007).

As propriedades do carvão ativado dependem das estruturas porosas e dos grupos químicos presentes em sua superfície. As propriedades físicas da superfície são descritas pela área superficial específica e porosidade, enquanto que as químicas, dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície (MORENO-CASTILLA, 2004).

De acordo com a temperatura na qual o carvão foi exposto ao oxigênio na etapa de ativação, são formadas as superfícies ácidas e básicas presentes no carvão ativado. Superfícies ácidas são formadas quando uma solução oxidante é colocada em contato com o carvão em temperaturas na faixa de 300 a 400°C. Assim, esta superfície caracteriza o carvão-L. As superfícies ácidas são caracterizadas pela presença de grupos funcionais como: grupos carboxílicos, grupo fenol, grupo carbonila, grupo anidrido carboxílico, grupo ciclo-peróxido. Por outro lado, a superfície básica é formada em atmosfera inerte em temperaturas acima de 700°C; esta superfície caracteriza o carvão-H. A superfície básica é caracterizada pela presença de um grupo funcional denominado pirano (CHEREMISINOFF, 1978).

De acordo com Fernandes (2005), os radicais ácidos estão associados à superfície com grande quantidade de oxigênio e possuem a propriedade de troca de ânions, ao passo que, superfícies com baixas quantidades de oxigênio são responsáveis por características básicas e efetuam trocas de cátions.

Na Figura 2.6 são apresentadas os principais grupos funcionais, ácidos e básicos, encontrados na superfície de carvões ativados.

Alguns pesquisadores têm utilizado carvão ativado para a adsorção de íons metálicos em solução. Assim, Youssef (2003), utilizou como matéria-prima o sabugo de milho para o preparo de carvão ativado, avaliando a capacidade desse material como adsorvedor de íon cádmio (II) em solução. O carvão foi ativado quimicamente com ácido sulfúrico concentrado em temperaturas na faixa de 180 a 220°C, e com cloreto de zinco a 600°C. Os resultados obtidos mostraram que os carvões ativados com ácido sulfúrico tinham uma área superficial na ordem de $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e os ativados com cloreto de zinco área superficial na faixa de $700 - 900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Neste estudo foi constatado que a concentração de carbono e do grupo funcional

oxigênio, no carvão ativado pelo ácido sulfúrico eram mais elevadas do que no ativado pelo cloreto de zinco. Foi observado também que a adsorção de cádmio depende mais da química da superfície do carvão do que da área superficial específica, e que é controlada parcialmente pela difusão nos poros do carvão.

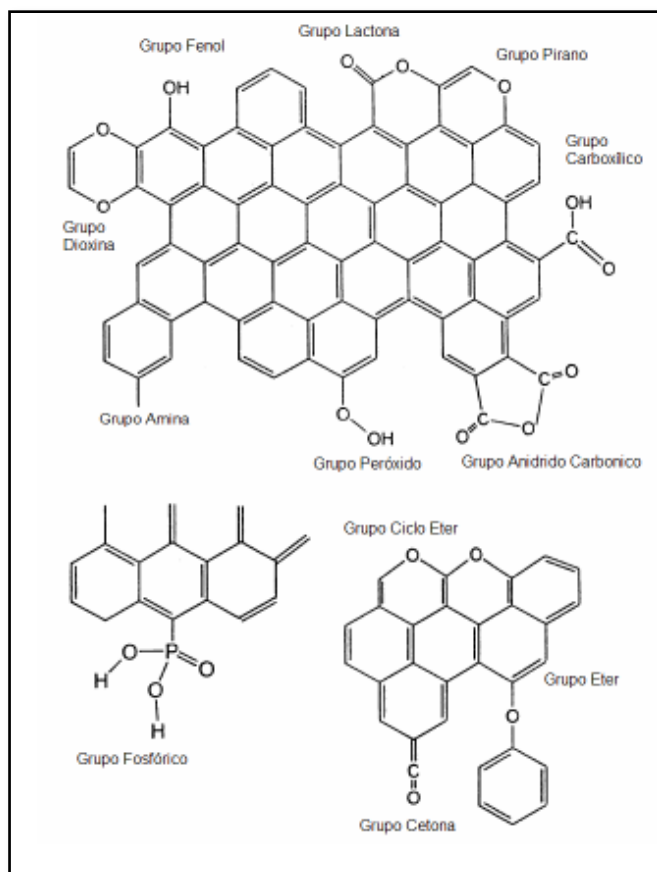


Figura 2.6 - Principais grupos funcionais encontrados na superfície do carvão ativado

FONTE: Brennan, (2001) apud Valencia (2007).

Chen e Wu (2004) avaliaram a adsorção de íons cobre em carvão ativado industrializado e verificaram que a adsorção de cobre era aumentada pela presença de ácidos húmicos, previamente adsorvidos ao carvão.

Puziy e colaboradores (2004) estudaram um modelo complexo da remoção de íons de metais pesados por carvão ativado. Mostraram que a adsorção depende, em ordem de prioridade, do pH da solução e da concentração dos íons do metal pesado em solução. Descreveram o processo de adsorção do metal pelo modelo de complexação na superfície e segundo os resultados obtidos, foi concluído que esse modelo representou de forma coerente o sistema, além de descobrirem a existência de um único complexo formado na superfície.

Ricordel e colaboradores (2001) estudaram a cinética, a caracterização e o modelo de remoção de metais pesados por adsorção em carvão ativado produzido da casca do amendoim. Nesse estudo, as características físicas e químicas foram determinadas e a eficiência de remoção dos metais foram avaliadas em ensaios batelada em função do tamanho da partícula do adsorvente e da concentração do adsorvato. A cinética de adsorção foi acompanhada, baseada nas quantidades de metais adsorvidos em vários intervalos de tempo. O modelo cinético e a curva da isoterma também foram investigados. Os resultados obtidos, mostraram que os íons de Pb^{2+} tem mais afinidade com o carvão ativado do que Cd^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , além da adsorção ser dependente da distribuição do tamanho da partícula e da relação metal/carvão ativado.

A revisão da literatura apresentada mostra que o uso da adsorção, como método de tratamento de efluentes líquidos contendo metais, tem sido alvo de estudo de diversos pesquisadores, não somente com o carvão ativado. Contudo, existe uma grande especificidade entre cada adsorvente e adsorvato, o que leva a necessidade de estudos mais específicos e amplos.

2.6.3 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e sistema experimental (ALVES, 2007).

O conhecimento da cinética de adsorção serve para examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção, tais como a transferência de massa entre as fases e a reação química, sendo que vários modelos cinéticos podem ser testados para interpretar os dados experimentais. Uma boa correlação dos dados cinéticos revela o mecanismo de adsorção. A cinética permite ainda determinar a quantidade de soluto que é retirada de uma solução com relação ao tempo, o que é de grande importância quando se deseja projetar um sistema de tratamento de efluentes por adsorção (ŞENGİL & ÖZACAR, 2005; HO & MACKAY, 1999a, HO & MACKAY, 1999b).

Vários sistemas de adsorção têm sido investigados nas últimas décadas e alguns modelos cinéticos têm sido propostos e utilizados para ajudar na identificação do mecanismo ou etapa limitante nos processos de adsorção. Para investigar o mecanismo de adsorção, as constantes características do processo têm sido, em geral, determinadas utilizando a equação

de pseudo-primeira ordem, baseada na capacidade do sólido e a equação de pseudo-segunda ordem baseada na adsorção na fase sólida (HO, 1999b; CHEUNG *et al.*, 2001).

De acordo com Tunali e colaboradores (2006), a equação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem, linearizada, é dada pela Equação 2.1:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{K_p}{q_e} \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (2.1)$$

em que, K_p (min^{-1}) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem, t (min) é o tempo de adsorção, q_e e q_t (mg g^{-1}) são as quantidades de adsorvato retidas no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (OLIVEIRA, 2007).

Esse modelo, um dos mais utilizados nos estudos dos processos de adsorção, considera que a velocidade de adsorção depende proporcionalmente do número de sítios ativos disponíveis (SAEED *et al.*, 2005).

O modelo de pseudo-segunda ordem tem como base a capacidade de adsorção no equilíbrio, e considera a adsorção química entre o sólido adsorvente e o adsorvato presente na fase fluida, envolvendo troca e/ou compartilhamento de elétrons entre este e átomos da superfície do material sólido (TATY-COSTODES, 2003; HO, 2006).

Para sistemas de pseudo-segunda ordem, o modelo cinético, na forma linearizada, é dado pela Equação 2.2 (HO, 1999b):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} = \frac{1}{u} + \frac{t}{q_e} \quad (2.2)$$

A constante de velocidade de pseudo-segunda ordem k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) e q_e podem ser obtidos do gráfico que relaciona t/q_t em função de t ; u é a velocidade inicial do processo ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$). Assim, o parâmetro que influencia a cinética de adsorção é a capacidade de adsorção no equilíbrio q_e , a qual é dependente da concentração inicial e da natureza do adsorvato, e também da quantidade utilizada de adsorvente (OLIVEIRA, 2007).

2.6.4 Equilíbrio de adsorção e isothermas de adsorção

Para o estudo de processos de adsorção, faz-se necessário o conhecimento da condição de equilíbrio e a velocidade com que este é alcançado.

A adsorção de uma substância de uma fase fluida para a superfície de um sólido adsorvente, em um sistema específico, conduz a uma distribuição termodinamicamente definida desta substância entre as fases, quando o sistema alcança o equilíbrio. Com isso, a maneira mais comum de apresentar esta distribuição é expressar a quantidade de adsorvato por unidade de peso do adsorvente, como uma função da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida, em uma temperatura constante, obtendo assim as isotermas de adsorção (SLEJKO, 1985).

As isotermas de adsorção são normalmente desenvolvidas para avaliar a capacidade do carvão ativado para a adsorção de uma molécula em particular. Elas constituem a primeira informação experimental, que é geralmente usada como uma janela para discriminar entre diferentes carvões ativados e assim, escolher o mais apropriado para uma determinada aplicação (CHEREMISINOFF & ELLERBUCH, 1978; MORENO-CASTILLA, 2004). Esses estudos de adsorção em condições estáticas complementam-se com os estudos da cinética do processo, que auxiliam na interpretação do mecanismo da interação, bem como com estudos em coluna (CASTILLA, 2004).

A partir das isotermas é possível determinar a área da superfície do adsorvente, o volume dos seus poros e sua distribuição estatística, bem como o calor de adsorção. Muitas equações teóricas ou semi-empíricas foram desenvolvidas para interpretar ou prever as isotermas. As equações de Langmuir, Freundlich e a equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET) são as mais utilizadas no estudo da adsorção de gases e vapores sobre substâncias porosas. Para a adsorção de soluções, as equações de Langmuir e Freundlich são as mais empregadas (ROCHA, 2006).

As isotermas de adsorção, segundo a IUPAC (1994), foram classificadas tradicionalmente em seis tipos, como apresentado na Figura 2.7.

A isoterma do tipo I é classificada como Isoterma de Langmuir e caracteriza adsorventes com poros extremamente pequenos, na faixa de 0,8 a 1,8 nm. É baseada na aproximação gradual da adsorção limite que corresponde à monocamada completa. O tipo II corresponde à formação de multicamadas, representando adsorventes não porosos ou com poros relativamente grandes. O tipo III é um tipo raro. A adsorção inicial é lenta em virtude de forças de adsorção pouco intensas. Os tipos IV e V refletem o fenômeno da condensação capilar, característico de materiais mesoporosos. Por fim, as isotermas do tipo VI são indicativas de um só sólido não poroso com uma superfície quase completamente uniforme, também é um tipo bastante raro, onde a adsorção ocorre em etapas (ROCHA, 2006).

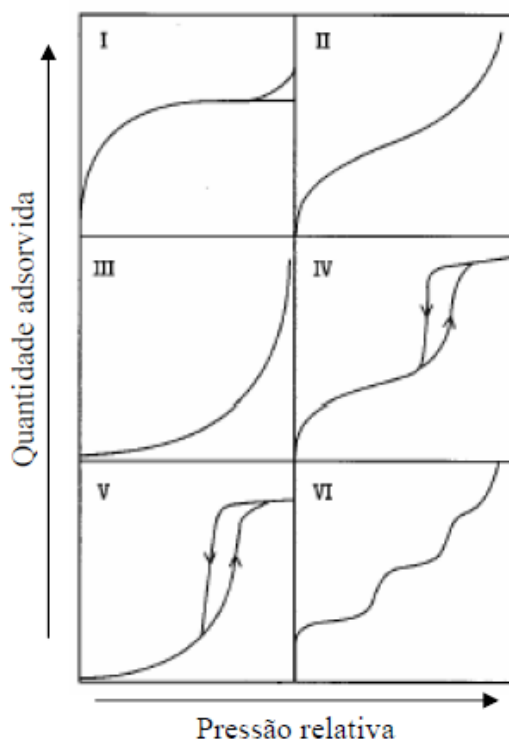


Figura 2.7 - Tipos de isothermas de adsorção (RABOCAI, 1979; WEBB & ORR, 1997). Adaptado de Rocha (2006).

2.6.5 Adsorção em batelada e leito fixo

O estudo da adsorção em batelada se faz importante e necessário, pois fornece informações sobre a dinâmica de adsorção e parâmetros de equilíbrio usados também no estudo da adsorção em colunas de leito fixo, além de possibilitar a avaliação da capacidade adsorptiva do material adsorvente visando, por exemplo, dimensionar sistemas de tratamento de efluentes contaminados por diversas espécies.

O processo em batelada consiste em colocar em contato uma massa do material adsorvente sólido com a solução contendo a espécie a ser retida, durante um período de tempo definido (OLIVEIRA, 2007).

A configuração em batelada, segundo Noll e colaboradores (1992), é a unidade adsorvedora mais simples, sendo constituída de reatores de mistura em série para tratamento de líquidos. Neste tipo de configuração, o adsorvente (sólido particulado) é misturado com o adsorvato da fase líquida até que se chegue ao equilíbrio. Alcançado o equilíbrio, as duas fases são separadas para disposição final, tratamento posterior ou recuperação do adsorvente.

No entanto, a adsorção em batelada apresenta como desvantagem a limitação de volume, pois não consegue tratar grandes volumes o que reflete em uma baixa eficiência. Geralmente seu uso dá-se em escala laboratorial para determinação de propriedades adsorptivas do material adsorvente como, por exemplo, as isotermas de adsorção.

A adsorção em leito fixo é um processo em estado não estacionário, ou seja, um processo contínuo. A configuração do tipo coluna com leito fixo, segundo Rodrigues (2002), é a mais utilizada tanto para correntes líquidas quanto para gasosas. A unidade operacional consiste em uma coluna de leito fixo recheada de material adsorvente, através da qual a corrente de fluido que se deseja tratar é passada continuamente por bombeamento de forma ascendente ou descendente. Essa corrente fluida é passada até que seja alcançada a saturação do leito ou até um valor de concentração pré-determinado. Geralmente são utilizadas no mínimo duas colunas em série, sendo que uma está em operação e a outra em manutenção ou processo de recuperação do adsorvente.

Na prática, a adsorção de metais é mais eficaz quando realizada em colunas de leito fixo do que em reator perfeitamente agitado (batelada). No entanto, os sistemas em coluna não permitem o uso de suspensões e são limitados pela perda de carga provocada pela presença do adsorvente. Em sistemas batelada é possível o uso de suspensões, mas tem a desvantagem das concentrações de soluto à saída poderem ser demasiado elevadas e de poder ocorrer o desgaste e, conseqüente, arrastamento de partículas de adsorvente para a saída (BOAVENTURA *et al.*, 2007).

A utilização da coluna de leito fixo no processo de adsorção apresenta inúmeras vantagens como facilidade de operação, construção, aumento de escala e possibilidade de automação. Além disso, uma quantidade representativa de solução pode ser continuamente tratada usando uma quantidade definida de adsorvente na coluna (AKSU & GÖNEN, 2004).

Embora a configuração contínua possa tratar grandes volumes de efluente, a sua limitação é devido à capacidade de retenção do adsorvente utilizado, ou seja, a saturação do adsorvente.

Na Figura 2.8 é apresentado o esquema de uma unidade de adsorção em coluna de leito fixo.

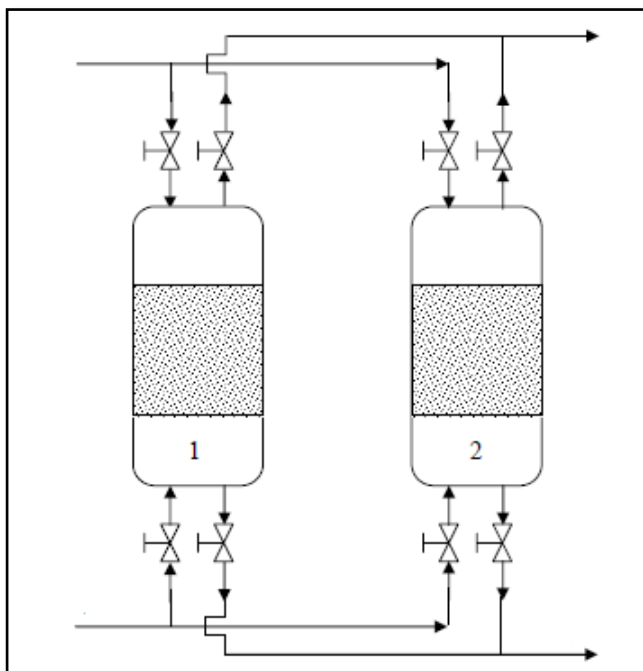


Figura 2.8 - Esquema de uma unidade adsorvedora em leito fixo com duas colunas.

Modificado e adaptado de Alves (2007).

Um dos aspectos mais importantes associados ao dimensionamento de uma coluna de adsorção de leito fixo é estabelecer o ponto de saturação para um dado conjunto de condições práticas e um adsorvente sólido particular, cuja seleção está relacionada a informações quanto à sua capacidade no equilíbrio (BORBA, 2006).

O estudo do equilíbrio dinâmico em colunas de leito fixo fornece informações como as dimensões do sistema, tempo de contato e fluxo (MORENO-CASTILLA, 2004). Além disso, foi observado que a altura do leito adsorvente, vazão volumétrica, pH e a concentração de entrada do soluto afetavam de maneira significativa o processo contínuo de adsorção (AKSU & GÖNEN, 2004; YORI *et al.*, 2007; HAN *et al.*, 2008).

O processo de adsorção em leito fixo envolve ciclos constituídos pelas etapas de saturação ou carga da coluna, seguida da dessorção ou regeneração e lavagem (REINOSO, 2004). Inicia-se logo que a solução contendo o adsorvato encontra o adsorvente durante o escoamento na entrada da coluna, formando uma zona de adsorção. Em um escoamento descendente vertical, a parte superior da camada de adsorvente inicia a adsorção e à medida que a solução desce pela coluna, o adsorvato vai sendo retido pelo adsorvente até o final da mesma (NOGUEIRA, 2010). Esta zona de adsorção caminha ao longo do leito até que toda a coluna fique saturada.

Quando o fluido tem seu primeiro contato com o adsorvente na entrada do leito, grande parte da transferência de massa se inicia. Enquanto o fluido passa através do leito, a concentração do adsorvato no fluido cai rapidamente com a distância do leito até zero, muito antes do final do leito. Após um pequeno tempo, o adsorvente na entrada do leito fica saturado com o adsorvato, e a transferência de massa passa a ocorrer em um ponto um pouco além da entrada. A concentração na saída permanece próxima de zero até que a zona de transferência de massa alcance a saída do leito (GEANKOPLIS, 1993).

A dinâmica de equilíbrio em colunas de adsorção é determinada pela distribuição do adsorvato entre o fluido e a superfície sólida. Esse equilíbrio geralmente é expresso em termos de concentração ou através do “carregamento” do adsorvente, que nada mais é do que o preenchimento dos sítios ativos com o adsorvato expresso em termos mássicos, molares ou volume de adsorvato por unidade de massa por unidade de superfície de área de adsorvente (SEADER & HENLEY, 2006).

2.6.5.1 Curvas de Carregamento (ruptura) ou *Breakthrough*

O desempenho da coluna de leito fixo é descrito por meio da curva de ruptura. O tempo e a forma da curva de ruptura são parâmetros importantes para a determinação da operação e resposta dinâmica da coluna de adsorção (AKSU & GÖNEN, 2004).

Existe um tempo de trabalho para a coluna de leito fixo que é determinado pela capacidade de adsorção do adsorvente que a preenche. Cada adsorvente apresenta uma capacidade de adsorção que varia dependendo do tipo de adsorvato. Além disso, o adsorvente é usado até que se alcance a sua saturação ou até que o efluente a ser tratado atinja um valor pré-determinado por lei na saída da coluna. O tempo de operação da coluna pode ser definido através da obtenção da curva de carregamento ou ruptura, chamada também de curva de trespassse ou *breakthrough curve*. Essa curva relaciona a concentração de adsorvato no efluente tratado com o volume de eluição ou o tempo (NOGUEIRA, 2010).

As curvas de ruptura são representadas por gráficos que relacionam a razão C/C_0 em função do tempo. A concentração do adsorvato em determinado tempo na saída da coluna é expressa por C (mg L^{-1}) e, C_0 (mg L^{-1}), se refere à concentração inicial do soluto na alimentação.

A análise da dinâmica de um sistema de coluna de leito fixo tem por base o desenvolvimento da curva de ruptura, que é dependente da geometria da coluna, das condições operacionais e dos dados de equilíbrio do sistema considerado (HINES & MADDOX, 1985).

O desempenho de uma coluna está bastante relacionado com o comprimento e a forma da zona de adsorção (Z_{ad}) que se desenvolve na coluna durante a passagem do fluido. Esta região desenvolve-se entre a seção da coluna que está saturada com o adsorvato e a seção que ainda contém adsorvente não saturado. Com o progresso da alimentação do fluido a ser tratado, a zona se move ao longo da coluna na direção do fluxo do fluido. Quanto menor esta região, maior o tempo de serviço da coluna durante o estágio de alimentação, e mais completa é a dessorção do adsorvato durante o estágio de regeneração (COONEY, 1999; GASPAR, 2003).

Como o fluxo do fluido é contínuo, o leito torna-se saturado em uma dada posição e a distribuição da concentração estabelece-se, conforme mostrado na Figura 2.9:

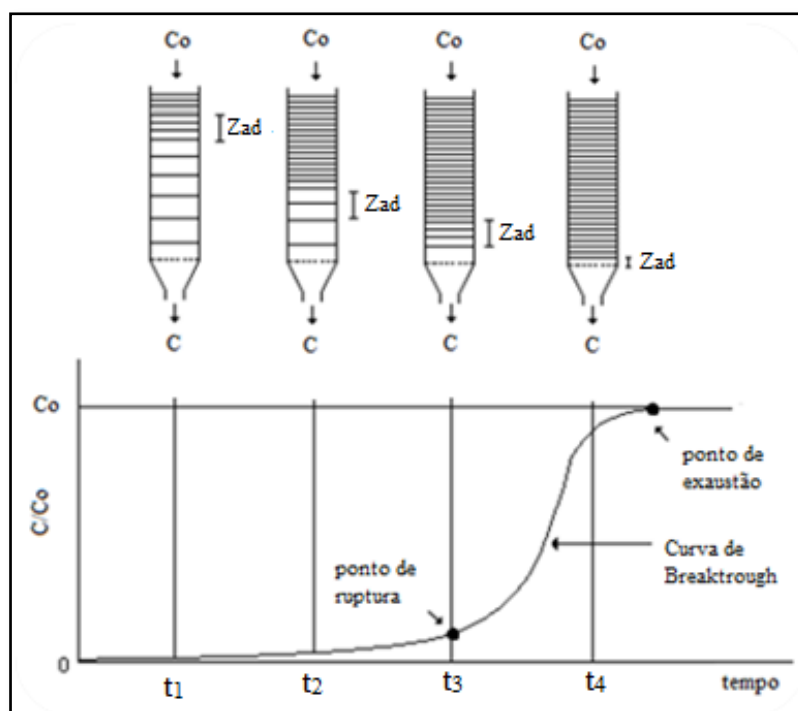


Figura 2.9 - Esquema representativo da zona de adsorção e curva de ruptura para coluna de leito fixo. Adaptado e modificado de EQ-801 (2000).

Observa-se na Figura 2.9, que inicialmente para t_1 , a camada de adsorvente situada na parte superior do leito, adsorve a solução rápida e efetivamente reduzindo assim a

concentração do adsorvato na saída da coluna, fazendo com que o efluente ao final do leito esteja praticamente livre do contaminante. Nesta situação, a camada superior do leito está praticamente saturada e a adsorção ocorre em uma zona de adsorção (*Zad*) relativamente estreita com mudança rápida de concentração. Continuando com o fluxo do efluente, a zona de adsorção (*Zad*) move-se descendentemente como uma onda, a uma taxa ordinariamente mais lenta que a velocidade linear do fluido através do leito (EQ-801, 2000).

No tempo t_2 , praticamente metade do leito está saturado com o adsorvato, porém a concentração na saída da coluna é ainda próxima de zero. Quando a zona de adsorção (*Zad*) estiver alcançado a parte inferior do leito, e a concentração do adsorvato na saída da coluna aumentar sensivelmente, o sistema inicia a ruptura (*breakthrough* ou ponto de ruptura), no tempo t_3 , então a concentração do adsorvato na saída aumenta rapidamente quando a zona de adsorção (*Zad*) passa através do fundo do leito e a concentração de saída iguala-se ao valor da concentração inicial (C_0). Prosseguindo com o escoamento, pouca adsorção ocorrerá desde que, para propósitos práticos o leito está em equilíbrio com o efluente alimentado (EQ-801, 2000).

A taxa atual e o mecanismo do processo de adsorção, a natureza do equilíbrio de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração de adsorvato na alimentação e a altura do leito de adsorvente contribuem para a forma da curva de ruptura (*breakthrough*).

Via de regra, o tempo de ruptura (*breakthrough*) diminui com o decréscimo da altura do leito, com o aumento do tamanho da partícula do adsorvente, com o aumento da velocidade do fluido através do leito e com o aumento da concentração inicial do soluto na alimentação (BRETSCHNEIDER & KURFURST, 1987).

O ponto de ruptura (*breakpoint*) representa o momento onde a zona de adsorção atinge a extremidade de saída da coluna e marcará o final do tempo de serviço do leito. Normalmente, o ponto de ruptura ocorre quando a concentração do efluente que sai da coluna atinge 5% da concentração de alimentação. A partir de então, a concentração do efluente saindo da coluna cresce continuamente até atingir o valor da concentração inicial, quando se considera que o equilíbrio entre as concentrações do adsorvato na fase líquida e adsorvida foi atingido. Nesse momento, se atingiu o ponto de exaustão da coluna, que normalmente é alcançado quando a concentração do efluente que sai da coluna atinge 95% da concentração de alimentação, indicando que a coluna deve ser regenerada (COONEY, 1999; HATZIKIOSEYIAN *et al.*, 2000; GABAI, 2000; MILHOME, 2006).

O tempo no qual a curva de “*breakthrough*” aparece e a sua forma são influenciados pelo método de operação do adsorvedor do leito fixo. A curva usualmente tem forma de “S”, embora ela pode ser em degrau, relativamente plana e, em alguns casos, consideravelmente deformada. A taxa de remoção, o mecanismo do processo de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração inicial de contaminante, o comprimento e o diâmetro do adsorvedor tem influência na forma da curva de um sistema em particular (PERUZZO, 2003).

Em geral, a posição da curva de ruptura ao longo do eixo do tempo depende da capacidade da coluna com respeito à concentração de alimentação e a taxa de fluxo. A curva de ruptura na condição ideal pode ser considerada uma função degrau para separações favoráveis, isto é, há um salto instantâneo da concentração do efluente de zero para a concentração de alimentação no momento em que a capacidade da coluna é alcançada (AKSU & GÖNEN, 2003).

Muranaka (2010) afirma que uma melhor eficiência do processo corresponde ao maior tempo de ruptura que deve ser obtido quando a inclinação da curva é praticamente vertical.

Os resultados experimentais obtidos com as curvas de ruptura não podem ser usados somente para explicar o sistema de adsorção, pois fatores como altura do leito, vazão, concentração inicial do soluto, tamanho da partícula de adsorvente influenciam na capacidade de adsorção (COONEY, 1999).

A Figura 2.10 apresenta o comportamento da zona de transferência de massa em diferentes alturas da coluna. O perfil de concentração no início do processo no tempo t_1 e altura H_1 é mostrado na Figura 2.10, onde a taxa de concentração C/C_0 em função da altura foi representado. Após um pequeno tempo, o sólido próximo a entrada da coluna está praticamente saturado e a maior parte da transferência de massa e adsorção acontece em um ponto ligeiramente acima da entrada da coluna. No tempo t_2 , o perfil da zona de transferência de massa, onde a maior parte da mudança de concentração ocorre, se deslocou para o ponto H_2 . O perfil de concentração formado deve ser similar ao formado no ponto H_3 . O sólido na entrada deve estar muito próximo da saturação, e a variação da concentração nessa parte da coluna não deve variar mais. A linha tracejada em H_3 mostra a concentração do fluido em equilíbrio com o sólido. A diferença de concentração é a força motriz para ocorrer a transferência de massa (GEANKOPLIS, 1993; CANTELI, 2013).

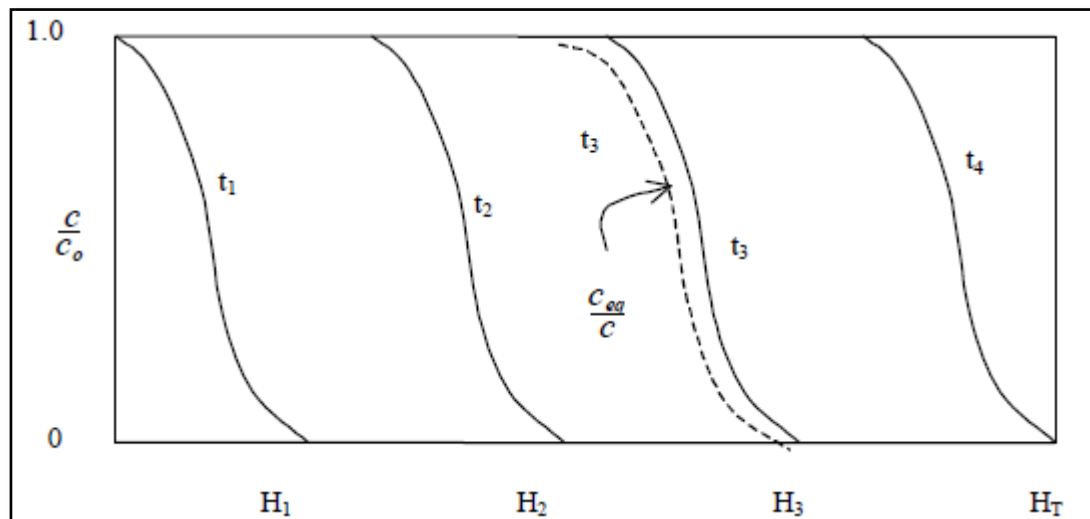


Figura 2.10 - Comportamento da zona de adsorção para diferentes alturas do leito.

Adaptado de Canteli (2013).

A capacidade total da coluna ou capacidade estequiométrica, se o leito está em equilíbrio com a alimentação, é definida por q_t , que pode ser estimada pela área entre a curva e a linha em $C/C_0 = 1$, como apresentado na Figura 2.11 (CANTELI, 2013).

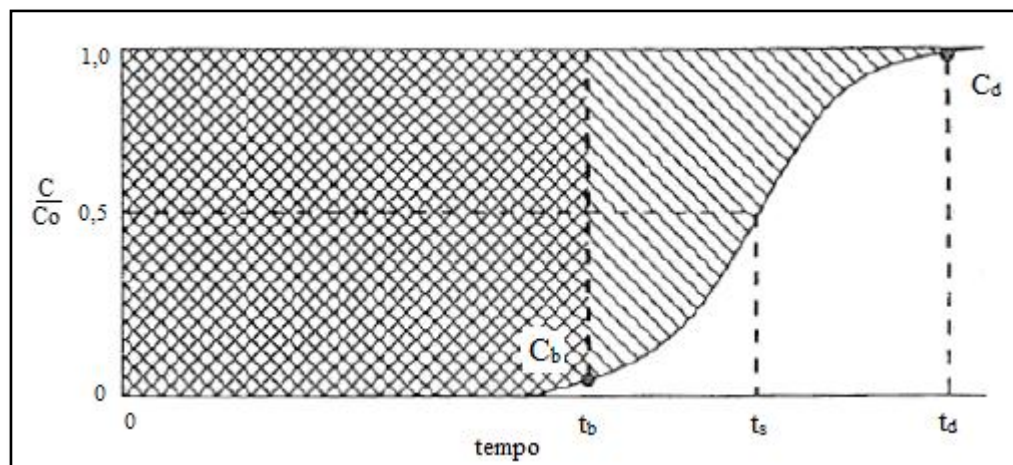


Figura 2.11 - Representação da capacidade de adsorção da coluna (CANTELI, 2013).

A capacidade de remoção da coluna é dada pela Equação 2.3 (GASPAR, 2003).

$$q_t = \frac{QC_0 t_s}{m \cdot 1000} \quad (2.3)$$

sendo q_t a máxima capacidade de adsorção na coluna (mg); C_o a concentração inicial da solução e C a concentração em determinado tempo (mg L^{-1}); m a massa de carvão ativado (g), Q a vazão volumétrica (mL min^{-1}) e t_s o tempo de saturação do leito (min).

O t_s é a área da curva de ruptura, definida pela Equação 2.4.

$$t_s = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \quad (2.4)$$

onde C é a concentração de adsorvato na saída do leito (mg L^{-1}).

Já a capacidade útil do leito é a área sobre a curva até o ponto de ruptura sendo expressa pela Equação 2.5, conforme Canteli (2013).

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \quad (2.5)$$

sendo que: t_u é o tempo correspondente à utilização da capacidade útil do leito, que é, normalmente, praticamente igual ao tempo de ruptura t_b , em que a concentração do fluido na saída da coluna alcança o valor máximo permitido.

Assim, um projeto satisfatório de um processo em coluna de adsorção precisará da predição da curva de ruptura e da capacidade de adsorção para o efluente sob determinadas condições de operação.

2.7 Modelagem matemática

A dinâmica de adsorção que ocorre no leito fixo é complexa e de difícil modelagem devido aos vários fenômenos que ocorrem simultaneamente à transferência de massa, além de os perfis de concentração nas fases sólida e líquida variarem com o espaço e tempo e, então, não operarem no estado estacionário (CALERO, 2009; HAMDAOUI, 2009; CANTELI, 2013).

Devido a essa complexidade, verifica-se a importância dos modelos matemáticos no projeto de processo de separação por coluna de adsorção, pelo fato desses minimizarem os desvios de operação, pois a validação dos modelos pode ser realizada por meio de levantamento de dados experimentais em escala laboratorial. A maioria dos modelos utilizados para representar a dinâmica de adsorção em leito fixo considera apenas uma etapa

limitante na transferência de massa, isto facilita a resolução do modelo, além de reduzir o número de equações a serem resolvidas. Dependendo da complexidade dos modelos, estes podem ter solução analítica ou numérica (BORBA, 2006).

Geralmente, para a determinação do comportamento de ruptura de uma coluna, são usados modelos simplificados com solução analítica. Porém, esses modelos possuem a limitação de serem aplicados apenas para descrever sistemas monocomponentes e necessitam de algumas simplificações como a consideração de isoterma linear e negligência a dispersão axial, para permitir a resolução analítica.

Alguns modelos empíricos propostos na literatura são os de Thomas, Yoon & Nelson e Yan, os quais descrevem de maneira simples o fenômeno de adsorção na coluna de leito fixo.

2.7.1 Modelo de Thomas (1944)

De acordo com Canteli (2013), esse modelo leva em consideração as seguintes aproximações:

- Propriedades físicas constantes do adsorvato e adsorvente;
- Difusão intra-partícula e a resistência externa à transferência de massa são desprezíveis;
- Temperatura e pressão constantes durante todo o processo;
- Dispersão axial e radial desprezíveis na coluna;
- A adsorção no equilíbrio é descrita pela equação de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (2.6)$$

onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}), q_{\max} é a quantidade máxima de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}), formando uma monocamada completa na superfície, K_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}) relacionada com a energia de adsorção e C_{eq} é a concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg L^{-1}).

O modelo de Thomas permite determinar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente q_1 e a constante cinética do fenômeno K_1 , por meio do gráfico do volume de efluente V_{out} em função de C/C_o (CANTELI, 2013).

A solução analítica do modelo de Thomas é apresentada pela Equação 2.7:

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{K_1}{Q}(q_1 \cdot m - C_o V_{out})\right]} \quad (2.7)$$

onde C_o (mg mL^{-1}) é a concentração do adsorvato na solução alimentada, C (mg mL^{-1}) é a concentração do adsorvato na saída do leito, Q (mL min^{-1}) é a vazão volumétrica de alimentação do leito, m é a massa de adsorvente (g), t é o tempo de operação (min), q_1 (mg de alumínio por g de adsorvente) é a capacidade máxima de sorção do adsorvente e K_1 ($\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$) é a constante cinética de Thomas.

em que:

$$V_{out} = Q \cdot t \quad (2.8)$$

O modelo desenvolvido por Thomas (1944) é um modelo que tem sido utilizado para representar o desempenho do leito fixo por diversos autores (AKSU & GÖNEN, 2004; ÖZTÜRK & KAVAK, 2005; HAN *et. al.*, 2007; CALERO, *et. al.*, 2009, CARPINÉ, 2011; SALMAN *et. al.*, 2011; SONG *et. al.*, 2011; ALBADARIN *et. al.*, 2012; CHIVOLA *et. al.*, 2012, CHEN *et. al.*, 2012; TAVAKOLI *et. al.*, 2013; CANTELI, 2013).

2.7.2 Modelo de Yoon & Nelson (1984)

O modelo de Yoon & Nelson foi desenvolvido para descrever as curvas de ruptura de gases ou vapores em carvão ativado (AKSU & GÖNEN, 2004).

Este modelo baseia-se no pressuposto de que a taxa de redução da probabilidade de adsorção para cada molécula de adsorvato é proporcional à probabilidade do adsorvato ser adsorvido e à probabilidade de ruptura do adsorvente (AKSU & GÖNEN, 2004; CALERO *et. al.*, 2009, CANTELI, 2013). Não necessita de dados específicos do sistema, tais como características do adsorvato e do adsorvente e, propriedades físicas do leito de adsorção (AKSU & GÖNEN, 2004; CANTELI, 2013).

O modelo permite determinar o tempo necessário para que o adsorvente chegue a 50% da sua saturação τ (min), a constante cinética do processo K_2 (min^{-1}) e a capacidade máxima de adsorção do adsorvente q_2 (mg), a partir de um gráfico do tempo de adsorção em função de C/C_0 , sendo descrito pela Equação 2.9 (CANTELI, 2013).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp[K_2(\tau - t)]} \quad (2.9)$$

De acordo com Calero e colaboradores, (2009), apud Canteli (2013), a expressão do modelo de Yoon & Nelson é matematicamente análoga à equação que representa o modelo de Thomas.

Lin & Wang, (2002) citados por Canteli (2013,) afirmaram que devido à natureza das curvas de ruptura, a quantidade de adsorvato adsorvida pelo adsorvente q_2 (mg) é metade do total de adsorvato que entra na coluna em um período 2τ , dado pela Equação 2.10.

$$q_2 = \frac{1}{2} C_0 Q 2\tau \quad (2.10)$$

Que se reduz a:

$$q_2 = C_0 Q \tau \quad (2.11)$$

sendo C_0 a concentração de entrada da coluna em mg mL^{-1} e Q a vazão de alimentação em mL min^{-1} .

Esse modelo também tem sido utilizado para representar o desempenho do leito fixo por diversos autores (AKSU & GÖNEN, 2004; ÖZTÜRK & KAVAK, 2005; CALERO *et. al.*, 2009; SALMAN *et. al.*, 2011; TAVAKOLI *et. al.*, 2013, CANTELI, 2013).

2.7.3 Modelo BDST (Bohart-Adams) (1920)

Dentre os modelos abordados, o modelo que correlaciona a profundidade da coluna em função do tempo de operação (*bed depth service time*) é o BDST, baseado na Equação de Bohart-Adams (1920), sendo largamente utilizado.

O modelo de Bohart-Adams considera que o equilíbrio na coluna não é instantâneo, sendo que a velocidade de adsorção depende da fração de sítios de adsorção livres presente na

superfície do adsorvente. Este modelo pode ser representado pela Equação 2.12 (BOHART & ADAMS, 1920):

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_b} - 1\right) = \ln(e^{KN_o(X/v)} - 1) - KC_o t \quad (2.12)$$

em que C_o é a concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1}), C_b é a concentração desejada do adsorvato no ponto de ruptura (mg L^{-1}), K é uma constante da faixa de adsorção ($\text{L mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$), N_o é a capacidade de adsorção (mg L^{-1}), X é a profundidade da coluna (cm), v é a velocidade linear do fluxo de alimentação da coluna (cm h^{-1}), t é o tempo de operação da coluna (h).

A forma da Equação de Bohart-Adams, mostrada na Equação 2.12, pode ser usada para determinar o tempo de operação, t , de uma coluna com profundidade X , dados os valores de N_o , C_o e K . Estes valores podem ser determinados pela operação de colunas, com uma velocidade de fluxo, v . Ajustando $t=0$ e resolvendo a Equação 2.12 para X , tem-se a Equação 2.13 (ZANIN *et al.*, 2009):

$$X_o = \frac{v}{KN_o} \ln\left(\frac{C_o}{C_b} - 1\right) \quad (2.13)$$

onde X_o representa a altura mínima da coluna necessária para produzir uma concentração de efluente C_b , também conhecida como altura crítica da coluna.

De acordo com Kumar & Bandyopadhyay (2006), apud Zanin e colaboradores (2009), pelo menos nove testes individuais de coluna devem ser feitos para coletar dados suficientes e necessários para utilizar a abordagem de Bohart-Adams. Entretanto, Hutchin (1973) propôs uma modificação neste modelo, identificada pela sigla BDST, a qual requer apenas três testes operacionais de coluna.

Assim, a equação de Bohart-Adams pode ser reescrita como (ZANIN *et al.*, 2009):

$$t = aX + b \quad (2.14)$$

$$a = \frac{N_o}{C_o v} \quad (2.15)$$

$$b = -\frac{1}{KC_o} \ln\left(\frac{C_o}{C_b} - 1\right) \quad (2.16)$$

Portanto, os valores de N_o e K podem ser facilmente calculados a partir da equação da reta obtida, conforme Equações 2.14, 2.15 e 2.16.

2.7.4 Modelo de Yan (2001)

O modelo de Yan (YAN *et al.*, 2001) foi desenvolvido com base no modelo de Bohart-Adams (1920) para descrever as curvas de ruptura de biossorção de metais usando *Mucor rouxii* imobilizado.

Minimiza um erro do modelo de Thomas, especialmente para tempos de operação curtos e longos (CHIVOLA *et al.*, 2012).

Apresenta a vantagem de prever o comportamento completo das curvas de ruptura com bastante exatidão, porém é difícil relacionar o parâmetro a com as condições experimentais.

O modelo de Yan é descrito pela Equação 2.17 (LODEIRO *et. al.*, 2006).

$$\frac{c}{c_o} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{0,001 c_o Q t}{m q_3} \right)^a} \quad (2.17)$$

onde Q é a vazão de alimentação (mL min^{-1}), t é o tempo de operação da coluna (min), a é o parâmetro empírico do modelo de Yan, q_3 é a capacidade de adsorção máxima (mg g^{-1}).

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentados os materiais empregados nesse trabalho, assim como a metodologia utilizada para realizar o estudo da adsorção do alumínio residual em coluna de leito fixo.

3.1 Reagentes

Neste trabalho, os ensaios de adsorção em leito fixo foram realizados com a utilização de sulfato de alumínio de pureza analítica como a fonte de alumínio residual em um efluente sintético. O sulfato de alumínio utilizado é da marca Quimibrás Indústria®.

Na Tabela 3.1 são apresentadas algumas propriedades físico-químicas do sulfato de alumínio e sua estrutura iônica.

Tabela 3.1 - Propriedades físico-químicas do sulfato de alumínio.

Propriedades Físico-químicas	Estrutura iônica
Fórmula molecular: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (anidro)	$\text{Al}_2^{3+} \left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \\ \text{:}\ddot{\text{O}}-\text{S}-\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \right]^{2-}_3$
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (octadecahidratado)	
Massa molecular: 342,15 g/mol (anidro)	
666,44 g/mol (octadecahidratado)	
Ponto de fusão: 770° (decompõe)	
Densidade: 2,672 g/cm ³ (sólido)	
Solubilidade em água: 87g/100 mL a 0°C	

FONTE: <http://www.oswaldocruz.br/download/fichas/Sulfato%20de%20alum%C3%ADnio2003.pdf>.

O efluente sintético utilizado, com concentração residual de 5 mg L⁻¹ de alumínio, foi preparado a partir das seguintes substâncias apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Composição do efluente sintético.

Substância	Quantidade (valores aproximados)
Água	10 L
Shampoo automotivo	8,86 g
Betaína	0,26 g
Ácido sulfônico	0,37 g
Areia	0,85 g
Sulfato de alumínio	0,05 g

3.2 Adsorvente

Como adsorvente foi utilizado o carvão ativado em pó fabricado pela Cromato Produtos Químicos LTDA sem nenhum tipo de tratamento prévio.

O fabricante do carvão ativado não informou a faixa granulométrica do produto e por isso foi necessário o peneiramento do mesmo. O peneiramento de 500 gramas de carvão ativado em pó foi realizado em três faixas granulométricas distintas. O carvão foi peneirado utilizando um sistema de peneiras com vibrador da marca Retsch® modelo AS 300.

O tamanho médio das partículas retidas nas diferentes peneiras deve ser expresso como o comprimento médio entre a abertura da peneira imediatamente anterior e a abertura da peneira coletora. Na Tabela 3.3 são apresentadas as faixas granulométricas que foram utilizadas neste estudo.

Tabela 3.3 - Granulometrias do carvão ativado

Tyler/mesh	ABNT/ASTM	Abertura da peneira (mm)	Faixa granulométrica (mm)
60	60	0,250	> 0,250
100	100	0,150	0,150 - 0,074
270	270	0,053	0,053 - 0,037

Esta análise granulométrica permitiu a determinação da distribuição granulométrica do carvão ativado por tamanho de partículas. A partir dessa distribuição foi possível selecionar uma faixa granulométrica bem distribuída para a realização dos experimentos e determinação da influência da granulometria na adsorção de alumínio na coluna.

É sabido que diversos materiais têm melhor capacidade de adsorção com a redução do tamanho da partícula. Porém, é importante ressaltar que partículas maiores e esféricas, em

geral, apresentam maior adsorção, devido a uma maior transferência de massa que as partículas menores. Por outro lado, quando o processo de adsorção ocorre na superfície do adsorvente sólido, observa-se uma melhor adsorção em partículas menores, devido a maior área superficial (LEUSCH & VOLESKY, 1995). Assim, pode-se concluir que uma menor granulometria possibilita uma maior adsorção.

3.3 Métodos Experimentais

Os experimentos foram realizados no Laboratório Termo-Ambiental localizado na Unidade de Pesquisa Segismundo Pereira (UEPq-Segismundo) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.3.1 Preparo do efluente sintético

O efluente utilizado neste estudo foi produzido no próprio laboratório reproduzindo o efluente real de uma empresa de produtos de limpeza. Os valores de seus constituintes foram determinados por um estudo prévio do efluente que foi gerado na produção dessa indústria após passar por tratamento convencional na ETE. O efluente utilizado simulou o efluente já tratado que seria lançado na rede com alumínio residual proveniente do tratamento com sulfato de alumínio na etapa de coagulação.

Cada um dos componentes, apresentados na Tabela 3.2, foram pesados separadamente em uma balança analítica FA-2104 N Bioprecisa e dissolvidos em seguida nos 10 L de água. Posteriormente, a solução obtida foi mantida sob agitação magnética pela utilização de um agitador magnético da marca Tecnal modelo TE – 0852, por cinco minutos para homogeneização. Após esse tempo, o efluente sintético foi bombeado continuamente por uma bomba dosadora da marca Mega Flux, modelo AKL 800, para a coluna empacotada com fluxo descendente. A concentração de saída da coluna foi monitorada de uma em uma hora, coletando-se amostras para determinação de parâmetros apresentados nas Tabelas 3.4 e 3.5, juntamente com a metodologia utilizada, bem como a quantificação do alumínio pelo método espectrofotométrico. A percentagem de remoção dos íons de alumínio foi calculada a partir da concentração inicial, já conhecida, e pela determinação da concentração na saída do leito.

Tabela 3.4 - Parâmetros medidos, equipamentos e precisão.

Parâmetro	Equipamento	Precisão	Unidade de medida
pH	pHmetro portátil Modelo PG 1400 Marca Gehaka	$\pm 0,01$	-
Condutividade	Condutivímetro portátil Modelo CD 850 Marca Instrutherm	$\pm 0,1$	$\mu\text{S cm}^{-1}$
Turbidez	Turbidímetro portátil Modelo AP 2000 Marca Policontrol	$\pm 0,01$	NTU
Massa de efluente tratado	Balança Modelo BL 3200H	$\pm 0,01$	gramas
Temperatura	Termômetro de imersão total HG Brasil	$\pm 0,5$	$^{\circ}\text{C}$

Tabela 3.5 - Parâmetros calculados e metodologia utilizada

Parâmetros	Metodologia	Unidades
Concentração de Al	Espectrofotometria e curva de calibração.	mg L^{-1}
Percentual de remoção de Al	$\% R = \left \frac{C_t^{\text{Al}} - C_{t=0}^{\text{Al}}}{C_{t=0}^{\text{Al}}} \right \cdot 100$	%

3.3.2 Caracterização morfológica do adsorvente

A caracterização morfológica do carvão ativado foi feita pelo Microscópio Eletrônico de Varredura da marca ZEISS modelo EV MA10, com o intuito de visualizar os poros deste material. Estas análises foram realizadas pela aparelhagem existente no Laboratório Multiusuário de Microscopia (LMM) da FEQUI/UFU.

As imagens comparativas de MEV mostraram as diferenças de tamanho dos grãos entre as diferentes faixas granulométricas obtidas. As imagens de MEV são capaz de mostrar poros grandes sendo possível observar a existência de poros na estrutura do carvão ativado. As Figuras 3.1 a 3.3 mostram as imagens de MEV para as três faixas granulométricas utilizadas neste estudo.

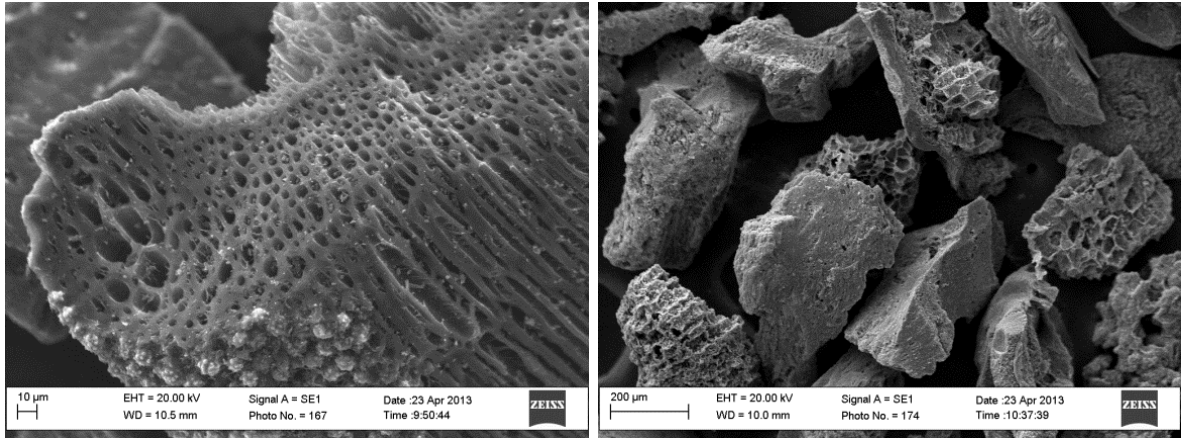


Figura 3.1 - Microscopia de varredura eletrônica da superfície do carvão ativado com faixa granulométrica $> 0,250$ mm.

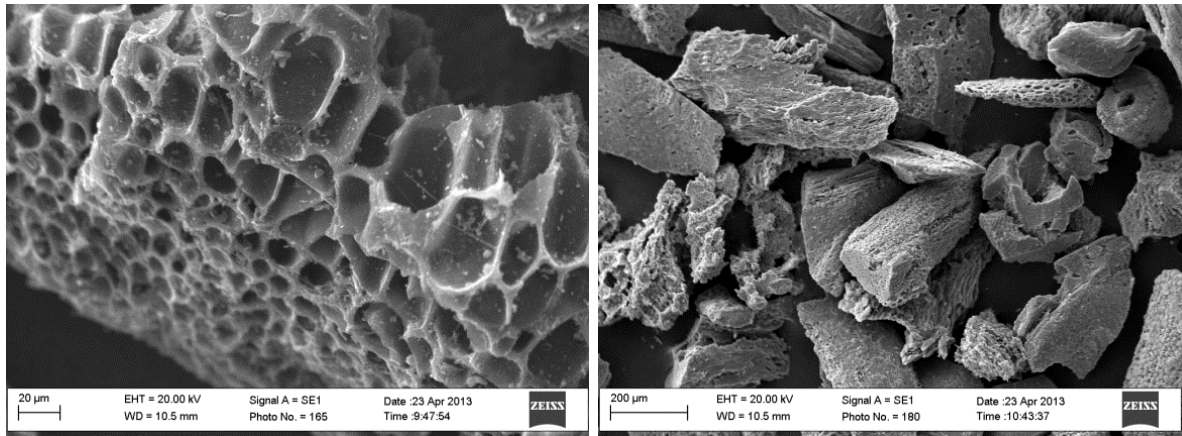


Figura 3.2 - Microscopia de varredura eletrônica da superfície do carvão ativado com faixa granulométrica de $0,150 - 0,074$ mm.

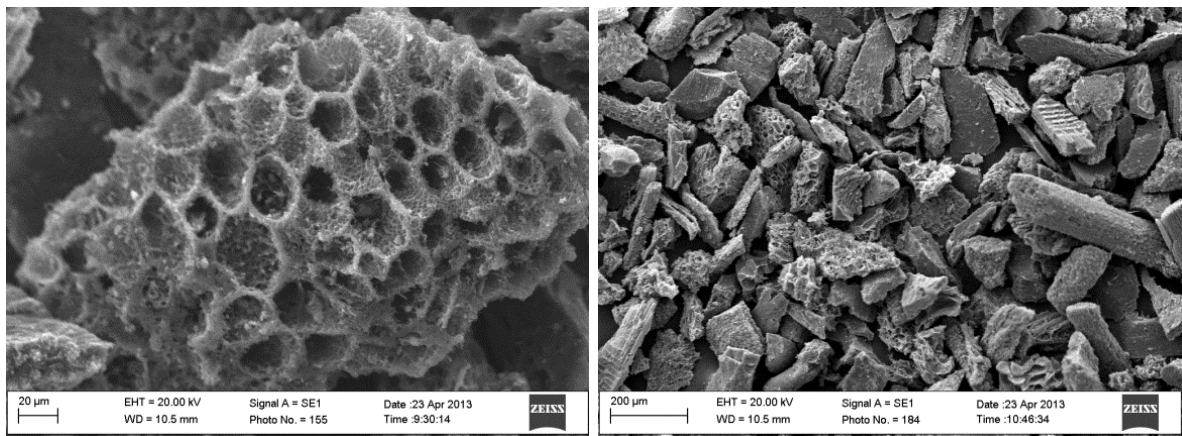


Figura 3.3 - Microscopia de varredura eletrônica da superfície do carvão ativado com faixa granulométrica de $0,053 - 0,037$ mm.

3.3.3 Empacotamento da Coluna

As colunas de adsorção utilizadas neste trabalho foram confeccionadas de tubos PVC com 16 mm de diâmetro interno e altura de 20 cm.

A Figura 3.4 apresenta o esquema da coluna empacotada.

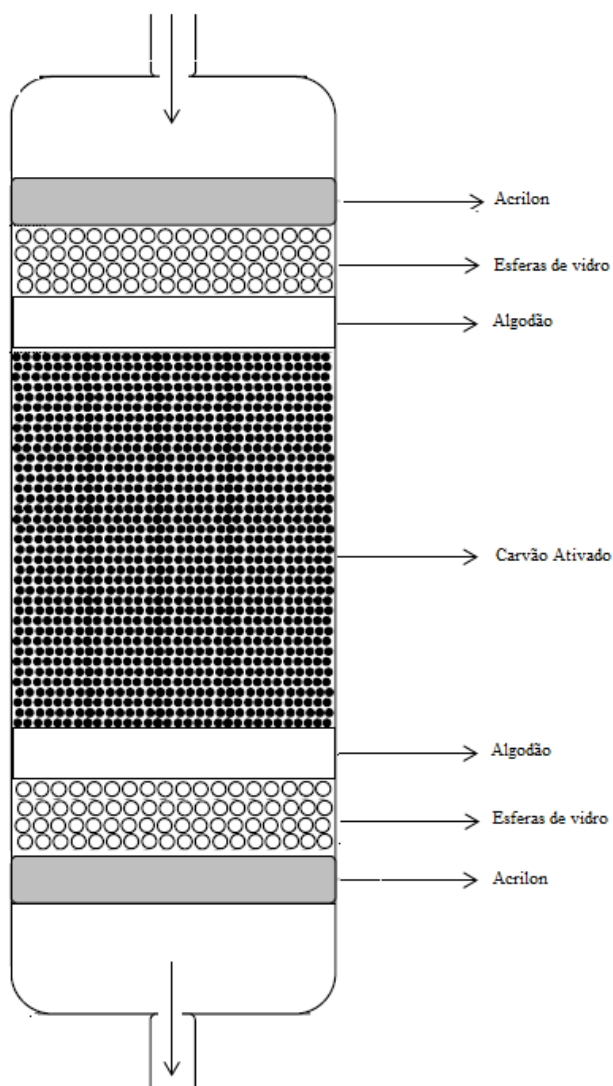


Figura 3.4 - Coluna de adsorção em leito fixo.

O empacotamento da coluna é uma etapa importante para o estudo da adsorção em leito fixo, uma vez que fornecerá uniformidade ao leito durante todo o processo de adsorção. O empacotamento foi realizado da seguinte maneira: na base da coluna foi adicionada uma quantidade de esferas de vidro, com diâmetro de 2 mm, com o intuito de distribuir o fluxo do efluente de maneira uniforme através do leito. Essas esferas de vidro foram mantidas por uma

camada de algodão e outra de acrílon para dar suporte ao adsorvente. A quantidade de esferas variou durante os experimentos com o intuito de manter constante o final da coluna. A massa de carvão foi então adicionada na coluna e para segurar o carvão foi colocada mais uma camada de algodão. Novamente, foi adicionado mais uma quantidade de esferas de vidro e outra camada de acrílon.

Com o intuito de verificar a influência da massa de adsorvente na adsorção de alumínio na coluna, foram utilizadas duas massas distintas de carvão, 6 e 12 g para o preenchimento da coluna, pesadas em uma balança analítica FA-2104 N Bioprecisa, para as três faixas granulométricas.

3.3.4 Caracterização do leito adsorvente

O leito adsorvente foi caracterizado através da determinação da densidade aparente (ρ_{ap}), densidade de empacotamento do leito (ρ_e), volume e massa. Para determinação da densidade aparente, inicialmente, calculou-se a área e o volume da coluna vazia, utilizando os valores das suas dimensões, comprimento e diâmetro. Em seguida, obteve-se a densidade aparente, que corresponde à relação de massa por unidade de volume do adsorvente no leito. A densidade aparente foi determinada pelo método ASTM (América Society for Testing and Materials) D2854 no qual completou-se uma proveta graduada de 50 mL com o carvão ativado, e mediu-se a massa conhecida, obtendo-se a relação massa/volume.

$$\rho_{ap} = \frac{m}{V} \quad (3.1)$$

Posteriormente, determinou-se a densidade de empacotamento do leito (ρ_e), representada por:

$$\rho_e = \frac{m_{leito}}{V_{leito}} \quad (3.2)$$

onde m_{leito} é a massa total do leito de partículas dentro da coluna e V_{leito} é o volume total (interno) da coluna vazia.

3.3.5 Determinação da concentração de alumínio

A metodologia analítica empregada para quantificação da concentração de alumínio foi a espectrofotométrica. Foi utilizado o kit do fabricante Alfakits[®], com faixa de medida de 1 a 10 mg L⁻¹, o qual se baseia num método colorimétrico simples para quantificação de alumínio em efluentes líquidos. Esse método colorimétrico é descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, de autoria das instituições *American Public Health Association* (APHA, 2005), *American Water Works Association* (AWWA) e *Water Environment Federation* (WEF), sendo conhecido como Método da Eriocromocianina.

Esse método, tem como princípio o corante Eriocromocianina, que ao ser adicionado a soluções de alumínio tamponada para pH 6,0 produz um complexo vermelho/rosa que apresenta máxima absorbância no comprimento de onda 535 nm. A intensidade do desenvolvimento da cor é influenciada pela concentração do íon alumínio, tempo de reação, temperatura, pH, alcalinidade e concentração de outros íons na amostra. A interferência dos íons ferro e manganês, dois elementos comumente encontrados na água quando o íon alumínio está presente, é eliminada pela adição de ácido ascórbico. A concentração mínima detectável pelo método da Eriocromocianina na ausência de fluoretos e complexos de fosfatos é aproximadamente de 6 µg L⁻¹. A faixa ótima do íon alumínio se encontra entre 20 - 300 µg L⁻¹, mas pode ser estendida acima desta para amostras diluídas.

Para realizar as leituras de absorbância, foram utilizadas cubetas de vidro preenchidas com aproximadamente 2,5 mL do efluente tratado após passar pela coluna. A cubeta foi inserida no espectrofotômetro UV de marca Spectrum[®] Série SP- 2100, modelo SP 2000, o qual foi ajustado para o comprimento de onda de 535 nm, para leitura de absorbância e quantificação do alumínio com a utilização do kit para leitura de alumínio. Com os valores de absorbâncias obtidos foi possível determinar a concentração de alumínio através da curva de calibração obtida a partir de diluições da solução estoque com concentração de 10 mg L⁻¹ feita com sulfato de alumínio e água destilada para a faixa de 0,1 - 10 mg L⁻¹, seguido de interpolação linear dos valores encontrados.

3.3.6 Adsorção em leito fixo

A unidade experimental consistiu de um tanque com capacidade de 40 litros que armazenava o efluente, um agitador magnético da marca Tecnal modelo TE-0852, e uma

bomba dosadora da marca Mega Flux, modelo AKL 800. A unidade experimental esta representada na Figura 3.5.

Como no painel da bomba não eram indicados os valores de vazão mas apenas a posição da chave em percentagem, foi feita uma curva de calibração para se obter os valores precisos de vazão. Foram utilizadas as vazões de $12,1 \pm 2,15$ e $36,1 \pm 3,70 \text{ mL min}^{-1}$, respectivamente 10% e 20%.

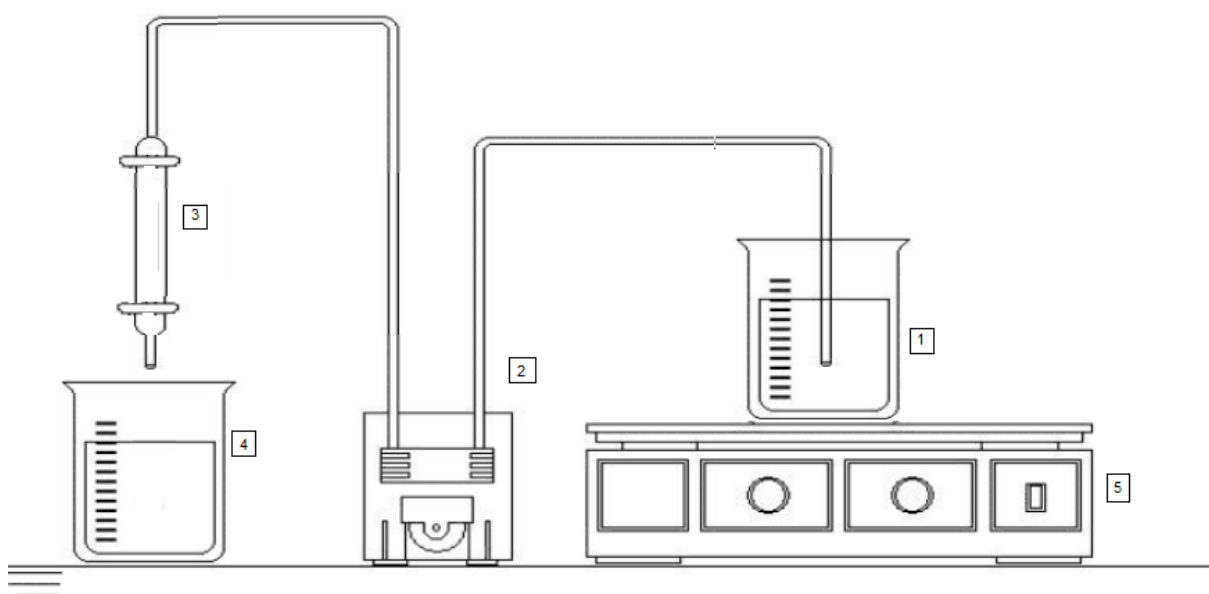


Figura 3.5 - Esquema representativo do sistema experimental.

1 - Tanque com o efluente, 2 - Bomba dosadora, 3 - Coluna de leito fixo de carvão ativado, 4 - Recipiente coletor de efluente tratado, 5 - Agitador magnético.

A capacidade de remoção foi determinada a partir das curvas de ruptura. Um volume aproximado de 10 L do efluente sintético foi bombeado através da coluna preenchida com o carvão ativado. Amostras de aproximadamente 40 mL foram retiradas de uma em uma hora e analisadas para monitoramento da concentração dos íons metálicos na saída do leito e obtenção das curvas de ruptura.

Foram avaliadas a influência da vazão de alimentação ($12,1$ e $36,1 \text{ mL min}^{-1}$), da massa do leito (6 e 12 g) e da faixa granulométrica ($> 0,250$; $0,150 - 0,074$ e $0,053 - 0,037$). Os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente ($\sim 25,0 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e a partir da concentração de entrada e de saída foram obtidas as curvas de ruptura C/C_0 em função do tempo t . Os ensaios foram feitos em duplicata.

As curvas de ruptura foram desenvolvidas utilizando o *software* Statistica 7. Na Tabela 3.6 são apresentadas as condições de operação do sistema contínuo para determinação das curvas de ruptura.

Tabela 3.6 - Condições operacionais para ensaios em coluna de leito fixo.

	Vazão (mLmin ⁻¹)	Diâmetr o interno (mm)	Massa (g)	Concentraçã o (mg L ⁻¹)	Faixa Granulométrica (mm)	Velocidade (cm min ⁻¹)
Ensaio 1	12,1	16	6 12	5	> 0,250	6,05
Ensaio 2	12,1	16	6 12	5	0,150 - 0,074	6,05
Ensaio 3	12,1	16	6 12	5	0,053 - 0,037	6,05
Ensaio 4	36,1	16	6 12	5	> 0,250	18,05
Ensaio 5	36,1	16	6 12	5	0,150 - 0,074	18,05
Ensaio 6	36,1	16	6 12	5	0,053 - 0,037	18,05

As curvas de ruptura obtidas entre os ensaios apresentados pela Tabela 3.6 foram avaliadas através dos parâmetros: quantidade total de alumínio (q_t , [mg g⁻¹], Equação 2.3), a massa total de alumínio alimentada na coluna (m_t , [mg], Equação 3.4), o desempenho da coluna (P , [%], Equação 3.5) e a capacidade do leito (q_{leito} , [mg de alumínio por g de adsorvente], Equação 3.6).

$$m_t = \frac{C_o Q t_s}{1000} \quad (3.4)$$

$$P(\%) = \frac{q_t}{m_t} \cdot 100 \quad (3.5)$$

onde m_t é a massa total de alumínio alimentada na coluna até a sua saturação (mg). A capacidade do leito é definida pela Equação 3.6 (AKSU & GÖNEN, 2004).

$$q_{leito} = \frac{q_t}{m} \quad (3.6)$$

sendo q_{leito} a capacidade do leito (mg de alumínio por g de adsorvente) e m a massa de carvão ativado presente no leito (g).

O tempo de saturação experimental (t_s , min) da coluna foi determinado estimando $C/C_o \geq 0,80$.

3.4 Modelos

As curvas de ruptura obtidas experimentalmente foram ajustadas à modelos descritos na literatura. Foram utilizados os modelos de Thomas, Yoon & Nelson e Yan. O modelo BDST não foi utilizado pelo fato de não se ter dados suficientes de altura do leito de carvão, no mínimo três alturas distintas, que possibilitasse o seu uso.

Foi realizada uma regressão não linear com os dados experimentais para ajustar cada um destes modelos, através do *software* Statistica 7.

Os dados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos e avaliados os efeitos da vazão de alimentação, massa de adsorvente e faixa granulométrica do adsorvente.

O modelo de Thomas (Equação 2.7) foi utilizado para obter a capacidade do leito q_1 e o coeficiente de transferência de massa K_1 . O modelo de Yoon & Nelson (Equação 2.9) foi utilizado para obter o tempo de 50% de saturação do leito τ e a capacidade total do leito q_2 . O modelo de Yan (Equação 2.17) foi utilizado para obter a capacidade do leito q_3 .

3.5 Análise dos erros

Os modelos matemáticos utilizados para descrever o comportamento do sistema estudado neste trabalho foram avaliados através da soma dos quadrados dos erros (SQE) (Equação 3.7), do chi quadrado (ζ^2) (Equação 3.8), do coeficiente de correlação (R^2) (KUMAR & SIVANESAN, 2006b; apud CANTELI, 2013).

$$SQE = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{C}{C_o} \right)_{\text{calculado}} - \left(\frac{C}{C_o} \right)_{\text{experimental}} \right]^2 \quad (3.7)$$

$$\zeta^2 = \sum_{i=1}^n \frac{\left[\left(\frac{C}{C_o} \right)_{\text{experimental}} - \left(\frac{C}{C_o} \right)_{\text{calculado}} \right]^2}{\left(\frac{C}{C_o} \right)_{\text{calculado}}} \quad (3.8)$$

sendo que: $(C/C_o)_{\text{calculado}}$ é a razão entre a concentração de alumínio na saída da coluna e a concentração alimentada obtida através dos modelos estudados, $(C/C_o)_{\text{experimental}}$ é a razão entre a concentração de alumínio na saída da coluna e a concentração alimentada obtida experimentalmente e n é o número de pontos experimentais.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos através dos métodos experimentais descritos no Capítulo 3. Os resultados são referentes à caracterização do carvão, às capacidades de adsorção do alumínio pelo carvão ativado em diferentes faixas granulométricas, massas e vazões, ao estudo da adsorção em coluna de leito fixo, à apresentação das curvas de ruptura e os ajustes dos dados experimentais aos modelos.

4.1 Caracterização do leito

A caracterização do leito foi feita seguindo o método descrito pela ASTM (América Society for Testing and Materials) D2854. Assim, foram determinados os parâmetros mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Parâmetros da coluna

Faixa Granulométrica (mm)	ρ_{ap} (g L ⁻¹)	ρ_e (g L ⁻¹)	m_{leito} (g)	V_{leito} vazio (cm ³)	V_{leito} preenchido (cm ³)	H_{leito} (cm)
> 0,250	409	426,5	6	40,2	14,1	7,0
		435,7	12	40,2	27,5	13,7
0,150 - 0,074	448	489,4	6	40,2	12,3	6,1
		497,3	12	40,2	24,1	12
0,053 - 0,037	547	563,4	6	40,2	10,7	5,3
		585,3	12	40,2	20,5	10,2

4.2 Estudo da adsorção de alumínio em leito fixo

Foram realizados experimentos em diferentes condições. Um resumo dos resultados obtidos é apresentado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Condições operacionais utilizadas para avaliar o desempenho da coluna e os resultados.

Vazão (mLmin ⁻¹)	massa (g)	Faixa Granulométrica (mm)	% Remoção média	t_s (min)	q_t (mg)	m_t (mg)	P (%)	q_l (mg g ⁻¹)
12,1	6	> 0,250	80,5	660	40,4	51,4	78,6	8,56
		0,150 - 0,074	59,1	540	34,2	37,9	90,2	5,70
		0,053 - 0,037	78	690	42,7	59,5	71,7	7,11
	12	> 0,250	69,4	-	-	-	-	-
		0,150 - 0,074	72,6	-	-	-	-	-
		0,053 - 0,037	74,4	-	-	-	-	-
36,1	6	> 0,250	74,5	570	103,9	136,7	76,0	17,31
		0,150 - 0,074	56	510	95,0	117,3	80,1	15,83
		0,053 - 0,037	58,5	450	83,5	94,6	88,3	13,91
	12	> 0,250	62,9	-	-	-	-	-
		0,150 - 0,074	59,2	-	-	-	-	-
		0,053 - 0,037	41,8	-	-	-	-	-

sendo que: t_s é o tempo de saturação estimado (min), q_t é a quantidade total de alumínio (mg) na coluna, m_t a massa total de alumínio (mg), P o desempenho da coluna (%) e q_l a capacidade de adsorção de alumínio pelo leite (mg g⁻¹).

Não foi possível, com o tempo de operação utilizado, o cálculo do tempo de saturação (t_s) e dos demais parâmetros para as duas vazões com massa de 12 gramas.

De modo geral, pela observação da Tabela 4.2, notou-se que os melhores resultados obtidos para o percentual de remoção médio de alumínio foram para as condições em que a coluna operou com massa de carvão ativado de 6 gramas e vazão de 12,1 mL min⁻¹ para as três faixas granulométricas.

As faixas granulométricas que apresentaram os melhores percentuais médios de remoção foram a > 0,250 e 0,053 - 0,037 mm, com valores semelhantes, ambos com massa de 6 gramas de carvão e vazão de 12,1 mL min⁻¹. O maior tempo de saturação ocorreu para a faixa granulométrica de 0,053 - 0,037 mm com menor vazão.

O desempenho da coluna para as duas vazões se mostrou semelhante variando de 71,7 a 90,2 %. Para a vazão de 36,1 mL min⁻¹ foi observado os menores tempos de saturação, mas isso ocorreu em função do tempo de operação da coluna ter sido pequeno e devido também a maior velocidade de passagem do efluente pelo leite proporcionando um menor tempo de contato entre as fases.

Foi observado que quanto maior a massa de alumínio alimentada (m_t) maior é a capacidade de adsorção do alumínio pelo leite (q_l) e isso foi proporcionado de forma mais efetiva para a vazão de 36,1 mL min⁻¹.

As curvas de ruptura foram avaliadas variando os parâmetros: vazão de alimentação, massa de adsorvente e faixa granulométrica do carvão ativado. Com isso, foi possível observar que as condições operacionais influenciam de forma significativa no estudo da adsorção de alumínio em sistemas contínuos.

4.2.1 Efeito da vazão de alimentação

O efeito da vazão de alimentação foi avaliado em ensaios onde foram comparadas as massas de adsorvente e faixas granulométricas de carvão em relação à variação da vazão.

Nas Figuras 4.4 a 4.7 são apresentados os comportamentos das curvas de ruptura comparando as vazões de 12,1 e 36,1 mL min⁻¹ e mantendo a massa de carvão igual a 6 g para as três faixas granulométricas.

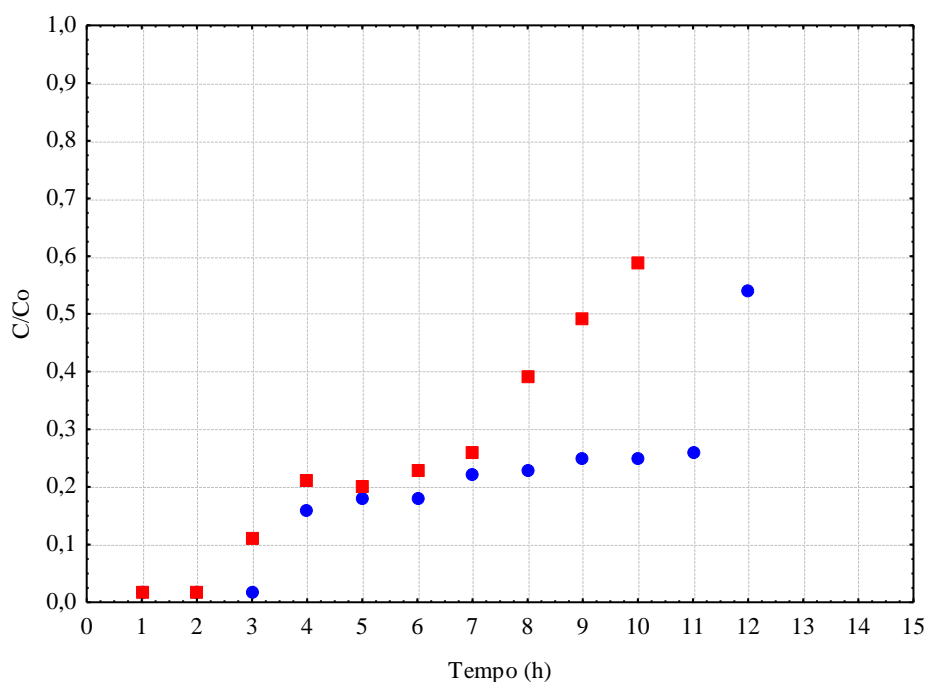


Figura 4.4 - Curvas de ruptura para vazões de 12,1 (●) e 36,1 (■) mL min⁻¹, massa de carvão de 6g para faixa granulométrica > 0,250 mm.

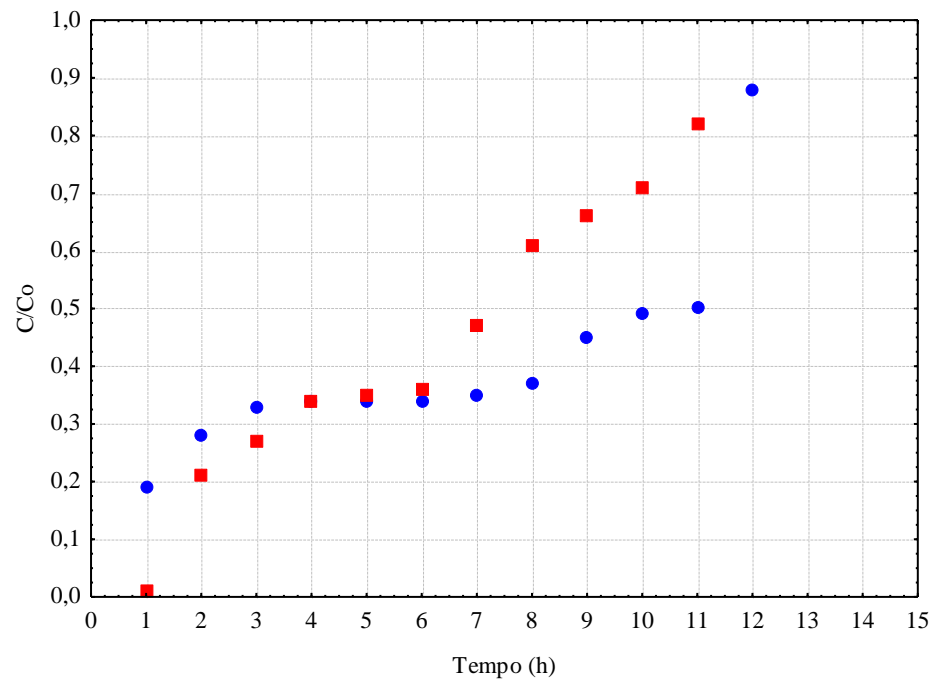


Figura 4.5 - Curvas de ruptura para vazões de 12,1 (●) e 36,1 (■) mL min⁻¹, massa de carvão de 6g para faixa granulométrica de 0,150 - 0,074 mm.

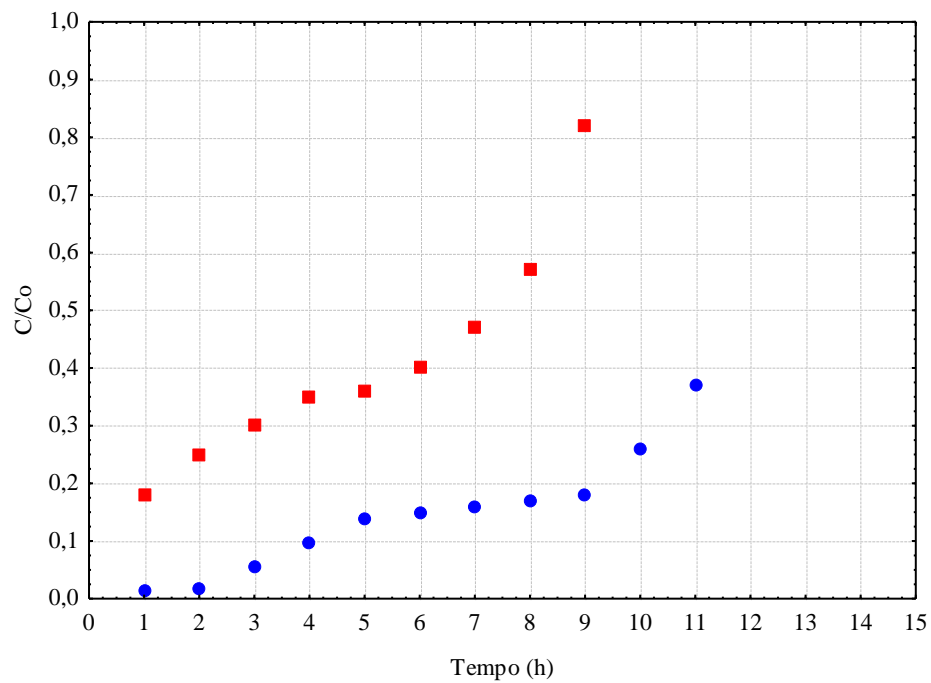


Figura 4.6 - Curvas de ruptura para vazões de 12,1 (●) e 36,1 (■) mL min⁻¹, massa de carvão de 6g para faixa granulométrica de 0,053 - 0,037 mm.

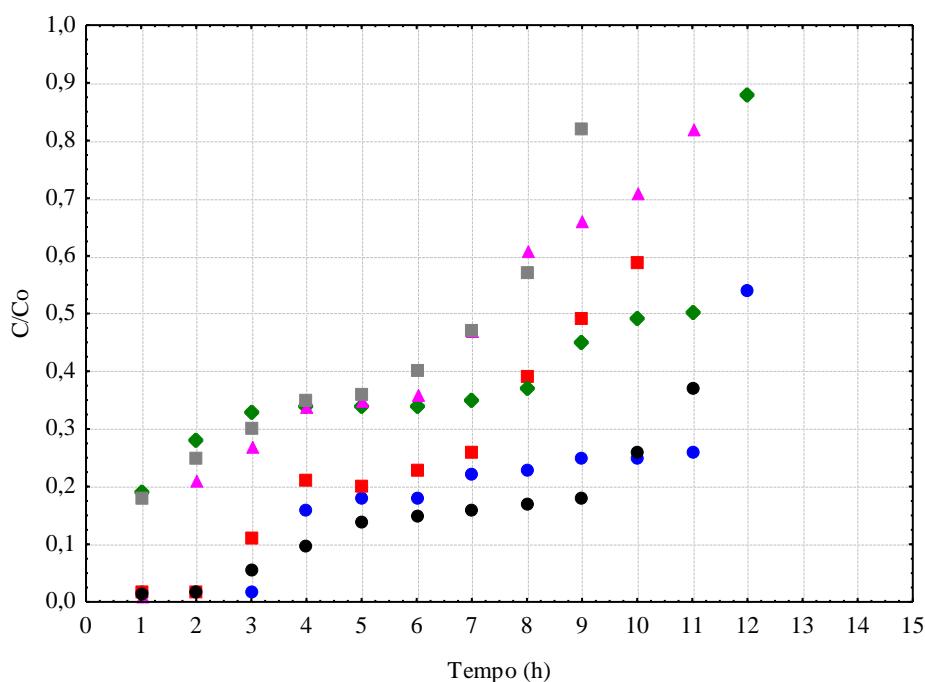


Figura 4.7 - Curvas de ruptura para vazões de 12,1 e 36,1 mL min⁻¹, massa de carvão de 6g. 12,1 mL min⁻¹: > 0,250 mm (●), 36,1 mL min⁻¹: > 0,250 mm (■), 12,1 mL min⁻¹: 0,150 - 0,074 mm (◆), 36,1 mL min⁻¹: 0,150 - 0,074 mm (▲), 12,1 mL min⁻¹: 0,053 - 0,037 mm (●), 36,1 mL min⁻¹: 0,053 - 0,037 mm (■).

A Figura 4.7 apresenta as curvas de ruptura para as duas vazões avaliadas e massa de adsorvente de 6 gramas para as diferentes faixas granulométricas. Foi observado que o tempo de saturação diminui significativamente com o aumento da vazão de alimentação. Isto ocorre devido ao tempo de contato entre a fase fluida e a fase sólida ser menor impossibilitando uma eficiente interação entre as fases. Além disso, o aumento da vazão pode causar a formação de canais preferencias no leito fazendo com que determinadas regiões da coluna se tornem saturadas mais rapidamente e gerar uma compactação indesejada diminuindo a zona de transferência de massa. Deste modo, o aumento da vazão diminui o tempo de retenção, causando um efeito negativo na eficiência da transferência de massa do adsorvato.

Nas Figuras 4.8 a 4.11 são apresentados os comportamentos das curvas de ruptura comparando as duas vazões e mantendo a massa de carvão igual a 12 g com diferentes faixas granulométricas.

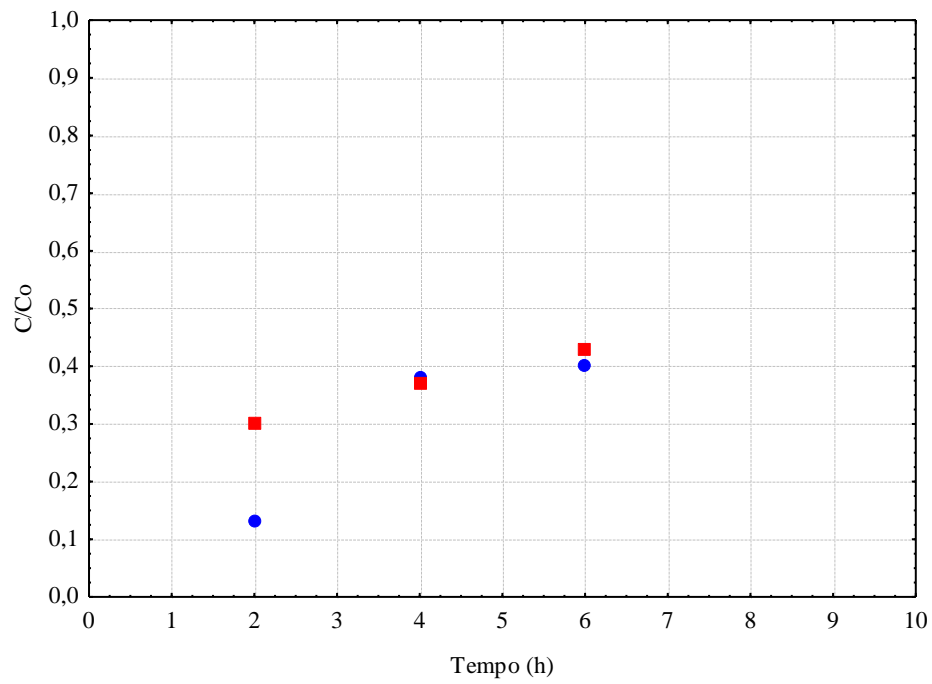


Figura 4.8 - Curvas de ruptura para vazões de 12,1 (●) e 36,1 (■) mL min⁻¹, massa de carvão de 12g para a faixa granulométrica > 0,250 mm.

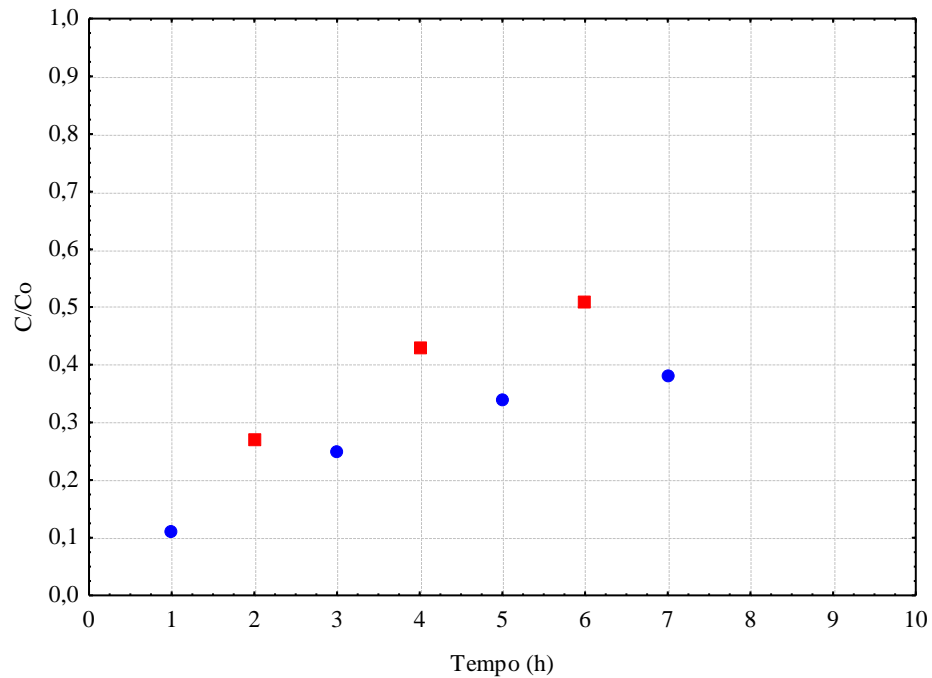


Figura 4.9 - Curvas de ruptura para vazões de 12,1 (●) e 36,1 (■) mL min⁻¹, massa de carvão de 12g para faixa granulométrica de 0,150 - 0,074 mm.

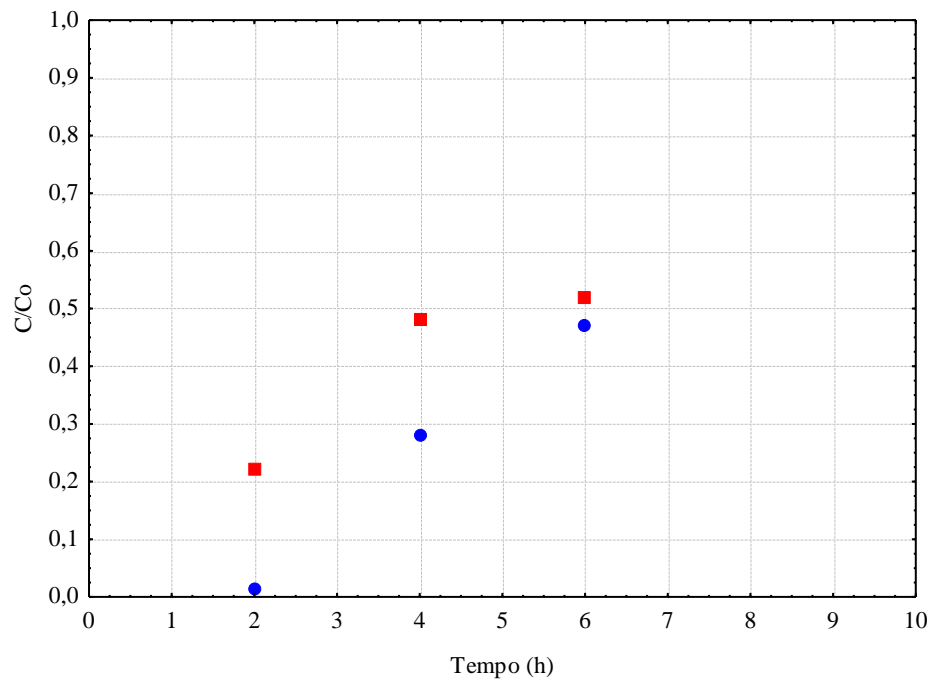


Figura 4.10 - Curvas de ruptura para vazões de 12,1 (●) e 36,1 (■) mL min⁻¹, massa de carvão de 12g para a faixa granulométrica de 0,053 - 0,037 mm.

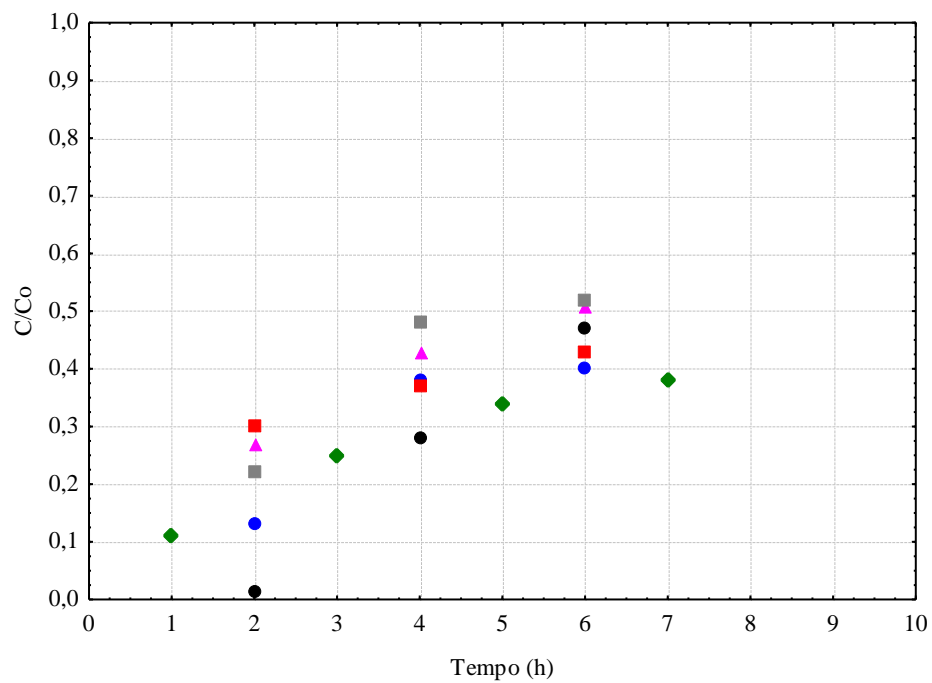


Figura 4.11 - Curvas de ruptura para vazões de 12,1 e 36,1 mL min⁻¹, massa de carvão de 12g. 12,1 mL min⁻¹: > 0,250 mm (●), 36,1 mL min⁻¹: > 0,250 mm (■), 12,1 mL min⁻¹: 0,150 - 0,074 mm (◆), 36,1 mL min⁻¹: 0,150 - 0,074 mm (▲), 12,1 mL min⁻¹: 0,053 - 0,037 mm (●), 36,1 mL min⁻¹: 0,053 - 0,037 mm (■).

A Figura 4.11 apresenta as curvas de ruptura para as duas vazões avaliadas e massa de adsorvente de 12 gramas para as diferentes faixas granulométricas. Da mesma forma, para a massa de 6 gramas o aumento da vazão reduz o tempo de saturação quando a massa de adsorvente é elevada para 12 gramas. Uma justificativa possível para explicar o que foi observado quando se aumentou a massa de carvão e não foram obtidos resultados melhores é a possível formação de canais preferenciais. Com o aumentando da massa de adsorvente haveria uma maior zona de adsorção ao longo da coluna e um aumento da capacidade adsorptiva do leito, porém isso não foi observado com a massa de 12 gramas.

Com o aumento da vazão, ocorre uma redução do tempo de residência para que a adsorção ocorra e, por isso, a capacidade de adsorção da coluna se reduz (KO *et al.*, 2000; AKSU & GÖNEN, 2004; SINGH *et. al.*, 2009, CANTELI 2013).

Segundo Canteli (2013), o aumento da vazão de alimentação pode causar perturbações no sistema de leito fixo como a diminuição da camada limite, o que pode levar a variações na zona de transferência de massa, favorecendo ou não a adsorção.

Foi observado também que, com o aumento da vazão, o percentual de remoção médio de alumínio diminuiu em relação à vazão menor. Esses resultados indicaram que o uso de vazões mais baixas promoveu a obtenção de maiores percentuais de remoção de alumínio.

4.2.2 Efeito da massa de adsorvente

O efeito da massa de adsorvente foi avaliado em ensaios onde foram comparadas as faixas granulométricas de carvão para as vazões de alimentação empregadas e comparadas as massas de carvão em relação às outras variáveis. Nas Figuras 4.12 a 4.15 são apresentados os comportamentos das curvas de ruptura comparando as duas massas de carvão e mantendo a vazão de 12,1 mL min⁻¹.

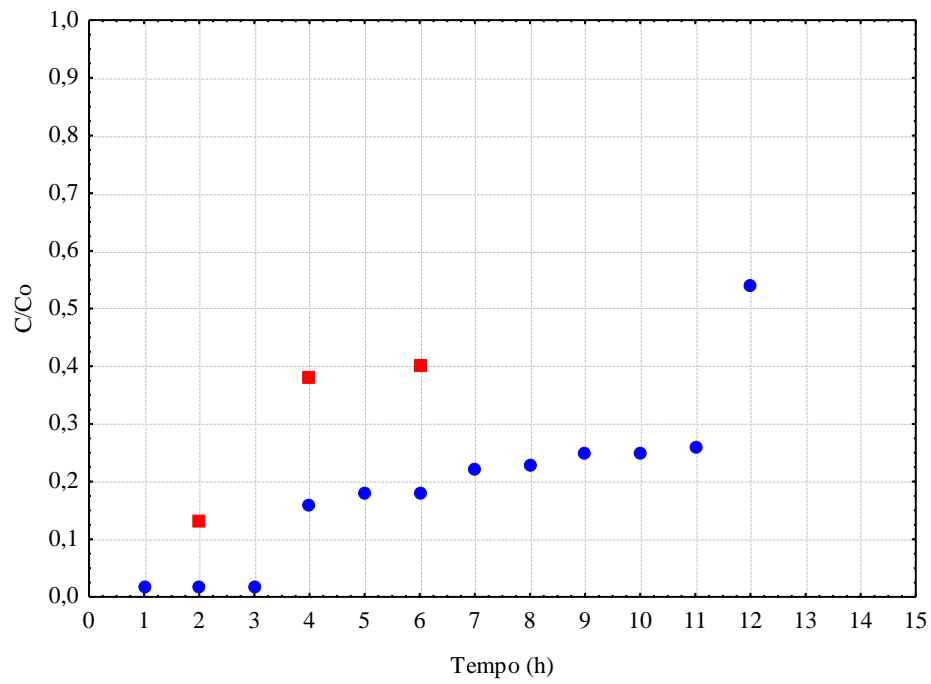


Figura 4.12 - Curvas de ruptura para vazão de $12,1 \text{ mL min}^{-1}$ e massa de carvão ativado de 6g (●) e 12g (■) para a faixa granulométrica $> 0,250 \text{ mm}$.

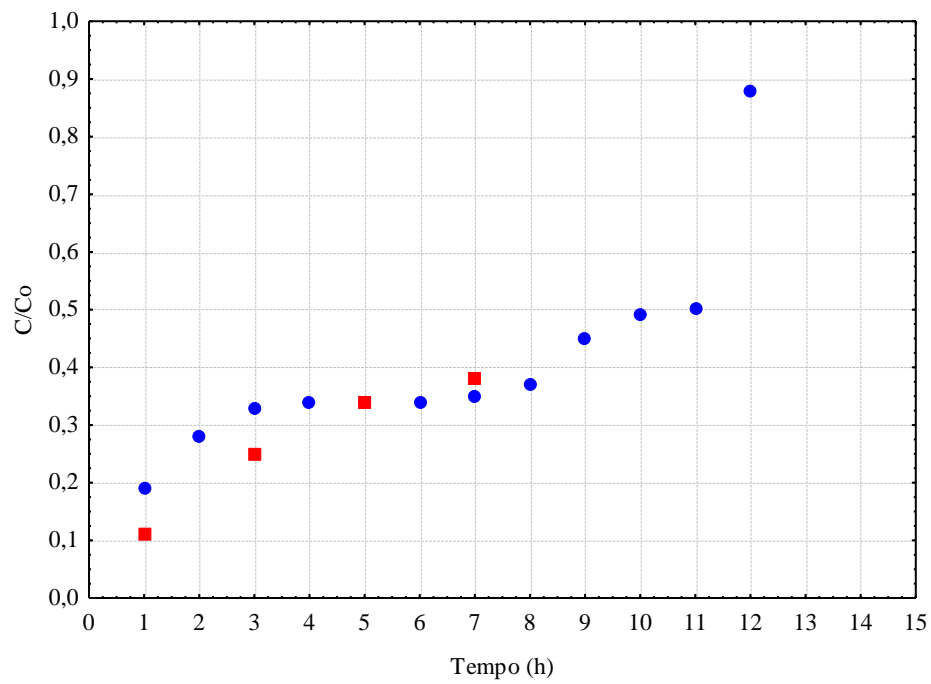


Figura 4.13 - Curvas de ruptura para vazão de $12,1 \text{ mL min}^{-1}$ e massa de carvão ativado de 6g (●) e 12g (■) para faixa granulométrica de $0,150 - 0,074 \text{ mm}$.

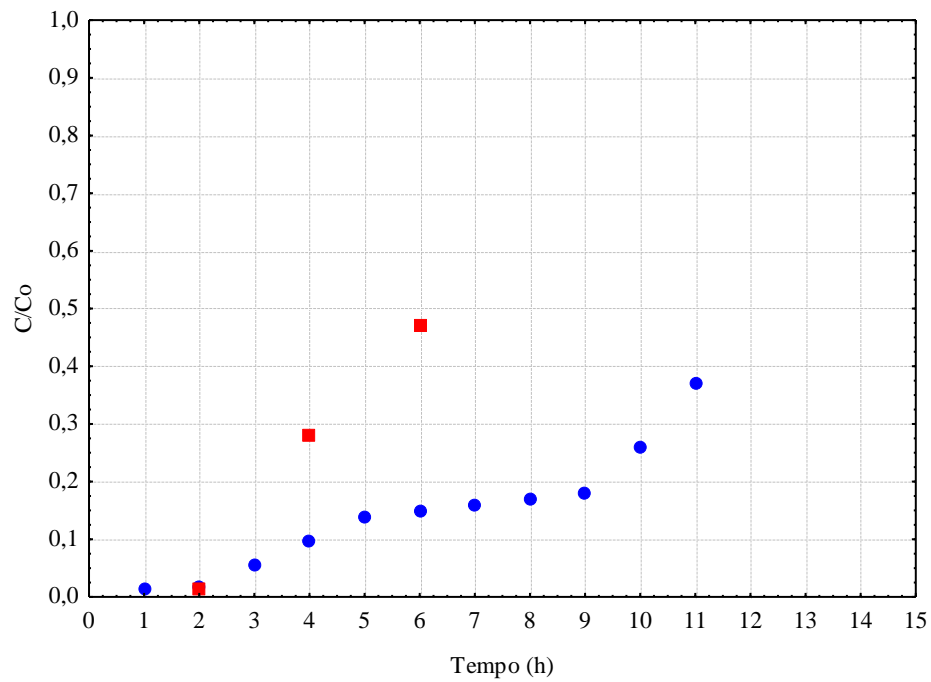


Figura 4.14 - Curvas de ruptura para vazão de 12,1 mL min⁻¹ e massa de carvão ativado de 6g (●) e 12g (■) para faixa granulométrica de 0,053 - 0,037 mm.

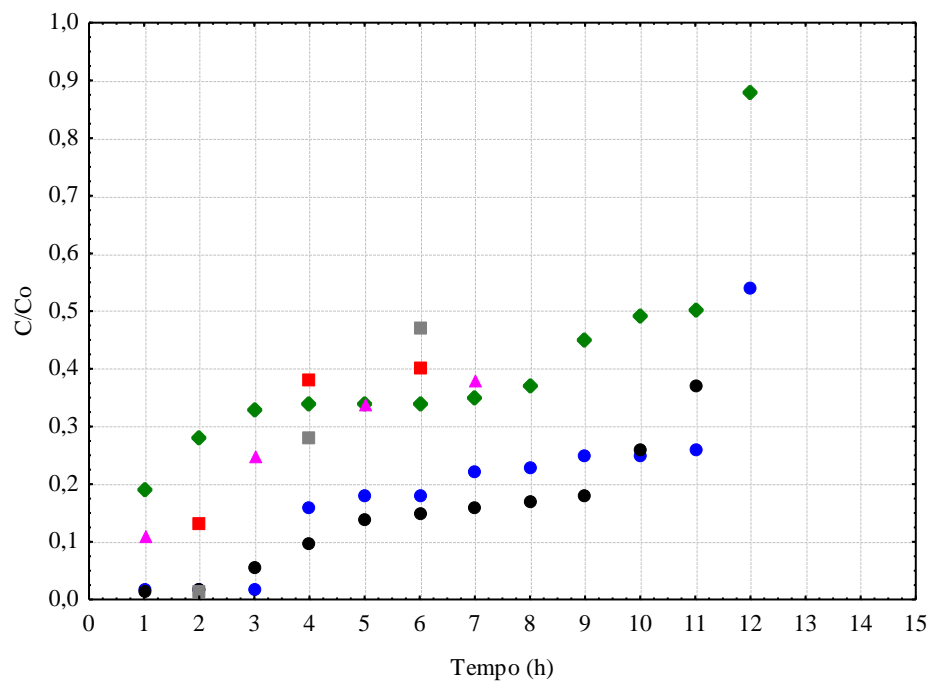


Figura 4.15 - Curvas de ruptura para vazão de 12,1 mL min⁻¹ e massa de carvão ativado de 6 e 12 g para diferentes granulometrias. 6g: > 0,250 mm (●), 12g: > 0,250 mm (■), 6g: 0,150 - 0,074 mm (◆), 12g: 0,150 - 0,074 mm (▲), 6g: 0,053 - 0,037 mm (●), 12g: 0,053 - 0,037 mm (■).

Nas Figuras 4.16 a 4.19 são apresentados os comportamentos das curvas de ruptura comparando as duas massas de carvão e mantendo a vazão de $36,1 \text{ mL min}^{-1}$:

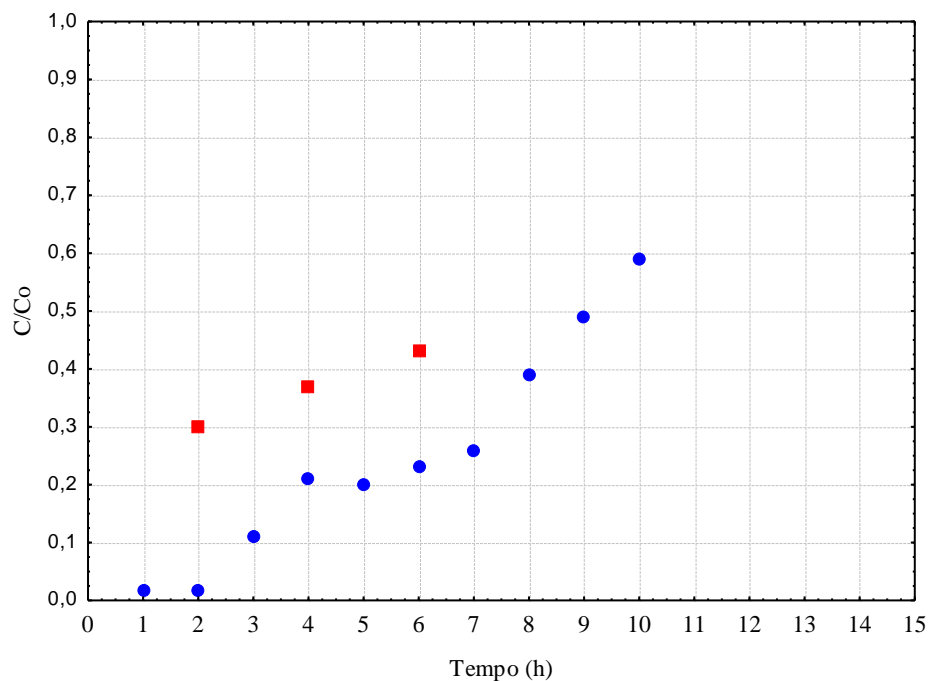


Figura 4.16 - Curvas de ruptura para vazão de $36,1 \text{ mL min}^{-1}$ e massa de carvão ativado de 6g (●) e 12g (■) para faixa granulométrica $> 0,250 \text{ mm}$.

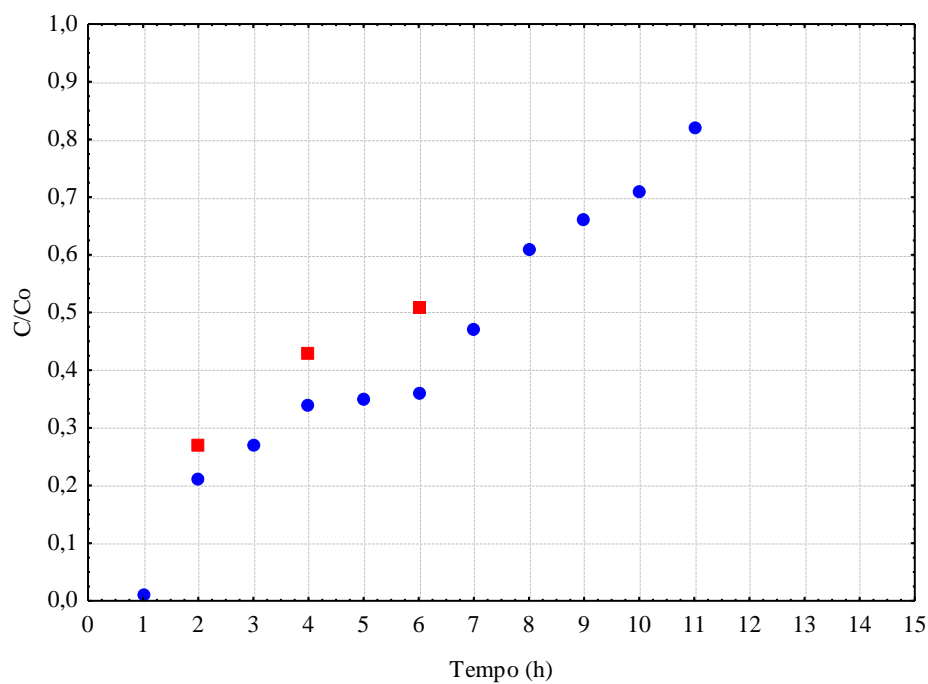


Figura 4.17 - Curvas de ruptura para vazão de $36,1 \text{ mL min}^{-1}$ e massa de carvão ativado de 6g (●) e 12g (■) para faixa granulométrica de $0,150 - 0,074 \text{ mm}$.

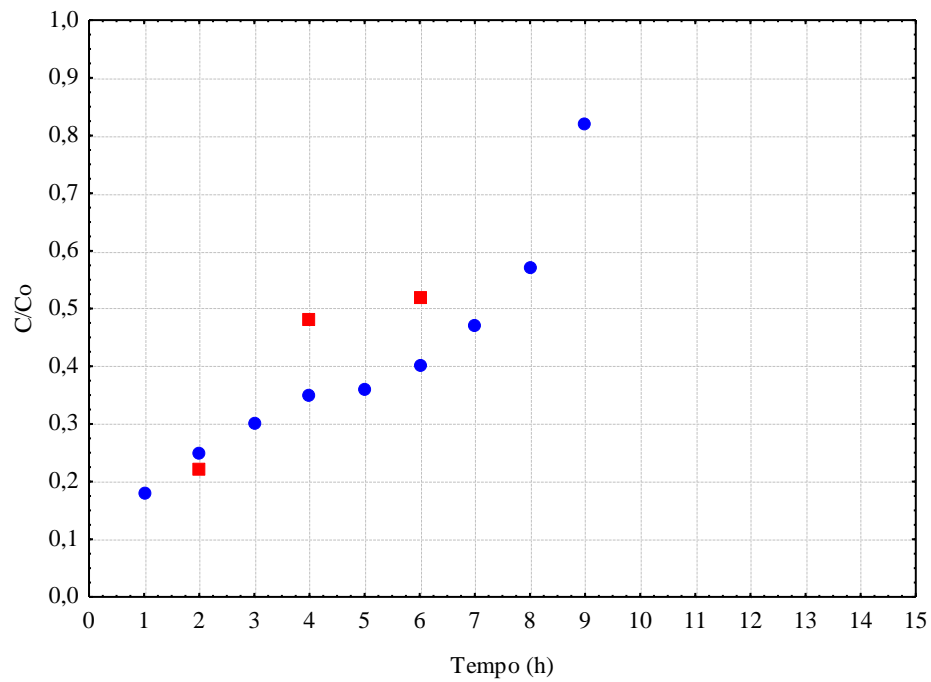


Figura 4.18 - Curvas de ruptura para vazão de $36,1 \text{ mL min}^{-1}$ e massa de carvão ativado de 6g (●) e 12 g (■) para faixa granulométrica de 0,074 - 0,037 mm.

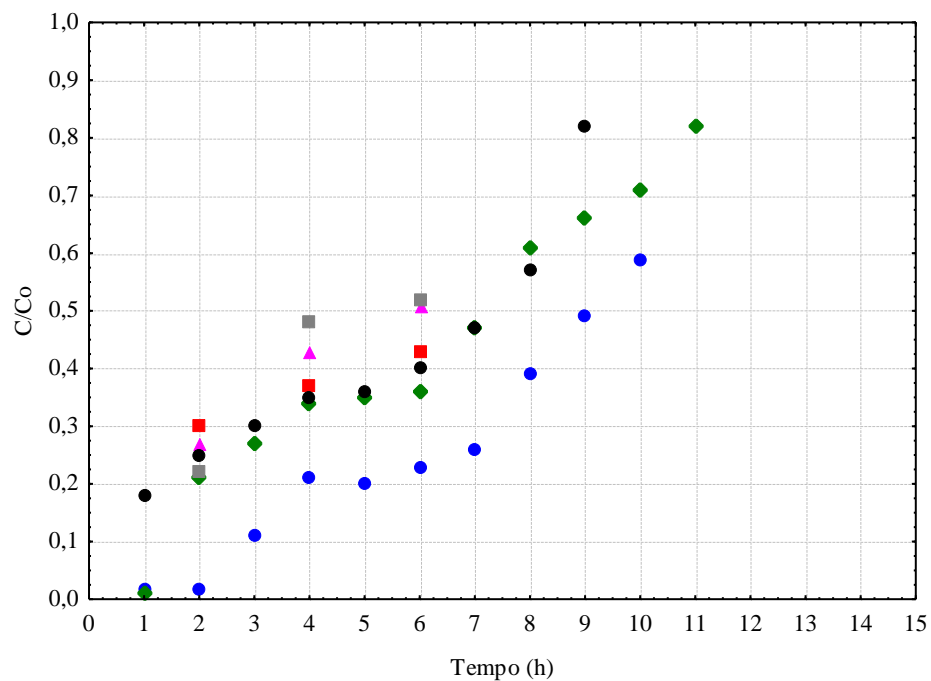


Figura 4.19 - Curvas de ruptura para vazão de $36,1 \text{ mL min}^{-1}$ e massa de carvão ativado de 6 e 12 g para diferentes faixas granulométricas. 6g: > 0,250 mm (●), 12g: > 0,250 mm (■), 6g: 0,150 - 0,074 mm (◆), 12g: 0,150 - 0,074 mm (▲), 6g: 0,053 - 0,037 mm (●), 12g: 0,053 - 0,037 mm (■).

Foi observado que o aumento da massa de adsorvente não promoveu um aumento na retenção do adsorvato de forma significativa. Observando a Figura 4.14, notou-se que para a faixa granulométrica de 0,074 – 0,037 mm com a massa de 6 gramas de carvão e vazão de 12,1 mL min⁻¹ o tempo de saturação do leito foi o maior, além disso, o percentual de remoção médio foi de 78% (Tabela 4.2). O mesmo foi observado na Figura 4.19, porém, a faixa granulométrica > 0,250 mm com vazão de 36,1 mL min⁻¹ se mostrou melhor em relação as outras duas, 74,5% de remoção média, tendo sido obtidos valores de percentual médio de remoção bem semelhantes para 0,150 – 0,074 e 0,074 – 0,037 mm com massa de 6 gramas de carvão, 56 e 58,5%, respectivamente (Tabela 4.2).

Para a vazão de 12,1 mL min⁻¹ apenas para a faixa granulométrica de 0,150 – 0,074 mm foi observado uma melhora no percentual de remoção médio de alumínio com o aumento da massa de adsorvente de 6 para 12 gramas, sendo o percentual médio de remoção de 59,1 para 72,6%, respectivamente (Tabela 4.2). Para a faixa granulométrica de 0,074 – 0,037 mm, praticamente não houve melhora no percentual de remoção em relação ao aumento da massa, sendo de 78% para a massa de 6 gramas e de 74,4% para 12 gramas (Tabela 4.2). O que pode ter levado à ocorrência desse fato é a formação de canais preferenciais e com isso a diminuição da zona de adsorção ao longo da coluna e a compactação do leito que pode ter ocorrido devido a vazão mais alta. A literatura relata que o tempo de saturação deveria aumentar com o aumento da massa (aumento da altura do leito) pelo aumento da quantidade de adsorvente presente no leito, e com isso um aumento dos sítios disponíveis para a adsorção. Porém, o que foi observado não confirma a literatura sendo justificado pela possível compactação do leito devido a vazão.

4.2.3 Efeito da faixa granulométrica

O efeito da granulometria foi avaliado em ensaios onde foram comparadas as massas de adsorvente e as vazões em relação às diferentes faixas granulométricas.

Nas Figuras 4.20 e 4.21 são apresentados os comportamentos das curvas de ruptura comparando as massas de carvão de 6 e 12 gramas, respectivamente, mantendo a vazão em 12,1 mL min⁻¹ para as faixas granulométricas de: > 0,250; 0,150 – 0,074 e 0,074 – 0,037 mm.

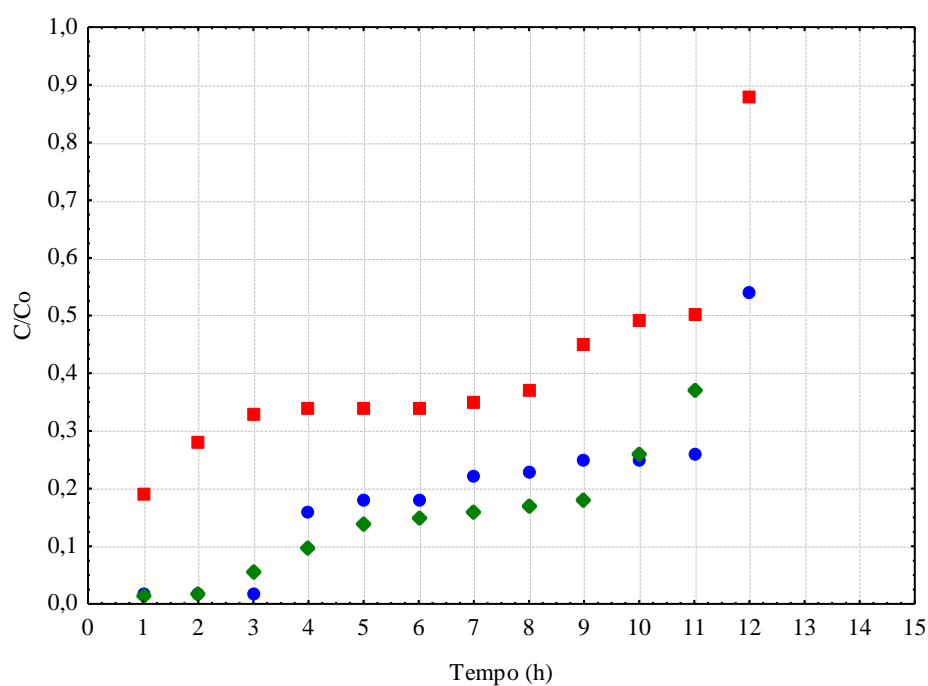


Figura 4.20 - Curvas de ruptura para vazão de $12,1 \text{ mL min}^{-1}$, massa de carvão de 6 g e diferentes faixas granulométricas (●) $> 0,250 \text{ mm}$, (■) $0,150 - 0,074 \text{ mm}$ e (◆) $0,074 - 0,037 \text{ mm}$.

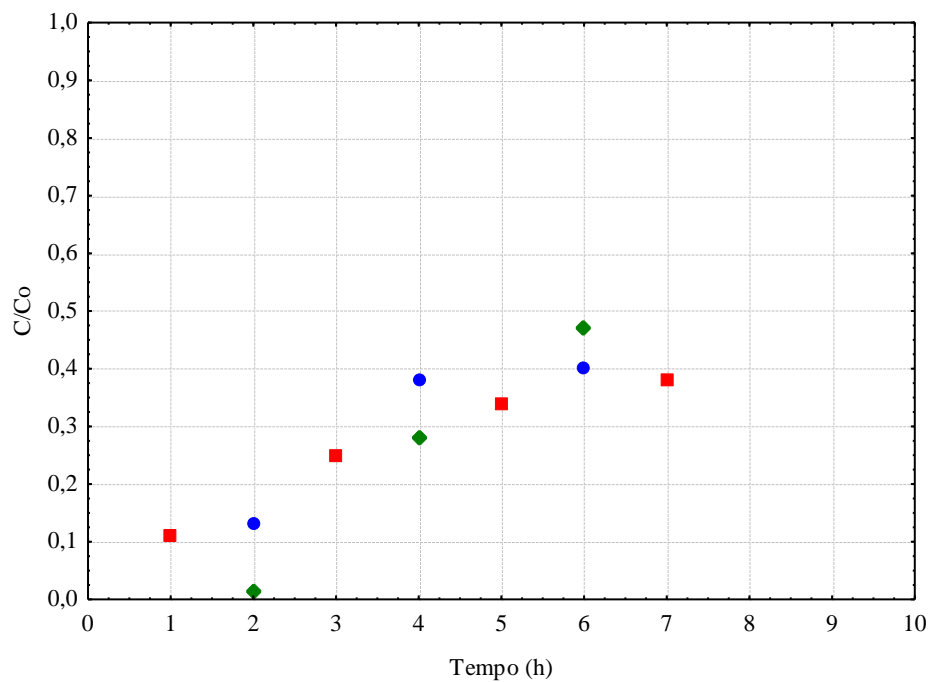


Figura 4.21 - Curvas de ruptura para vazão de $12,1 \text{ mL min}^{-1}$, massa de carvão de 12 g e diferentes faixas granulométricas (●) $> 0,250 \text{ mm}$, (■) $0,150 - 0,074 \text{ mm}$ e (◆) $0,074 - 0,037 \text{ mm}$.

Nas Figuras 4.22 e 4.23 são apresentados os comportamentos das curvas de ruptura comparando as massas de carvão de 6 e 12 gramas, respectivamente, mantendo a vazão em $36,1 \text{ mL min}^{-1}$ para as faixas granulométricas de: $> 0,250$, $0,150 - 0,074$ e $0,074 - 0,037 \text{ mm}$.

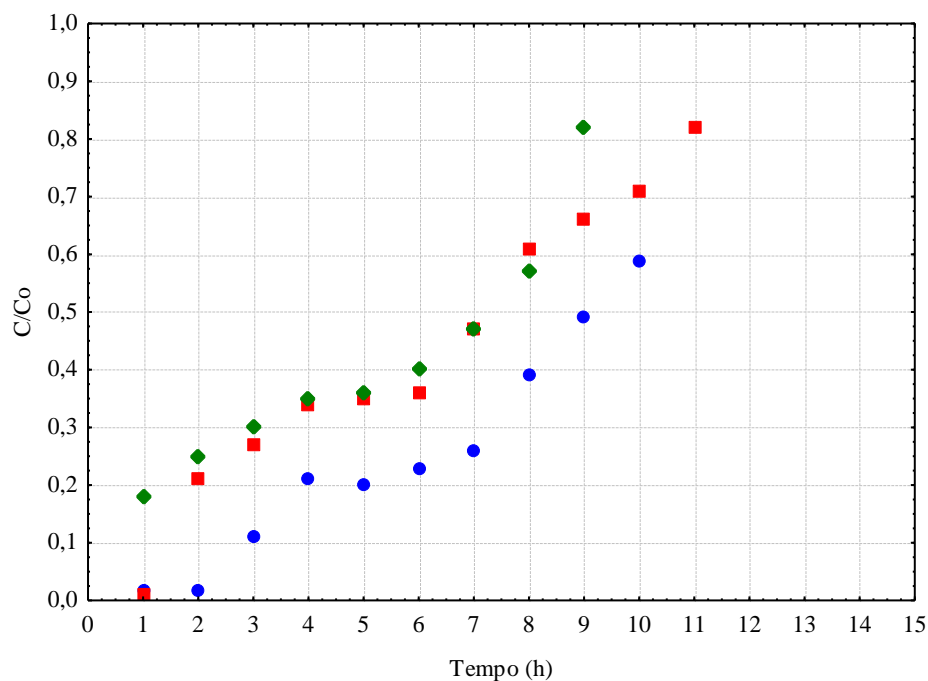


Figura 4.22 - Curvas de ruptura para vazão de $36,1 \text{ mL min}^{-1}$, massa de carvão de 6 g e diferentes faixas granulométricas (●) $> 0,250 \text{ mm}$, (■) $0,150 - 0,074 \text{ mm}$ e (◆) $0,074 - 0,037 \text{ mm}$.

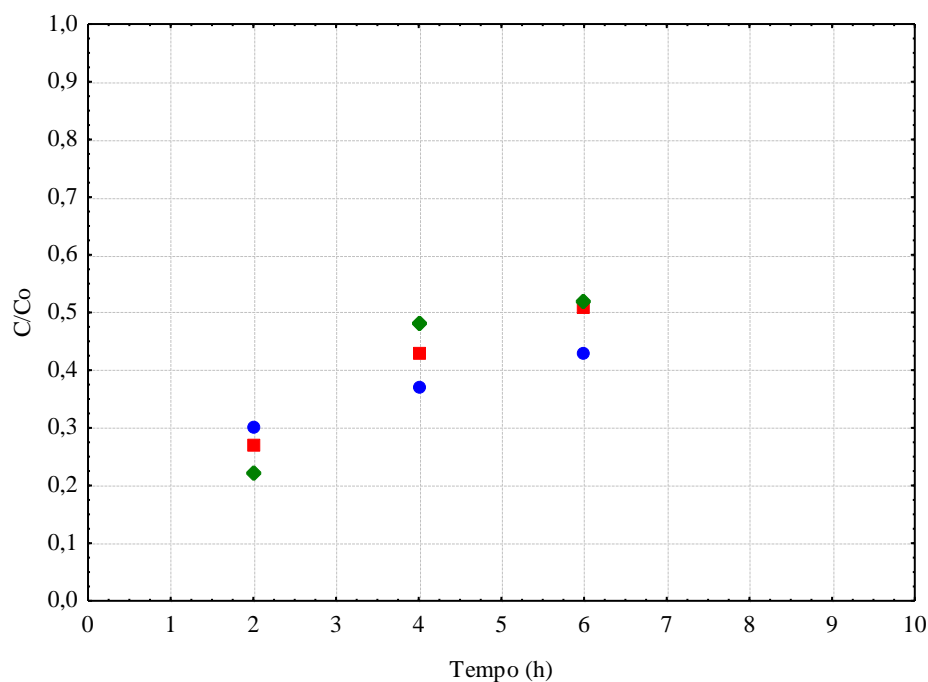


Figura 4.23 - Curvas de ruptura para vazão de $36,1 \text{ mL min}^{-1}$, massa de carvão de 12 g e diferentes faixas granulométricas (●) $> 0,250 \text{ mm}$, (■) $0,150 - 0,074 \text{ mm}$ e (◆) $0,074 - 0,037 \text{ mm}$.

Os ensaios para o efeito da granulometria do carvão ativado foram analisados para a faixa de tamanho de partículas: 0,250 mm - 0,053 mm (60 - 270 *mesh*). Os resultados, apresentados na Figura 4.24, indicaram um aumento no percentual de remoção médio de alumínio para as faixas granulométricas $> 0,250$ e $0,074 - 0,037$ mm quando a massa de carvão foi de 6 gramas e a vazão de $12,1 \text{ mL min}^{-1}$, enquanto que para a faixa granulométrica de $0,150 - 0,074$ mm, observou-se pequena diminuição em relação às outras. Na Figura 4.21, com massa de carvão de 12 gramas e vazão de $12,1 \text{ mL min}^{-1}$, foi observado que o percentual de remoção médio aumentou para a faixa granulométrica de $0,150 - 0,074$ mm em relação ao ensaio com as mesmas condições operacionais variando apenas a massa de adsorvente, sendo de 72,6% (Tabela 4.2). Já para a faixa granulométrica de $0,074 - 0,037$ mm, foram observado resultados semelhantes nos ensaios com massas de adsorventes diferentes.

Para os ensaios em que se utilizou vazão de $36,1 \text{ mL min}^{-1}$, foi observado que a faixa granulométrica de $0,074 - 0,037$ mm apresentou resultados ruins principalmente com a massa de 12 gramas de adsorvente (Figura 4.23). Novamente, a faixa granulométrica $> 0,250$ mm apresentou os melhores resultados evidenciando que a menor granulometria não garante uma maior adsorção. E isto pode ser avaliado pelo tamanho dos poros e pela presença de poros acessíveis no carvão com uma maior faixa granulométrica.

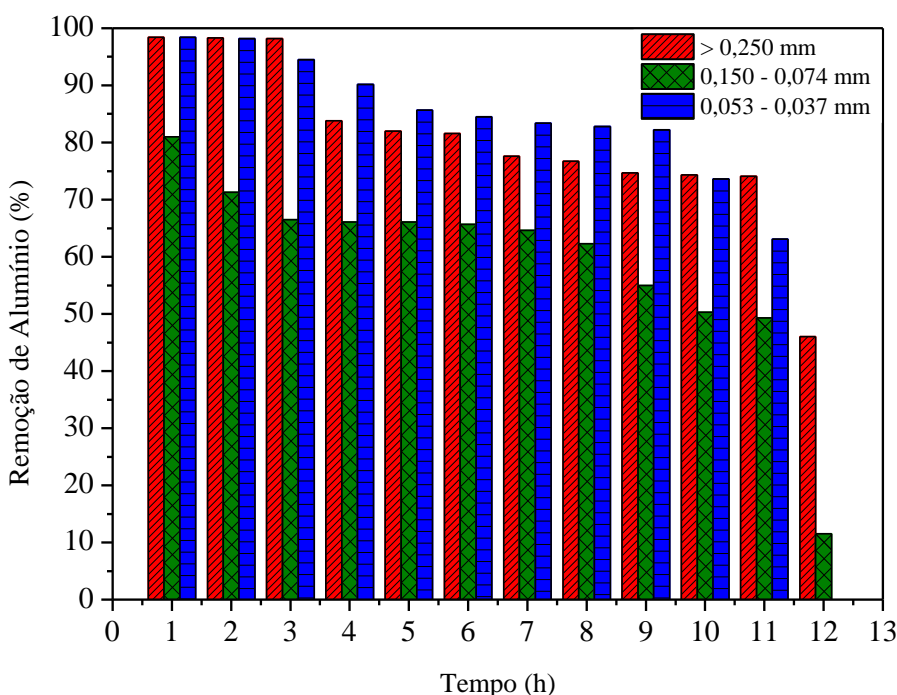


Figura 4.24 - Percentual de remoção para vazão de $12,1 \text{ mL min}^{-1}$ e massa de 6 g.

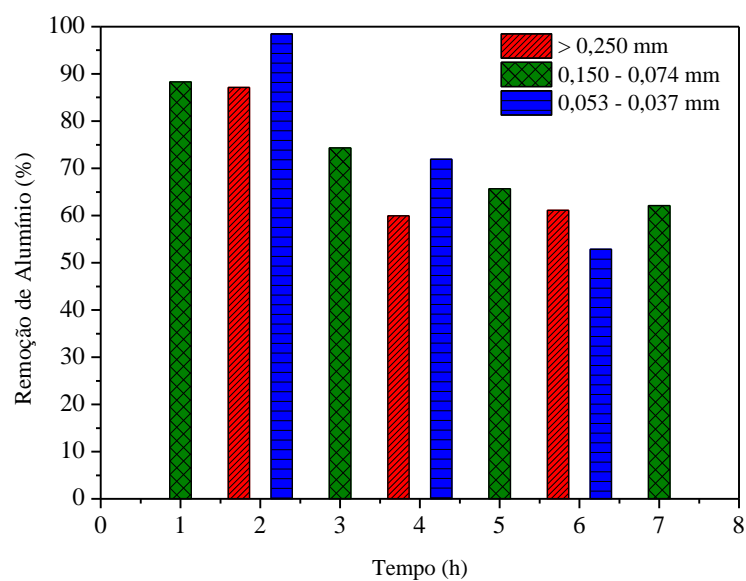


Figura 4.25 - Percentual de remoção para vazão de $12,1 \text{ mL min}^{-1}$ e massa de 12 g.

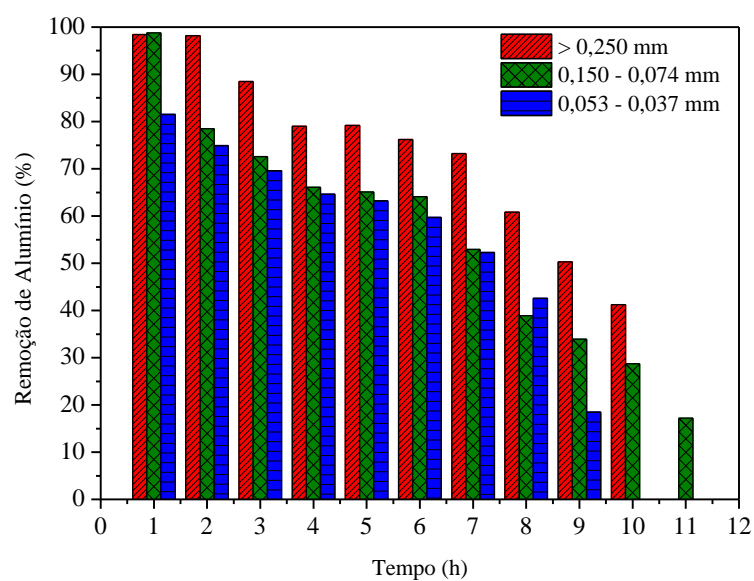


Figura 4.26 - Percentual de remoção para vazão de $36,1 \text{ mL min}^{-1}$ e massa de 6 g.

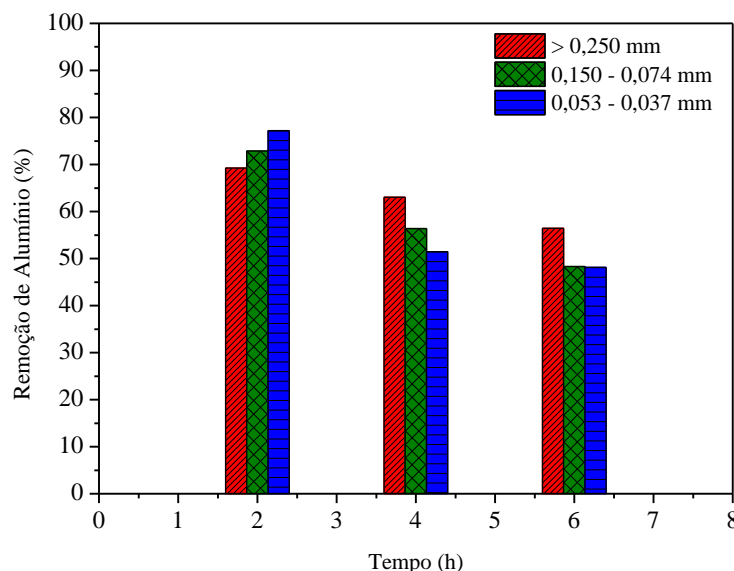


Figura 4.27 - Percentual de remoção para vazão de $36,1 \text{ mL min}^{-1}$ e massa de 12 g.

Nas Figuras 4.24 a 4.27 são apresentados os percentuais de remoção de alumínio em cada condição operacional estudada da coluna. De modo geral, foi observado que a vazão de $12,1 \text{ mL min}^{-1}$, a massa de 6 gramas de carvão ativado e as faixas granulométricas $> 0,250$ e $0,053 - 0,037 \text{ mm}$ apresentaram melhores resultados e com isso maior remoção de alumínio.

É importante destacar o fato da baixa concentração residual de alumínio, aproximadamente 5 mg L^{-1} , fazer com que a adsorção ocorra de forma mais lenta aumentando o tempo de operação da coluna e também o tempo de saturação. Isso é indicado pelo formato da curva de ruptura que se apresenta com formato menos acentuado, com uma menor inclinação.

4.2.4 Ajuste aos modelos

Para realizar o ajuste dos dados experimentais aos modelos para obtenção das curvas de rupturas, foram feitas regressões não lineares para os modelos de Thomas, Yoon & Nelson e Yan utilizando o *software* Statistica 7.

4.2.4.1 Modelo de Thomas

Os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Thomas para determinar o coeficiente de transferência de massa K_1 e a capacidade máxima de adsorção q_1 para as duas

vazões utilizadas com a massa de 6 gramas. Os coeficientes foram obtidos realizando uma regressão não linear da Equação 2.7 e seus resultados são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Parâmetros do modelo de Thomas

	> 0,250 mm	0,150 – 0,074 mm	0,053 – 0,037 mm
Q: 12,1 mL min⁻¹			
K₁ (mL min⁻¹ mg⁻¹)	0,048 ± 0,00965	0,034 ± 0,00774	0,050 ± 0,00633
q₁ (mg g⁻¹)	135,06 ± 9,9005	94,77 ± 8,7991	141,72 ± 7,1578
R²	0,8936	0,8362	0,9576
Q: 36,1 mL min⁻¹			
K₁ (mL min⁻¹ mg⁻¹)	0,072 ± 0,00721	0,063 ± 0,00638	0,057 ± 0,00938
q₁ (mg g⁻¹)	278,60 ± 7,7606	215,94 ± 8,1727	200,05 ± 12,3602
R²	0,9792	0,9748	0,9378

É observado que com o aumento da vazão de 12,1 para 36,1 mL min⁻¹, a capacidade de adsorção, q_1 , aumenta para todas as faixas granulométricas estudadas. O coeficiente de transferência de massa, K_1 , também aumenta com o aumento da vazão. O aumento do coeficiente de transferência ocorre devido ao fato de que quando a vazão de alimentação aumenta, a resistência na interface do filme líquido decai, aumentando o coeficiente de transferência de massa (KO *et. al.*, 2001). A diminuição da resistência na interface do filme acontece devido à diminuição da camada limite que possibilita uma maior transferência de massa. Canteli (2013), afirma que o aumento da vazão de alimentação pode causar perturbações no sistema de leito fixo, o que pode gerar variações na zona de transferência de massa.

O coeficiente R^2 apresenta melhores valores para a vazão de 36,1 mL min⁻¹ evidenciando um melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo em relação a vazão de 12,1 mL min⁻¹ que apresentou valores menores de R^2 (Tabela 4.3). Os valores dos coeficientes de correlação R^2 obtidos para o modelo de Thomas variaram de 0,8362 a 0,9576 para a vazão de 12,1 mL min⁻¹ e de 0,9378 a 0,9792 para a vazão de 36,1 mL min⁻¹, o que indica que o modelo de Thomas teve uma boa predição da adsorção de alumínio com carvão ativado, principalmente para a maior vazão e todas as granulometrias.

As Figuras 4.28 e 4.29 apresentam os dados experimentais e os preditos pelo modelo de Thomas para o efeito da vazão mantida a massa de carvão em 6 g.

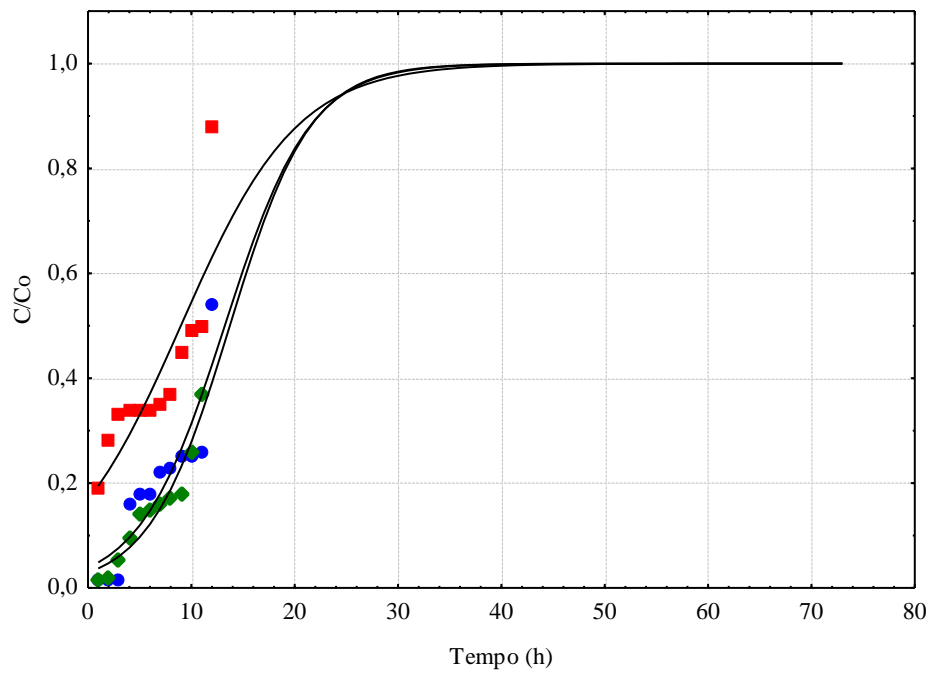


Figura 4.28 - Comparação entre os dados experimentais (●) $> 0,250 \text{ mm}$, (■) $0,150 - 0,074 \text{ mm}$ e (◆) $0,053 - 0,037 \text{ mm}$ e o modelo de Thomas (—) para a vazão de $12,1 \text{ mL min}^{-1}$.

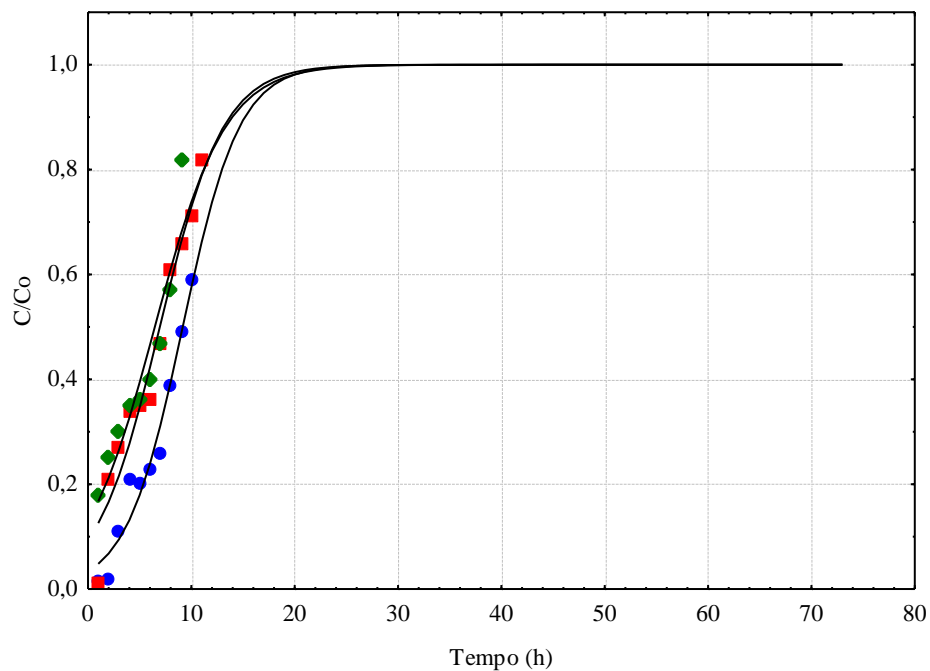


Figura 4.29 - Comparação entre os dados experimentais (●) $> 0,250 \text{ mm}$, (■) $0,150 - 0,074 \text{ mm}$ e (◆) $0,053 - 0,037 \text{ mm}$ e o modelo de Thomas (—) para a vazão de $36,1 \text{ mL min}^{-1}$.

Foi observada uma aproximação lenta das curvas até $C/C_0 = 1$ e segundo Srivastava e colaboradores (2008), este fenômeno é observado em adsorção em fase líquida onde a difusão intra-partícula é a taxa limitante do fenômeno. Segundo Figueiredo (2002) esse

fenômeno é explicado pela possível relação com uma elevada resistência interna à transferência de massa dentro do leito o que eleva o tempo até a chegada ao ponto de exaustão.

4.2.4.2 Modelo de Yoon & Nelson

Os dados experimentais para as duas vazões e massa de 6 gramas foram ajustados ao modelo de Yoon & Nelson para determinar o coeficiente de transferência de massa K_2 , o tempo para o leito atingir 50% de saturação τ e a capacidade total do leito q_2 . Estes coeficientes foram obtidos através de uma regressão não linear utilizando a Equação 2.9 e seus valores estão dispostos na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Parâmetros do modelo de Yoon & Nelson			
	> 0,250 mm	0,150 – 0,074 mm	0,053 – 0,037 mm
Q: 12,1 mL min⁻¹			
K_2 (min ⁻¹)	0,241 ± 0,0488	0,176 ± 0,4042	0,256 ± 0,0323
τ (h)	13,236 ± 0,9706	8,985 ± 0,8362	13,725 ± 0,6929
q_2 (mg)	105	73	110
R^2	0,8935	0,8362	0,9576
Q: 36,1 mL min⁻¹			
K_2 (min ⁻¹)	0,365 ± 0,0364	0,325 ± 0,03294	0,293 ± 0,0482
τ (h)	9,17 ± 0,2554	6,955 ± 0,2632	6,469 ± 0,3996
q_2 (mg)	238	184	171
R^2	0,9792	0,9748	0,9378

As Figuras 4.30 e 4.31 apresentam os dados experimentais e os preditos pelo modelo de Yoon & Nelson para as duas vazões estudadas e 6 g de adsorvente.

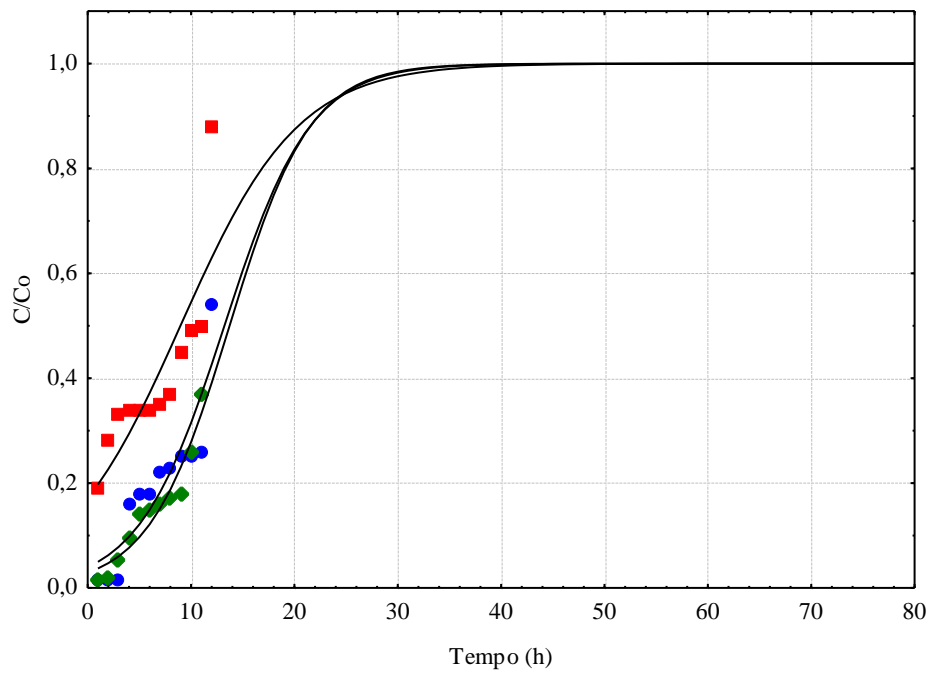


Figura 4.30 - Comparação entre os dados experimentais (●) $> 0,250$ mm, (■) $0,150 - 0,074$ mm e (◆) $0,053 - 0,037$ mm e o modelo de Yoon & Nelson (—) para a vazão de $12,1 \text{ mLmin}^{-1}$.

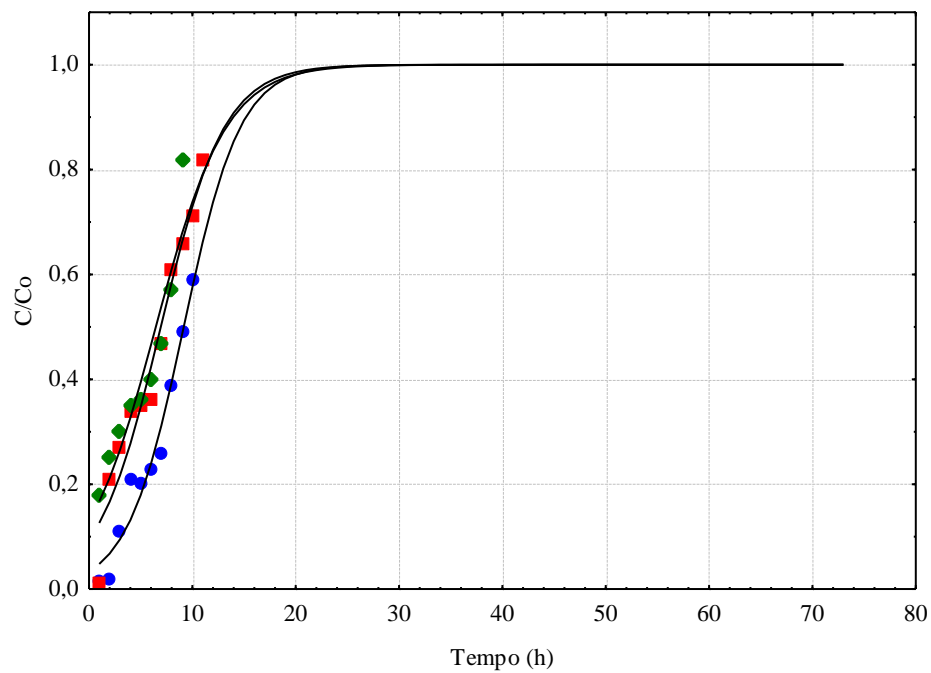


Figura 4.31 - Comparação entre os dados experimentais (●) $> 0,250$ mm, (■) $0,150 - 0,074$ mm e (◆) $0,053 - 0,037$ mm e o modelo de Yoon & Nelson (—) para a vazão de $36,1 \text{ mLmin}^{-1}$.

Com o aumento da vazão de alimentação, a capacidade total do leito de adsorção prevista q_2 varia entre 171 e 238 mg (Tabela 4.5). O coeficiente de transferência de massa K_2

também aumentou com o aumento da vazão do mesmo modo com que o coeficiente de correlação R^2 aumentou também.

Os valores do coeficiente de correlação R^2 obtidos para o modelo de Yoon e Nelson variaram de 0,8362 a 0,9792. Observou-se que o modelo representou bem aos dados experimentais sendo capaz de descrever a adsorção do alumínio em carvão ativado.

4.2.4.3 Modelo de Yan

Os dados experimentais para as duas vazões e massa de 6 gramas foram ajustados ao modelo de Yan para determinar a capacidade máxima de adsorção do leito q_3 e o parâmetro empírico a . Estes coeficientes foram obtidos através de uma regressão não linear utilizando a Equação 2.17 e seus valores estão dispostos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Parâmetros do modelo de Yan			
	> 0,250 mm	0,150 – 0,074 mm	0,053 – 0,037 mm
Q: 12,1 mL min⁻¹			
a	1,61 ± 0,4005	0,84 ± 0,2752	1,64 ± 0,2781
q_3 (mg g ⁻¹)	5,86 ± 0,9797	3,43 ± 0,7246	6,93 ± 0,9740
R^2	0,8999	0,7493	0,9476
Q: 36,1 mL min⁻¹			
a	2,2 ± 0,3182	1,71 ± 0,2458	1,21 ± 0,3239
q_3 (mg g ⁻¹)	10,33 ± 0,5518	7,12 ± 0,4276	6,87 ± 0,9166
R^2	0,9688	0,9613	0,8705

O parâmetro a não teve variações significativas com o aumento da vazão (Tabela 4.5). A capacidade do leito (q_3) obtida na menor vazão foi menor e aumentou com o aumento da vazão. Apenas para a faixa granulométrica de 0,074 – 0,0370 mm não ocorreu aumento. O coeficiente de correlação R^2 apresentou maiores valores para a maior vazão (0,8705 - 0,9688).

As Figuras 4.32 e 4.33 apresentam os dados experimentais e os preditos pelo modelo de Yan para as duas vazões estudadas e 6 g de adsorvente.

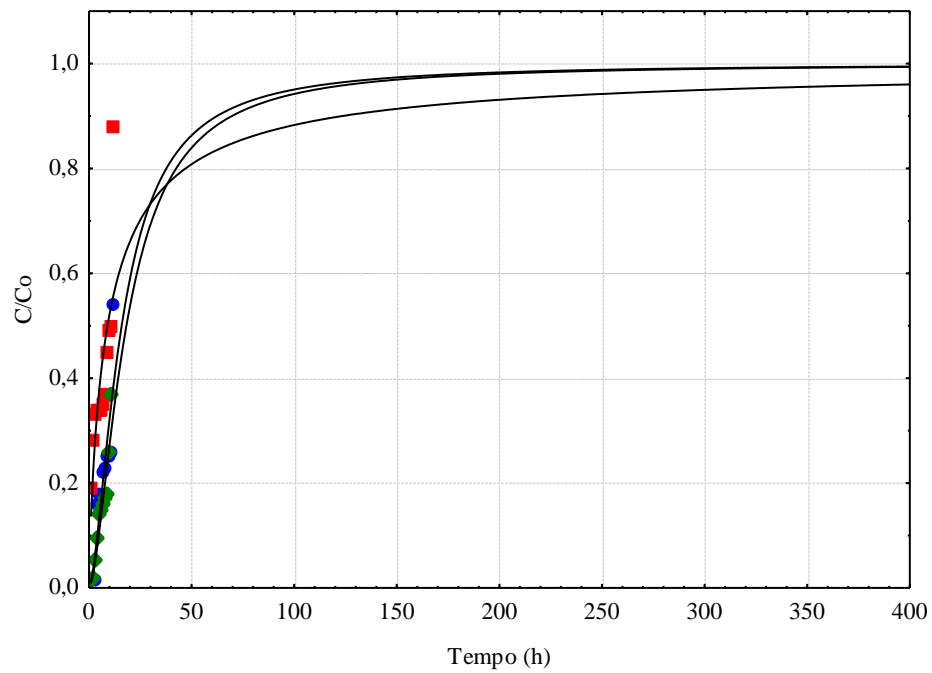


Figura 4.32 - Comparação entre os dados experimentais (●) > 0,250 mm, (■) 0,150 – 0,074 mm e (◆) 0,053 – 0,037 mm e o modelo de Yan (—) para a vazão de 12,1 mL min⁻¹.

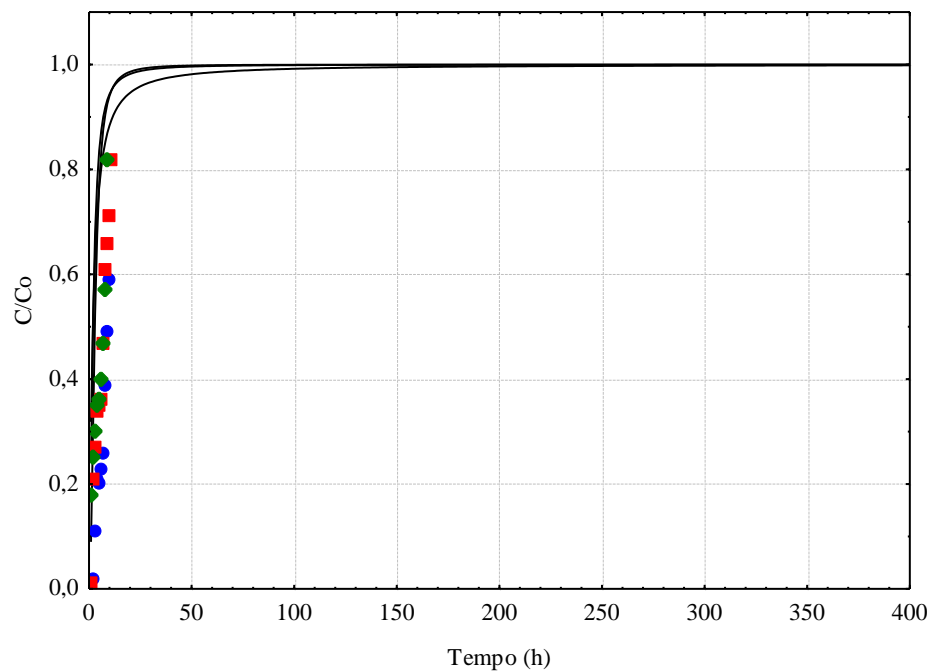


Figura 4.33 - Comparação entre os dados experimentais (●) > 0,250 mm, (■) 0,150 – 0,074 mm e (◆) 0,053 – 0,037 mm e o modelo de Yan (—) para a vazão de 36,1 mL min⁻¹.

Pela Figura 4.32 nota-se que para a faixa granulométrica de 0,150 – 0,074 mm a curva ajustada não acompanha a tendência das outras duas granulometrias. Os valores obtidos

para a capacidade do leito q_3 para as faixas granulométricas $> 0,250$ e $0,053 - 0,0370$ mm foram semelhantes e isso foi observado também pelas curvas de ruptura obtidas.

As curvas de ruptura obtidas para o modelo de Yan apresentaram um melhor ajuste dos dados experimentais em relação aos outros modelos para a vazão de $12,1 \text{ mL min}^{-1}$, principalmente para as faixas granulométricas $> 0,250$ e $0,053 - 0,0370$ mm.

Observando a Figura 4.33, notou-se que as curvas de ruptura ajustadas ao modelo de Yan apresentaram um comportamento bastante singular em relação aos outros modelos, mostrando uma inclinação elevada o que indica uma tendência de saturação mais acentuada. Isso se mostrou relevante uma vez que a vazão de $36,1 \text{ mL min}^{-1}$ proporciona um menor tempo de contato entre as fases. Além disso, não foi observado um maior tempo para a C/C_0 chegar em 1, como visto nos demais modelos.

4.2.5 Erros calculados para os modelos

Os erros foram avaliados através da soma do quadrado dos erros (SQE) (Equação 3.7), do chi quadrado (ζ^2) (Equação 3.8), do coeficiente de correlação (R^2). Nas Tabelas 4.6 a 4.8 são apresentados os valores dos erros para os modelos de Thomas, Yoon & Nelson e Yan, respectivamente.

Tabela 4.6 - Erros calculados para o modelo de Thomas.

	$> 0,250 \text{ mm}$	$0,150 - 0,074 \text{ mm}$	$0,053 - 0,037 \text{ mm}$
$Q: 12,1 \text{ mL min}^{-1}$			
SQE	0,046009	0,098764	0,009086
ζ^2	0,266667	0,194101	0,081728
R^2	0,8936	0,8362	0,9576
$Q: 36,1 \text{ mL min}^{-1}$			
SQE	0,013382	0,029148	0,035458
ζ^2	0,119435	0,158846	0,067488
R^2	0,9792	0,9748	0,9378

Os altos valores de R^2 e baixos de ζ^2 e SQE para a granulometria de 270 mesh e vazão de $12,1 \text{ mL min}^{-1}$ indicaram que o modelo de Thomas é capaz de descrever bem a adsorção de alumínio em carvão ativado e que os dados experimentais se ajustaram bem ao modelo. O mesmo foi observado para a granulometria de 60 mesh e vazão de $36,1 \text{ mL min}^{-1}$.

Tabela 4.7 - Erros calculados para o modelo de Yoon & Nelson.

	> 0,250 mm	0,150 – 0,074 mm	0,053 – 0,037 mm
<i>Q</i>: 12,1 mL min⁻¹			
<i>SQE</i>	0,045982	0,098735	0,009086
ζ^2	0,264116	0,192101	0,081806
R^2	0,8935	0,8362	0,9576
<i>Q</i>: 36,1 mL min⁻¹			
<i>SQE</i>	0,013382	0,029149	0,035458
ζ^2	0,11948	0,158603	0,06756
R^2	0,9792	0,9748	0,9378

Tabela 4.8 - Erros calculados para o modelo de Yan.

	> 0,250 mm	0,150 – 0,074 mm	0,053 – 0,037 mm
<i>Q</i>: 12,1 mL min⁻¹			
<i>SQE</i>	0,047449	0,143956	0,011167
ζ^2	0,207943	0,300489	0,060941
R^2	0,8899	0,7493	0,9476
<i>Q</i>: 36,1 mL min⁻¹			
<i>SQE</i>	2,133710	1,434209	0,879457
ζ^2	2,912246	1,947380	1,236459
R^2	0,9688	0,9613	0,8705

Para o modelo de Yoon & Nelson, foi observado as mesmas características vistas no modelo de Thomas inclusive os valores idênticos de R^2 , ζ^2 e *SQE*. Se comparados esses dois modelos, tal fato pode ser explicado pela semelhança entre eles, suas equações são matematicamente análogas, diferindo apenas nas aproximações utilizadas no desenvolvimento de cada modelo.

Para o modelo de Yan, foi observado um aumento dos valores de R^2 , ζ^2 e *SQE*, principalmente para a maior vazão. Porém, isso não influenciou no ajuste dos dados experimentais ao modelo sendo esse o modelo que apresentou um melhor ajuste dos dados experimentais de adsorção de alumínio residual em coluna de leito fixo.

4.3 Outros parâmetros estudados

Além da concentração final de alumínio após a passagem do efluente pela coluna, foram avaliados outros parâmetros de qualidade da água como turbidez, temperatura, volume

de efluente tratado, pH e condutividade do efluente na saída da coluna de adsorção. Esta avaliação indicou que o carvão ativado não remove apenas íons metálicos indesejados mas também tem a capacidade de remover cor e outras partículas da água de modo eficaz.

A Tabela 4.9 apresenta todos os parâmetros estudados neste trabalho e o desvio padrão da leitura em triplicata da absorbância. As demais tabelas estão apresentadas no Apêndice A e apresentaram o mesmo comportamento descrito a seguir para esses parâmetros.

Tabela 4.9 - Parâmetros obtidos para a condição operacional da coluna: vazão 12,1 mL min⁻¹, 6 g de carvão ativado e faixa granulométrica > 0,250 mm.

Amostra	T (°C)	Volume (mL)	Turbidez (NTU)	pH	λ (μ S/cm)	ABS Média	DP	C (mg/L)	% Remoção
0	25	-	6,66	6,85	58,4	0,0247	0,0005	5,06	-
1	25	928,5	2,48	7,41	36,2	0,0443	0,0009	0,08	98,4
2	25	876,1	2,29	7,18	31,8	0,0567	0,0056	0,085	98,3
3	26	905,6	3,14	6,95	28,2	0,065	0,0005	0,088	98,2
4	26	927,0	3,43	6,89	25,2	0,1487	0,0005	0,82	83,8
5	26	924,7	3,88	6,72	23,5	0,1587	0,0008	0,91	82
6	25	911,8	2,83	7,54	9,3	0,162	0,0005	0,93	81,6
7	25	930,5	2,49	7,66	9,7	0,1867	0,0008	1,13	77,6
8	25	866,1	2,92	7,63	10,3	0,193	0,0005	1,18	76,7
9	26	899,2	2,71	7,6	10,3	0,2043	0,0008	1,28	74,7
10	26	890,5	3,47	7,54	10,1	0,207	0,0017	1,3	74,3
11	27	881,5	3,87	7,66	10,4	0,209	0,0008	1,31	74,1
12	27	900,7	4,86	7,45	9,9	0,359	0,0008	2,73	46
Media									80,5

Na Tabela 4.9, pode-se observar que a turbidez após a passagem do efluente pela coluna cai de 6,66 NTU para uma faixa variando entre 2 e 4 NTU. Apesar do tanque que armazenava o efluente ter sido matido sob agitação magnética constante, ao final da mistura, a turbidez se elevou, mas ainda assim, após a passagem pela coluna ficou abaixo do valor inicial. Outro parâmetro observado foi a condutividade, que após a passagem pela coluna com carvão ativado teve seu valor reduzido indicando ser eficiente o uso do carvão ativado na remoção de íons.

O pH foi um parâmetro que se manteve numa faixa entre 6,7 a 7,66. Considerando o erro experimental e a incerteza da medida, pode-se afirmar que não houve variação de pH com a passagem do efluente pela coluna de adsorção. Porém, é importante resaltar a presença de grupos funcionais na superfície do carvão ativado que podem interagir com os constituintes do efluente causando uma elevação ou diminuição do pH.

A temperatura variou de acordo com a temperatura ambiente se elevando durante o dia. O volume do efluente após a passagem pela coluna foi em média 903,5 mL a cada hora monitorada. Para a faixa granulométrica $> 0,250$ mm e vazão de $12,1 \text{ mL min}^{-1}$ foi observado a passagem de aproximadamente 1L do efluente por hora, mas para as faixas granulométricas de $0,150 - 0,074$ e $0,053 - 0,0370$ mm esse valor foi menor.

Da mesma forma que foi observado as variações dos parâmetros medidos na Tabela 4.9, para as Tabelas A1 e A2, em que foi notada a redução da turbidez após a passagem pela coluna e a queda da condutividade. O volume médio a cada hora foi de 681 mL para a faixa granulométrica de $0,150 - 0,074$ mm e 547,3 mL para $0,053 - 0,037$ mm, evidenciando uma menor porosidade desses leitos em relação ao leito com carvão de faixa granulométrica maior que $0,250$ mm.

Para alguns casos foi notado que houve arraste de carvão, o que elevou os valores de turbidez e foi possível visualizar a suspensão de carvão formada. Mas de forma geral, o carvão ativado removeu turbidez exceto nesses casos.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi estudado a adsorção de alumínio em carvão ativado em leito fixo. Através das curvas de ruptura obtidas experimentalmente, foi possível determinar o efeito da vazão de alimentação, da massa de carvão no leito e da granulometria do carvão utilizado na coluna. Os modelos de Thomas, Yoon & Nelson e Yan foram utilizados para prever o comportamento das curvas de ruptura experimentais.

Os resultados obtidos e as informações levantadas indicaram que o carvão ativado é um bom adsorvente apresentando características favoráveis ao seu uso como material adsorvedor de alumínio residual da água reduzindo de forma satisfatória também a turbidez e a condutividade da solução estudada.

Com as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível verificar a presença de poros bem definidos ao longo de toda a superfície do carvão ativado, o que o caracteriza como um bom adsorvente.

O estudo do efeito da granulometria mostrou que uma faixa de 0,053 – 0,250 mm é suficiente para a remoção dos íons metálicos em solução, e que a faixa granulométrica maior que 0,250 mm removeu os íons de alumínio de forma mais eficiente uma vez que a de 0,053 – 0,037 mm apresenta, devido ao menor tamanho de partícula, uma maior área superficial, no entanto, esses poros podem não estar acessíveis ou seu tamanho não ser adequado para a adsorção de moléculas grandes.

A baixa concentração de alumínio residual utilizada (aproximadamente 5 mg L⁻¹) favoreceu a adsorção, pois possibilitou um maior tempo de uso da coluna apresentando tempos maiores de saturação.

O estudo comparativo entre as duas vazões utilizadas mostrou que a vazão de 12,1 mL min⁻¹ é a mais apropriada para a adsorção no leito, pois proporciona um tempo de contato suficiente para a interação entre as fases líquida e sólida. Um aumento na vazão de alimentação provocou um aumento na capacidade de adsorção do leito, porém, redução no tempo de saturação e do aproveitamento do adsorvente utilizado.

A comparação entre as massas de adsorvente evidenciou que a massa de 12 g, apesar de aumentar a altura do leito e proporcionar uma maior zona de adsorção, não apresentou resultados satisfatórios em relação à massa de 6 g, sendo esta a que apresentou maiores tempos de saturação e percentuais de remoção de alumínio mais elevados.

Sugestões para trabalhos futuros

Visando à continuidade e otimização da pesquisa, apresentam-se as seguintes sugestões:

- Estudar a dessorção do alumínio em carvão ativado para o reaproveitamento do adsorvente;
- Avaliar a viabilidade técnica e econômica da adsorção e dessorção do alumínio;
- Avaliar a fase sólida (carvão ativado) através do uso de análises de infra-vermelho para determinação dos grupos funcionais na sua superfície;
- Estudar a utilização de colunas em série para obter uma melhor remoção de alumínio;
- Avaliar o comportamento das curvas de ruptura variando outros parâmetros operacionais, como pH, concentração, diâmetro da coluna e altura do leito;
- Avaliar o comportamento das curvas de ruptura em sistemas multicomponentes;
- Estudar a adsorção de alumínio empregando uma mistura líquida real.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAL, 2000 - Associação Brasileira do Alumínio. **Alumínio e Saúde**. 2 ed. São Paulo. 7 p. <http://www.abal.org.br>
- ABAL, 2011 - Associação Brasileira do Alumínio, <http://www.abal.org.br>, acessada em Setembro de 2013.
- AHMARUZZAMAN, M., SHARMA, D.K. Adsorption of phenols from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p. 14–24, 2005.
- AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated carbon sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 599-613, 2004.
- ALBADARIN, A. B.; MANGWANDI, C.; AL-MUHTASEB, A. H.; WALKER, G. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. M. Modelling and Fixed Bed Column Adsorption of Cr (VI) onto Orthophosphoric Acid-activated Lignin. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 20, p. 460–477, 2012.
- ALVES, A. C. M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. Dissertação de Mestrado. 56p. Universidade Federal de Alagoas – Centro de Tecnologia, Maceió, 2007.
- AL-MUHTASEB, S. A.; *et al.* Removal of aluminum from aqueous solutions by adsorption on date-pit and BDH activated carbons. **Journal of Hazardous Materials**, 158, 300 – 307, 2008.
- ALVIM-FERRAZ, M. C. M., GASPAR, C. M. T. B. Active carbons impregnated before activation of olive stones: catalytic activity to remove benzene from gaseous emissions. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. Vol. 65, p. 655-659, 2004.
- APHA - **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater** (21th edition) American Public Health Association, Washington, D.C., 2005.
- ATSDR. **Toxicological profile for aluminium**. Atlanta, GA, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (TP-91/01), 1992.
- ATSDR. **Toxicological Profile for Aluminium**. 2008. Consultado em Outubro 17, 2010, de Agency for Toxic Substances and Disease Registry: <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp22.pdf>
- AWWA - **Agriculture and Agri-Food Canada**, Aluminum and Health, Water Quality Matters, October 2001, <http://www.agr.gc.ca/pfra/water/facts/alhealth.pdf> (accessed in June 2007).

- BANDOSZ, T. J. **Activated carbon surfaces in environmental remediation**. New York: Elsevier, v. 7, p. 571. 2006.
- BAST, C. B. **Toxicity Summary for Aluminum**. Oak Ridge: Oak Ridge Reservation Environmental Restoration Program, 1993. Disponível em: <http://risk.lsd.ornl.gov/tox/profiles/aluminum.shtml>.
- BECARIA A, CAMPBELL A, BONDY SC. Aluminium as a toxicant. *Toxicol Ind Health* 18:309–320, 2002
- BERNARDO, E. C.; EGASHIRA R.; KAWASAKI J., Decolorization of molasses wastewater using actived carbon prepared from cane bagasse. **Carbon** Vol. 35, nº 9, p. 127-1221, 1997.
- BERTHON, G. Aluminium speciation in relation to aluminium bioavailability, metabolism and toxicity. **Coordination Chemistry Reviews**. n. 228, p. 319-341, 2002.
- BISHNOI, N. R. *et al.*, Adsorption of Cr (VI) on activated rice husk carbon and activated alumina. **Bioresource Technology**. vol. 91, p. 305-307. 2004
- BOAVENTURA R., VILAR V., LOUREIRO J., BOTELHO C. “Continuous biosorption of Pb/Cu, and Pb/Cd in fixed-bed column using algae *Gelidium* and granulated agar extraction algal waste”, *Journal of Hazardous Materials* 154, 1173-1182, 2007.
- BODEK, I., LYMAN, W.J., REEHL, W.F. & ROSENBLATT, D.H. 1988. **Environmental Inorganic Chemistry**. New York: Pergamon Press.
- BOHART, G. S.; ADAMS, E. Q.; **J. Am. Chem. Soc.**, 42, 523, 1920.
- BONDY, S. C. The neurotoxicity of environmental aluminium is still an issue. **EuroToxicology**, n. 31, p. 575–581, 2010.
- BORBA, C. E. Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. Dissertação de mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2006.
- BRASIL – Resolução CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente, Resolução nº 357, 2005.
- BRENNAN, J.; BANDOSZ, T. J.; THOMSON, K. T.; GUBBINS, K. E., Water in porous carbon – Review. **Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect**. V. 187 – 188, p. 539-568, 2001.
- BRETSCHNEIDER; BORIS; KURFURST; JIRI. **Air Pollution control technology**. Amsterdam: Elseiver, 1987. p. 296.
- CALERO, M.; HERNÁINZ, F.; BLÁZQUEZ. G.; TENORIO, G.; MARTÍN-LARA, M. A. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 886–893, 2009.

- CAMPBELL, P.G.C.; HANSEN, H.J.; DUBREUIL, B. Geochemistry of Quebec north shore salmon rivers during snowmelt: organic acid pulse and aluminum mobilization. **Can J Fish Aquat. Sci.** v.49, pg. 1938-1952, 1992.
- CANTELI, A. M. D. **Recuperação do aroma de café, benzaldeído, em coluna de adsorção utilizando carvão ativado.** Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, 129 p., Curitiba, 2013.
- CARPINÉ, D. **Recuperação do aroma álcool feniletílico por adsorção em batelada e em coluna.** 115 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- CARRASCO-MARÍM, F.; HIDALGO-UTRERA, E.; RIVERA-UTRILLA, J.; CASTILLA-MORENO, C. Adsorption of SO₂ in flowing air onto activated carbons from olive stones. **Fuel**, v. 71, p. 575-578, 1992.
- CASTILLA M. C. **Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón**, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, España, 2004.
- CASTRO, C. S. **Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para a remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso.** 92 p. Dissertação de mestrado. Universidade Federal Lavras, Lavras, 2009.
- CCME - *Canadian water quality guidelines*. Ottawa, Ontario, Canadian Council of Ministers of the Environment. 1998.
- CECH, I.; MONTERA, J. Spatial variations in total aluminium concentrations in drinking water supplies studied by geographic information system (GIS) methods, **Water Research**, n. 34, p. 2703- 2712, 2000;
- CHEN, J. P.; WU, S. Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto na activated carbon, **Journal of Colloid and Interface Science** 280, p. 334-342. 2004.
- CHEN, S.; YUE, Q.; GAO, B.; LI, Q.; XU, X.; FU, K. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. **Bioresource Technology**, v. 113, p. 114–120, 2012.
- CHEREMISINOFF, P. N., ELLERBUSCH, F. **Carbon Adsorption Handbook**. Ann Arbor Science, 1^a Ed., 1978.
- CHEUNG, C.W.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. **Water Research**, v.35, p. 605- 612, 2001.
- CHIVOLA, A.; D'AMATO, E.; BACIOCCHI, R. Ion exchange treatment of groundwater contaminated by arsenic in the presence of sulphate. Breakthrough experiments and modeling. **Water Air Soil Pollut**, v. 223, p. 2373-2386, 2012.

- CHOY, K. K. H.; MCKAY, G.; PORTHER, J. F. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. **Resources, Conservation and Recycling**, 27, p. 57-71, 1999.
- CONSTANTINO V. R. L., ARAKI K., SILVA D. O., OLIVEIRA W.; Preparação de compostos de alumínio a partir da Bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. *Química Nova*, Vol. 25, No. 3, 2002.
- COONEY, D.O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1999.
- COUTINHO, A. R. *et al.*, Preparação e caracterização de carvões ativados produzidos a partir da borracha de pneus usados. **VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, 2005.
- COUTO, G. M. **Utilização da serragem de *Eucalyptus* sp. Na preparação de carvões ativados**. Dissertação de mestrado. 89 p. Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.
- DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 93, p. 135-224, 2001.
- DANTAS, S. T. et al., Determinação da dissolução de alumínio durante cozimento de alimentos em panelas de alumínio. **Ciência Tecnologia Alimentar**, Campinas, 27(2): 291-297, abr.-jun. 2007
- DAY, F.H. **The chemical elements in nature**. George G. Harrap and Co Ltd. London, 1963.
- DOUGAN, W. K.; WILSON, A. L.; The absorptiometric determination of aluminium in water. A comparison of some chromogenic reagents and the development of an improved method. **Analyst**, 99, 413, 1974.
- DROGUETT, S. **Elementos de Catalisis Heterogenea, Serie de Química**. Secretaria Geral de la Organización de los Estados Americanos, Monografía nº 26, 1983.
- EAA, 2011 - European Aluminium Association, in <http://www.abal.org.br>, acessada em Setembro de 2013.
- EQ-801 - **Adsorção em carvão ativo**. Roteiro de aula (Laboratório de Engenharia Química III). 10p. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Outubro/2000. Acesso: <http://www.feq.unicamp.br/~mak/Roteiros/carvao.PDF> (10/30/2013)
- FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. **Evaluation of certain food additives and contaminants**. 33rd Report. Geneva: World Health Organization – WHO, 1989. p. 26, 27, 47. (Technical Report Series n 776). Disponível em: <http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_776.pdf>.
- FDA - United States Food and Drug Administration. 60 FR 44182; August 24, 1995
- FENG, Q., *et al.*, Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. **Journal of Colloid and Interface Science** 278, p. 1-8. 2004

- FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa.** Dissertação de mestrado. 124p. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- FIGUEIREDO, S. A. **Remoção de Corantes Têxteis em Solução Aquosa Usando Materiais Naturais Contendo Quitina,** Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2002.
- FIGUEIREDO, G. J. A. **Avaliação da presença de alumínio na água do sistema de abastecimento público da cidade de João Pessoa e Grande João Pessoa no Estado da Paraíba e os possíveis riscos para a saúde da população.** (Dissertação de mestrado), 116p., Universidade Federal da Paraíba – Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, João Pessoa, Paraíba, 2004.
- FIT (Ficha de Informação Toxicológica) - Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental, CETESB, 2012.
- FRANCHI, J. G.; **A utilização de turfa como adsorvente de metais pesados.** Tese de Doutorado em Geoquímica e Geotectônica - Instituto de Geociência, Universidade de São Paulo, São Paulo, 198p., 2004.
- GABAI, B. **Remoção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) por adsorção.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2000.
- GASPAR, A. T. F. S. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2003.
- GEANKOPLIS, C. J. **Transport Process and Unit Operations,** 3 ed. New Jersey, Prentice-Hall International, 1993.
- GOLIN, D. M. **Remoção de chumbo de meios líquidos através de adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal e resíduos vegetais.** Dissertação de Mestrado. 124p. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A.; **Chemistry of the Elements,** Butterworth Heinemann; Oxford, 2^a ed., 1997, p. 216-277.
- HAMDAOUI, O. Removal of copper(II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed-bed columns: Modeling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 737–746, 2009.
- 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**, v. 141, p. 712–718, 2007.
- HAN, R.; DING, D.; XU, Y.; ZOU, W.; WANG, Y.; LI, Y.; ZOU, L. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 2938-2946, 2008.

- HATZIKIOSEYIAN, A.; TSEZOS, M.; MAVITUNA, F. "Application of simplified rapid equilibrium models in simulating experimental breakthrough curves from fixed bed biosorption reactors". **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 395-406, 2000.
- HEALTH CANADA. (1998). **Aluminum**. Consultado em 3 de Outubro de 2010, de Health Canada: http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/watereau/aluminum/aluminum-eng.pdf
- HEUMANN, W. L. **Industrial air pollution control systems**. McGraw-Hill, 620 p., 1997.
- HINES, A. L., MADDIX, R. N., **Mass Transfer: Fundamentals and Applications**, Prentice-Hall PTR, New Jersey, 1985, 542 p.
- HO, Y. S. MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, 25, p. 171-193, 1999a.
- HO, Y. S. MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, 34, p. 451-465, 1999b.
- HO, Y.S. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. **Water Research**, v.40 p.119-125, 2006.
- HOLLAND, H. D.; **The Chemistry of the Atmosphere and Oceans**, John Wiley & Sons Ed, (1978), 136 p.
- HOMEM, E. M. **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 112 p., 2001.
- HU, Z., SRINIVASAN, M. P. Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell (1998), **Microporous Materials**. 27, p. 11-18, 1999.
- HUTCHIN, R. A.; New simplified design of activated carbon systems. **American Journal of Chemical Engineering**, 80, 138. 1973.
- ISO - **Water quality** — Determination of aluminium: spectrometric method using pyrocatechol violet. Geneva, International Organization for Standardization (ISO 10566:1994 (E)), 1994.
- IUPAC - Commission on Macromolecular Nomenclature, Graphic representations (chemical formulae) of macromolecules, IUPAC Recommendations 1994. Prepared by a Working Group consisting of R.E. Bareiss, J. Kahovec and P. Kratochvíl, **Pure Appl. Chem.** 66, 2469-2482, 1994.
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Notation for states and processes, significance of the word standard in chemical thermodynamics, and remarks on commonly tabulated forms of thermodynamic functions. National Physical Laboratory, Teddington, UK. **Pure & Appl.Chem.**, vol.54, no.6, pp. 1239-1250, Great Britain, 1982.

- KO, D. C. K.; PORTER, J. F.; McKAY, G. Optimised correlations for the fixed-bed adsorption of metal ions on cone char. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 5819–5829, 2000.
- KO, D. C. K., PORTER, J. F., McKAY, G. Film-pore diffusion model for the fixed bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char, **Water Research**, v.35, p. 3876-3886, 2001.
- KOBYA, M; DEMIRBAS, E.; SENTURK, E.; INCE, M. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. **Bioresource Technology**, 96, p. 1518-1521, 2005.
- KRATOCHVIL, D, PIMENTEL, P., VOLESKY, B., Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent, **Environmental Science Technology**, v. 32, p. 2693-2698, 1998.
- KUMAR, U.; BANDYOPADHYAY, M.; **J. Hazard. Mater**, 129, 253. 2006.
- KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Pseudo second order kinetic models for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear regression analysis. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 1198 – 1202, 2006.
- KUMAR, V., GILL, K. D. Aluminium neurotoxicity: neurobehavioural and oxidative aspects. **Arch Toxicol, Springer-Verlag**, v. 83, p. 965–978, 2009.
- KUMARI, A. A., RAVINDHRANATH, K. Removal Of Aluminium (Iii) Ions From Polluted Waters Using Bio-Sorbents Derived From Moryngea millingtonia And Cygium arjunum Plants. **International Journal of ChemTech Research**. Vol.4, No.4, pp 1733-1745, 2012.
- LEUSCH, A.; VOLESKY, B. The influence of film diffusion on cadmium biosorption by marine biomass. **Journal of biotechnology**, v. 43, p. 1-10, 1995.
- LIN, S. H.; WANG, C. S. Treatment of high-strength phenolic wastewater by a new two-step method. **Journal of Hazardous Materials**, v.90, p. 205–216, 2002.
- LIUKKONEN-LILJA, H.; PIEPPONEN, S. Leaching of aluminium from aluminium dishes and packages. **Food Additives and Contaminants**, v. 9, n. 3, p. 213-223, 1992.
- LOBO-RECIO, M. Á.; MERCÊ, A. L. R.; NAGEL-HASSEMER, M. E.; LAPOLLI, F. R. Aluminium in Waters. Sources, Speciation and Removal Techniques, Molecular and Supramolecular Bioinorganic Chemistry: Applications in Medical and Environmental Sciences, v.2, p. 95-122, **Nova Science Publishers Inc.**, New York, p. 235, 2011.
- LODEIRO, P., HERRERO, R., VICENTE M. “The use of protonated Sargassum muticum as biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column”, **Journal of Hazardous Materials**, 137, 1, 244-253, 2006.

- LÓPEZ, F. F.; CABRERA, C.; LORENZO, M. L.; LÓPEZ M. C., Aluminum content in foods and beverages consumed in the Spanish diet. **Journal of Food Science**, v. 65, n. 2, p. 206-210, 2000.
- McLACHLAN, D. R. C., KRUCK, T. P., LUKIW, W. J. KRISHNAN, S. S. Would decreased aluminium ingestion reduce the incidence of Alzheimer disease, **Canadian Medical Association Journal**, p. 145, 1991.
- MASEL, R. Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces. **Wiley Series in Chemical Engineering**. 1 Ed. 1996.
- MAY, H. M.; HELMKE, P. A.; JACKSON, **Chem.Geol.**, (1979), 24, 259
- MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1996.
- MEENA, A. K.; MISHRA, G. K.; RAÍ, P. K.; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P. N. Removal of heavy metal íons from aqueous solutions using carbon aerogel as na adsorbent. **Journal of hazardous materials B122**, p. 161-170, 2005.
- MILHOME, M. A. L. **Estudo da adsorção de fenol em quitina e quitosana visando o tratamento de efluentes de refinarias de petróleo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2006.
- MORENO-CASTILLA, C. *et al.* Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, v. 42, p. 83-94, 2004.
- MURANAKA, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com Processo Oxidativo Avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. Tese (doutorado). 165 p. Escola Politécnica da Universidade Federal de São Paulo – Departamento de Engenharia Química. São Paulo, 2010.
- NOGUEIRA, M. W. **O uso do carvão ativado produzido a partir da casca da *Moringa oleifera*, como adsorvente na remoção de metais pesados presentes na água**. Dissertação de mestrado. 101 p. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto – MG, 2010.
- NOLL, K. E; GOUNARIS, V.; HOU, W. Adsorption technology for air and water pollution control. **Chelsea: Lewis Publishers Inc.**, 347p., 1992
- OLIVEIRA, E. A. **Estudo do potencial de utilização da biomassa de *Luffa cylindrica* na descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis**. Tese de Doutorado, 145 p. Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas – Departamento de Química (Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada), Maringá, 2007.
- ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} e Cd^{+2} em solução**. Dissertação de Mestrado. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Brasil, 2000.

- ÖZTÜRK, N.; KAVAK, D. Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 127, p. 81–88, 2005.
- PERNITSKY, D. J., EDZWALD, J. K.. Selection of Alum and Polyaluminum Coagulants. **Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA**, 55.2., 2006. Acessado em 2/10/2013: <https://awwoa.ab.ca/home/pdfs/Polyaluminum%20coagulants.pdf>
- PERUZZO, L.C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. Dissertação de mestrado. 93p. Universidade Federal de Santa Catarina - Programa de Pós-graduação em Engenharia. Florianópolis, 2003.
- PINO, G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*)**. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil, 2005.
- PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; ZAITSEV, V. N.; KONOPLITSKA, O. P. Modeling of heavy metal ion biding by phosphoric acid activated carbon. **Applied Surface Science**, vol 221, p. 42.1-429, 2004
- QI, J., LI, Z.; GUO, Y.; XU, H. Adsorption of phenolic compounds on micro and mesoporous rice husk-based active carbons. **Materials Chemistry and Physics**, 87, p. 96-101. 2004
- RABOCAI, T. **Físico-Química de Superfícies**, OEA, Washington, 1979, 128p.
- RAYMUNDO-PIÑERO, E.; CAZORLA-AMORÓS, O.; LECEA, B.; LINARES-SOLANO, A. Factors controlling the SO₂ removal by porous carbons: relevance of the 802 oxidation step. **Carbon**, v. 38, p.335-344, 2000.
- REINOSO, F. R.; **Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales**, Madrid: CYTED, 2004.
- RICORDEL, S.; TAHA, S.; CISSE, I.; DORANGE, G.. Heavy metals removal by adsorption onto peanut husk carbon: characterization, kinetic study and modeling. **Separation and Purification Technology**, v. 24, p. 389-401, 2001.
- ROCHA, W. D. **Carvão aditivado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. Dissertação de mestrado. 106p. Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departameto de Engenharia de Minas-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, Ouro Preto, 2006.
- RODRIGUES, C. C. **Contribuição ao estudo do tratamento do gás amoníaco por adsorção em leito fixo de carvão ativado**. Tese de Doutorado, PPGEQ/DEQ/UFSCar, São Carlos (São Paulo), 134 p., 2002
- RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76-77, p. 271-294, 1998.

- RONDEAU, V., COMMENGES, D., JACQMIN-GANDDA, H.; JEANFRANÇOIS, D. Relation between Aluminum Concentrations in Drinking Water and Alzheimer's Disease: An 8-year Follow-up Study, **American Journal of Epidemiology**, v. 152, n.1, p. 59-66, 1999.
- RONDEAU, V., JACQMIN-GADDA, H.; COMMENGES, D.; HELMER, C.; DARTIGUES, J. Aluminum and Silica in Drinking Water and the Risk of Alzheimer's Disease or Cognitive Decline: Findings From 15-Year Follow-up of the PAQUID Cohort, **American Journal of Epidemiology**, v. 169, n.4, p. 489-496, 2008.
- ROSALINO M. R.R., **Potenciais Efeitos da Presença de Alumínio na Água de Consumo Humano**. 85 p. (Dissertação de mestrado), Universidade Nova de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa, 2011.
- ROUSSEAU, R. W. **Handbook of separation process technology**. New York: John Wiley & Sons, 1010 p., 1987.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**, John Wiley & Sons, New York, 1984, 432 p.
- SAEED, A.; AKHTER, W.; IQBAL, M. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. **Separation Purification Technology**, v. 45, p. 25-31, 2005.
- SALMAN, J. M.; NJOKU, V. O.; HAMEED, B. H. Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, p. 33-40, 2011.
- SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separation Process Principles**. 2 ed. Estados Unidos, John Wiley & Sons, 2006.
- ŞENGİL, I. A.; ÖZACAR, M. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochemistry* 40, p. 565-572, 2005.
- SHINZATO, M.C. **Comportamento geoquímico de íons metálicos associados a solos/sedimentos e águas subterrâneas em indústrias de reciclagem**. Exame de qualificação. Instituto de geociências da USP, São Paulo - SP, 58 p., 1997.
- SILVA, E. A. **Estudo da remoção dos íons cromo (III) e cobre (II) em coluna de leito fixo pela alga marinha *Sargassum sp.***, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001, 165 p. Tese (Doutorado).
- SINGH, T. S.; PARIKH, B.; PANT, K. K. Investigation on the sorption of aluminium in drinking water by low-cost adsorbents, **Water SA**, v. 32, n.1. p. 49 - 54, 2005.
- 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**, v. 332, p. 50-56, 2009.

- SRIVASTAVA, V. C.; PRASSAD, B.; MISHA, I. M.; MALL, I. D.; SWAMY, M. M. Prediction of breakthrough Curves for Sorptive removal of Phenol by bagasse fly ash packed bed. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, V. 47, P. 1603–1613, 2008.
- SLEJKO, F. L. **Adsorption technology: a step-by-setep approach to process evaluation and application**. New York: Marcel Dekker Inc., 223p., 1985.
- SNOEYINK, V. L.; SCHOCK, M. R.; SARIN, P.; WANG, L.; CHEN, A. S.-C.; HARMON, S. Aluminium-containing scales in water distribution systems: Prevalence and composition, **Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA**, n. 52, v. 7, p. 455-474, 2003.
- SOFFYN-EGLI, P. & MACKENZIE, F. T., Mass balance of dissolved lithium in the oceans, **Geochimical Cosmochimical Acta**. vol 48, 859–872, 1984.
- SONG, J.; ZOU, W.; BIAN, Y.; SU, F.; HAN, R. Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. **Desalination**, v. 265, p. 119–125, 2011.
- SORENSEN, J. R. J., CAMPBELL, I. R., TEPPER, L. B.; LINGG, R. D. Aluminium in the environment and human health, **Environmental Health Perspective**, v. 8, p. 3-95, 1974.
- SOUZA, W. F. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2007.
- SRINIVASAN, P., VIRARAGHAVAN, T., SUBRAMANIAN, K.. Aluminium in drinking water: An overview. **Water SA**, Vol. 25 No. 1, 1999a.
- SRINIVASAN, P. T., VIRARAGHAVAN, T., BERGMAN, J. Factors influencing residual aluminium levels at the buffalo pound Water Treatment Plant, Saskatchewan, Canada, **Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua** 4, v. 48, p. 167-175, 1999b.
- SRINIVASAN, P. T., VIRARAGHAVAN, T. Characterization and concentration profile of aluminium during drinking-water treatment, **Water SA** 1, v. 28, p. 99- 106, 2002.
- STEPHEN, J. A., GAN, Q., MATTHEWS, R., JOHNSON, A. Mass transfer processes in the adsorption of basic dyes by peanut hulls, **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 44, p. 1942-1949, 2005.
- STRAUSS, W. **Industrial gas clean**, 2^a Ed., Oxford, Pergamon Press, 621 p., 1975.
- STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters**, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 1022, 1996.
- SUZUKI, M. Activated carbon fiber: fundamentals and applications. **Carbon**, v.32, n. 4, p.577–586, 1994.

- TARPANI, R. R. Z. **Remoção de alumínio monomérico de água para abastecimento através da ação da carboximetilcelulose e da quitina.** (Dissertação de Mestrado). 116 p. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2012.
- TATY-COSTODES, C.; FAUDUET, H.; PORTE, C.; DELACROIX, A. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. **Journal of Hazardous Materials**, v.105, p.121-142, 2003.
- TAVAKOLI, H.; SEPEHRIAN, H.; SEMNANI, F.; SAMADFAM, M. Recovery of uranium from UCF liquid waste by anion exchange resin CG-400 – breakthrough curves, elution behavior and modeling studies. **Annals of Nuclear Energy**, v. 54, p. 149–153, 2013.
- TEIXEIRA, A. G. V., *et al.*, Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. **Química Nova**, V. 24, nº 6, 808-818, 2001.
- THOMAS, H. C.; Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **Journal of the American Chemical Society**, v 66, p. 1664–1666, 1944.
- TRIA, J., BUTLER, E., HADDAD, P., E BOWIE, A. Determination of aluminium in natural water samples. **Analytica Chimica Acta**, 153-165, 2007.
- TUNALI, S.; OZCAM, A.S.; OZCAM, A.; GEDIKBEY, T. Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto calcined-alunite. **Journal of Hazardous Materials**, v.135, p.141-148, 2006.
- VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola.** (Dissertação de Mestrado) – Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. PUC-Rio, 116 p., 2007.
- VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 203-216, 2001.
- ZANIN, C.I.C.B.; FIGUEIREDO, F.C.A.; CARVALHO, W.A. Remoção de chumbo (II) em sistemas contínuos por carvão ativado com vapor. **Química Nova**, Vol. 32, No. 9, 2318-2322, 2009.
- ZHANG K., ZHOU Q. Toxic effects of Al-based coagulants on *Brassica chinensis* and *Raphanus sativus* growing in acid and neutral conditions. **Environ Toxicol** 20:179–187. 2005
- ZOUBOULIS, A.I.; LOUKIDOU, M.X.; MATIS, K.A. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils, **Process Biochemistry**, v. 39, p. 909 -916, 2004.
- WANG, W., YANG, H., WANG, X., JIANG, J., ZHU, W. Effects of fulvic acid and humic acid on aluminum speciation in drinking water. **Journal of Environmental Sciences**, 22, 211–217. 2010.

- WEBB, P. A. & ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**, Micromeritics, 1997.
- WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated Carbon Adsorption: The State of the Art. **Studies in Environmental Science**, v. 29, p. 455–492, 1986.
- WHO - Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. Geneva, **World Health Organization**, 1996.
- WHO - **Aluminium**. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Environmental Health Criteria 194), 1997.
- WHO - **Aluminium in Drinking-water**. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Originally published in **Guidelines for drinking-water quality**, 2nd ed. Addendum to Vol. 2, Geneva, World Health Organization. (WHO/SDE/WSH/03.04/53). 2003.
- WHO - **Aluminium in drinking-water**: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality, 2005.
- YAN, G., VIRARAGHAVAN, T., CHEN, M. “A new model for heavy metal removal in a biosorption column”, **Adsorption Science and Technology**, 19, 25-43, 2001.
- YANG, R. T. **Adsorbents – Fundamentals and Applications**, 1 ed. New Jersey, John Wiley & Sons, 2003.
- YING, C., *et al.* Review of modification on activated carbon enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 52, p.403-415, 2007.
- YOKEL R. A., Blood-brain barrier Xux of aluminium, manganese, iron and other metals suspected to contribute to metal-induced neurodegeneration. **J Alzheimers Dis** 10:223–253 Review. 2006
- YORI, J. C.; D’IPPOLITO, S. A.; PIECK, C. L.; VERA, C. R. Deglycerolization of Biodiesel Streams by Adsorption Over Silica Beds. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 347-353, 2007
- YOUSSEF, A. M., Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium (II) ions, **Colloids and Surfaces**, 235, p.1153-163. 2003

APÊNDICE A

1. Curvas de calibração da solução e da bomba

É apresentada a curva de calibração obtida para o alumínio variando a concentração da solução de sulfato de alumínio de 0,2 até 10 mg L⁻¹.

$$ABS_{Média} = 0,08824 + 0,08408 * C_{Al} \text{ (mg L}^{-1}\text{)} \text{ e } R^2 = 0,97842.$$

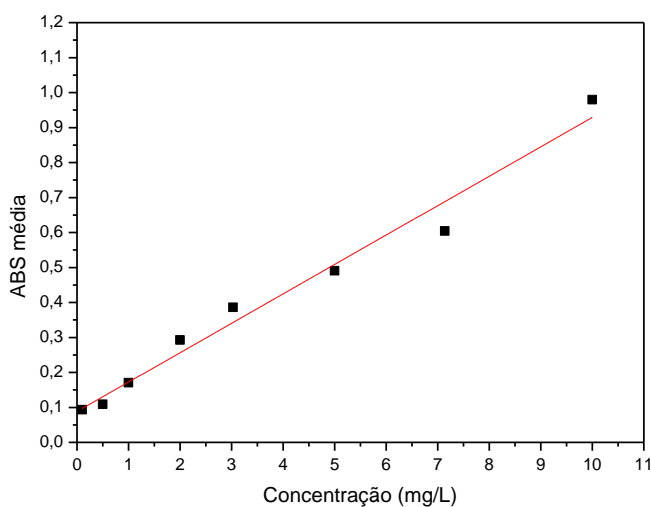


Figura A1 - Curva de calibração para solução de sulfato de alumínio.

É apresentada a curva de calibração da bomba para as vazões de 10% e 20%, respectivamente 12,1 e 36,1 mL min⁻¹.

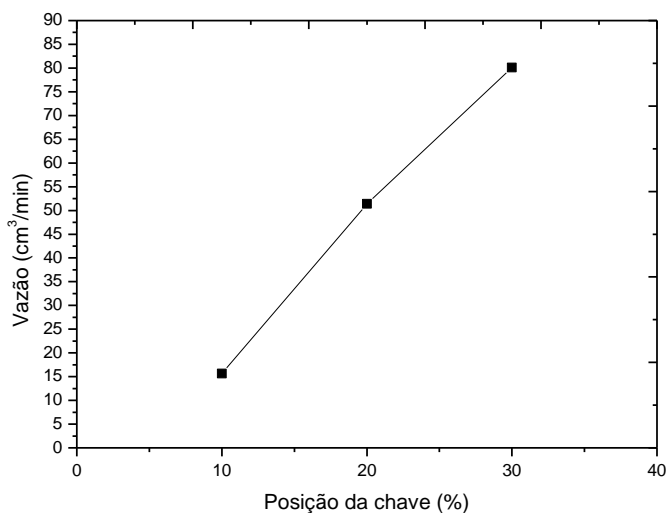


Figura A2 - Curva de calibração da bomba dosadora.

2. Outros parâmetros estudados

Tabela A3 - Parâmetros obtidos para a condição operacional da coluna: vazão 12,1 mL min⁻¹, 6 gramas de carvão ativado e faixa granulométrica de 0,150 – 0,074 mm.

Amostra	T (°C)	Volume (mL)	Turbidez (NTU)	pH	λ (μS/cm)	ABS Média	DP	C (mg/L)	% Remoção
0	28	-	5,9	6,5	90,7	0,1573	0,0013	5,23	-
1	28	687,1	6,58	7,34	93,7	0,1693	0,0025	0,99	81
2	29	676,3	2,43	7,22	82,8	0,2323	0,0009	1,5	71,3
3	30	693,3	2,21	7,07	80,1	0,262	0,0005	1,75	66,5
4	30	693,0	2,16	7,05	75,4	0,2643	0,0013	1,77	66,1
5	30	676,3	2,15	7,13	75,5	0,265	0,0005	1,77	66,1
6	30	698,5	2,68	7,08	69,7	0,2673	0,0017	1,79	65,7
7	27	653,7	2,29	6,59	47,3	0,3463	0,0025	1,85	64,6
8	27	645,9	2,88	6,83	42,5	0,3513	0,0005	1,97	62,3
9	27	616,9	3,65	6,98	38,3	0,4707	0,0019	2,35	55
10	27	644,8	5,46	7,07	38,6	0,6053	0,0008	2,6	50,3
11	27	747,3	4,47	7,22	37,7	0,6467	0,0008	2,65	49,3
12	27	739,1	5,27	7,32	35,5	0,7127	0,0005	4,63	11,5
Média									59,1

Tabela A4- Parâmetros obtidos para a condição operacional da coluna: vazão 12,1 mL min⁻¹, 6 gramas de carvão ativado e faixa granulométrica de 0,053 – 0,037 mm.

Amostra	T (°C)	Volume (mL)	Turbidez (NTU)	pH	λ (μS/cm)	ABS Média	DP	C (mg/L)	% Remoção
0	27	-	5,92	7,82	11,1	0,314	0,0008	5,12	-
1	27	692,3	7,25	8,3	10,2	0,0023	0,0017	0,08	98,4
2	28	616,5	1,8	9,03	10,2	0,038	0,0008	0,093	98,2
3	28	586,2	2,09	8,84	9,2	0,0493	0,0012	0,28	94,5
4	28	579,5	3,21	8,87	8,9	0,0597	0,0005	0,5	90,2
5	28	555,5	8,21*	8,91	8,8	0,069	0,0017	0,73	85,7
6	26	638,5	4,03	8,21	9,1	0,0763	0,0005	0,79	84,5
7	26	591,8	20,9*	8,32	8,1	0,1137	0,0037	0,85	83,4
8	26	583,3	5,54	8,2	8,5	0,137	0,0021	0,88	82,8
9	26	586,3	4,5	8,28	8,3	0,1607	0,0008	0,91	82,2
10	27	560,0	19,2*	8,16	9,1	0,213	0,0021	1,35	73,6
11	27	578,2	7,2*	8,14	9,5	0,2797	0,0009	1,89	63,1
Média									78,0

*houve arraste de carvão

Tabela A5 - Parâmetros obtidos para a condição operacional da coluna: vazão 12,1 mL min⁻¹, 12 gramas de carvão ativado e faixa granulométrica > 0,250 mm.

[illegible]

*houve arraste de carvão

Tabela A6 - Parâmetros obtidos para a condição operacional da coluna: vazão 12,1 mL min⁻¹, 12 gramas de carvão ativado e faixa granulométrica de 0,150 – 0,074 mm.

[illegible]

Tabela A7 - Parâmetros obtidos para a condição operacional da coluna: vazão 12,1 mL min⁻¹, 12 gramas de carvão ativado e faixa granulométrica de 0,053 – 0,037 mm.

[illegible]

Tabela A8 - Parâmetros obtidos para a condição operacional da coluna: vazão 36,1 mL min⁻¹, 6 gramas de carvão ativado e faixa granulométrica > 0,250 mm.

[illegible]

*houv e arraste de carvão

Tabela A9 - Parâmetros obtidos para a condição operacional da coluna: vazão 36,1 mL min⁻¹, 6 gramas de carvão ativado e faixa granulométrica de 0,150 – 0,074 mm.

[illegible]

Tabela A10 - Parâmetros obtidos para a condição operacional da coluna: vazão 36,1 mLmin⁻¹, 12 gramas de carvão ativado e faixa granulométrica de 0,053 – 0,037 mm.

[illegible]

Tabela A11 - Parâmetros obtidos para a condição operacional da coluna: vazão 36,1 mLmin⁻¹, 12 gramas de carvão ativado e faixa granulométrica > 0,250 mm.

[illegible]

Tabela A12 - Parâmetros obtidos para a condição operacional da coluna: vazão 36,1 mLmin⁻¹, 6 gramas de carvão ativado e faixa granulométrica de 0,053 – 0,037 mm.

[illegible]

Tabela A13 - Parâmetros obtidos para a condição operacional da coluna: vazão 36,1 mLmin⁻¹, 12 gramas de carvão ativado e faixa granulométrica de 0,150 – 0,074 mm.

[illegible]