

## II-216 - REMOÇÃO DE CLOROFÓRMIO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR

**Fernando Marin Torres Filho** <sup>(1)</sup>

Engenheiro químico pela Universidade de Ribeirão Preto

**Cristina Filomena P. Rosa Paschoalato** <sup>(2)</sup>

Engenheira. Professora do Curso de Engenharia Química e do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental, Universidade de Ribeirão Preto.

**Reinaldo Pisani Junior** <sup>(3)</sup>

Engenheiro. Professor do Curso de Engenharia Química e do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental, Universidade de Ribeirão Preto.

**Endereço** <sup>(3)</sup>: Avenida Costabile Romano, 2201 – Ribeirânia - Ribeirão Preto - São Paulo - CEP: 14096-900 - Brasil - Tel: +55 (16) 3603-6784 - Fax: +55 (16) 3603-6718 - e-mail: [pisanijr@terra.com.br](mailto:pisanijr@terra.com.br).

### RESUMO

A obtenção de água de reuso a partir do tratamento de águas residuárias requer uma etapa de desinfecção, com intuito de reduzir riscos de exposição a patógenos e conseqüentemente, ampliar as categorias de reuso. Tradicionalmente, a cloração é amplamente utilizada com esse objetivo, porém, possibilita a formação de subprodutos orgânicos halogenados, dentre os quais o clorofórmio tem sido o composto gerado em maior quantidade. Em razão dos riscos à saúde e ao meio ambiente, torna-se fundamental a busca por meios para remoção desse composto. No presente estudo, analisou-se a capacidade adsorptiva de quatro tipos diferentes de carvão ativado granular na remoção de clorofórmio. Primeiramente, foram determinados os números de Iodo, índices de Azul de Metileno, teores de cinzas, massas específicas aparente e absoluta. Posteriormente, foram realizados ensaios de equilíbrio para determinação das capacidades de saturação dos diferentes carvões em função da concentração de clorofórmio em solução, e aplicação dos modelos de Langmuir, Freundlich e Henry, para de representar os resultados experimentais. A qualidade do ajuste foi avaliada através dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e das raízes quadradas dos erros médio ao quadrado (RMSE), que permitiram constatar que os três modelos forneceram resultados equivalentes. Sendo assim, optou-se por utilizar o modelo linear, em razão de sua simplicidade e da possibilidade de correlacionar a constante de Henry em relação aos parâmetros de caracterização dos carvões ativados. Foi proposta uma correlação empírica para explicitar a dependência da constante de Henry com os parâmetros de caracterização (índice de azul de metileno, número de iodo e teor de cinzas), que se mostrou válida para a prever a constante de Henry e conseqüentemente, a capacidade adsorptiva de carvões ativados em função da concentração de equilíbrio. O carvão ativado de babaçu foi o que forneceu maior capacidade de adsorção de clorofórmio e foi utilizado para realização de ensaios em microcoluna para obtenção de curvas de ruptura, para diferentes condições operacionais. Os modelos de Thomas, Yoon – Nelson e BDST foram utilizados para representar estes resultados e se mostraram praticamente equivalentes, contudo, o melhor ajuste foi dado pelo modelo de Yoon-Nelson. Os parâmetros do modelo de Yoon-Nelson apresentaram tendência de comportamento definido em função do fluxo mássico de clorofórmio na entrada da coluna, cuja predição dos parâmetros deve envolver o tempo de contato em relação à coluna vazia e o número de Reynolds intersticial baseado no diâmetro médio das partículas em escala reduzida.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção, Água, Carvão Ativado, Clorofórmio, Reúso.

### INTRODUÇÃO

A presença de poluentes nos corpos d'água tem-se tornado cada vez mais frequentes e foco de preocupações, tanto ambientais quanto de saúde pública. Um dentre tantos, o foco desse estudo é o clorofórmio, formado na água pela reação entre cloro residual e compostos orgânicos. Essa reação está presente em plantas de tratamento de efluentes, onde existe um processo que consiste na inserção do elemento cloro na água, chamado cloração. Desse processo, o principal subproduto é esse composto orgânico clorado.

O clorofórmio, quando ingerido, tem um alto potencial carcinogênico, por isso há necessidade de removê-lo da água. Existem vários métodos de tratamento que permitiriam a remoção de solutos presentes em solução, tais

como: precipitação, adsorção, troca iônica, osmose reversa e etc. (Yin et al., 2009). A adsorção é, basicamente, a retenção de uma substância (soluto) presente em solução na superfície do sólido adsorvente, consiste então de um fenômeno de superfície, através de interações físicas (fisissorção) ou químicas (quimissorção) (Katsigiannis et al, 2015, Geankoplis, 2003).

Segundo Katsigiannis et al. (2015), o adsorvente mais frequentemente utilizado é o carvão ativado, que pode ser aplicado de duas formas: pulverizada (CAP) ou granular (CAG). No entanto, existem diversos tipos de adsorventes além do carvão, dentre eles, sílica gel, alumina ativada, polímeros sintéticos ou resinas e zeolitas (Geankoplis, 2003).

Estudos vêm sendo conduzidos relativos à adsorção de compostos orgânicos usando carvão ativado. Razvigorova et al. (1998) avaliaram a adsorção de clorofórmio com carvões ativados de sementes de damasco e antracito. Urano et al. (1991) estudaram a taxa e a capacidade de adsorção de diversos compostos orgânicos clorados em carvão ativado granular comercial; e Tsai et al. (2008) examinaram a adsorção de acetona, clorofórmio e acetonitrila em fibras de carvão ativado.

O número de Iodo está relacionado à quantidade de microporos contidos no adsorvente. Já o teor de cinzas é indicativo da presença de impurezas minerais existentes no material. Enquanto que o Índice de Azul de Metileno é correlato à mesoporosidade. Dessa forma, as propriedades levantadas na caracterização dos carvões ativados poderiam inferir sobre qual amostra deveria apresentar maior capacidade de acomodação das espécies químicas nos sítios ativos do adsorvente, a depender do tamanho de molécula que se pretende adsorver. O diâmetro da molécula de Iodo é de aproximadamente 0,56 nm (Hsieh, & Teng, 2000). É desejável que o índice de Iodo seja superior a 500 mg.g<sup>-1</sup> para a adsorção de solutos de massa molar da ordem de grandeza do Iodo (253.8 g mol<sup>-1</sup>) (Jaguaribe et al., 2005; Martinez et al., 2011). A molécula de azul de metileno tem formato retangular com dimensões de 1,7 nm, 0,76 nm e 0,325 nm, com área projetada da molécula de aproximadamente 1,3 nm<sup>2</sup> (Hang & Brindley, 1970). A molécula de azul de metileno tem secção transversal de cerca de 0,8 nm e estima-se que o diâmetro mínimo do poro que ela pode penetrar seja de 1,3 nm. As dimensões da molécula de clorofórmio são de 0,46 nm, 0,57 nm e 0,62 nm (Reid & Thomas, 2001), que são compatíveis com o tamanho do azul de metileno, logo, o CAG que apresentar maior índice de azul de metileno deve possuir maior capacidade adsorptiva no que diz respeito à retenção do soluto.

No entanto, a quantificação da capacidade adsorptiva por meio de estudos de equilíbrio são úteis para a escolha do adsorvente mais indicado para ser empregados em escala real. A determinação experimental das curvas de ruptura (*breakthrough curve*) em microcolunas tem a vantagem principal de ser realizada em períodos de tempos menores quando comparadas com colunas em escala piloto ou real, sobretudo quando as concentrações afluentes são bastante diluídas, como nas encontradas nos processos de remoção de microcontaminantes. No entanto, é necessário transpor as informações obtidas em escala de banca para a escala real. A norma ASTM D 6586-03 deve ser seguida com esse objetivo, pois estabelece relações entre as condições operacionais para as colunas de pequena e grande escalas. A relação entre os tempos de contato em relação às colunas vazias em pequena (EBCT<sub>sc</sub>) e grande (EBCT<sub>lc</sub>) escalas é equivalente à proporção entre os tempos de operação das colunas das colunas (t<sub>sc</sub> e t<sub>lc</sub>), normalmente até saturação do adsorvente se estabelecer. Além disto, é dependente dos tamanhos médios das partículas nas escalas de bancada (dp<sub>sc</sub>) e real (dp<sub>lc</sub>) e do mecanismo dominante na transferência do soluto do seio da fase fluida para a superfície dos sítios ativos do adsorvente (equações 1 e 2) (Metcalf & Eddy, 2003, Crittenden et al., 1987).

$$\frac{EBCT_{sc}}{EBCT_{lc}} = \left( \frac{d_{p_{sc}}}{d_{p_{lc}}} \right)^{2-x} = \frac{t_{sc}}{t_{lc}} \quad \text{equação (1)}$$

$$\frac{u_{0_{sc}}}{u_{0_{lc}}} = \frac{d_{p_{lc}}}{d_{p_{sc}}} \quad \text{equação (2)}$$

O valor de x é igual a zero quando a resistência à transferência do soluto no filme ao redor das partículas seja dominante, ao mesmo tempo em que a resistência ao transporte de por convecção no seio da fase fluida seja desprezível e que a difusividade efetiva do soluto no interior da partícula seja essencialmente constante, hipóteses verossímeis quando Número de Reynolds (Equação 3) do escoamento intersticial sobre a partícula for maior que 0,1 e quando número de Plecllet (Equação 4) for superior a 50 (ASTM D 6586-03).

$$Re_{in} = \frac{(u_0/\varepsilon)d_p \cdot \rho}{\mu} \quad \text{equação (3)}$$

$$Pe = Re_{in} \cdot Sc = \frac{(u_0/\varepsilon)d_p \cdot \rho}{\mu} \cdot \frac{\mu}{\rho \cdot D_{AB}} = \frac{(u_0/\varepsilon)d_p}{D_{AB}} \quad \text{equação (4)}$$

nas quais  $u_0$  é a velocidade superficial do escoamento,  $\varepsilon$  é a porosidade do leite,  $d_p$  é o diâmetro médio das partículas que compõem o leite,  $D_{AB}$  é a difusividade mássica do soluto em solução,  $\rho$  é a massa específica da solução e  $\mu$  é a viscosidade absoluta da solução. Sendo assim, pode-se obter as condições operacionais a serem conduzidos os experimentos em microcoluna para que a curva de ruptura seja correspondente a uma condição desejada para a coluna em escala real.

O escopo do presente estudo consistiu em analisar a adsorção de clorofórmio em carvão ativado, proveniente de biomassa de origem brasileira de pinho, babaçu e coco. Na primeira etapa, foi feita a caracterização dos carvões através dos parâmetros número de iodo, índice de azul de metileno, massa específica aparente, massa específica absoluta e teor de cinzas. Posteriormente, foram realizados ensaios de equilíbrio entre a adsorvato (clorofórmio) e os adsorventes (carvões ativados), com o intuito de identificar o carvão de maior capacidade adsorvativa em remover clorofórmio de uma solução aquosa, para isto, os modelos de Langmuir, Freundlich e Henry foram aplicados aos resultados experimentais. Na etapa seguinte foram realizados ensaios em microcoluna empacotada com o carvão de maior capacidade adsorvativa, carvão ativado de babaçu, que permitiram obter curvas de ruptura mediante condições operacionais que permitissem o aumento de escala para o dimensionamento de colunas de adsorção.

## MATERIAL E MÉTODOS

As matérias-primas, granulometrias e fabricantes dos quatro tipos de tipos de carvões ativados utilizados são mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1: Tipos de carvões a serem utilizados no estudo**

| Carvão ativado       | CAG 1      | CAG 2  | CAG 3       | CAG 4         |
|----------------------|------------|--------|-------------|---------------|
| Matéria-prima        | Pinho      | Babaçu | Babaçu      | Casca de Coco |
| Granulometria (mesh) | #20x50     | #20x50 | #60x80      | #40x80        |
| Origem               | Carbomafra | Tobasa | Bahiacarbon | Bahiacarbon   |

Na caracterização do CAG foram determinados os seguintes parâmetros: número de iodo (NBR 12073:1991), índice de azul de metileno (JIS-K 1474:1991), massa específica aparente (NBR 12076:1991) e teor de cinzas (NBR 8112:1986).

Nos ensaios de equilíbrio entre clorofórmio e os carvões ativados, foi necessário processar amostras dos diferentes CAG em um moinho de bolas para que o material fosse passante na malha de abertura correspondente a 45  $\mu$ m. Em seguida diferentes massas de CAG, no intervalo de 0,100 g a 1,000 g de carvão triturado, foram colocadas em contato dinâmico com 250 mL de soluções de clorofórmio, cujas concentrações iniciais estiveram no intervalo de 9,17 a 9,99 mg/L, por 2,0 h. A determinação da concentração de clorofórmio em solução empregou o método de cromatografia em fase gasosa. O equipamento utilizado foi da marca Varian, modelo Star 3600 CX.

Os dados obtidos do ensaio foram tratados sob a forma de três modelos, Freundlich (Equação 5), Langmuir (Equação 6) e Henry (Equação 7).

$$C_S = k_F \cdot C_{eq}^{1/n} \quad \text{equação (5)}$$

$$C_S = \frac{q_0 \cdot C_{eq}}{k_L + C_{eq}} \quad \text{equação (6)}$$

$$C_S = k_H \cdot C_{eq} \quad \text{equação (7)}$$

Sendo  $C_S$  a concentração de saturação de clorofórmio,  $C_{eq}$  a concentração de equilíbrio,  $q_0$  e  $n$  parâmetros indiretos dos modelos de Langmuir e Freundlich, e  $k_F$ ,  $k_L$  e  $k_H$  as constantes de Freundlich, Langmuir e Henry, respectivamente. Dessa forma, os modelos de isotermas foram ajustados aos dados experimentais pelo método dos mínimos quadrados, com a finalidade de escolher o melhor modelo, baseando-se nos maiores coeficientes de determinação ( $R^2$ ) (Equação 8) e menores raízes quadradas da somatória dos erros ao quadrado (RMSE) (Equação 9):

$$R^2 = \frac{\left[ \sum_{i=1}^n [C_{s_{expi}} - C_{s_{expmean}}] \cdot [C_{s_{calci}} - C_{s_{calcmean}}] \right]^2}{\left[ \sum_{i=1}^n (C_{s_{expi}} - C_{s_{expmean}})^2 \right]^{0,5} \cdot \left[ \sum_{i=1}^n (C_{s_{calci}} - C_{s_{calcmean}})^2 \right]^{0,5}} \quad \text{equação (8)}$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=2}^n [C_{s_{expi}} - C_{s_{calci}}]^2}{n - NV}} \quad \text{equação (9)}$$

sendo que  $NV$  é o número de variáveis independentes utilizadas no ajuste. Utilizou-se o coeficiente de correlação de Pearson (Equação 10) para verificar a dependência linear entre os parâmetros presentes nos modelos de isoterma e o índice de azul de metileno, número de iodo e teor de cinzas. Posteriormente diferentes funções foram testadas para representar essa dependência, para que se possa prever a capacidade adsorptiva de diferentes carvões ativados em reter clorofórmio apenas por meio de sua caracterização através dos parâmetros indiretos:

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}_{medida})}{\sqrt{\left( \sum (x_i - \bar{x})^2 \right) \cdot \left( \sum (y_i - \bar{y}_{medida})^2 \right)}} \quad \text{equação (10)}$$

sendo  $x_i$  a variável independente observada,  $\bar{x}$  é o valor médio da variável independente  $x_i$ ;  $y_i$  a variável dependente observado e  $\bar{y}_{medida}$  valor médio da variável dependente  $y_i$ .

Nos ensaios de adsorção em microcoluna, com o intuito de que curvas de ruptura fossem obtidas, montou-se um sistema com uma coluna em aço inoxidável, de 15 cm de comprimento e 1,0 cm de diâmetro interno. A essa coluna foram conectadas duas mangueiras, uma para a alimentação da solução de trabalho a partir de uma bombona de 200 L, e outra para a corrente efluente da coluna. No preenchimento da coluna, foi utilizada a massa de 2,07 g do CAG que apresentou maior capacidade adsorptiva em reter o clorofórmio dos ensaios de equilíbrio (CAG 2 de babaçu da marca Tobasa), com tamanho de partícula entre as malhas de abertura de 35 e 50 mesh, cujo tamanho médio foi de 0,388 mm (média geométrica entre a abertura das malhas), que resultaram no comprimento do leito de carvão de 3,9 cm. A porosidade e a massa específica aparente do leito empacotado foram respectivamente de 0,6781 g/cm<sup>3</sup> e de 47,7 %. Em seguida, empacotou-se a coluna com lã de vidro, esferas de vidro e partículas de carvão, com massa previamente determinada. Em seguida iniciava-se o experimento ao acionar a bomba, com vazões volumétricas suficientes para resultar em velocidade superficiais ( $u_0$ ) no intervalo de 0,53 cm/s a 2,01 cm/s. Foram utilizadas quatro concentrações de clorofórmio na entrada essencialmente constantes (no intervalo de 213 a 965 µg/L) para se obter a concentração de saída em função do tempo ( $C_0$  e  $C$ ).

Os modelos de Thomas, de Yoon – Nelson e BDST (equações 11 a 13, respectivamente) foram aplicados aos resultados da razão entre concentração final por concentração inicial experimentais, com o intuito de representar as curvas de ruptura (Yin et al., 2009; Dotto et al., 2015). Os parâmetros existentes foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados, cujos comportamentos frente às condições operacionais foram representados na forma gráfica.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th} \cdot q_0 \cdot m}{Q} - \frac{k_{Th} \cdot C_0 \cdot V_{eff}}{Q}\right)} \quad \text{equação (11)}$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_{YN} \cdot \tau - k_{YN} \cdot t)} \quad \text{equação (12)}$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[K \cdot \left(\frac{N_0 \cdot h}{u_0} - C_0 \cdot t\right)\right]} \quad \text{equação (13)}$$

Sendo que  $C_0$  é a concentração afluyente (mg/L),  $C$  a concentração efluente em cada instante (mg/L),  $K$  a constante de adsorção ( $L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ),  $N_0$  a capacidade adsortiva (mg/L),  $h$  a altura da coluna (cm),  $u$  a velocidade superficial do escoamento na coluna (cm/min) e  $t$  o tempo (min), para o modelo BDST. No modelo de Thomas,  $k_{Th}$  é a constante de Thomas ( $L \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$ ),  $q_0$  é a capacidade adsortiva do carvão ativado granular (mg/g),  $m$  a massa de adsorvente na coluna (g),  $Q$  é a vazão volumétrica (L/h) e  $V_{eff}$  é o volume efluente (L). No modelo de Yoon-Nelson,  $\tau$  é o tempo médio para a saturação do leito ou requerido para uma ruptura de 50% do adsorvato (h), e  $k_{YN}$  é a constante de Yoon-Nelson ( $h^{-1}$ ). As qualidades dos ajustes foram avaliadas a partir dos coeficientes de determinação e raízes quadradas dos desvios médios ao quadrado ( $R^2$  e RMSE), análogos às equações 8 e 9, porém, aplicadas sobre as variáveis independentes ( $C/C_0$ ) observadas nos experimentos e ajustadas pelos modelos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 são mostrados os resultados obtidos na caracterização dos carvões.

**Tabela 2: Resultados dos testes de caracterização.**

| Carvão | Nº de Iodo (mg/g) | Teor de Cinzas (% em massa) | Massa Específica Absoluta ( $g/cm^3$ ) | Massa Específica Aparente ( $g/cm^3$ ) | Índice de Azul de Metileno (mg/g) |
|--------|-------------------|-----------------------------|--|--|-----------------------------------|
| CAG 1  | 901,8             | 8,7                         | 1,2994                                 | 0,5449                                 | 204,3                             |
| CAG 2  | 900,7             | 9,4                         | 1,3514                                 | 0,5455                                 | 202,7                             |
| CAG 3  | 617,6             | 46,4                        | 1,4732                                 | 0,7039                                 | 46,8                              |
| CAG 4  | 840,4             | 14,9                        | 0,9920                                 | 0,5165                                 | 149,8                             |

O diâmetro da molécula de iodo é de aproximadamente 0,56 nm (Hsieh, & Teng, 2000). A molécula de azul de metileno tem formato retangular com dimensões de 1,7 nm, 0,76 nm e 0,325 nm, com área projetada da molécula de aproximadamente 1,3 nm<sup>2</sup> (HANG & BRINDLEY, 1970). Essa molécula tem secção transversal de cerca de 0,8 nm e estima-se que o diâmetro mínimo do poro que ela pode penetrar seja de 1,3 nm. As dimensões da molécula de clorofórmio são de 0,46 nm, 0,57 nm e 0,62 nm (REID & THOMAS, 2001), que são compatíveis com o tamanho do azul de metileno, logo, o CAG que apresentar maior índice de azul de metileno deveria possuir maior capacidade adsortiva no que diz respeito à retenção do soluto.

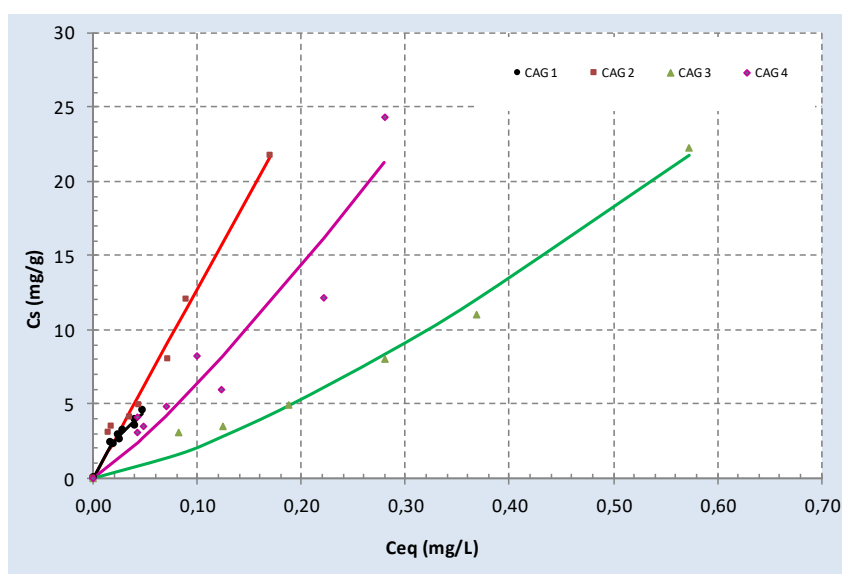
A amostra CAG 1, que provém do pinho, apresentou os maiores índices de azul de metileno e número de iodo, além de menor teor de cinzas. Portanto, deveria ser o carvão mais indicado no que se refere à adsorção de moléculas médias (mesoporos), moléculas pequenas (microporos). No entanto, a amostra CAG 2, apresentou valores bem próximos da primeira, sendo assim, também útil para os mesmos objetivos. A amostra CAG 3 foi a que demonstrou-se pior nos quesitos de micro e mesoporosidade, além de ser a mais impura.

Na Tabela 3 são mostrados os parâmetros obtidos na aplicação dos modelos de isotermas para representar o equilíbrio entre as fases. No critério de maior  $R^2$  e menor RMSE, observou-se que o modelo de Freundlich foi o que melhor representou os resultados experimentais, para as quatro amostras de carvão ativado. Isto posto, utilizou-se este modelo para construção das isotermas (Figura 1). No entanto, foi constatado que os três modelos se mostraram ser praticamente equivalentes, o que justificou o emprego do modelo de Henry, em

razão de ser dependente de um único parâmetro. Portanto, para uma determinada concentração de equilíbrio fixa, a curva da amostra CAG 2 exibiu a melhor capacidade adsorptiva de clorofórmio. Também é fato que a amostra CAG 1, ainda que ligeiramente pior que a 2, apresenta capacidade bastante semelhante.

**Tabela 3: Resultados dos parâmetros dos modelos de adsorção.**

| GAC | Freundlich   |              |              |                | Langmuir |          |              |                | Henry          |              |                |
|-----|--|--------------|--------------|----------------|----------|----------|--------------|----------------|----------------|--------------|----------------|
|     | $K_F$<br>( $mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$ ) | $1/n$<br>(-) | $R^2$<br>(-) | RMSE<br>(mg/g) | $q_0$    | $K_L$    | $R^2$<br>(-) | RMSE<br>(mg/g) | $K_H$<br>(L/g) | $R^2$<br>(-) | RMSE<br>(mg/g) |
| 1   | 32,9   | 0,66         | 0,97         | 0,20           | 9,94     | 0,06     | 0,97         | 0,21           | 102            | 0,94         | 0,37           |
| 2   | 127  | 1,00         | 0,99         | 0,83           | 4,24E+09 | 3,32E+07 | 0,99         | 0,83           | 127            | 0,99         | 0,83           |
| 3   | 45,9   | 1,34         | 0,99         | 0,77           | 3,03E+06 | 8,80E+04 | 0,96         | 1,47           | 34,4           | 0,96         | 1,47           |
| 4   | 94,1   | 1,17         | 0,91         | 2,07           | 6,67E+05 | 9,20E+03 | 0,90         | 2,17           | 72,5           | 0,90         | 2,17           |



**Figura 1: Isotermas de adsorção dos diferentes carvões ativados ajustadas pelo modelo de Freundlich.**

A partir dos resultados de  $R^2$  e RMSE do modelo de Henry, os parâmetros de caracterização do carvão ativado foram correlacionados a  $k_H$  (Equação 14), com a finalidade de se prever o seu valor e consequentemente inferir sobre a capacidade adsorptiva de diferentes carvões, desde que seja obedecido o intervalo de validade da correlação.

$$k_{H \text{ prevista}} = \frac{35,2693 + 0,0001 \cdot NI \cdot (IAM)^{1,3444}}{TC^{0,0695}} \quad \text{equação (14)}$$

com  $8,7\% \leq T_C \leq 46,4\%$ ,  $617,6 \leq NI(\text{mg/g}) \leq 901,8$  e  $46,8 \leq IAM(\text{mg/g}) \leq 204,3$ , sendo  $k_H$  prevista a constante de Henry (L/g), NI o número de iodo (mg/g), IAM o índice de azul de metileno (mg/g) e  $T_C$  o teor de cinzas. Na Figura 2 foram mostrados os valores de  $K_H$  em relação à reta bissetriz do primeiro quadrante, assim como os intervalos de RMSE para mais e para menos. Nota-se pela Figura 2 que a correlação proposta (Equação 14) foi válida para prever valores da constante de Henry a partir de parâmetros de caracterização de carvões ativados obtidos por procedimentos normatizados e de baixo custo, visto que os valores previstos concordaram com os  $k_H$  experimentais dentro do intervalo de RMSE para mais e para menos.



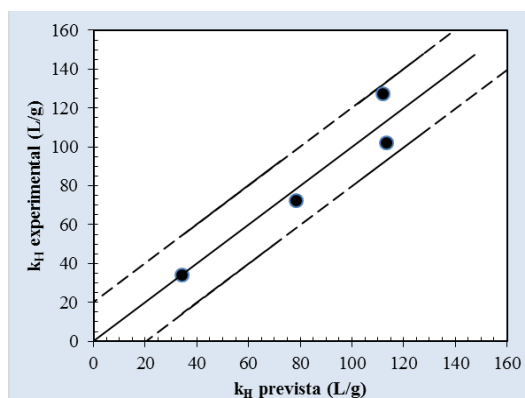


Figura 2: Isothermas de adsorção dos diferentes carvões ativados ajustadas pelo modelo de Freundlich.

Na Figura 3 estão representados resultados típicos obtidos nos ensaios de adsorção em microcoluna. Nota-se que as curvas resultantes das aplicações dos modelos estão sobrepostas. A partir dos ensaios em leitos fixos com CAG 2 de babaçu em microcoluna, foram obtidos resultados experimentais que forneceram as curvas de ruptura para diferentes velocidades superficiais ( $u_0$ ) e concentrações de clorofórmio na entrada ( $C_0$ ) (Tabela 4).

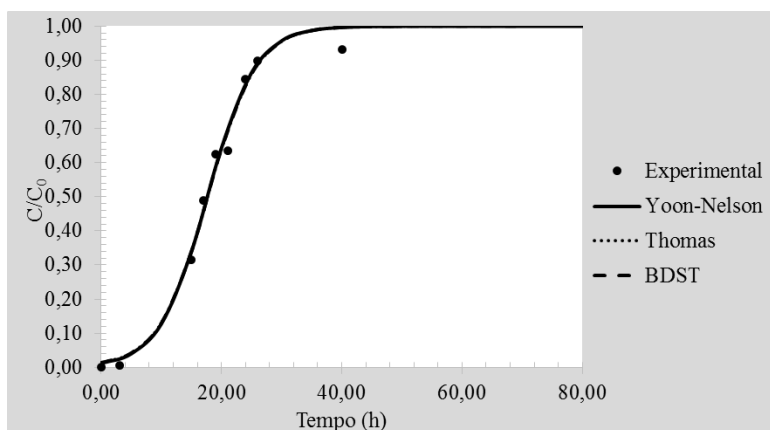


Figura 3: Curvas de ruptura experimental e ajustadas para  $C_0$  de 381  $\mu\text{g/L}$  velocidade de 1,06 cm/s.

Nota-se pela Tabela 4 que as qualidades dos ajustes foram semelhantes, uma vez que os valores de  $R^2$  e RMSE foram bastante próximos. No entanto, foi possível constatar que o modelo de Yoon-Nelson apresentou tendências de comportamento definida para os parâmetros envolvidos ( $k_{YN}$  e  $\tau$ ) em função do fluxo mássico de soluto na entrada ( $u_0, C_0$ ) (Figura 4).

Tabela 4: Resultados da aplicação dos modelos de Yoon-Nelson, Thomas e BDST.

| Modelos     | Parâmetros   | $u_0 = 0,53$ cm/s           | $u_0 = 1,06$ cm/s           | $u_0 = 1,59$ cm/s           | $u_0 = 2,01$ cm/s           |
|-------------|--|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|             |  | $C_0 = 213$ $\mu\text{g/L}$ | $C_0 = 381$ $\mu\text{g/L}$ | $C_0 = 693$ $\mu\text{g/L}$ | $C_0 = 965$ $\mu\text{g/L}$ |
| Yoon-Nelson | $k_{YN}$ ( $\text{min}^{-1}$ )                               | 0,0011                      | 0,0042                      | 0,0023                      | 0,0057                      |
|             | $\tau$ (min)   | 1737                        | 1059                        | 903,2                       | 142,0                       |
|             | $R^2$ (-)  | 0,92                        | 0,99                        | 0,94                        | 0,84                        |
|             | RMSE (-)   | 0,09                        | 0,04                        | 0,08                        | 0,09                        |
| Thomas      | $k_{Th}$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ) | 5,38                        | 9,23                        | 4,09                        | 5,98                        |
|             | $q_0$ (mg/g)   | 4,52                        | 5,71                        | 14,93                       | 10,27                       |
|             | $R^2$ (-)  | 0,93                        | 0,97                        | 0,97                        | 0,84                        |
|             | RMSE (-)   | 0,08                        | 0,07                        | 0,05                        | 0,09                        |
| BDST        | $K$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )    | 0,0054                      | 0,011                       | 0,0034                      | 0,0060                      |
|             | $N_0$ (mg/L)   | 2305                        | 4682                        | 11485                       | 4960                        |
|             | $R^2$ (-)  | 0,93                        | 0,98                        | 0,94                        | 0,84                        |
|             | RMSE (-)   | 0,08                        | 0,05                        | 0,07                        | 0,09                        |

A correlação dos parâmetros do modelo de Yoon-Nelson ( $k_{YN}$  e  $\tau$ ) com variáveis preditivas, previamente conhecidas e relacionadas à condição operacional desejada para a coluna em escala real, possibilitaria obter a

curva de ruptura sem a necessidade de realização de ensaios. Com este intuito, foram verificadas as dependências de  $k_{YN}$  e  $\tau$  em função do número de Reynolds intersticial e do tempo de contato da microcoluna vazia (Figura 5), uma vez que podem ser calculados através das equações 1 e 2, tomando-se como premissas condições desejadas para a coluna em escala real.

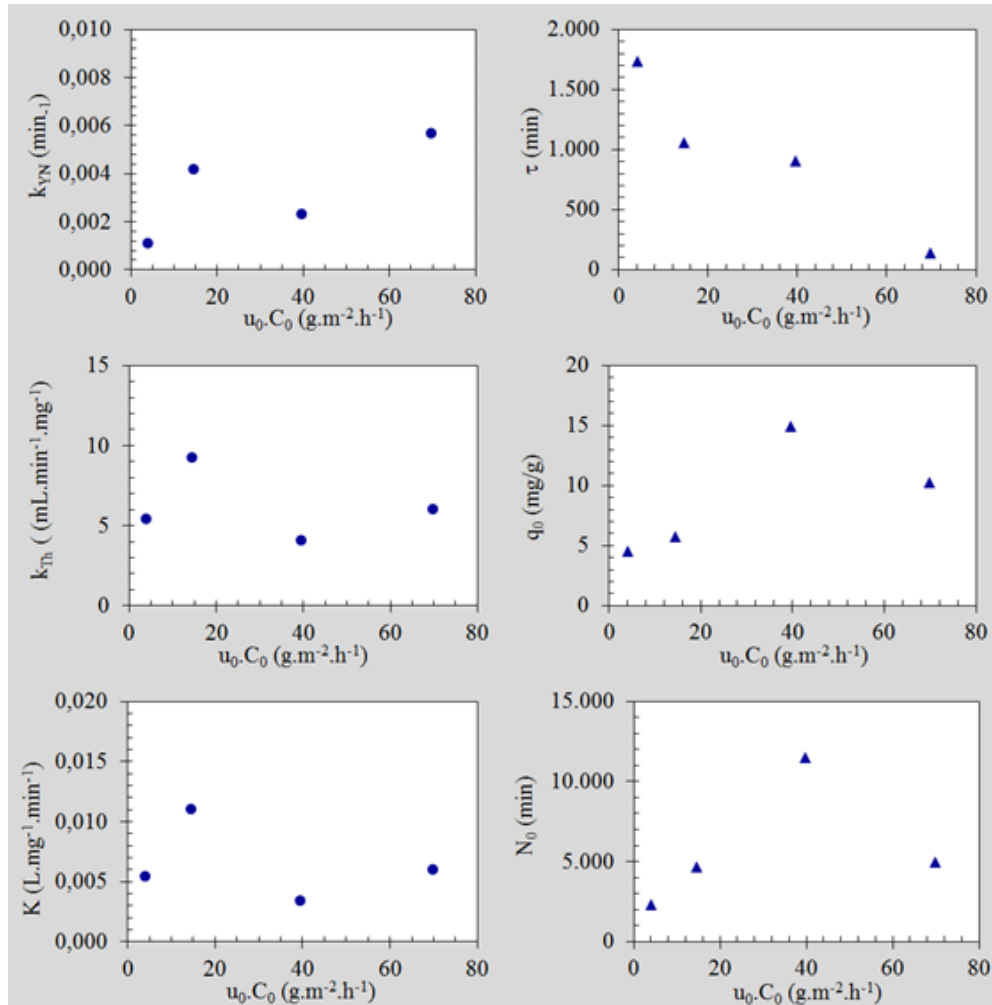


Figura 4: Parâmetros dos modelos Yoon-Nelson, Thomas e BDST em função do fluxo mássico de clorofórmio na entrada da coluna de adsorção.

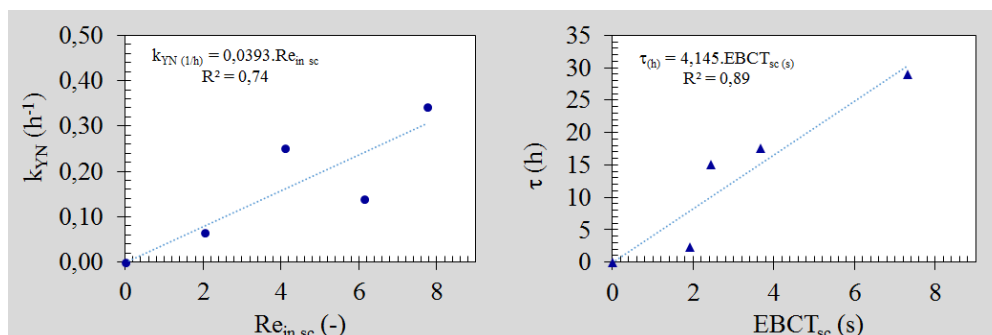


Figura 5: Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson correlacionados em função do número de Reynolds intersticial e para o tempo de contato para o leito vazio da coluna em escala reduzida.

Nota-se pela Figura 5 que, apesar do número reduzido de pontos, parece haver correlação linear entre  $k_{YN}$  e  $\tau$  em função do número de Reynolds intersticial e do tempo de contato na microcoluna respectivamente, para o par adsorvato e adsorvente estudados. Sendo assim, é comum, na fase de projeto de uma coluna de adsorção de



leito fixo em escala real, haver definição do tempo de contato da coluna vazia, diâmetro médio das partículas, porosidade do leito e velocidade superficial ou taxa de aplicação superficial para a corrente afluyente, cujas condições operacionais para microcoluna poderiam ser transpostas pelas equações 1 e 2 e utilizadas para definição de  $Re_{in\ sc}$  e  $EBCT_{sc}$  e predição da curva de ruptura por meio dos valores de  $k_{YN}$  e  $\tau$ .

## CONCLUSÕES

O modelo de Henry mostrou-se equivalente aos de Freundlich e Langmuir para representar a capacidade adsorptiva dos carvões na retenção de clorofórmio, porém com a vantagem de ser dependente de apenas uma variável. Na correlação proposta foi explicitada a dependência da constante de Henry com os parâmetros de caracterização (índice de azul de metileno, número de iodo e teor de cinzas), que se mostrou válida para a prever a constante de Henry e consequentemente, a capacidade adsorptiva de carvões ativados em função da concentração de equilíbrio.

O carvão ativado de babaçu foi o que forneceu maior capacidade de adsorção de clorofórmio. Os modelos de Thomas, Yoon – Nelson e BDST foram equivalentes em representar as curvas de ruptura para as condições estudadas, com o melhor ajuste dado pelo modelo de Yoon-Nelson. Os parâmetros existentes no modelo de Yoon-Nelson se mostraram dependentes em função do fluxo mássico de clorofórmio na entrada da coluna, cuja predição de  $k_{YN}$  e  $\tau$  deve envolver o tempo de contato em relação à coluna vazia e o número de Reynolds intersticial baseado no diâmetro médio das partículas em escala reduzida.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT, Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo - método de ensaio. NBR 12073:1991. Rio de Janeiro, 1991.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT, Carvão Ativado Pulverizado – Determinação da Massa Específica Aparente. NBR 12076:1991. Rio de Janeiro, 1991.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT, Carvão vegetal - Análise imediata. NBR 8112:1986. Rio de Janeiro, 1986.
4. CRITTENDEN, JC; BERRIGAN, JK; HAND, DW; LYKINS, BW. Design of rapid fixed bed adsorption tests for non-constant diffusivities. *Journal of Environmental Engineering*. 1987.
5. DOTTO, G.L., NASCIMENTO DOS SANTOS, J.M., ROSA, R., PINTO, L.A.A., PAVAN, F.A., LIMA, E.C. Fixed bed adsorption of Methylene Blue by ultrasonic surface modified chitin supported on sand, *Chemical Engineering Research and Design*, V. 100, p. 302–310, 2015.
6. GEANKOPLIS, C. J. Transport processes and separation process principles. 4 ed. Englewood Cliffs: Prentice Hall PTR, 2003. 1025 p.
7. HANG, P. T., BRINDLEY, G. W. Methylene blue absorption by clay minerals determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII), *Clays and Clay Minerals*, v. 18, p. 203-212, 1970.
8. HSIEH, C.; TENG, H. Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions. *Carbon*, v. 38, p.863-869, 2000.
9. JAGUARIBE, E. F.; MEDEIROS, L. L.; BARRETO, M. C. S.; ARAUJO, L. P. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* [online], v. 22 (1), p.41-47, 2005.
10. JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD. JIS K 1474 – Test methods for activated carbon. Japanese Standards Association, Tokyo, 1992.
11. KATSIGIANNIS, A. NOUTSOPOULOS, C., MANTZIARAS, J., GIOLDASI, M. Removal of emerging pollutants through Granular Activated Carbon, *Chemical Engineering Journal*, V. 280, p. 49–57, 2015.
12. MARTINEZ, M. S., PIZA, A. V. T.; DANTAS, A. D. D.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; DI BERNARDO, L. Remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água por adsorção em carvão ativado, *Revista DAE*, v.185, p.35-39, 2011.
13. METCALF & EDDY., *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4 ed. McGraw – Hill. 2003. 1819p.
14. RAZVIGOROVA, M., BUDINOVA, T., PETROV, N., MINKOVA, V. Purification of water by activated carbons from apricot stones, lignites and anthracite, *Water Research*, V. 32, p. 2135–2139, 1998.
15. REID, C. R.; THOMAS, K. M. Adsorption Kinetics and Size Exclusion Properties of Probe Molecules for the Selective Porosity in a Carbon Molecular Sieve Used for Air Separation, *J. Phys. Chem. B*, v.105, p.10619-10629, 2001.
16. TSAI, J. H., CHIANG, H. M., HUANG, G. Y., CHIANG, H. L. Adsorption characteristics of acetone, chloroform and acetonitrile on sludge-derived adsorbent, commercial granular activated carbon and activated carbon fibers, *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, p. 183–1191, 2008.

17. URANO, K., YAMAMOTO, E., TONEGAWA, M., FUJIE, K. Adsorption of chlorinated organic compounds on activated carbon from water, *Water Research*, V. 25, p. 1459-1464, 1991.
18. YIN, C. Y., AROUA, M. K., DAUD, W. M. A. W. Fixed-bed adsorption of metal ions from aqueous solution on polyethyleneimine-impregnated palm shell activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, V. 148, p. 8-14, 2009.