

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS – EESC
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO

MATHEUS GIMENEZ SARAIVA

PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA TÊXTIL POR
ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO GRANULAR PARA REMOÇÃO DE
DQO E COR

SÃO CARLOS (SP)

2019

MATHEUS GIMENEZ SARAIVA

**PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA TÊXTIL POR ADSORÇÃO
COM CARVÃO ATIVADO GRANULAR PARA REMOÇÃO DE DQO E COR**

Trabalho de Graduação apresentado
a Escola de Engenharia de São
Carlos para obtenção do título de
Engenharia Ambiental.

Orientador:

Profº Dr. Davi Gasparini Fernandes Cunha

SÃO CARLOS (SP)

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

Gimenez Saraiva, Matheus
GS243p PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA TÊXTIL POR
ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO GRANULAR PARA REMOÇÃO DE
DQO E COR / Matheus Gimenez Saraiva; orientador Davi
Gasparini Fernandes Cunha. São Carlos, 2019.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2019.

1. Carvão ativado. 2. Ensaio em batelada. 3.
Colunas de adsorção. 4. DQO. 5. Cor. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Matheus Gimenez Saraiva**

Data da Defesa: 31/05/2019

Comissão Julgadora:

Resultado:

Davi Gasparini Fernandes Cunha (Orientador(a))

APROVADO

Adriana Cristina Poli Miwa

APROVADO

Amanda Franzoni Marques

Aprovado



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091 - Trabalho de Graduação

Dedico este trabalho aos meus pais, Maria Gimenez Scuares Saraiva e Mauro Sérgio Saraiva Pereira, que são meus maiores exemplos de vida e que me ensinaram a ser uma pessoa honesta e correta e a enfrentar as dificuldades da vida sempre com determinação.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer ao professor Davi Gasparini Fernandes Cunha que me deu a oportunidade de trabalhar com algo mais aplicado na área de Engenharia Ambiental. Isso me proporcionou conhecer melhor a área de saneamento, o que aumentou ainda mais o meu interesse. Além disso, agradeço suas orientações, paciência em me ensinar e correções das falhas que ocorreram ao longo do caminho e foi essencial na minha evolução como Engenheiro Ambiental.

Ao Henrique Gamon Sonobe, que me ajudou na escrita do projeto de iniciação científica e que me ensinou os primeiros passos de como trabalhar em um laboratório científico.

À Amanda Sati Hirooka Koshigoe, que me auxiliou e acompanhou todo o período em que eu estava no laboratório. Me ajudou nas dúvidas que eu tinha sobre as análises, na escrita dos relatórios, na apresentação do SIICUSP, e também sempre me orientou a otimizar o meu tempo durante a realização das análises.

Ao Vinícius Diniz que no final do meu projeto me auxiliou muito na última etapa dos meus experimentos sempre sugerindo ideias muito boas. Agradeço também ao Murilo de Souza Ferreira que me ajudou a buscar o efluente várias vezes e me ensinou a utilizar as bombas dosadoras.

Agradeço à técnica Adriana Cristina Poli Miwa por me ajudar a separar as vidrarias, tirar dúvidas de química e ensinar a utilizar os equipamentos do laboratório. Agradeço também aos companheiros de laboratório por terem me ajudado nos momentos de dúvida, Fellipe, Raphaella, Lucas e Ingrid.

Agradeço aos meus colegas de graduação que sempre me incentivaram e me deram suporte ao longo do caminho.

Agradeço ao meu pai Mauro e a minha mãe Maria, que sempre me incentivaram a buscar o conhecimento e se dedicar aos estudos. Sempre me apoiaram e deram forças nos momentos de dificuldade.

Agradeço à Universidade de São Paulo, à Escola de Engenharia de São Carlos e ao Departamento de Hidráulica e Saneamento. À Fundação de Amparo à Pesquisa do

Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de iniciação científica concedida para desenvolvimento deste trabalho (Processo 2017/25967-2).

“A gente vai muito mais longe depois de cansado”.

Engenheiro Eduardo Pacheco Jordão

RESUMO

SARAIVA, Matheus Gimenez. **Pós-tratamento de efluente de indústria têxtil por adsorção com carvão ativado granular para remoção de DQO e cor.** 2019. 84 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Curso de Engenharia Ambiental, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

A indústria têxtil, uma importante atividade econômica mundial, emprega significativa quantidade de água e de produtos químicos e, conseqüentemente, gera efluentes com elevada DQO e cor. Tais efluentes, em função de padrões de qualidade e de emissão cada vez mais restritivos, e com o agravamento das condições sanitárias das bacias hidrográficas, necessitam de estratégias complementares de tratamento para apresentarem melhor qualidade. Uma das alternativas para esse pós-tratamento é o processo de adsorção com carvão ativado granular (CAG). Diante disso, o objetivo deste estudo foi avaliar a capacidade adsorviva de dois carvões que se diferem quanto ao seu material de origem, CAGLIN (linhito) e CAGBET (betuminoso). O desempenho de ambos foi avaliado de acordo com a remoção de DQO e cor durante o pós-tratamento de um efluente de indústria têxtil tratado por processo físico-químico (coagulação, floculação e flotação). Para isso, a metodologia incluiu a caracterização dos carvões pelo NI e IAM, ensaios em batelada para confecção das isotermas de adsorção com ajuste aos modelos de Langmuir e de Freundlich e, por fim, operação de colunas de adsorção (15 mm de diâmetro e alturas de leito 4,5 cm ou 9,0 cm). Para as análises de NI e IAM, o CAGBET apresentou $1167,56 \pm 4,46$ mg I₂/g e $111,52 \pm 1,69$ mg/g e o CAGLIN, na mesma ordem, $806,52 \pm 6,09$ mg I₂/g e $91,37 \pm 2,53$ mg/g. Em relação às isotermas de adsorção, verificou-se melhor ajuste ao modelo de Freundlich, $R^2=0,99$ para DQO e $R^2=0,95$ para cor, sendo que o CAGBET apresentou melhor desempenho, removendo 66% de DQO (DQO inicial - 3570 mg/L) e 94% de cor (cor inicial - 96,5 mg PtCo/L). Quanto à operação das colunas, verificou-se melhor desempenho para o CAGLIN, o qual apresentou 42% de remoção de DQO e 91% de remoção de cor. Além disso, o aumento da altura de leito, de 4,5 cm para 9,0 cm, proporcionou maiores remoções. Portanto, as colunas de adsorção contendo o CAGLIN, em escalas maiores, podem ser uma alternativa interessante para o pós-tratamento de efluente têxtil com vistas à remoção de cor e DQO.

Palavras-chave: Carvão ativado, ensaios em batelada, colunas de adsorção, DQO e Cor.

ABSTRACT

SARAIVA, Matheus Gimenez. **Post-treatment of textile industry effluent by adsorption with granular activated carbon for removal of COD and color.** 2019. 84 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Curso de Engenharia Ambiental, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

The textile industry, an important global economic activity uses significant amount of water and chemicals and, consequently, generates high COD and color effluents. These effluents, due to increasingly restrictive quality and emissions standards, and with the worsening sanitary conditions of the river basins, require complementary treatment strategies to present better quality. One of the alternatives for this post-treatment is the adsorption process with granular activated carbon (GAC). Therefore, the objective of this study was to evaluate the adsorptive capacity of two carbons that differ in their source material, CAGLIN (lignite) and CAGBET (bituminous). The performance of both was evaluated according to the removal of COD and color during the post-treatment of an effluent of a textile industry treated by physico-chemical process (coagulation, flocculation and flotation). For this, the methodology included the characterization of the carbons by the IN and MBI, batch tests to create the adsorption isotherms with adjustment to the Langmuir and Freundlich models and, finally, operation of adsorption columns (15 mm in diameter and bed heights of 4.5 cm or 9.0 cm). For the IN and MBI analysis, CAGBET had 1167.56 ± 4.46 mg I₂ / g and 111.52 ± 1.69 mg / g and CAGLIN, in the same order, 806.52 ± 6.09 mg I₂ / g and 91.37 ± 2.53 mg / g. In relation to the adsorption isotherms, a better fit was found for the Freundlich model, $R^2 = 0.99$ for COD and $R^2 = 0.95$ for color, and CAGBET presented better performance, removing 66% of COD (initial COD - 3570 mg / L) and 94% color (initial color- 96.5 mg PtCo / L). Concerning the operation of the columns, a better performance was observed for CAGLIN, which presented 42% of COD removal and 91% of color removal. In addition, the increase in bed height, from 4.5 cm to 9.0 cm, provided greater removals. Therefore, the adsorption columns containing the CAGLIN in larger scales may be an interesting alternative for the post-treatment of textile effluent with a view to the removal of color and COD.

Key-words: Activated carbon, batch tests, adsorption columns, COD and color.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Diagrama representativo das principais etapas do processo industrial têxtil e das respectivas características da água residuária gerada em cada processo. Fonte: Adaptado de Verma, Dash e Bhunia (2012)..... 3
- Figura 2.** Sinal da saída do sistema obtido a partir de um teste do tipo pulso. C é a concentração do traçador ou a condutividade do meio. t_R é o tempo de residência. Fonte: Silva (2006)..... 13
- Figura 3.** Sinal da saída obtido a partir de um teste do tipo degrau. C_0 é a concentração do traçador ou condutividade do meio. Fonte: Silva (2006)..... 13
- Figura 4.** Movimento da ZTM e variação da concentração do efluente da coluna de adsorção em leito fixo ao longo do tempo. C_0 e C – concentração inicial e final do adsorvato; CAG – carvão ativado granular. Adaptado de Voltan et al. (2016). 14
- Figura 5.** Coluna de adsorção (a), sistema de alimentação da coluna de adsorção (b) e saída da coluna de adsorção (c)..... 24
- Figura 6.** Bomba de dosagem magnética vista de frente (a) e de trás (b). 24
- Figura 7.** Filtro tipo bolsa utilizado para filtrar o efluente têxtil. (a) Vista lateral (b) Vista superior..... 27
- Figura 8.** Número de Iodo para CAGBET e CAGLIN. 30
- Figura 9.** Índice de Azul de Metileno para CAGBET e CAGLIN..... 31
- Figura 10.** Resultados dos ensaios de determinação do TE para o parâmetro DQO filtrada do CAGBET. O ponto destacado em vermelho representa o TE obtido..... 32
- Figura 11.** Resultados dos ensaios de determinação do TE para o parâmetro Cor do CAGBET. O ponto destacado em vermelho representa o TE obtido..... 32
- Figura 12.** Resultados dos ensaios de determinação do TE para o parâmetro DQO filtrada do CAGLIN. O ponto destacado em vermelho representa o TE obtido..... 33
- Figura 13.** Resultados dos ensaios de determinação do TE para o parâmetro Cor do CAGLIN. O ponto destacado em vermelho representa o TE obtido..... 33
- Figura 14.** Curvas C, F e E obtidas para os carvões CAGBET e CAGLIN e para as relações $L/D=3$ e $L/D=6$ 38
- Figura 15.** Modelo de Bohart-Adams ajustado à curva de ruptura de cor obtida da coluna 5 contendo CAGLIN para a relação $L/D=3$, $R^2 = 0,985$ 46

Figura 16. Modelo de Yoon-Nelson ajustado à curva de ruptura de cor obtida da coluna 7 contendo CAGLIN para a relação $L/D=6$, $R^2 = 0,937$	46
Figura 17. Modelo de Thomas ajustado à curva de ruptura de cor obtida da coluna 7 contendo CAGLIN para a relação $L/D=6$, $R^2 = 0,937$	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características da água residuária gerada em cada etapa do processo industrial têxtil. Fonte: Adaptado de Dasgupta et al. (2015).....	4
Tabela 2. Metodologia para as análises de DQO bruta, DQO filtrada, pH, Cor Verdadeira, Cor Aparente, Sólidos Totais e Sólidos Suspensos Totais.	18
Tabela 3. Características dos carvões ativados utilizados.	19
Tabela 4. Massas de carvão ativado e volumes amostrais sugeridos pela norma ASTM D 3860/14.	22
Tabela 5. Tempo de duração dos testes hidrodinâmicos para cada CAG e relação L/D.	27
Tabela 6. Caracterização do efluente não tratado quanto a pH, Temperatura, Sólidos Suspensos Totais, Sólidos Totais, Cor Aparente, Cor Verdadeira e DQO bruta.	28
Tabela 7. Caracterização do efluente tratado quanto a pH, Temperatura, SST, ST, Cor Aparente, Cor Verdadeira, DQO bruta e DQO filtrada.	29
Tabela 8. Resultados da determinação do TE de cada CA para adsorção de DQOfiltrada e Cor.....	34
Tabela 9. Ajuste do ensaio de adsorção de DQOfiltrada pelos CAGs aos modelos de Freundlich e Langmuir. Ce min refere-se ao menor valor obtido de DQOfiltrada dentre todas as massas de carvão analisadas. Co refere-se a concentração inicial de DQOfiltrada.	34
Tabela 10. Ajuste do ensaio de adsorção de Cor pelos CAs aos modelos de Freundlich e Langmuir. Ce min refere-se ao menor valor obtido de cor dentre todas as massas de carvão analisadas.	35
Tabela 11. Tempo de contato de leito vazio para as colunas de adsorção estudadas....	36
Tabela 12. Índice de espaços vazios para as diferentes condições testadas nas colunas de adsorção.	36
Tabela 13. Tempo de residência verdadeiro, determinado pelo método do empacotamento, para as diferentes condições testadas nas colunas de adsorção.	37

Tabela 14. Tempo de residência verdadeiro obtido pelos dois métodos, o método do empacotamento e o teste hidrodinâmico, e o tempo de contato de leito vazio de cada coluna.....	39
Tabela 15. C/Co para Cor nas colunas com CAGBET para as relações L/D = 3 e 6. Coluna 1 e 2 são réplicas, assim como coluna 3 e 4. Co é 133 mg PtCo/L, 78 mg PtCo/L, 79 mg PtCo/L e 75 mg PtCo/L para colunas 1, 2, 3 e 4.....	40
Tabela 16. C/Co para Cor nas colunas com CAGLIN para as relações L/D= 3 e 6. Colunas 5 e 6 são réplicas, assim como colunas 7 e 8. Co é 94 mg PtCo/L, 96 mg PtCo/L, 94 mg PtCo/L e 92 mg PtCo/L para as colunas 5, 6, 7 e 8.	40
Tabela 17. C/Co para DQO nas colunas com CAGBET para as relações L/D=3 e 6. Colunas 1 e 2 são réplicas, assim como colunas 3 e 4. Co é 3225 mg/L, 3168 mg/L, 3379 mg/L e 3474 mg/L para as colunas 1, 2, 3 e 4.	41
Tabela 18. C/Co para DQO nas colunas com CAGLIN para as relações L/D = 3 e 6. Colunas 5 e 6 são réplicas, assim como colunas 7 e 8. Co é 3289 mg/L, 3120 mg/L, 3190 mg/L e 3026 mg/L para as colunas 5, 6, 7 e 8.	41
Tabela 19. pH da entrada e saída das colunas do CAGBET para as relações L/D= 3 e 6.	43
Tabela 20. pH da entrada e saída das colunas do CAGLIN para as relações L/D= 3 e 6.	43
Tabela 21. Parâmetros iniciais e de operação das colunas de adsorção. Z é a altura do leito; v é a velocidade de fluxo superficial; Q é a vazão e m-CAG é a massa de carvão na coluna.	43
Tabela 22. Parâmetros obtidos por meio dos modelos de Bohart-Adams, Yoon-Nelson e Thomas para: CAGBET, L/D=3; CAGBET, L/D=6; CAGLIN, L/D=3 e CAGLIN, L/D=6.	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM = Azul de Metileno.

CAG = Carvão Ativado Granular.

CAGBET = Carvão Ativado Granular Betuminoso.

CAGLIN = Carvão Ativado Granular Linhito.

CAP = Carvão Ativado em Pó.

DBO = Demanda Bioquímica de Oxigênio.

DQO = Demanda Química de Oxigênio.

IAM = Índice de Azul de Metileno.

NI = Número de Iodo.

SDT = Sólidos Dissolvidos Totais.

SST = Sólidos Suspensos Totais.

ST = Sólidos Totais.

TE = Tempo de Equilíbrio.

TCLV = Tempo de Contato de Leito Vazio.

TRV = Tempo de Residência Verdadeiro.

ZTM = Zona de Transferência de Massa.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1. Água residuária da indústria têxtil	3
3.2. Adsorção	4
3.2.1. Fundamentos do processo	4
3.2.2. Isotermas de adsorção	7
3.2.3. Adsorção de multicomponentes	9
3.3. Carvão ativado	10
3.4. Tempo de contato	11
3.5. Colunas de adsorção	14
4. MATERIAL E MÉTODOS	17
4.1. Caracterização do efluente	17
4.2. Caracterização dos CAGs	19
4.3. Confeção de isotermas de adsorção	21
4.4. Características das colunas de adsorção	23
4.5. Tempo de contato	25
4.6. Operação das colunas de adsorção	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1. Caracterização do efluente	28
5.2. Caracterização dos CAGs	29
5.3. Confeção de isotermas de adsorção	31
5.4. Tempo de contato	36
5.5. Colunas de adsorção	39
6. CONCLUSÃO	48
7. REFERÊNCIAS	50

1. INTRODUÇÃO

O ritmo e a intensidade em que ocorre o crescimento populacional e industrial têm aumentado a demanda por recursos naturais e contribuído para o seu consumo e deplecionamento contínuos. Um dos recursos que mais tem sofrido alterações é a água, a qual é essencial para a manutenção da vida e que, em virtude das atividades antrópicas, tem apresentado redução em sua qualidade para o consumo humano e outros múltiplos usos.

Um dos setores industriais que mais contribuem para o aumento da pressão sobre os recursos hídricos é o setor têxtil, que utiliza elevada quantidade de água e produtos químicos (corantes, por exemplo) em seus processos industriais (AHMAD; HAMEED, 2009). Tendo em vista tais características e que a água utilizada não é incorporada aos produtos, o volume gerado de águas residuárias é significativo (SANTOS et al., 2017). Além disso, tais efluentes apresentam elevadas DQO e cor (SU et al., 2016). Por tal motivo, a indústria têxtil deve ser sempre vista como uma fonte potencial de poluição dos corpos hídricos, caso os efluentes gerados não sejam adequadamente tratados antes de sua disposição final.

A fim de preservar os recursos hídricos, os efluentes não podem ser lançados diretamente aos corpos d'água e, quando lançados, devem considerar padrões ambientais. Os padrões de qualidade, por exemplo, definem as condições (concentrações máximas das substâncias e propriedades físicas) que um corpo d'água deve possuir de acordo com os seus usos. Os padrões de emissão, por sua vez, definem requisitos mínimos para lançamento de efluentes. As Resoluções CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005) e CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011) definem os padrões de qualidade e emissão, respectivamente. Com o intuito de restaurar e manter a boa qualidade dos recursos hídricos, os padrões estão sendo cada vez mais restritivos e exigentes. Essa restrição, além de ser benéfica para o meio ambiente, pode impulsionar as indústrias a buscarem tecnologias mais eficientes para o tratamento dos seus efluentes.

Entre as alternativas que tem sido estudadas, tem-se a adsorção por carvão ativado. Por ser capaz de remover contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes na água (FABRIS et al., 2002) e de ser produzido a partir de qualquer material, desde que

contenha elevado teor de carbono (AHMAD; DANISH, 2018), a adsorção por carvão ativado passa a ser uma opção economicamente atrativa como pós-tratamento do efluente têxtil, com vistas a uma remoção adicional de DQO e cor.

Estudos como os dos autores Qada, Allen e Walker (2008), Hameed, Din e Ahmad (2007) e Ahmad e Hameed (2009) analisaram o desempenho de carvões ativados na remoção de DQO e cor de efluente de indústrias têxteis. No Brasil, ainda há poucos estudos desse tipo, porém é possível encontrar trabalhos como os de Soares (1998) e Lopes (2017), que avaliaram a remoção de corantes têxteis por meio de adsorção com carvões ativados. Entretanto, existem poucos estudos que avaliam a remoção de DQO e cor de efluente têxtil por meio de colunas de adsorção. Sendo assim, a presente pesquisa visa a contribuir na área por meio do estudo da adsorção de dois carvões de diferentes materiais de origem tanto em ensaios em batelada como também em colunas de adsorção.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral dessa pesquisa foi avaliar a eficiência de adsorção com carvão ativado granular para pós-tratamento de efluente têxtil com relação à remoção adicional de matéria orgânica e cor. Sendo assim, definiram-se os seguintes objetivos específicos:

- i) Caracterizar diferentes carvões ativados por meio da confecção de isotermas de adsorção e da determinação de outras propriedades relevantes ao processo;
- ii) Comparar o desempenho de carvões ativados produzidos a partir de duas diferentes matrizes para verificar qual o mais adequado para o pós-tratamento do efluente industrial;
- iii) Operar colunas de carvão ativado granular em regime contínuo e observar o seu desempenho ao longo do tempo com atenção especial ao transpasse das variáveis-alvo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Água residuária da indústria têxtil

A água residuária da indústria têxtil apresenta características que a tornam complexa e variável, o que está associado principalmente ao fato de cada indústria do ramo utilizar diferentes técnicas e estágios durante os processos de produção. Na produção têxtil é empregada uma significativa quantidade de produtos químicos que são responsáveis por alterar os parâmetros físico-químicos do efluente resultante. As contribuições de cada etapa do processo têxtil aos parâmetros como pH, DQO, DBO, cor e sólidos (SDT e SST) são apresentada na Figura 1. Na Tabela 1, é possível verificar em números a contribuição de cada etapa. Analisando em conjunto tanto a Figura 1 quanto a Tabela 1, encontra-se uma explicação para o efluente têxtil apresentar parâmetros como DQO e cor muito elevados, haja vista que em mais de uma etapa tais parâmetros recebem contribuições.

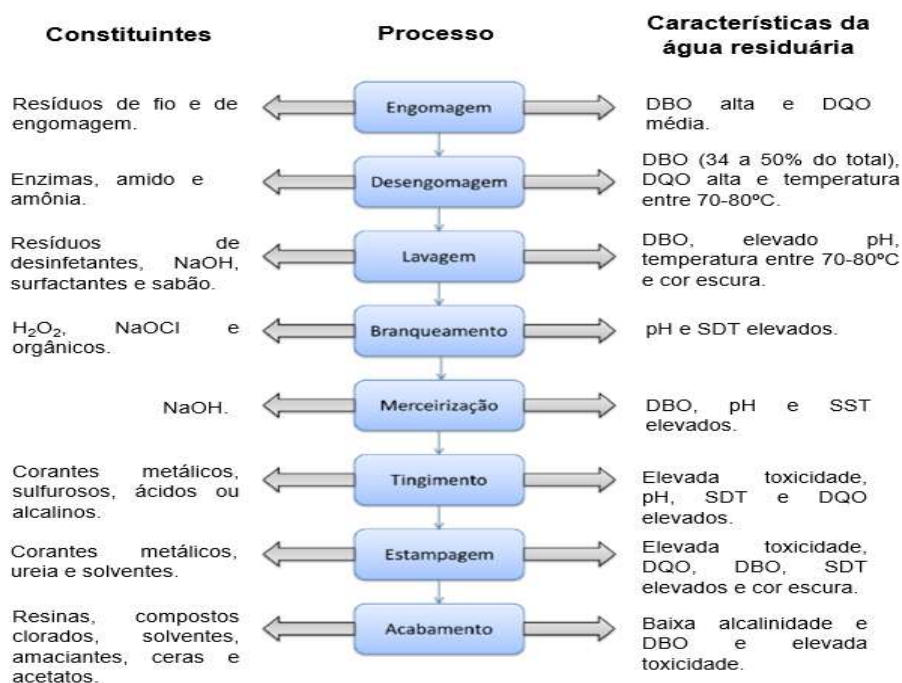


Figura 1. Diagrama representativo das principais etapas do processo industrial têxtil e das respectivas características da água residuária gerada em cada processo. Fonte: Adaptado de Verma, Dash e Bhunia (2012).

Tabela 1. Características da água residuária gerada em cada etapa do processo industrial têxtil. Fonte: Adaptado de Dasgupta et al. (2015).

Parâmetros	Lavagem	Branqueamento	Mercerização	Tingimento	Composto
pH	9-14	8,5-11	8-10	1,5-10	1,9-13
SDT (mg/L)	12000-30000	2500-11000	2000-2600	1500-4000	2900-10000
SST (mg/L)	1000-2000	200-400	600-1900	50-350	100-700
Cor	-	-	Colorido	Altamente colorido	Extremamente colorido (>14000 PtCo/L)
DBO (mg/L)	2500-3500	100-500	50-120	100-400	50-550
DQO (mg/L)	10000-20000	1200-1600	250-400	400-1400	250-8000
Cloretos (mg/L)	-	-	350-700	-	100-500
Sulfatos (mg/L)	-	-	100-350	-	50-300

A água residuária resultante de todas as etapas do processo de produção têxtil apresenta como característica elevadas concentrações de sólidos, DQO e cor. Tais parâmetros estão diretamente relacionados aos produtos químicos utilizados, entre eles os corantes que apresentam papel determinante no tingimento dos tecidos, mas que possuem baixa biodegradabilidade (KHORRAM; FALLAH, 2018). Além disso, outra característica importante de ser ressaltada é o elevado volume de água utilizado na produção, que por não ser incorporada aos tecidos, reflete em grandes quantidades de efluente gerado (SANTOS et al., 2017). Devido à baixa biodegradabilidade dos constituintes do efluente têxtil, o tratamento biológico convencional pode não ser suficiente para remover satisfatoriamente a DQO e a cor, isto é, não consegue atingir os padrões de lançamento. Segundo Chen et al. (2015), o processo biológico de lodos ativados, por exemplo, oferece elevada eficiência para remoção de DQO, mas não consegue eliminar completamente a cor. Sendo assim, faz-se necessário o uso de alternativas complementares ao tratamento.

3.2. Adsorção

3.2.1. Fundamentos do processo

A adsorção é um processo em que ocorre a transferência de massa entre uma substância na fase líquida e outra substância na fase sólida, no qual a primeira é

adsorvida na segunda (retida ou acumulada na superfície), sendo, portanto, removida do líquido (GISI et al., 2016). Na interface líquido-sólido, a molécula que é adsorvida ou acumulada é denominada adsorvato, enquanto que o sólido no qual ocorre a adsorção é denominado adsorvente (GISI et al., 2016).

A adsorção pode ser representada pela reação química (Equação 1):



Em que A é o adsorvato, B é o adsorvente e A:B é o adsorvato retido no adsorvente. As moléculas do adsorvato ficam adsorvidas na superfície por meio de forças intermoleculares. Para reações reversíveis, na Equação 1, as moléculas se acumulam na superfície até que a taxa da reação de adsorção se equivalha à da reação inversa (dessorção), situação em que se atinge o equilíbrio (Di BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017).

A adsorção pode ser classificada como física ou química. A primeira ocorre principalmente devido a forças de van der Waals e é um processo reversível. Esse fenômeno ocorre quando as forças de atração entre as moléculas do adsorvato e do adsorvente são maiores do que as forças de atração entre as moléculas do adsorvato e do solvente (REYNOLDS; RICHARDS, 1995). Além disso, esse processo é rápido e exotérmico (MURANAKA, 2010).

A adsorção química ou quimiossorção é um processo lento, irreversível e específico (ocorre apenas entre determinados adsorventes e adsorvatos) (SCHMAL, 2016). Nesse processo, são formadas ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato, resultando na redistribuição dos elétrons das moléculas adsorvidas (SILVA, 2012).

O processo de adsorção pode ser influenciado por fatores como: características do adsorvato, características do adsorvente e as condições do meio (REALI; PAZ; DANIEL, 2013).

As características do adsorvato que podem afetar a adsorção são concentração, tamanho molecular, estrutura molecular, massa molecular, polaridade molecular, forma ou configuração espacial e hidrofobicidade (SLEJKO, 1985; SNOEYINK, SUMMERS, 1999). Aksu e Gönen (2004) utilizaram fenol como adsorvato e resíduo de lodos ativados como biosorvente para avaliar a biosorção, e verificaram a influência da concentração. Ao testar diferentes concentrações e vazões, os autores concluíram que

para obter maiores remoções e por maior duração, o processo de biosorção deve ser realizado em baixas concentrações e vazões. Pois, quando os pesquisadores mantiveram a concentração de fenol constante (100 mg/L) e variaram a vazão entre 0,8 e 3,2 mL/min, a maior remoção foi igual a 13% para a menor vazão; e quando mantiveram a vazão a 0,8 mL/min e variaram a concentração entre 50 e 500 mg/L, a maior remoção foi igual a 14,8% para a menor concentração.

Em relação ao adsorvente, a área superficial, a natureza físico-química da superfície, a disponibilidade da superfície para as moléculas ou íons do adsorvato, a distribuição dos poros, química superficial e o tamanho e forma das partículas podem alterar a eficiência da adsorção (SLEJKO, 1985).

Além das características intrínsecas do adsorvato e do adsorvente, as condições de operação do sistema de tratamento como temperatura e pH, também podem interferir na eficiência do processo adsorptivo (SLEJKO, 1985).

No caso do pH, sua influência é verificada na forma das substâncias, que podem estar na forma neutra ou ionizada para diferentes intervalos de pH. Na forma neutra a capacidade adsorptiva é elevada, enquanto que na forma ionizada ela é mais baixa devido ao aumento da afinidade das substâncias pela água (SNOEYINK; SUMMERS, 1999). Além disso, o pH pode interferir na carga da superfície do carvão, pois este possui um parâmetro denominado pH_{ZPC} (pH de ponto de carga zero), e quando o pH do meio for menor a superfície será carregada positivamente, caso seja maior a superfície será carregada negativamente. Qada, Allen e Walker (2008) verificaram que o aumento de pH favorece a capacidade de adsorção de um carvão.

Qada, Allen e Walker (2008) verificaram que o aumento de pH favoreceu a capacidade adsorptiva de um carvão na adsorção de corante básico, sendo que no $pH=4$ a capacidade adsorptiva era 312 mg/g e no $pH=11$ aumentou para 580 mg/g. Segundo os autores, isso aconteceu pois o carvão apresentava $pH_{ZPC}= 6,3$ e conforme aumentou-se o pH a superfície do carvão se tornou mais negativa, conseqüentemente aumentou a interação entre o corante que apresentava superfície carregada positivamente.

Em relação a temperatura, no trabalho de Aldegs et al. (2008), foi verificado que a capacidade adsorptiva de um carvão ativado para adsorver dois corantes (Reactive Blue 2 e Reactive Yellow 2) aumentou conforme aumentava-se esse parâmetro. Em 25°C, a capacidade adsorptiva era 0,27 mmol/g para Reactive Blue 2 e 0,24 mmol/g para

Reactive Yellow 2 e aos 55°C passou para 0,77 mmol/g e 0,41 mmol/g, respectivamente.

3.2.2. Isotermas de adsorção

Uma das principais características de um adsorvente é a quantidade de adsorvato que ele é capaz de reter em sua superfície (Di BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017). Para estimar essa capacidade adsortiva, podem ser construídas as isotermas de adsorção, que descrevem a relação entre a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente e a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução, sob temperatura constante (SNOEYINK; SUMMERS, 1999; NEJADSHAFIEE; ISLAMI, 2019). Existem vários modelos matemáticos que são empregados para descrever essa relação, porém os mais utilizados são os de Langmuir e Freundlich (RAJ; MANIMOZHI; SARAVANATHAMIZHAN, 2019).

O modelo de Langmuir (Equação 2), e sua forma linearizada (Equação 3), assume as seguintes hipóteses: há uma área limitada disponível para a adsorção – formação de uma única camada uniforme (monocamada) -, o material de soluto adsorvido na superfície é apenas uma molécula com determinada espessura, a adsorção é reversível, existe um número limitado de sítios ativos de adsorção e a adsorção é máxima quando todos esses sítios ativos são preenchidos (LANGMUIR, 1918; QU et al., 2019). Sendo assim, a taxa de adsorção é proporcional à área superficial do adsorvente disponível para a adsorção e à concentração do adsorvato em solução (MULLER, 2008).

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Equação 2}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad \text{Equação 3}$$

Em que:

q_e (mg/g) = massa de adsorvato adsorvido por unidade de adsorvente (mg/g);

q_{max} (mg/g), b (L/mg) = coeficientes a serem determinados experimentalmente;

C_e (mg/L) = concentração de adsorvato no equilíbrio.

Resumidamente, a constante q_{max} corresponde à concentração superficial na monocamada da superfície do adsorvente e representa o máximo valor de q_e que pode ser alcançado conforme C_e aumenta; e a constante b está relacionada à energia de adsorção que aumenta conforme a força da ligação adsortiva aumenta (SNOEYINK; SUMMERS, 1999). A viabilidade do processo de adsorção pode ser investigada através do fator de separação R (DAWOOD, SEN E PHAN, 2013; GEÇGEL, KOCABIYIK e ÜNER, 2015), definido pela Equação 4:

$$R = \frac{1}{1+b \cdot C_o} \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

R = fator de separação;

b (L/mg) = coeficiente determinado experimentalmente;

C_o (mg/L) = a concentração inicial do adsorvato (mg/L).

A adsorção será irreversível quando R for igual a 0 e será linear quando R for igual a 1. Quando o valor de R estiver entre 0 e 1, a adsorção é favorável, e, caso seja superior a 1, é considerada desfavorável (SHABANI; SALIMI; JAHANGIRI, 2018).

O modelo de Freundlich (Equação 5) e sua forma linearizada (Equação 6) também pode ser utilizado para descrever dados de adsorção para diversos contaminantes orgânicos (SUMMERS; KNAPPE; SNOEYINK, 2011). Tal modelo assume que o adsorvente não apresenta uma superfície homogênea (RAMADOSS; SUBRAMANIAM, 2018) e que não há limite para a capacidade de adsorção, ou seja, considera que a quantidade adsorvida aumenta conforme o aumento da concentração (MEZZARI, 2002; GUTIÉRREZ et al., 2015).

$$q_e = K_{ad} \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Equação 5}$$

$$\log q_e = \log K_{ad} + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad \text{Equação 6}$$

Em que:

q_e (mg/g) = massa de adsorvato adsorvido por unidade de adsorvente;

C_e (mg/L) = concentração de equilíbrio da fase líquida;

K_{ad} [(mg/g).(L/mg)^{1/n}], $1/n$ = parâmetros obtidos experimentalmente.

O parâmetro K_{ad} está relacionado à capacidade adsortiva do adsorvente para o adsorvato. Para valores fixos de C_e e $1/n$, quanto maior o valor de K_{ad} , maior será a capacidade adsortiva. O parâmetro $1/n$ é um fator de heterogeneidade, se estiver entre 0 e 1 é um indicativo de que a adsorção é favorável (NWORIE et al., 2019). O modelo de Freundlich não pode ser aplicado para todos os valores de C_e , sua aplicação é possível apenas até o preenchimento de todos os poros, sendo recomendado para baixas ou médias concentrações (SUMMERS; KNAPPE; SNOEYINK, 2011; GUTIÉRREZ et al., 2015).

3.2.3. Adsorção de multicomponentes

Na literatura, são encontrados diversos estudos abordando a adsorção de somente um componente, entretanto tal situação é improvável de ocorrer quando considera-se aplicar o processo de adsorção como tratamento de um efluente de uma indústria, principalmente do efluente têxtil. Devido aos processos e substâncias empregados, as indústrias geram efluentes contendo diversos componentes que podem ser adsorvidos (NOROOZI; SORIAL, 2013).

A partir disso, torna-se necessário entender os efeitos que ocorrem em uma adsorção de multi-componentes. Nessa situação, os componentes começam a competir pelos sítios ativos do adsorvente (NOROOZI; SORIAL, 2013).

Wang et al. (2019) estudaram os efeitos da adsorção de acetona e acetaldeído em duas condições, primeiro separadas e em seguida no mesmo meio. Os resultados obtidos comprovaram os efeitos negativos da competição adsortiva gerada pelas duas substâncias, pois na segunda condição a capacidade adsortiva de ambas foi reduzida. Outro resultado obtido desse experimento foi que o carvão ativado utilizado (adsorvente

do experimento) possuiu maior seletividade de adsorção com a acetona, pois no final do experimento havia uma quantidade máxima excedente de acetaldeído.

A competição adsortiva também pode ocorrer entre corantes utilizados pela indústria têxtil, pois Hu et al. (2019) estudaram a adsorção dos corantes azul de metileno e laranja aniônico II. Os resultados demonstraram que a máxima quantidade adsorvida de cada corante foi menor quando ambos estavam competindo pelos sítios ativos.

3.3. Carvão ativado

O carvão ativado, frequentemente utilizado para a remoção de uma ampla gama de contaminantes orgânicos e inorgânicos dos meios aquosos e gasosos, como por exemplo, corantes têxteis (LOPES, 2017), cianotoxinas (ARAÚJO, 2017), fármacos (BORGES et al, 2016), entre outros. Isso se deve às suas características como grande área de superfície, alta reatividade superficial, elevada porosidade, distribuição adequada de poros, além da possibilidade de ser produzido a partir de uma diversidade de material de origem, incluindo resíduos agrícolas (FABRIS et al., 2002). Sendo assim, seu uso é recorrente no tratamento de águas residuárias e águas para abastecimento (YANG et al., 2007).

De acordo com a IUPAC (2006), o carvão ativado é um material de carbono poroso que teve sua propriedade adsortiva aumentada após reação com gases ou produtos químicos. Tal processo pode ocorrer durante ou após a carbonização. Ele pode ser usado na forma granular (CAG) ou em pó (CAP). Golin (2007) define carvão ativado como um composto carbonoso obtido através de um processo denominado ativação, no qual se utilizam materiais carbonosos como fontes de materiais precursores.

O carvão ativado pode ser produzido a partir de qualquer material, desde que contenha elevado teor de carbono (DANISH; AHMAD, 2018). É possível encontrar na literatura uma variedade de precursores dos carvões, tais como: carvão betuminoso (QADA; ALLEN; WALKER, 2008), ossos de animais (CECHINEL; SOUZA; SOUZA, 2014), bagaço de cana de açúcar (KAUSHIK et al., 2017), casca de laranja (HASHEMIAN; SALARI; YAZDI, 2014), resíduos de pneus (MOLINO et al., 2018),

plástico (PAULA et al., 2018), casca de coco (YANG et al., 2019), casca de arroz (MENYA et al., 2018) etc. Além disso, tem-se como vantagem adicional da produção de CA a possível redução de resíduos sólidos nos aterros, pois o material de origem que seria descartado passa a ter, novamente, função.

A adsorção por carvão ativado é uma opção economicamente atrativa para remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes na água (FABRIS et al., 2002) e, portanto, surge como uma das alternativas de pós-tratamento com objetivo de remover DQO e cor de efluentes. Na literatura, já são encontrados estudos sobre carvões ativados que relatam elevada redução desses parâmetros. Entre eles, pode-se citar o estudo realizado por Ahmad & Hameed (2009), que reportaram redução de cor (inicial igual a 487 UH) e DQO (inicial igual a 252 mg/L) de cerca de 92% e 75% de um efluente têxtil tratado a partir de lodos ativados, respectivamente. Dhas (2008) relatou, para um pós-tratamento, remoções de 80% de DQO para um efluente têxtil, também tratado por lodos ativados, com DQO inicial na faixa de 200-400 mg/L a partir de uma coluna contendo carvão ativado e calcário.

No entanto, ainda há certa carência de estudos similares no Brasil. Entre os poucos estudos nacionais, tem-se os realizados por Ramos *et al.* (2009), que analisaram o desempenho de um carvão ativado produzido a partir de resíduos do café quanto à adsorção dos corantes azul de metileno e vermelho reativo, ambos em concentração de 50 mg/L, e obtiveram remoção de 60% e 20%, respectivamente. Outro estudo foi o de Kawahigashi (2012), que analisou o pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por adsorção em CAG e obteve elevada remoção de cor (inicial igual a 4180 uH) e DQO (inicial igual a 1819 mg/L), entre 94 e 100% e entre 45 e 76%, respectivamente.

3.4. Tempo de contato

O tempo de contato entre adsorvato e adsorvente é um fator que influencia no processo de adsorção, logo é de grande importância ter conhecimento sobre parâmetros como tempo de contato de leito vazio e tempo de retenção verdadeiro. O primeiro, segundo KO et. al. (2000), é o tempo necessário para que o líquido, contendo o adsorvato, percorra a coluna vazia. Além disso, a importância desse parâmetro está relacionada ao design das colunas, pois, segundo Singh *et. al.* (2009), ele afeta o

formato da curva de ruptura e o tempo de ruptura. Em seu trabalho, foram testadas diferentes vazões que conseqüentemente proporcionam diferentes tempos de contato de leite vazio e conforme se reduziu este parâmetro, a curva de ruptura se aproximou do formato “S” ideal e o tempo de ruptura foi reduzido.

Apesar da importância do tempo de contato de leite vazio, este não representa o quanto o adsorvato fica, realmente, em contato com o adsorvente, pois este parâmetro parte da premissa de que a coluna está vazia. Sendo assim, quando a coluna está preenchida pelo carvão ativado granular, os espaços vazios são reduzidos.

Dessa maneira, deve-se encontrar outro parâmetro que considere essa diferença na quantidade de espaços vazios. A esse parâmetro pode-se dar o nome de tempo de retenção verdadeiro (TRV). Na literatura, são descritos alguns métodos para sua estimativa. Segundo Silva (2001), um dos métodos utilizados para obter o TRV é determinar o índice de espaços vazios do leite (fração dos espaços vazios em relação ao volume total). Para isso, preenche-se com água destilada todo o espaço vazio da coluna já contendo o carvão ativado. Este é denominado método do empacotamento.

Outra forma de obter o TRV é a partir da análise da distribuição dos tempos de residência (DTR). Proceda-se a análise injetando um traçador (NaCl, por exemplo) no sistema, como as colunas de adsorção. O traçador produz uma perturbação de concentração ou de condutividade, que é avaliada ao longo do tempo, assim obtém-se a curva C. Esta é a curva desejada para o ensaio hidrodinâmico. A partir de operações matemáticas obtém-se a curva F e em seguida a curva E. Esta que permite obter informações a respeito do sistema como o tempo de residência (LEVENSPIEL, 1999).

Segundo Levenspiel (1999), a análise da DTR pode ser realizada por meio de dois testes hidrodinâmicos: pulso e degrau. O primeiro consiste em injetar de maneira instantânea o traçador na corrente de entrada do sistema na forma de um sinal pulsante ideal, conforme apresentada na Figura 2. No degrau, eleva-se a concentração do traçador na corrente de alimentação do sistema até um determinado valor que será mantido constante ao longo do teste, Figura 3 (Silva, 2006).

As curvas de saída apresentadas nas Figuras 2 e 3 são denominadas curva C. Por meio de normalizações, isto é, dividindo-se todos os valores de concentração ou condutividade pela concentração inicial do traçador ou condutividade do meio, passam a

ser denominadas de curva F. Derivando a curva F em função do tempo, obtém-se a curva E. Com esta curva é possível determinar o TRV resolvendo a integral representada na Equação 7.

$$TRV = \int_0^{\infty} t \cdot E(t) dt \quad \text{Equação 7}$$

Em que:

TRV = tempo de residência verdadeiro;

t = tempo;

E(t) = curva E em função do tempo.

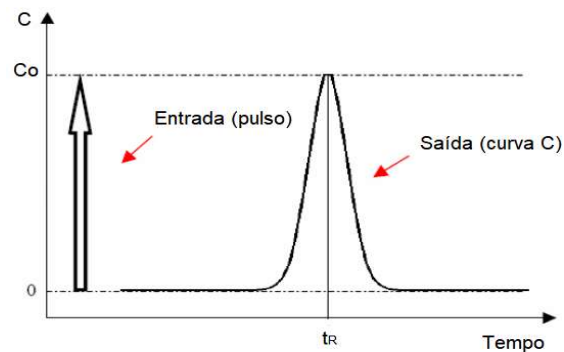


Figura 2. Sinal da saída do sistema obtido a partir de um teste do tipo pulso. C é a concentração do traçador ou a condutividade do meio. t_R é o tempo de residência. Fonte: Silva (2006).

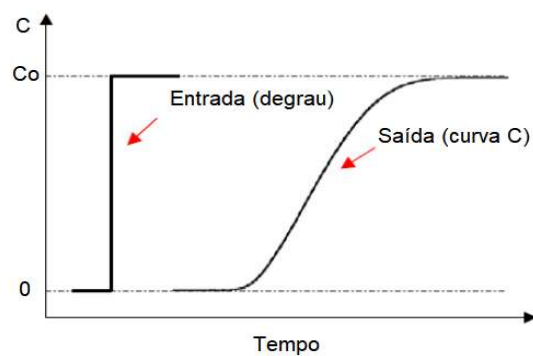


Figura 3. Sinal da saída obtido a partir de um teste do tipo degrau. C_0 é a concentração do traçador ou condutividade do meio. Fonte: Silva (2006).

3.5. Colunas de adsorção

Os estudos realizados a partir de ensaios em batelada são importantes pois fornecem resultados a respeito da capacidade adsorptiva do adsorvente no seu tempo de equilíbrio, entretanto tal tempo pode ser muito longo e inviabilizar a aplicação da adsorção no sistema de tratamento (HAN et al., 2007). Portanto torna-se necessário o estudo da adsorção em diferentes condições, como as colunas de adsorção.

Nas colunas de adsorção, o processo da adsorção inicia-se logo no começo e continua até o final da coluna, ou seja, a concentração do adsorvato diminuirá ao longo da profundidade. A esta profundidade denomina-se Zona de Transferência de Massa (ZTM), que pode ser definida como o comprimento de leito necessário para o adsorvato ser transferido do fluido para o adsorvente (CRITTENDEN et al., 2012). A ZTM é móvel, no sentido de que ela diminui até que todo o leito esteja saturado. Na Figura 4, é possível verificar o comportamento da ZTM ao longo do tempo através de uma curva de ruptura. A curva de ruptura de uma coluna de adsorção permite determinar características muito importantes como o tempo necessário para a concentração do efluente ultrapassar um valor limite, o tempo de saturação, volume tratado abaixo de uma concentração e, através do seu formato e regressões lineares, podem ser utilizados modelos que revelam parâmetros importantes sobre a operação (AKSU; GÖNEN, 2004).

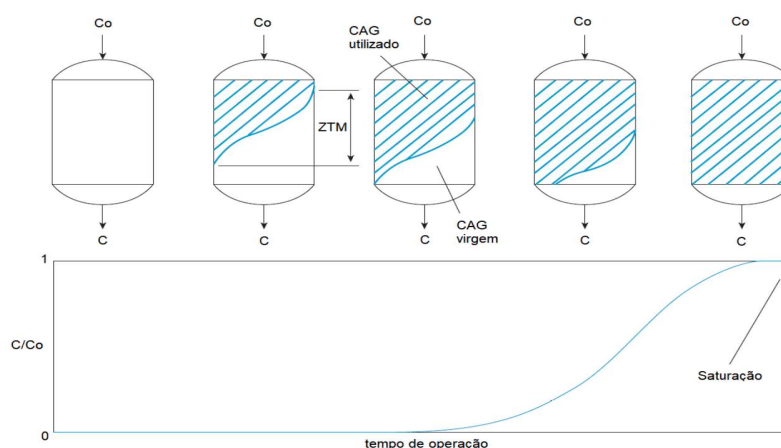


Figura 4. Movimento da ZTM e variação da concentração do efluente da coluna de adsorção em leito fixo ao longo do tempo. C_0 e C – concentração inicial e final do adsorvato; CAG – carvão ativado granular. Adaptado de Voltan et al. (2016).

Na literatura, podem ser encontrados diversos modelos que determinam parâmetros importantes a respeito das curvas de ruptura. Dentre eles podem-se citar os modelos de Bohart-Adams, Thomas e Yoon-Nelson.

O modelo de Bohart-Adams (1920) foi desenvolvido originalmente para retratar o início da curva de ruptura de um sistema carvão-gás, porém tem sido utilizado para outros sistemas de adsorção (AKSU; GÖNEN, 2004). Este modelo assume que a taxa de adsorção é proporcional à capacidade residual do adsorvente e à concentração do adsorvato (AHMAD; IDRIS; HAMEED, 2012). Além disso, baseia-se na teoria da reação de superfície e assume que o equilíbrio não é instantâneo (GOEL et al., 2005). O modelo pode ser representado na sua forma não linearizada (Equação 7) e na forma linearizada (Equação 8).

$$\frac{c}{c_0} = \exp(K_{BA} \cdot C_0 \cdot t - K_{BA} \cdot N_0 \cdot \frac{Z}{v}) \quad \text{Equação 7}$$

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = K_{BA} \cdot C_0 \cdot t - K_{BA} \cdot N_0 \cdot \frac{Z}{v} \quad \text{Equação 8}$$

Em que:

C (mg/L) = concentração do adsorvato no efluente;

C₀ (mg/L) = concentração do adsorvato no afluente;

t (min) = tempo de operação;

K_{AB} (L/(min.mg)) = constante cinética de Bohart-Adams;

N₀ (mg/L-CAG) = capacidade de adsorção do adsorvente por litro de carvão;

Z (cm) = comprimento do leito;

v (cm/min) = velocidade de fluxo superficial.

O modelo de Thomas é um dos modelos mais utilizados na teoria do desempenho das colunas de adsorção. Permitindo determinar, para um sistema de coluna, a máxima concentração de adsorvato na fase sólida no adsorvente e a constante da taxa de adsorção (AHMAD; IDRIS; HAMEED, 2012). As Equações 9 e 10 representam as formas não linearizada e linearizada do modelo de Thomas.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{k_{TH}}{Q} \cdot (q_{TH} \cdot m - C_0 \cdot V)\right]} \quad \text{Equação 9}$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{TH} \cdot q_{TH} \cdot m}{Q} - k_{TH} \cdot C_0 \cdot t \quad \text{Equação 10}$$

Em que:

C (mg/L) = concentração do adsorvato no efluente;

C₀ (mg/L) = concentração do adsorvato no afluente;

V (L) = volume tratado na curva de ruptura;

k_{TH} (L/(min.mg)) = constante de Thomas;

q_{TH} (mg/g) = capacidade de adsorção do adsorvente;

m (g) = massa de CAG na coluna de adsorção;

Q (L/min) = vazão aplicada à coluna;

t (min) = tempo de operação.

Por fim, o modelo de Yoon-Nelson, em relação aos outros, é relativamente simples e foi desenvolvido originalmente para sistemas envolvendo carvão ativado e gases. Sua simplicidade é devido a não necessidade de informações a respeito das características do adsorvato ou do adsorvente, assim como das propriedades físicas do leito de adsorção segundo Aksu e Gönen (2004). Este se baseia no pressuposto de que a probabilidade de adsorção de uma molécula de adsorvato é inversamente proporcional à cobertura superfície e à probabilidade de ruptura do leito (SALMAN; NJOKU; HAMEED, 2011). As formas não linearizada e linearizada são representadas nas Equações 11 e 12.

$$\frac{C}{C_0 - C} = \exp(k_{YN} \cdot t - k_{YN} \cdot \tau) \quad \text{Equação 11}$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = k_{YN} \cdot t - k_{YN} \cdot \tau \quad \text{Equação 12}$$

Em que:

C (mg/L) = concentração do adsorvato no efluente;

C_0 (mg/L) = concentração do adsorvato no afluente;

k_{YN} (1/min) = constante de Yoon-Nelson;

τ (min) = tempo em que $C/C_0=0,5$;

t (min) = tempo de operação.

Ainda com o modelo de Yoon-Nelson é possível estimar a capacidade adsortiva do carvão ativado granular a partir da Equação 13 (LIN; WANG, 2002):

$$q_{YN} = \frac{C_0 \cdot Q \cdot \tau}{m} \quad \text{Equação 13}$$

Em que:

q_{YN} (mg/g) = capacidade adsortiva do carvão ativado granular;

C_0 (mg/l) = concentração do adsorvato no afluente;

Q (L/min) = vazão aplicada à coluna;

m (g) = massa de carvão ativado granular utilizada.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Caracterização do efluente

A caracterização foi realizada para o efluente bruto e para o efluente tratado de uma indústria têxtil localizada em São Carlos-SP. O tratamento empregado pela indústria é do tipo físico-químico, sendo composto pelas etapas de coagulação, floculação e flotação, sendo o efluente encaminhado, em seguida, para o sistema de esgotamento sanitário municipal. As análises utilizadas para a caracterização do efluente foram: DQO bruta, DQO filtrada (apenas para o efluente tratado), pH, Cor Verdadeira, Cor Aparente, Sólidos Totais e Sólidos Suspensos Totais (Tabela 2). Por

DQO bruta, entende-se como o somatório da DQO resultante de todos os sólidos (dissolvidos e suspensos) presentes no efluente, enquanto que por DQO filtrada entende-se como apenas a parcela de DQO referente aos sólidos dissolvidos.

Tabela 2. Metodologia para as análises de DQO bruta, DQO filtrada, pH, Cor Verdadeira, Cor Aparente, Sólidos Totais e Sólidos Suspensos Totais.

Análise	Unidade	Metodologia
DQO Bruta	mg/L	Método colorimétrico, 5220D (APHA 2012).
DQO Filtrada	mg/L	Filtração com membrana NC 0,45 µm seguida por método colorimétrico 5220D (APHA 2012).
pH	Adimensional	Potenciométrico.
Cor Verdadeira	mg PtCo/L	Filtração com membrana NC 0,45 µm seguida por método espectrofotométrico, 2120B (APHA 2012).
Cor Aparente	mg PtCo/L	Método espectrofotométrico, 2120B (APHA 2012).
Sólidos Totais	mg/L	Método gravimétrico, 2540B (APHA 2012).
Sólidos Suspensos Totais	mg/L	Filtração com membrana de fibra de vidro 1,5 µm seguida por método gravimétrico, 2540D (APHA 2012).

As análises para o efluente bruto foram efetuadas em três dias diferentes e em duplicata, pois se sabe que os corantes utilizados pela indústria podem variar conforme o dia. Para o efluente tratado, as análises foram realizadas apenas uma vez e em duplicata. As datas da coleta foram 27 e 29 de março e 18 de maio de 2018 para o efluente bruto, e 20 de julho de 2018 para o efluente tratado.

Para o presente estudo, que tem como objetivo realizar um pós-tratamento de um efluente de indústria têxtil, foi utilizado o efluente tratado pelo processo físico-químico para realizar os ensaios de adsorção – isoterma de adsorção e operação das colunas de adsorção.

4.2. Caracterização dos CAGs

Selecionaram-se dois carvões ativados disponíveis no mercado nacional provenientes de diferentes fabricantes. Ambos são granulares, porém se diferenciam quanto à matéria-prima e tamanho dos poros (Tabela 3).

Tabela 3. Características dos carvões ativados utilizados.

Fabricante	Estrutura	Matéria-prima	Granulometria	Tamanho dos poros
A	Granular	Linhito	12x40 (mesh)	Mesoporoso
B	Granular	Betuminoso	8x30 (mesh)	Microporoso

A caracterização dos CAGs foi realizada por meio da análise, em triplicata, dos seguintes parâmetros: Número de Iodo (NI) e Índice de Azul de Metileno (IAM).

Antes da realização dessas análises, foi necessário empregar algumas etapas de processamento dos carvões como a lavagem com água deionizada, a trituração e o peneiramento. Para a lavagem, os carvões foram colocados em contato com água deionizada e depois com um bastão de vidro misturava-se para que os resíduos fossem liberados. Tal procedimento foi realizado várias vezes até que a água ficasse translúcida. Os carvões, já lavados, foram triturados no Moinho de Facas Solab tipo Willey (SL-31). Depois de triturados, utilizou-se um Agitador de Peneiras Eletromecânico Solotest, com a peneira ABNT 48 de abertura de 300 μm . Tais procedimentos são importantes para facilitar o processo de transferência de massa para dentro dos poros, pois a trituração permite reduzir a área superficial específica dos carvões sem alterar a estrutura dos poros, que se encontram na faixa de nanômetros.

O parâmetro NI foi determinado seguindo os procedimentos definidos na norma MB 3.410/1991 (NBR 12.073). Tal parâmetro estima a massa de iodo (mg I_2) que foi adsorvida por grama de carvão até o momento em que a concentração do filtrado residual é de 0,02 N. Para a realização dessa análise, necessitou-se de ácido clorídrico (HCl) 1:5 (v/v) para umidificação do carvão, solução indicadora de amido 0,5% e solução de tiosulfato de sódio 0,1 N para titulação. O método consistiu em manter 1,0

g de amostra do carvão a ser analisado em contato com 100,0 mL da solução de iodo 0,1 N por 30 segundos, para em seguida ocorrer a filtração da mistura por gravidade em papel filtro qualitativo Nalgon (80 g/m²). O filtrado foi, então, titulado com a solução de tiosulfato, e o valor total gasto na titulação foi utilizado para calcular o NI.

Para a determinação do IAM, utilizou-se a norma JIS K 1.474/2014, que a partir de uma isoterma permite avaliar o desempenho de um carvão em adsorver o corante azul de metileno (AM). Antes da estimativa do IAM, foi necessário determinar o teor de umidade do corante Azul de Metileno (AM). Para isso pesou-se 1,0 g de AM e em seguida colocou-se para secar na estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por 4h. Após seco o corante, pesou-se novamente e aplicou-se a Equação 14 para estimar o teor de umidade.

$$S' = S \cdot \frac{1}{1000 \cdot W} \cdot 100 \quad \text{Equação 14}$$

Em que:

S' (g) = massa inicial de azul de metileno;

S (g) = massa de azul de metileno após a secagem;

W (%) = teor de umidade em base seca.

Após determinado o teor de umidade, pesou-se 1,2 g corrigidos de AM para cada litro de solução tampão de Fosfato de Potássio Monobásico anidro P.A. (KH_2PO_4 , 9,08 g/L) e Fosfato de Sódio Dibásico Dodecahidratado P.A. ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 23,88 g/L), na proporção de 4:6.

Primeiramente, adotaram-se massas de 50 a 350 mg, conforme testes prévios e recomendações da norma, para serem mantidas em contato com 25,0 mL da solução de trabalho de AM (1,2 g/L). O tempo de contato foi de 30 min e foi realizado sob agitação de 160 rpm em Mesa Agitadora de Frascos 109-3, movimento orbital, Ethik Technology. Imediatamente após a agitação, filtrou-se por gravidade a mistura com papel filtro qualitativo Nalgon (80g/m²). Em seguida, efetuou-se a leitura das concentrações residuais de AM no espectrofotômetro Hach DR/4000V em um comprimento de onda de 665 nm.

A massa de AM adsorvida por grama de carvão e o IAM foram determinados para uma concentração do filtrado residual de 0,24 mg/L por meio das Equações 15 e 16:

$$Am = \frac{(Co - C) \cdot \frac{25}{1000}}{S} \quad \text{Equação 15}$$

Em que:

Am (mg/g) = massa de azul de metileno adsorvida por massa de carvão;

Co (~1,2 g/L) = concentração inicial de azul de metileno;

C (mg/L) = concentração final de azul de metileno;

S (g) = massa de carvão;

25/1000 = volume de azul de metileno (mL)/fator de conversão.

$$M = \frac{Q}{1,2} \quad \text{Equação 16}$$

Em que:

M (mL/g) = desempenho da adsorção de azul de metileno;

Q (mg/g) = massa de azul de metileno adsorvida para uma concentração residual de 0,24 mg/L;

1,2 (g/L) = concentração de solução de inicial de azul de metileno – massa úmida.

4.3. Confeção de isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram confeccionadas, de acordo com a norma ASTM D 3860, com base na remoção de DQO filtrada e cor e utilizaram os carvões triturados e peneirados nas mesmas condições estabelecidas para a quantificação dos parâmetros NI e IAM. Anteriormente à pesagem, secaram-se os carvões em estufa a 150 ± 5 °C por 3h.

Antes da confecção das isotermas, foi necessário estabelecer o tempo de equilíbrio (TE) dos dois carvões. Considerando a elevada concentração do efluente, foi realizado um teste prévio, recomendado pela norma, para determinar a massa de carvão em que as remoções de DQO e cor poderiam ser contabilizadas. Desse teste, verificou-se que a massa de 250 mg poderia ser utilizada. Foram colocados 250 mg de cada carvão em contato com 190,0 mL de efluente – volume adotado para que na coleta final houvesse mais de 70% do efluente em contato com o carvão –, portanto em uma dosagem de 1316 mg de carvão/L de efluente, e mantidos sob agitação constante (200 rpm) por 24h. Após os tempos de 1, 2, 4, 7 e 24 horas, coletaram-se 10 mL do sobrenadante.

Além disso, com o intuito de verificar se os carvões liberavam algum tipo de substância que pudesse causar alterações aos resultados, realizou-se um controle com água deionizada. Neste, a única mudança apresentada em relação ao experimento do TE foi a substituição do efluente por água deionizada.

Após definido o TE, estabeleceram-se massas de cada carvão (Tabela 4) a serem colocadas em contato com 100,0 mL de efluente de trabalho em erlenmeyers de 250 mL e mantidos sob agitação de 200 rpm durante o TE. As massas escolhidas foram 200, 500, 1000, 2000 e 5000 mg. Após a agitação, as misturas foram imediatamente filtradas a vácuo em membrana de NC (nitrato de celulose) com abertura de 0,45 μ m. O filtrado foi colocado em tubo Falcon (50,0 mL) e as análises de DQO filtrada e Cor Verdadeira foram realizadas conforme metodologia mencionada no item anterior. Os experimentos foram realizados a temperatura de $21,1 \pm 1^\circ\text{C}$.

Tabela 4. Massas de carvão ativado e volumes amostrais sugeridos pela norma ASTM D 3860/14.

Concentração do adsorvato (mg/L)	Volume da solução (mL)	Massa de carvão ativado sugerida (g)
≤ 10	500	0,001; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01; 0,025 e 0,050
>10-100	100	0,01; 0,02; 0,04; 0,10; 0,20; 1,0; 2,0 e 4,0
>100	100	0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0

As isotermas de adsorção foram confeccionadas a partir do cálculo do parâmetro q_e determinado pela Equação 17:

$$qe = \frac{(Co - Ce).V}{M} \quad \text{Equação 17}$$

Em que:

qe (mg/g) = quantidade de DQO ou cor adsorvida por unidade de adsorvente no equilíbrio;

Co (mg/L para DQO ou mg PtCo/L para cor) = concentração inicial do parâmetro do efluente (DQO ou cor);

Ce (mg/L para DQO ou mg PtCo/L para cor) = concentração final do parâmetro do efluente no equilíbrio;

V (L) = volume de efluente;

M (g) = massa de adsorvente.

Com os dados de qe calculados, utilizaram-se os modelos de Langmuir e Freundlich para descrever a capacidade adsorptiva dos carvões para DQO e para cor. Para isso, realizou-se uma regressão linear para qe/Ce versus Ce para o modelo de Langmuir e para $\log qe$ versus $\log Ce$ para o modelo de Freundlich. Com os parâmetros de cada modelo definidos, foi possível determinar o modelo que melhor se ajustou aos resultados obtidos com base no coeficiente de determinação (R^2).

4.4. Características das colunas de adsorção

As colunas de adsorção foram confeccionadas a partir da união de duas seringas plásticas de 15 mm de diâmetro interno e 7,5 cm de comprimento conforme a Figura 5a. Para garantir o escoamento descendente, as colunas ficaram apoiadas em um suporte, conforme apresentado na Figura 5b. Na Figura 5c, é apresentada a saída de uma coluna. Por meio de dois grampos, um na parte de cima e outro na parte de baixo da coluna, foi possível ajustar o nível d'água de forma que este ficasse na superfície do leito de carvão para todas as condições testadas.

A taxa de aplicação superficial escolhida para a operação das colunas de adsorção foi de $100 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ e, pelo fato da coluna possuir um diâmetro de 15 mm, a vazão obtida foi de 12,3 mL/min. O ajuste da vazão foi feito por meio de uma bomba de dosagem magnética CONCEPT^{plus} CNPb da ProMinent® (Figura 6).

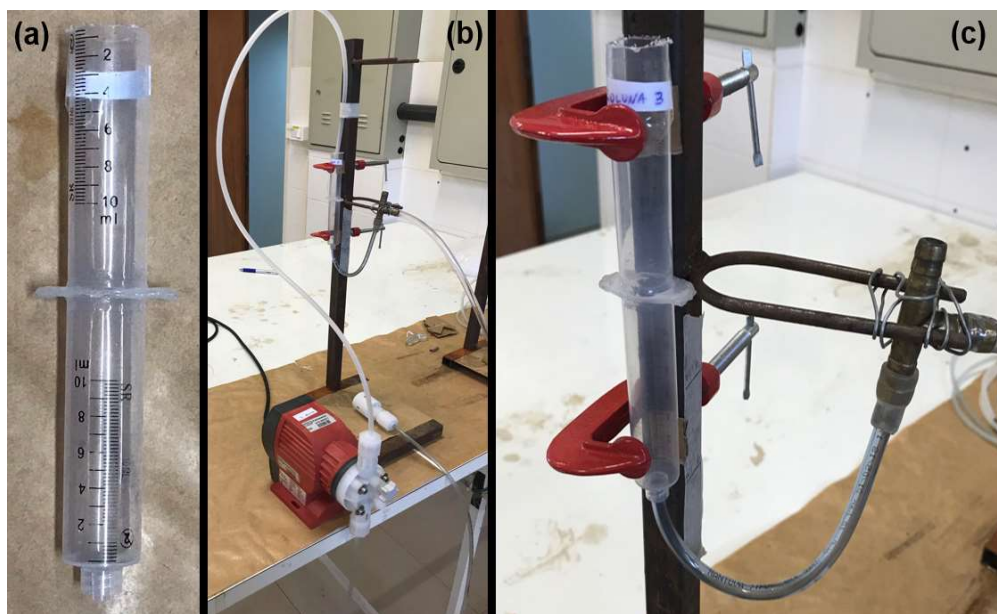


Figura 5. Coluna de adsorção (a), sistema de alimentação da coluna de adsorção (b) e saída da coluna de adsorção (c).

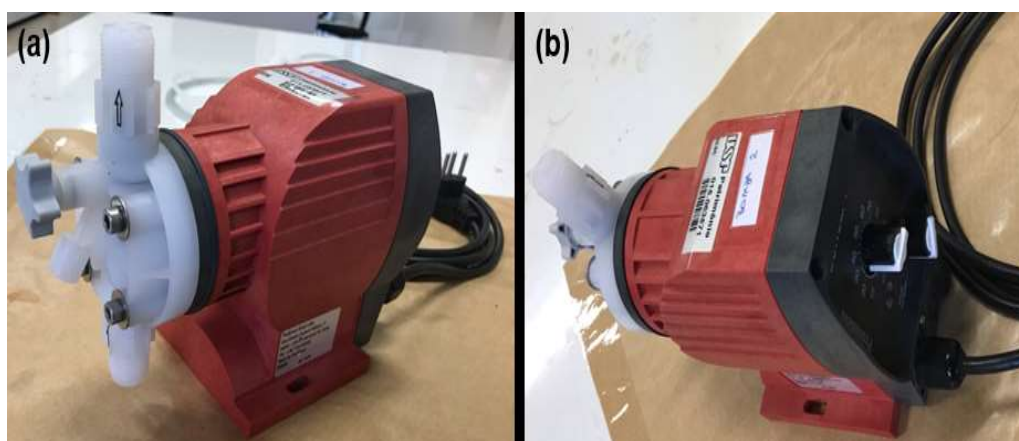


Figura 6. Bomba de dosagem magnética vista de frente (a) e de trás (b).

As colunas foram operadas com duas condições diferentes para a relação L/D (altura do leito sobre diâmetro da coluna), $L/D = 3$ e $L/D = 6$, o que proporcionou as seguintes alturas de leito de carvão, respectivamente: 4,5 cm e 9,0 cm. Essas condições foram testadas para os dois carvões (CAGBET e CAGLIN).

Os ensaios em colunas de adsorção foram realizados em duplicatas, o que proporcionou um total de 8 colunas operadas.

4.5. Tempo de contato

O tempo de contato do leito vazio para cada coluna de adsorção foi determinado a partir da Equação 18.

$$TCLV = \frac{V}{Q} \quad \text{Equação 18}$$

Em que:

TCLV (min) = tempo de contato do leito vazio;

V (cm³) = todo o volume que pode ser ocupado para determinada altura de leito. Considerou-se um cilindro com diâmetro igual ao da seringa e altura igual à do leito;

Q (cm³/min ou mL/min) = vazão aplicada na coluna.

Além do tempo de contato do leito vazio, foi estimado o tempo de residência verdadeiro por meio de dois métodos. O primeiro método empregado, método do empacotamento, consistiu em determinar os espaços vazios de cada coluna de adsorção e, com isso, calcular o tempo de residência verdadeiro. Os espaços vazios foram obtidos preenchendo-se a coluna de adsorção, já contendo carvão ativado granular, com água até a superfície do leito. Em seguida, pesou-se a massa final (carvão úmido) e colocou-se o conjunto na estufa a 100 °C para que a água evaporasse. Pesou-se a massa seca e, a partir da diferença entre as massas, obteve-se a massa de água que evaporou. Essa massa de água representa os espaços vazios. Para determinar o espaço ocupado pela água, foi aplicada uma transformação de massa para volume, considerando-se a densidade da água (Equação 19). O índice de espaços vazios foi então determinado a partir da Equação 20.

$$Vv = \frac{m_{\text{água}}}{\rho} \quad \text{Equação 19}$$

Em que:

Vv (em L) = volume de água evaporada que representa o espaço vazio da coluna;

m_{água} (em g) = massa de água evaporada;

ρ (g/L) = densidade da água a 20 °C

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V_c} \quad \text{Equação 20}$$

Em que:

ε = índice de espaços vazios da coluna;

V_c (em cm³) = volume total da coluna (considera-se um cilindro de diâmetro igual ao da seringa).

Assim, após determinado o índice de vazios, foi possível calcular o tempo de residência verdadeiro a partir da Equação 21.

$$TRV = \frac{\varepsilon \cdot V}{Q} \quad \text{Equação 21}$$

Em que:

TRV (em min) = tempo de residência verdadeiro.

O segundo método para determinar o tempo de residência verdadeiro foi um teste hidrodinâmico, com auxílio de uma Sonda de Condutividade da Vernier, uma solução salina (NaCl) 10 g/L e água deionizada. Esse teste foi realizado no Laboratório de Processos Biológicos (LPB).

O teste empregado foi do tipo Degrau, que consistiu em injetar água deionizada (condutividade zero) na entrada da coluna e depois trocar para a solução salina. A sonda, conectada na saída das colunas, realizava as medições de condutividade continuamente. O teste prolongou-se até que a condutividade na saída da coluna fosse equivalente à da solução salina. A Tabela 5 apresenta a duração dos testes para cada coluna, que foi definida com base no TRV obtido no primeiro método.

Tabela 5. Tempo de duração dos testes hidrodinâmicos para cada CAG e relação L/D.

Carvão Ativado Granular	L/D	Duração do teste (s)
Betuminoso	3	250
Linhito	6	400
Betuminoso	3	250
Linhito	6	500

Ao longo das medições de condutividade, a sonda armazenou os dados desse parâmetro, que foram posteriormente transferidos para o software Excel, no qual foram construídas as Curvas C, F e E de cada coluna. Por fim, por meio do software Origin, determinou-se o tempo de residência verdadeiro de cada coluna a partir da Equação 22.

4.6. Operação das colunas de adsorção

As oito colunas de adsorção foram operadas durante 3 horas. Esse tempo foi escolhido com base em testes preliminares realizados com o efluente têxtil. Nesse mesmo teste, verificou-se a necessidade de filtrar o efluente pois as partículas sólidas presentes estavam se aglomerando logo no começo do leito, inviabilizando a realização do experimento. Para isso, utilizou-se um filtro tipo bolsa (Techfilter -TFBI1CY3BJ-10) com elementos filtrantes de poliéster com abertura de 1 μm , representado na Figura 7.

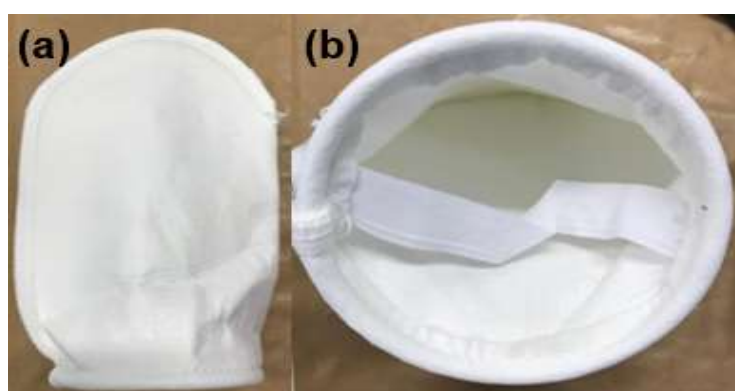


Figura 7. Filtro tipo bolsa utilizado para filtrar o efluente têxtil. (a) Vista lateral (b) Vista superior.

As coletas foram realizadas nos seguintes tempos: 3, 5, 10, 45, 90 e 180 min. Em cada coleta, realizaram-se análises de pH, Cor Verdadeira e DQO tanto na entrada quanto na saída das colunas de adsorção. Os resultados obtidos foram plotados, a partir do software Excel, em um gráfico para gerar as curvas de rupturas em relação aos parâmetros cor verdadeira e DQO. Por meio de regressões lineares, os resultados foram ajustados aos modelos cinéticos de Bohart-Adams, Thomas e Yoon-Nelson.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do efluente

Os resultados obtidos para a caracterização do efluente não tratado são apresentados na Tabela 6. Como esperado da água residuária de uma indústria têxtil, verificou-se uma elevada DQO variando de 6.500 mg/L até aproximadamente 14.000 mg/L e cor verdadeira de até 1750 mg PtCo/L. Outro ponto a se destacar é a concentração de sólidos totais, chegando a valores acima de 15.000 mg/L, com a maior parcela composta pela fração dissolvida (mais que 90%).

Tabela 6. Caracterização do efluente não tratado quanto a pH, Temperatura, Sólidos Suspensos Totais, Sólidos Totais, Cor Aparente, Cor Verdadeira e DQO bruta.

Parâmetro	27/03/2018	29/03/2018	18/05/2018
pH	9,71	9,57	8,16
Temperatura (°C)	26,85	27,5	26,7
Sólidos Suspensos Totais - SST (mg/L)	1313	*	981
Sólidos Totais – ST (mg/L)	16.540	12.435	15.035
Cor Aparente (mg PtCo/L)	19.600	10.050	10.600
Cor Verdadeira (mg PtCo/L)	900	450	1.750
DQO (mg/L)	13.858	6.571	11.081

*Dado não disponível

Para a caracterização do efluente tratado na indústria têxtil, acrescentou-se a análise de DQO filtrada. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7. É possível notar que o tratamento físico-químico empregado pela indústria causou algumas alterações, como o pH que reduziu para mais próximo de 7 (decorrente da correção de pH em virtude do uso do coagulante PAC), a redução quase total dos SST, além de razoável redução na cor e DQO. Parâmetros como SDT e DQO ainda continuaram elevados, indicando que a maior parcela de DQO seja resultante dos sólidos dissolvidos no meio aquoso. Estes podem ser mais difíceis de remover devido ao seu tamanho reduzido e a sua estabilidade (VON SPERLING, 2005).

Tabela 7. Caracterização do efluente tratado quanto a pH, Temperatura, SST, ST, Cor Aparente, Cor Verdadeira, DQO bruta e DQO filtrada.

Parâmetro	20/07/2018
pH	7,60
Temperatura (°C)	23,50
Sólidos Suspensos Totais – SST (mg/L)	15
Sólidos Totais – ST (mg/L)	10538
Cor Aparente (mg PtCo/L)	585
Cor Verdadeira (mg PtCo/L)	182
DQO bruta (mg/L)	3863
DQO filtrada (mg/L)	3405

5.2. Caracterização dos CAGs

O Número de Iodo (NI) variou na faixa entre 800-1200 mg I₂/g (Figura 8). Ao analisar os resultados obtidos na análise de NI, nota-se que os dois carvões estão dentro da norma AWWA B 604/2012, que recomenda valores acima de 500 mg I₂/g (linha vermelha no gráfico) para carvões ativados granulares a serem aplicados como colunas de adsorção em sistemas de tratamento de água. Portanto, os dois carvões analisados apresentam essa aplicação, pois para o CAGBET, obteve-se um valor igual a 1168 ± 4 mg I₂/g e para o CAGLIN, 806 ± 6 mg I₂/g.

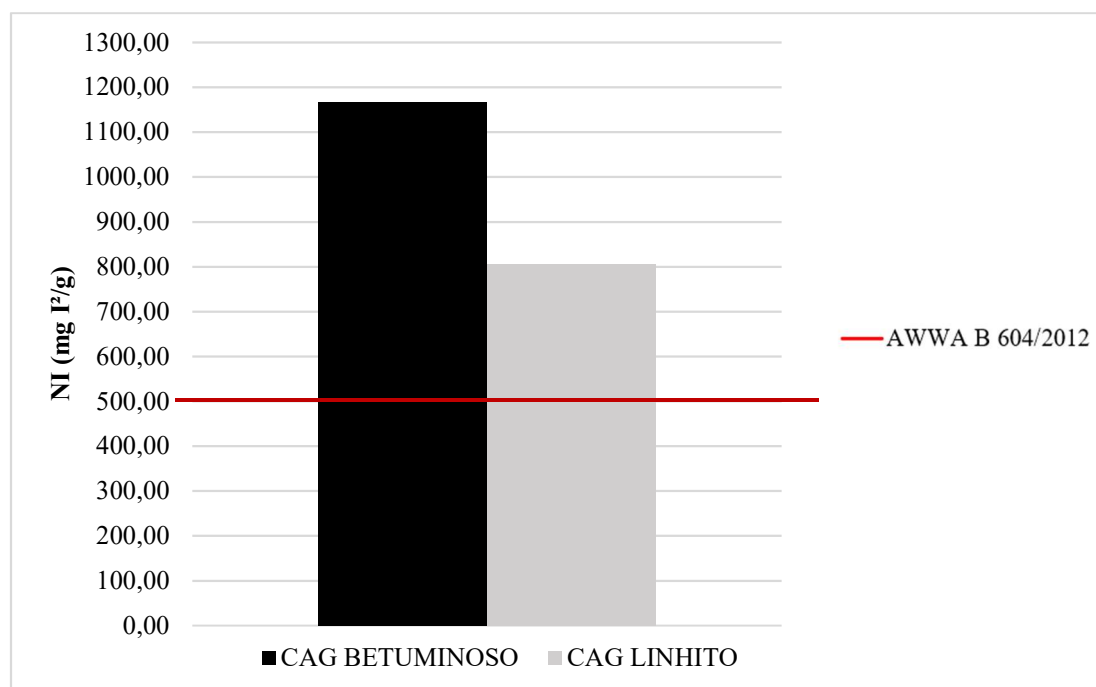


Figura 8. Número de Iodo para CAGBET e CAGLIN.

Esses resultados indicam que ambos os carvões podem apresentar elevado volume de microporos em sua estrutura. De acordo com Baçaoui et al. (2001), há uma relação direta entre o volume microporoso do carvão ativado e a molécula de iodo, que apresenta um pequeno tamanho – cerca de 0,27 nm (GÁLVEZ et al., 2013) – que possibilita sua penetração nos microporos.

Além de informações sobre a porosidade dos carvões, é possível, por meio do NI, estimar a área superficial medida por BET (método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, que determina a área superficial de partículas sólidas). De acordo com esses autores, 1 mg de iodo adsorvido equivale a 1 m² de área superficial (NOSZKÓ et al., 1984). Embora a área superficial não seja uma análise abordada no presente trabalho, pelo elevado valor de NI apresentado pelos carvões, pode-se esperar que ambos apresentem elevada área superficial específica.

O IAM variou aproximadamente entre 90-110 mg/g (Figura 9). Segundo Araújo (2017), em relação ao IAM, não há normas que estabeleçam um valor limite para o emprego dos carvões ativados no tratamento de água. Entretanto, esse índice apresenta uma relação diretamente proporcional com a capacidade adsortiva, isto é, quanto maior o valor do IAM maior será a capacidade adsortiva do carvão. Sendo assim, o CAGBET

possivelmente possui maior capacidade adsorptiva em relação ao CAGLIN, pois o primeiro apresentou 112 ± 2 mg/g e o segundo, 91 ± 2 mg/g como IAM.

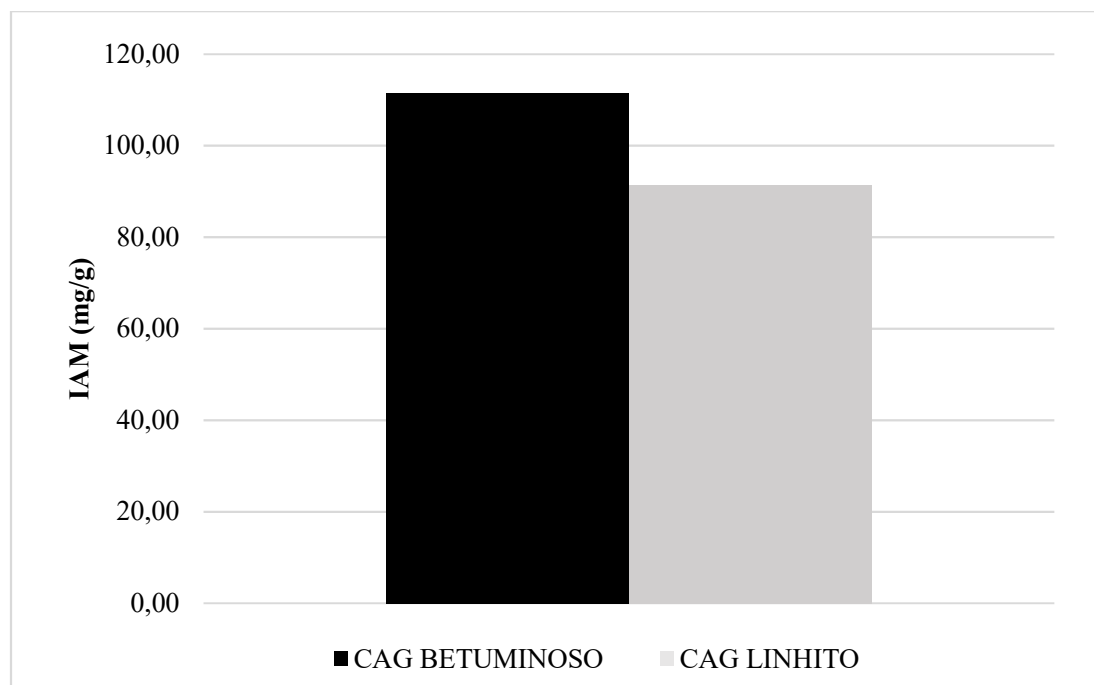


Figura 9. Índice de Azul de Metileno para CAGBET e CAGLIN.

Além da capacidade adsorptiva, o IAM indica que os carvões possuem certa quantidade de mesoporos, pois as dimensões da molécula de Azul de Metileno são da ordem $1,7 \times 0,8 \times 0,3$ nm (UMEMURA; SHINOHARA; SCHOONHEYDT, 2009), que estão próximas à faixa de classificação de mesoporos da IUPAC (ROUQUEROL et al., 1994). Sendo assim, quanto maior o IAM, maior a quantidade de mesoporos, portanto o CAGBET apresenta provavelmente mais mesoporos que o CAGLIN.

5.3. Confeção de isotermas de adsorção

Verificou-se uma maior remoção de DQO após 2h, que é o tempo recomendado pela norma ASTM D3860/2014 para um carvão atingir o estado de equilíbrio. As Figuras de 10 a 13 apresentam a remoção de DQO e cor de cada carvão nos tempos de 1, 2, 4, 7 e 24 horas. Nessas figuras, também é possível observar o TE de cada carvão, representado pelo ponto vermelho.

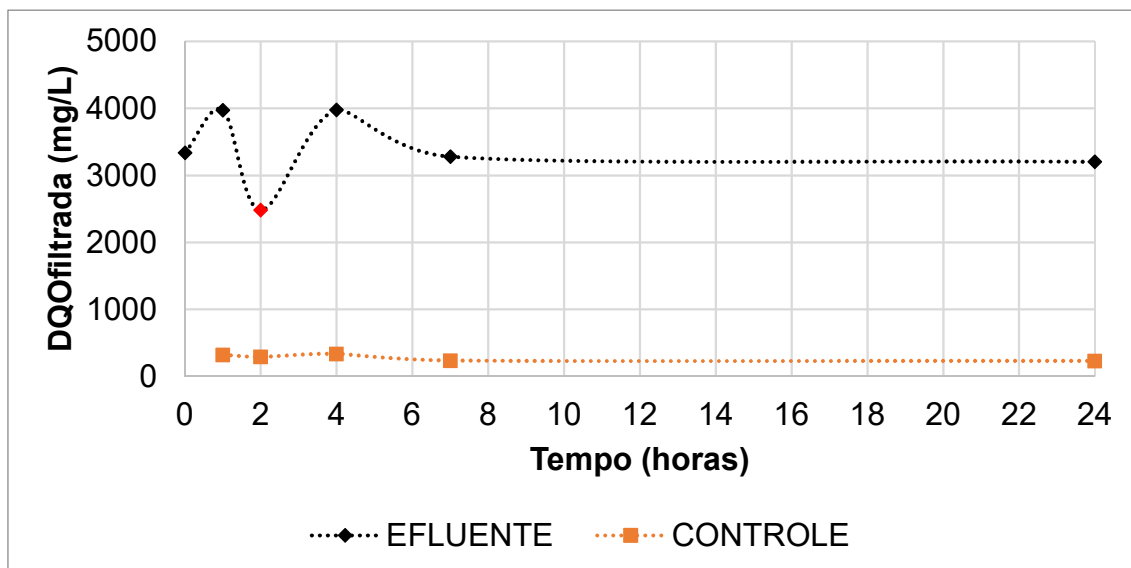


Figura 10. Resultados dos ensaios de determinação do TE para o parâmetro DQO filtrada do CAGBET. O ponto destacado em vermelho representa o TE obtido.

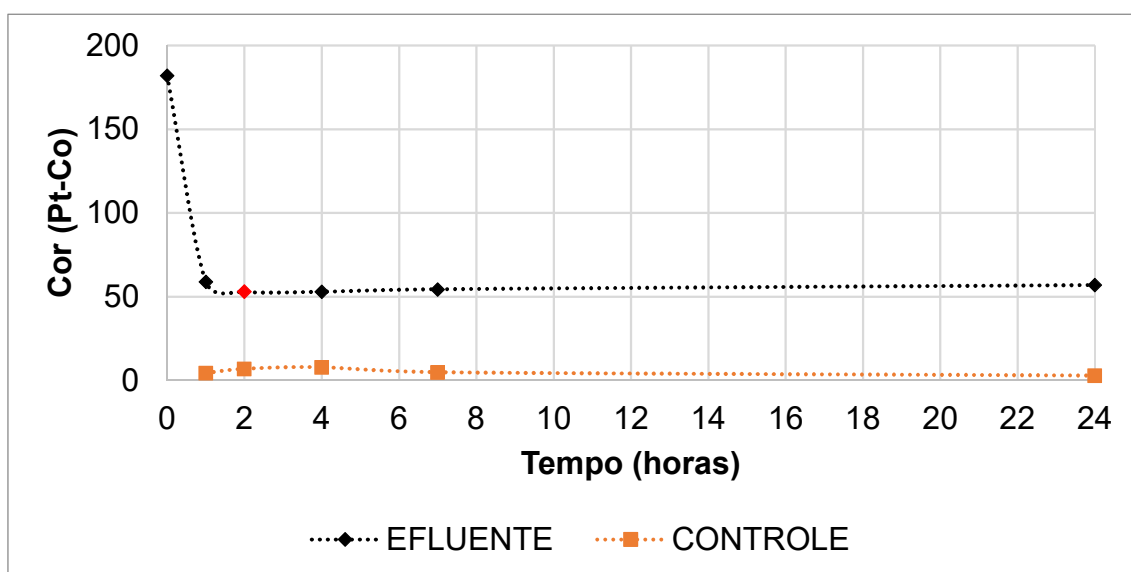


Figura 11. Resultados dos ensaios de determinação do TE para o parâmetro Cor do CAGBET. O ponto destacado em vermelho representa o TE obtido.

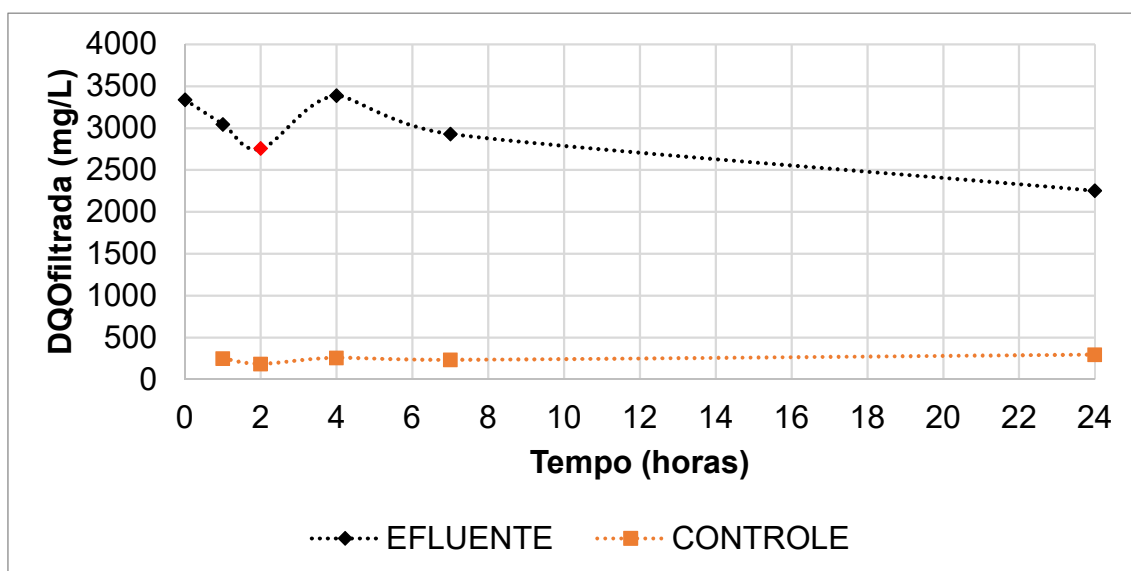


Figura 12. Resultados dos ensaios de determinação do TE para o parâmetro DQOfiltrada do CAGLIN. O ponto destacado em vermelho representa o TE obtido.

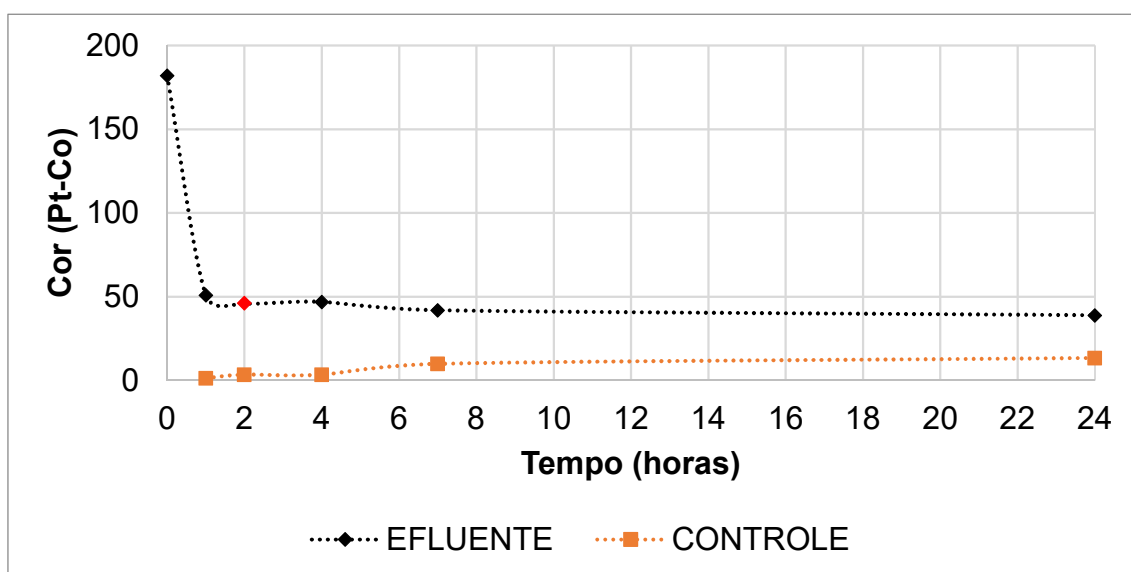


Figura 13. Resultados dos ensaios de determinação do TE para o parâmetro Cor do CAGLIN. O ponto destacado em vermelho representa o TE obtido.

Na Tabela 8, é possível observar alguns resultados referentes ao ensaio para a determinação do TE. O CAGBET foi o que apresentou maior remoção de DQO, 26%, enquanto que o CAGLIN apresentou maior remoção de cor, 75%. Os dois carvões apresentaram o mesmo TE tanto para DQO quanto para cor, que foi de 2 horas.

Tabela 8. Resultados da determinação do TE de cada CA para adsorção de DQOfiltrada e Cor.

Parâmetro	CAGBET	CAGLIN
Dosagem de carvão (mg/L)	1316	1316
Tempo de equilíbrio (h)	2	2
Cor inicial (mg PtCo/L)	182	182
Cor final (mg PtCo/L)	53	46
Remoção de cor	70%	75%
DQOfiltrada inicial (mg/L)	3339	3339
DQOfiltrada final (mg/L)	2479	2755
Remoção de DQOfiltrada	26%	17%

Com os TEs fixados, realizaram-se os ensaios de adsorção a fim de construir as isotermas. Para os ensaios com variação de massa de carvão, os resultados de remoção e dos ajustes dos dados às isotermas de Langmuir e Freundlich são apresentados nas Tabelas 9 e 10. Tais resultados demonstram que os dois carvões são capazes de remover cor e DQO, principalmente para a cor em que foi obtida remoção de 94%.

Tabela 9. Ajuste do ensaio de adsorção de DQOfiltrada pelos CAGs aos modelos de Freundlich e Langmuir. Ce min refere-se ao menor valor obtido de DQOfiltrada dentre todas as massas de carvão analisadas. Co refere-se a concentração inicial de DQOfiltrada.

Parâmetro	CAGBET	CAGLIN	
Co (mg/L)	3570	3570	
Ce min (mg/L)	1224	1534	
Remoção	66%	57%	
qmax (mg/g)	-50	-28	
Langmuir	b (L/mg)	-4,23E-04	-4,83E-04
	R ²	0,866	0,598
	R	-1,96	-1,38
Freundlich	Kad (L/g)	1,11E-11	2,82E-18
	1/n	0,24	0,16
	R ²	0,992	0,861

Tabela 10. Ajuste do ensaio de adsorção de Cor pelos CAs aos modelos de Freundlich e Langmuir. Ce min refere-se ao menor valor obtido de cor dentre todas as massas de carvão analisadas.

Parâmetro		CAGBET	CAGLIN
	Co (mg/L)	96,5	96,5
	Ce min (mg/L)	6	6
	Remoção	94%	94%
	qmax (mg PtCo/g)	25	233
Langmuir	b (L/mg)	1,40E-02	2,00E-03
	R ²	0,712	0,009
	R	0,43	0,84
	Kad (L/g)	5,20E-01	5,40E-01
Freundlich	1/n	1,30	1,00
	R ²	0,950	0,829

Segundo Igwe & Abia (2007), quando os coeficientes da reta da forma linearizada da equação de Langmuir são negativos ou o coeficiente de determinação R² é menor que 85% o modelo não é mais adequado. No presente estudo, foram observadas as duas condições. Portanto, a partir dos dados obtidos, conclui-se que o modelo de Langmuir não foi adequado para representar o comportamento da adsorção de DQOfiltrada e de cor

Em relação ao modelo de Freundlich, verificou-se adequada representação da adsorção tanto para DQOfiltrada quanto para cor, pois observou-se elevado coeficiente de determinação (acima de 80%). Portanto, a análise dos parâmetros desse modelo permite estabelecer algumas informações a respeito da adsorção dessas variáveis.

Analisando primeiramente o parâmetro 1/n, percebe-se que a adsorção de DQOfiltrada é favorável, pois ambos os carvões apresentaram valores entre 0 e 1. Já a adsorção de cor não é favorável, haja vista os valores acima de 1 (DAWOOD, SEN e PHAN, 2013; GEÇGEL, KOCABIYIK e ÜNER, 2015).

A comparação sobre a capacidade adsorptiva dos carvões pode ser realizada a partir do parâmetro K_{AD} (MIRBAGHERI; CHARKHESTANI, 2015). Para a variável cor, o CAGLIN apresentou maior valor (K_{AD} = 0,54), logo este carvão apresenta uma maior capacidade de adsorver substâncias que geram cor, apesar de que o CAGBET apresentou valor muito próximo (K_{AD} = 0,52). O CAGBET apresenta uma maior

capacidade adsorptiva para remover substâncias que geram DQO, pois obteve o maior valor para K_{AD} ($K_{AD} = 1,11E-11$).

5.4. Tempo de contato

Os resultados obtidos para o tempo de contato de leito vazio para as colunas de adsorção dos carvões CAGBET e CAGLIN e para as duas relações L/D estudadas (3 e 6) estão apresentados na Tabela 11. Os resultados foram conforme o esperado, o TCLV dobrou quando a relação L/D dobrou, pois esta está diretamente relacionada ao volume do leito por alterar a altura do mesmo.

Tabela 11. Tempo de contato de leito vazio para as colunas de adsorção estudadas.

Coluna	Tempo de contato de leito vazio (s)
CAGBET, L/D=3	39
CAGBET, L/D=6	78
CAGLIN, L/D=3	39
CAGLIN, L/D=6	78

O primeiro método utilizado para calcular o tempo de residência verdadeiro, método do empacotamento, o qual necessitou do índice de espaços vazios de cada coluna, tem seus resultados apresentado na Tabela 12.

Tabela 12. Índice de espaços vazios para as diferentes condições testadas nas colunas de adsorção.

Coluna	Índice de espaços vazios
CAGBET, L/D=3	0,71
CAGBET, L/D=6	0,66
CAGLIN, L/D=3	0,86
CAGLIN, L/D=6	0,86

No trabalho de Canteli (2013), o carvão ativado granular produzido a partir da casca de coco (origem vegetal) apresentou índice de espaços vazios médio de 0,526 com desvio padrão de 0,013. Porém, a granulometria do carvão estudado pelo autor foi de

20x60 mesh, ou seja, apresentava grãos menores que os estudados na presente pesquisa. Isso indica que os grãos, por serem menores, preenchem melhor a coluna, reduzindo os espaços vazios.

Foram reportados também carvões ativados com índice de espaços vazios acima de 0,80. No trabalho Méndez (2014), foram analisados cinco carvões que apresentaram, para esse parâmetro, valores na faixa entre 0,80 e 0,95. Os carvões e os respectivos índices de espaços vazios foram: carvão ativado de casca macadâmia - 0,85, carvão ativado de madeira de Pinnus - 0,83, carvão ativado de coque de petróleo - 0,93, outro carvão ativado de casca de macadâmia - 0,89 e carvão ativado comercial - 0,83. Analisando esses dois trabalhos citados, verificam carvões com índice de espaços vazios próximos aos obtidos na presente pesquisa.

A partir do índice de espaços vazios foram obtidos os seguintes resultados do tempo de residência verdadeiro, apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Tempo de residência verdadeiro, determinado pelo método do empacotamento, para as diferentes condições testadas nas colunas de adsorção.

Coluna	Tempo de residência verdadeiro (s)
CAGBET, L/D=3	28
CAGBET, L/D=6	51
CAGLIN, L/D=3	34
CAGLIN, L/D=6	67

As curvas C, F e E obtidas pelo segundo método (teste hidrodinâmico) são apresentadas na Figura 14. Ao analisar o formato das curvas apresentadas na Figura 14, verifica-se a presença de vários picos nas Curvas E, principalmente para as curvas obtidas para o CAGLIN. Segundo Levenspiel (1999), isso é um indício de espaços vazios na coluna.

Na Tabela 14, são apresentados os resultados referentes aos testes hidrodinâmicos juntamente com os resultados obtidos no método do empacotamento e os tempos de contato de leito vazio para fins de comparação. A partir dos resultados apresentados, foi possível verificar a influência da relação L/D. Como esperado,

conforme esta dobrou, o tempo de residência verdadeiro do efluente também aumentou, aproximadamente, em duas vezes.

Além disso, da Tabela 14 também se observa que o tempo de residência verdadeiro foi menor que o tempo de contato de leito vazio, exceto para a coluna contendo carvão de linhito no teste hidrodinâmico. Isso é esperado haja vista que o carvão ativado granular reduz os espaços vazios, conseqüentemente, o efluente percorre a coluna mais rapidamente.

No trabalho de Silva (2006), foi realizado o mesmo teste hidrodinâmico, porém em uma coluna de 1,80 cm de diâmetro e 80 cm de leito de carvão. Nos resultados, também foi verificado tempo de residência verdadeiro maior que o tempo de contato de leito vazio em diferentes vazões testadas (4,69 cm³/min a 21,08 cm³/min).

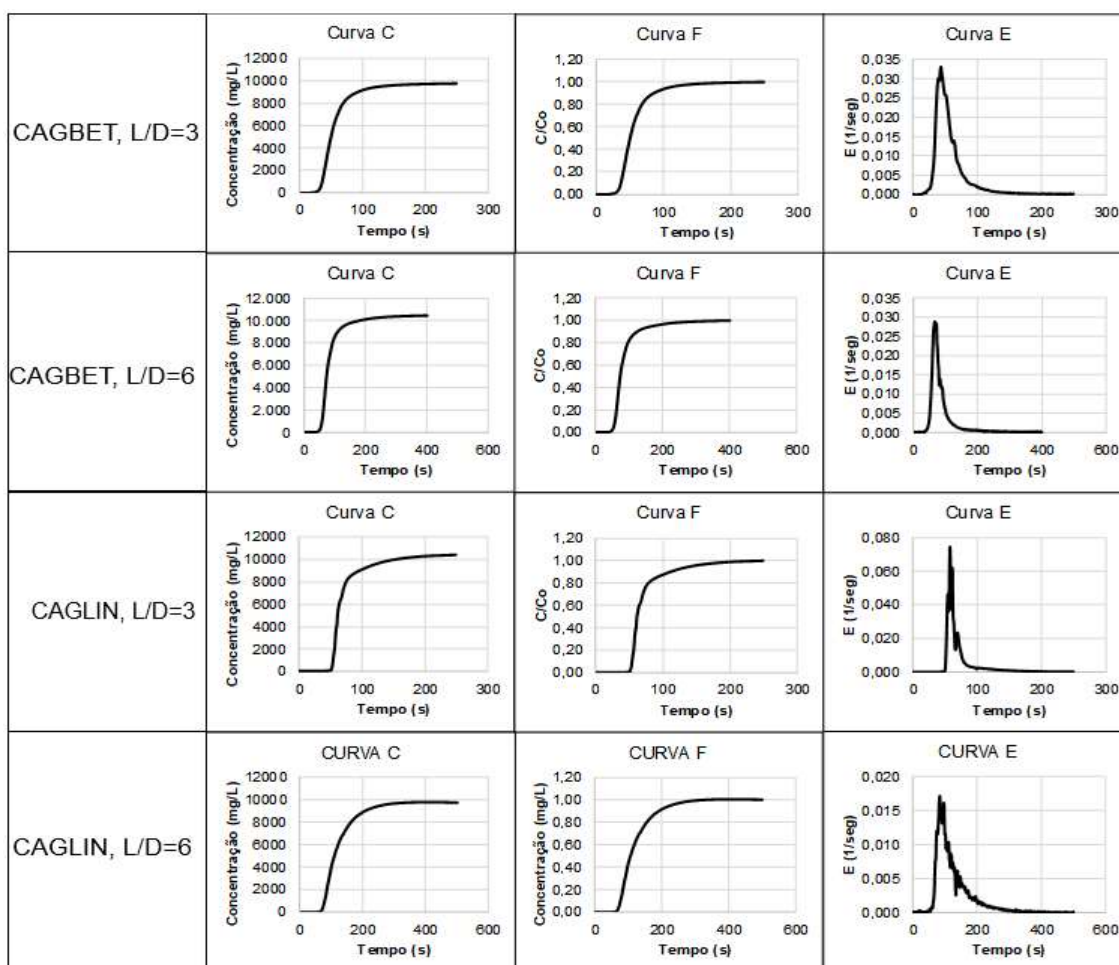


Figura 14. Curvas C, F e E obtidas para os carvões CAGBET e CAGLIN e para as relações L/D =3 e L/D=6.

Tabela 14. Tempo de residência verdadeiro obtido pelos dois métodos, o método do empacotamento e o teste hidrodinâmico, e o tempo de contato de leito vazio de cada coluna.

Coluna	Tempo de contato de leito vazio (s)	Tempo de residência verdadeiro (s)	
		Método do empacotamento	Teste hidrodinâmico
CAGBET, L/D=3	39	28	28
CAGBET, L/D=6	79	51	55
CAGLIN, L/D=3	39	34	44
CAGLIN, L/D=6	78	67	92

A partir desses resultados, a hipótese para a etapa das colunas de adsorção foi que, possivelmente, o CAGLIN apresentaria maior remoção de DQO e cor, haja vista que o efluente permanecerá mais tempo em contato com este carvão.

5.5. Colunas de adsorção

Os resultados obtidos referentes à operação das colunas de adsorção são apresentados nas Tabelas 15, 16, 17 e 18. Nestas tabelas, é possível verificar que os carvões apresentaram remoções abaixo do que foi obtido nos ensaios em batelada. Isso é esperado, pois nos ensaios em batelada o tempo de contato foi de 2 horas enquanto que para as colunas o maior tempo de contato foi menor que 2 minutos.

Outro ponto a destacar é a relação L/D, pois quando esta aumentou, verificaram-se diferentes efeitos para cor e DQO. Para o primeiro, o aumento da relação L/D proporcionou uma remoção máxima mais elevada de cor. Enquanto que para a DQO, verificou-se uma carreira maior das colunas de adsorção.

Quando comparados os dois carvões, observa-se melhor desempenho para o CAGLIN, pois este apresentou remoção máxima de 91% para cor e 42% para DQO, enquanto que o CAGBET, na mesma ordem, apresentou 52% e 16%. Essa maior remoção pode ser um reflexo do maior TRV apresentado pelo CAGLIN, permitindo maior tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato. Essa diferença pode estar relacionada com a granulometria dos carvões, pois o CAGLIN apresenta grãos menores (8x30 mesh, ou seja, grãos com tamanho entre 0,420mm e 1,680mm) que o CAGBET (12x40 mesh, entre 0,595mm e 2,380mm), o que lhe permite preencher melhor o espaço da coluna, proporcionando um leito melhor estruturado e sem caminhos preferenciais.

Essa diferença na remoção pode indicar que a ZTM do CAGBET não foi obtida, sendo necessária uma altura de leito ainda maior para serem alcançadas maiores remoções.

Tabela 15. C/Co para Cor nas colunas com CAGBET para as relações L/D = 3 e 6. Coluna 1 e 2 são réplicas, assim como coluna 3 e 4. Co é 133 mg PtCo/L, 78 mg PtCo/L, 79 mg PtCo/L e 75 mg PtCo/L para colunas 1, 2, 3 e 4.

Tempo (min)	C/Co para Cor Verdadeira			
	CAGBET, L/D=3		CAGBET, L/D=6	
	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4
3	0,52	1,93	0,48	0,80
5	0,60	1,66	0,56	0,82
10	0,96	1,78	0,68	0,94
45	1,00	0,93	0,79	0,93
90	1,03	0,90	0,97	0,93
180	1,02	1,00	0,99	0,91

Tabela 16. C/Co para Cor nas colunas com CAGLIN para as relações L/D= 3 e 6. Colunas 5 e 6 são réplicas, assim como colunas 7 e 8. Co é 94 mg PtCo/L, 96 mg PtCo/L, 94 mg PtCo/L e 92 mg PtCo/L para as colunas 5, 6, 7 e 8.

Tempo (min)	C/Co para Cor Verdadeira			
	CAGLIN, L/D=3		CAGLIN, L/D=6	
	Coluna 5	Coluna 6	Coluna 7	Coluna 8
3	0,37	0,45	0,09	0,27
5	0,41	0,46	0,19	0,19
10	0,53	0,45	0,19	0,15
45	0,70	0,82	0,49	0,51
90	0,84	0,99	0,52	0,57
180	0,96	1,07	0,66	0,61

Tabela 17. C/Co para DQO nas colunas com CAGBET para as relações L/D=3 e 6. Colunas 1 e 2 são réplicas, assim como colunas 3 e 4. Co é 3225 mg/L, 3168 mg/L, 3379 mg/L e 3474 mg/L para as colunas 1, 2, 3 e 4.

Tempo (min)	C/Co para DQO			
	CAGBET, L/D=3		CAGBET L/D=6	
	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4
3	1,22	0,84	0,88	0,93
5	0,94	0,82	0,90	0,93
10	0,90	1,15	0,93	0,90
45	0,98	1,28	0,90	0,88
90	1,02	0,88	1,05	0,90
180	1,07	1,03	0,99	0,98

Tabela 18. C/Co para DQO nas colunas com CAGLIN para as relações L/D = 3 e 6. Colunas 5 e 6 são réplicas, assim como colunas 7 e 8. Co é 3289 mg/L, 3120 mg/L, 3190 mg/L e 3026 mg/L para as colunas 5, 6, 7 e 8.

Tempo (min)	C/Co para DQO			
	CAGLIN, L/D=3		CAGLIN L/D=6	
	Coluna 5	Coluna 6	Coluna 7	Coluna 8
3	0,58	0,93	0,60	0,67
5	0,62	0,78	0,65	0,65
10	0,97	0,67	0,93	0,67
45	0,92	0,87	0,87	1,08
90	1,00	0,87	0,90	0,85
180	0,95	0,90	0,97	0,88

Em relação ao transpasse, de forma geral, verificou-se que este ocorreu para a maioria das colunas. Para aquelas em que ainda se observava alguma remoção de cor ou DQO, verificou-se que o transpasse estava muito próximo de ocorrer após os 180 min de experimento. Além disso, nas colunas com o CAGBET, verificou-se uma tendência de o transpasse ocorrer mais rapidamente.

Ao comparar os resultados obtidos com a literatura, verifica-se uma diferença, já que muitos estudos que abordam adsorção por meio de carvão ativado analisam esse processo apenas para um componente do efluente têxtil, os corantes. No presente trabalho, utilizou-se um efluente têxtil real, o qual possui diversas substâncias, além dos corantes. De acordo com Shehzadi et al. (2014), esse tipo de água residuária pode

apresentar corantes, pigmentos, graxas, óleos, surfactantes, metais, sulfatos, cloretos e agentes de acabamentos. Tais substâncias podem interferir no processo de adsorção. No trabalho de Walker e Weatherley (2000), foram comparadas a adsorção de apenas um componente, novamente o corante, e a adsorção de um efluente têxtil, contendo além de corantes, espessantes, surfactantes e agentes de acabamento. Os resultados demonstraram que o carvão teve sua capacidade de adsorver o corante reduzida em 65% para o efluente real, e que o principal motivo dessa redução foi a interferência dos outros poluentes presentes. Além disso, os autores verificaram que os corantes contribuíam apenas com 14% da DQO total do efluente.

Em um estudo semelhante, Santhy e Selvapathy (2006) avaliaram um CAG de coco na remoção de três corantes reativos em duas situações, quando somente o corante estava presente no meio e quando o corante estava presente com outras substâncias em um efluente têxtil. A partir dos testes com uma coluna de 3 cm de diâmetro e 60 cm de altura, verificou-se menor remoção de cor e DQO para a segunda situação. Segundo os autores, uma das explicações para essa reduzida capacidade de adsorção pode ser a competição das diversas substâncias presentes no efluente pelos sítios ativos do carvão.

Sob o mesmo ponto de vista desses dois estudos, o efluente utilizado na presente pesquisa também apresenta diversas substâncias que podem interferir no processo de adsorção de forma a prejudicar a remoção das substâncias de interesse. Marques (2017) trabalhou com o efluente da mesma indústria têxtil e, em suas análises, verificou a presença de: Alumínio, Cálcio, Cloretos, Ferro, Magnésio, Sulfatos, além da elevada DQO e cor. Isso pode justificar as remoções relativamente baixas de cor e DQO ao longo do experimento.

Com a perspectiva de encontrar alguma relação entre a remoção de cor e DQO com o pH, analisou-se tal parâmetro e os resultados são apresentados nas Tabelas 19 e 20. Verifica-se que quanto maior a remoção, em geral, o pH da saída da coluna de adsorção aumentou. Entretanto, esse aumento de pH pode ser decorrente da liberação de certas substâncias presentes no carvão, pois de acordo com Newcombe (2006), os carvões ativados, quando em soluções aquosas, apresentam cargas em sua superfície.

Para a obtenção dos parâmetros do desempenho das colunas de adsorção a partir dos modelos matemáticos, foi necessário utilizar os dados operacionais que são

apresentados na Tabela 21. A concentração inicial foi calculada a partir da média dos resultados obtidos para a entrada das colunas.

Tabela 19. pH da entrada e saída das colunas do CAGBET para as relações L/D= 3 e 6.

Tempo (min)	pH							
	CAGBET, L/D=3				CAGBET, L/D=6			
	Coluna 1		Coluna 2		Coluna 3		Coluna 4	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
3	7,76	7,89	7,78	8,06	7,26	7,80	7,30	7,71
5	7,76	7,89	7,78	8,06	7,26	7,76	7,30	7,59
10	7,64	7,87	7,87	8,01	7,36	7,63	7,36	7,55
45	7,82	7,98	7,85	8,04	7,38	7,55	7,40	7,45
90	7,98	8,08	7,87	8,14	7,38	7,55	7,38	7,47
180	8,04	8,17	7,91	8,19	7,43	7,61	7,42	7,57

Tabela 20. pH da entrada e saída das colunas do CAGLIN para as relações L/D= 3 e 6.

Tempo (min)	pH							
	CAGLIN, L/D=3				CAGLIN, L/D=6			
	Coluna 5		Coluna 6		Coluna 7		Coluna 8	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
3	8,24	8,10	8,18	8,16	7,73	7,89	7,72	8,01
5	8,24	8,10	8,18	8,31	7,73	7,89	7,72	7,97
10	8,18	8,23	8,18	8,25	7,70	7,97	7,70	7,91
45	8,31	8,18	8,13	8,25	7,72	7,85	7,70	7,83
90	8,08	8,24	8,14	8,23	7,72	7,83	7,72	7,93
180	8,10	8,20	8,12	8,31	7,68	8,02	7,74	8,06

Tabela 21. Parâmetros iniciais e de operação das colunas de adsorção. Z é a altura do leito; v é a velocidade de fluxo superficial; Q é a vazão e m-CAG é a massa de carvão na coluna.

Parâmetro	Colunas							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Z (cm)	4,5	4,5	9,0	9,0	4,5	4,5	9,0	9,0
v (cm/min)	1,55	1,55	0,77	0,77	1,55	1,55	0,77	0,77
Q (L/min)	0,0123	0,0123	0,0123	0,0123	0,0123	0,0123	0,0123	0,0123
m-CAG (g)	6,01	6,01	11,60	11,60	3,68	3,68	7,16	7,16
Co-Cor (mg PtCo/L)	133	78	79	75	94	96	94	92
Co-DQO (mg/L)	3225	3168	3379	3474	3289	3120	3190	3026

Os parâmetros obtidos a partir dos modelos de Bohart-Adams, Thomas e Yoon-Nelson para as colunas analisadas são apresentados na Tabela 22. Entre as colunas contendo CAGBET e para a relação $L/D=3$, a coluna 1 foi a que obteve melhor ajuste aos modelos, haja vista seu R^2 maior, entretanto isso ocorreu apenas para a variável cor. Os modelos de Yoon-Nelson e de Thomas apresentaram o maior R^2 , ambos com 0,834. Na coluna 2, não foi possível observar um ajuste satisfatório para nenhuma das variáveis analisadas. Para a relação $L/D=6$, novamente apenas a variável cor apresentou melhor ajuste aos modelos. Além disso, foi a coluna 3 que obteve os maiores valores de R^2 para essa variável, principalmente para o modelo de Bohart-Adams, com $R^2=0,973$.

Em relação ao CAGLIN, de forma geral, verificou-se R^2 maior em comparação com o CAGBET. Para a relação $L/D=3$, o modelo de Bohart-Adams foi o que apresentou maior R^2 para as variáveis cor e DQO. Entretanto, ao se aumentar a altura de leito ($L/D=6$), os modelos de Yoon-Nelson e de Thomas apresentaram maiores R^2 .

Apesar de algumas colunas, nos dois carvões, terem apresentado R^2 acima de 0,900 para os modelos (Figuras 15, 16 e 17), quando comparados os parâmetros obtidos para diferentes relações L/D (consequentemente, diferentes alturas de leito), não se observou o comportamento esperado como ocorreu no estudo de Ahmad e Hameed (2010).

Tabela 22. Parâmetros obtidos por meio dos modelos de Bohart-Adams, Yoon-Nelson e Thomas para: CAGBET, L/D=3; CAGBET, L/D=6; CAGLIN, L/D=3 e CAGLIN, L/D=6.

Parâmetro	Coluna	Modelo de Bohart-Adams			Modelo de Yoon-Nelson			Modelo de Thomas			
		k_{BA} L/(min.mg)	No mg/L-CAG	R^2	k_{YN} 1/min	τ min	q_{YN} mg/g	R^2	k_{TH} L/(mg.min)	q_{TH} mg/g	R^2
CAGBET, L/D = 3											
Cor	1	4,75E-04	220,88	0,778	6,65E-01	1,22	0,33	0,834	4,99E-03	0,33	0,834
	2	1,93E-04	97,05	0,454	*	*	*	*	*	*	*
DQO	1	5,02E-06	3956,34	0,771	2,43E-01	*	*	0,388	7,52E-05	*	0,388
	2	5,33E-06	4118,56	0,158	8,48E-02	*	*	0,561	2,68E-05	*	0,561
CAGBET, L/D = 6											
Cor	3	8,47E-04	38,06	0,973	3,91E-01	1,66	0,14	0,913	4,98E-03	0,14	0,913
	4	1,66E-04	49,32	0,549	9,29E-02	*	*	0,441	1,66E-03	*	0,583
DQO	3	3,61E-06	1654,55	0,596	2,09E-01	*	*	0,564	6,19E-05	*	0,564
	4	6,62E-07	5751,20	0,066	7,85E-02	*	*	0,204	2,26E-05	*	0,204
CAGLIN, L/D = 3											
Cor	5	9,56E-04	194,56	0,985	3,17E-01	2,39	0,75	0,917	3,36E-03	0,75	0,917
	6	9,29E-04	183,40	0,857	4,84E-01	2,01	0,65	0,735	5,02E-03	0,65	0,735
DQO	5	1,44E-05	6015,14	0,706	3,03E-01	0,3	3,27	0,628	9,22E-05	3,27	0,628
	6	7,34E-06	7391,35	0,498	1,28E-01	*	*	0,627	4,11E-05	*	0,627
CAGLIN, L/D = 6											
Cor	7	1,81E-03	53,91	0,917	2,57E-01	4,75	0,77	0,937	2,73E-03	0,77	0,937
	8	1,15E-03	63,52	0,568	1,75E-01	4,92	0,78	0,640	1,89E-03	0,78	0,640
DQO	7	1,30E-05	1580,70	0,766	2,50E-01	0,25	1,35	0,786	7,83E-05	1,34	0,786
	8	1,17E-05	1750,90	0,757	1,62E-01	*	*	0,780	5,34E-05	*	0,780

* Não foi possível obter o parâmetro.

No estudo de Ahmad e Hameed (2010), foi avaliada a adsorção de um corante azo (C.I. Reactive Black 5) em colunas de CAG para diferentes concentrações iniciais e diferentes alturas de leito. Os resultados obtidos também foram ajustados aos mesmos modelos utilizados no presente trabalho. Entretanto, quando os autores aumentaram a altura de leito (4 para 8 cm), os parâmetros K_{BA} , N_0 , K_{YN} , τ , q_{YN} , k_{TH} e q_{TH} aumentaram, diferentemente do ocorrido neste trabalho. Além disso, os autores concluíram que em menores concentrações, a coluna de adsorção apresentou melhor desempenho na remoção do corante.

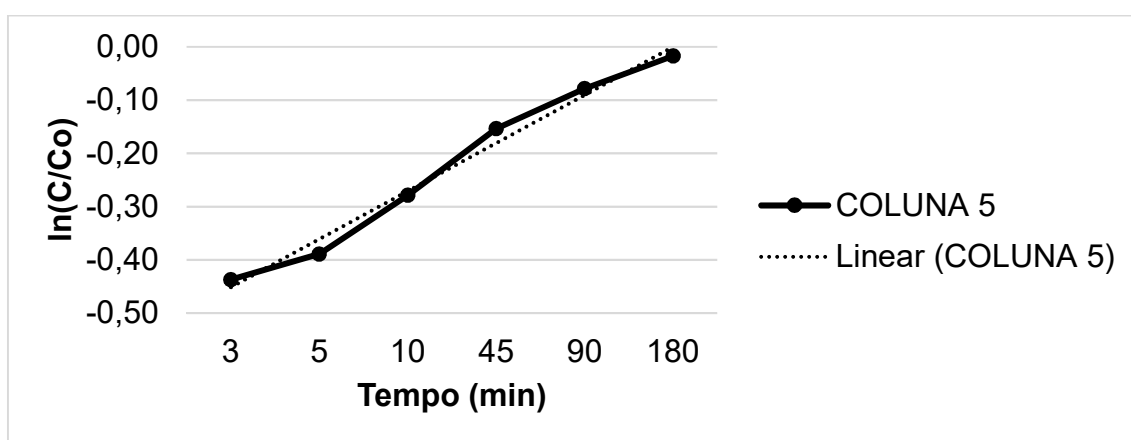


Figura 15. Modelo de Bohart-Adams ajustado à curva de ruptura de cor obtida da coluna 5 contendo CAGLIN para a relação $L/D=3$, $R^2 = 0,985$.

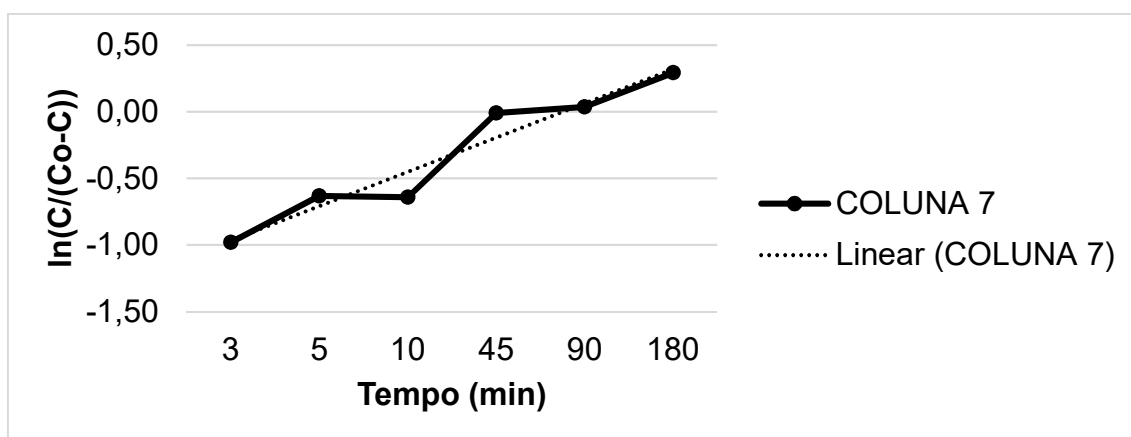


Figura 16. Modelo de Yoon-Nelson ajustado à curva de ruptura de cor obtida da coluna 7 contendo CAGLIN para a relação $L/D=6$, $R^2 = 0,937$.

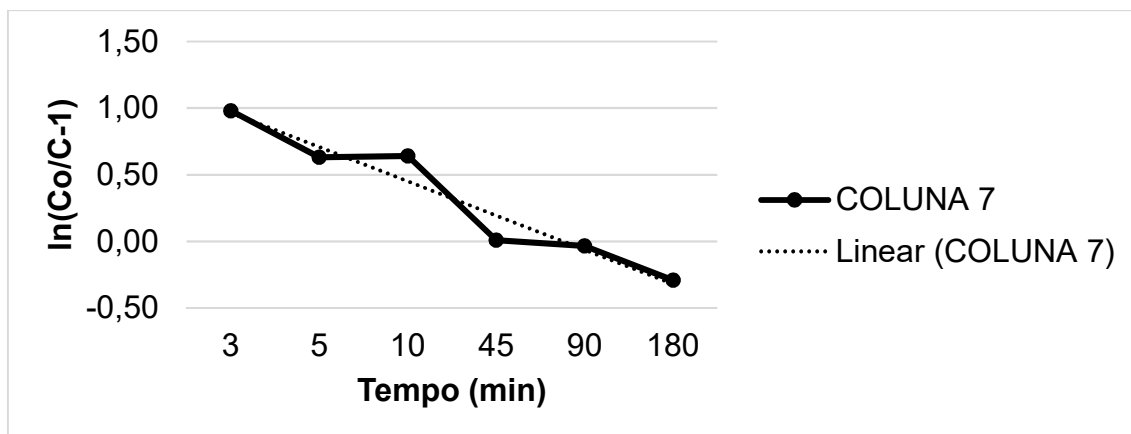


Figura 17. Modelo de Thomas ajustado à curva de ruptura de cor obtida da coluna 7 contendo CAGLIN para a relação $L/D=6$, $R^2 = 0,937$.

Em estudo semelhante, Aksu e Gönen (2004) utilizaram fenol como adsorvato e resíduo de lodos ativados como biosorvente para avaliar a biosorção, sendo testadas diferentes vazões e concentrações. A partir dos resultados, os autores concluíram que o processo de biosorção apresenta maior remoção quando realizado em baixas concentrações e vazões.

Na presente pesquisa, os parâmetros dos modelos não apresentaram o comportamento esperado quando se aumentou a altura do leito e não foi obtido o formato “S” esperado nas curvas de rupturas. Assim, isso sugere que os modelos e os seus parâmetros (e.g. capacidade adsorvativa ou tempo para $C/Co = 0,5$) não foram adequados para representar a adsorção nas condições testadas. Provavelmente, os valores elevados de DQO (>3000 mg/L) e a presença de mais de um componente no efluente têxtil (como reportado por SHEHZADI et al., 2014) a ser adsorvido interferiram no processo adsorvativo (SANTHY; SELVAPATHY, 2006).

Como sugestões para melhorar a remoção dos dois parâmetros (DQO e cor) poderia determinar uma certa granulometria dos grãos para que o empacotamento da coluna fosse melhor preenchido e assim evitar espaços vazios na coluna. Além disso, diminuir a vazão possibilitaria um maior tempo de contato entre o carvão e o efluente. Como medida para diminuir a influência dos multicomponentes do efluente no processo adsorvativo poderia aumentar a massa de carvão ativado, obtendo assim uma maior quantidade de sítios ativos que seriam capazes de adsorver não somente as substâncias

de interesse mas também aquelas que possam causar interferência. Por fim, sugere-se utilizar um outro tipo de tratamento anterior à coluna ou até mesmo empregar um tratamento intermediário – tratamento biológico, por exemplo - entre o tratamento físico químico (coagulação, floculação e flotação do efluente utilizado nesse trabalho) e as colunas de adsorção. Pois, assim possibilitaria reduzir a DQO e a cor do efluente têxtil como também retirar algumas das substâncias do efluente que não contribuem com DQO e cor, mas que interferem no processo adsorativo.

6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos a partir dos diferentes ensaios em relação à adsorção em carvão ativado, incluindo experimentos em batelada e em colunas de adsorção, contribuíram para melhor entender o comportamento de dois carvões ativados granulares, CAGBET e CAGLIN.

Dos ensaios em batelada, mais especificamente a partir das isotermas de adsorção, com melhor ajuste ao modelo de Freundlich, verificou-se que os dois CAGs foram capazes de remover DQO e cor para um tempo de equilíbrio igual a 2 h. Nessas condições, O CAGBET removeu 66% da DQO e 94% da cor iniciais, enquanto que, o CAGLIN, na mesma ordem, removeu 57% e 94%.

Em seguida, de forma a encontrar tempos de contato mais aplicáveis a sistemas de tratamento em escala real, realizaram-se os estudos em colunas de adsorção. Em colunas com 1,5 cm de diâmetro e para duas alturas de leitos, 4,5 cm e 9,0 cm, obteve-se melhor desempenho para o carvão com maior TRV, CAGLIN, que removeu 91% de cor e 42% da DQO, porém apenas por um tempo restrito de operação. Além disso, verificou-se que o aumento da altura de leito teve efeitos distintos nos parâmetros de interesse. Para a cor, tal aumento proporcionou maior remoção; já para a DQO, o efeito foi de aumentar a carreira da coluna, retardando a saturação. Assim, esse resultado é importante, pois indica que em projetos de colunas de CAG em escala real, é preciso considerar que diferentes *designs* das colunas poderão resultar em desempenhos diferentes, dependendo da variável-alvo do tratamento.

Não foi possível obter ajustes representativos aos modelos cinéticos de Bohart-Adams, Yoon-Nelson e Thomas, visto que a curva de ruptura não apresentou o formato

em “S” esperado. Provavelmente, a presença de diversas substâncias no efluente têxtil (além dos corantes, espessantes, surfactantes, agentes de acabamento etc) pode ter interferido no processo de adsorção (competição pelo sítio ativo), acarretando na redução da capacidade adsortiva do CAG em relação às variáveis de interesse (DQO e cor). Dessa forma, é recomendável realizar uma avaliação mais completa sobre o processo adsortivo de um CAG em efluentes com multicomponentes.

Ainda assim, o uso do carvão ativado pode ser uma alternativa interessante ao tratamento de efluente proveniente de indústria têxtil, visto que foram obtidas remoções acima de 90%, principalmente para a cor. Para isso, recomenda-se avaliar diferentes condições de operação (e.g. altura de leito e taxa de aplicação superficial) para atingir remoções satisfatórias por maiores períodos de tempo. Por fim, recomenda-se atentar aos critérios de projeto, pois dependendo das condições de operação, podem ser atingidas maiores remoções ou, ao menos, obtido um prolongamento da carreira das colunas de adsorção.

7. REFERÊNCIAS

ABNT. **MB 3410 (NBR 12.073)**: carvão ativado pulverizado: determinação no número de iodo. Rio de Janeiro, 1991.

AHMAD, Tanweer; DANISH, Mohammed. Prospects of banana waste utilization in wastewater treatment: A review. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 206, p.330-348, jan. 2018. Elsevier BV.

AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. **Reduction of COD and color of dyeing effluent from a cotton textile mill by adsorption onto bamboo-based activated carbon**. v. 172, p. 1538–1543, 2009.

AHMAD, A.a.; HAMEED, B.h.. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 175, n. 1-3, p.298-303, mar. 2010. Elsevier BV.

AHMAD, A.a.; IDRIS, A.; HAMEED, B.h.. Color and COD reduction from cotton textile processing wastewater by activated carbon derived from solid waste in column mode. **Desalination And Water Treatment**, [s.l.], v. 41, n. 1-3, p.224-231, mar. 2012. Informa UK Limited.

AKSU, Zümriye; GÖNEN, Ferda. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. **Process Biochemistry**, [s.l.], v. 39, n. 5, p.599-613, jan. 2004. Elsevier BV.

ALDEGS, y et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes And Pigments**, [s.l.], v. 77, n. 1, p.16-23, 2008. Elsevier BV.

APHA, 2012. **Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater**, 22nd Ed.: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, DC.

ARAÚJO, Larissa Sene. **COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DE CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE DIFERENTES MATRIZES PARA REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO**. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Hidráulica e Saneamento, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

ASTM. **D 3860**: Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique. West Conshohocken, 2014b.

AWWA. **B 604**: Granular Activated Carbon. 56,p. 2012.

BAÇAOU, A.; YAACOUBI, A.; DAHBI, A.; BENNOUNA, C.; LUU, R. P. T.; MALDONADO-HODAR, F. J.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. *Carbon*, [S.l.] v. 39, p. 425-432, 2001.

BORGES, Rívea Medri *et al.* Uso de filtros de carvão ativado granular associado a microrganismos para remoção de fármacos no tratamento de água de abastecimento. *Eng. Sanit. Ambient.*, Rio de Janeiro , v. 21, n. 4, p. 709-720, dez. 2016.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA N° 357, de 17/03/2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA N° 430, de 13/05/2011**. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA

CANTELI, Anderson Marcos Dias. **Recuperação do aroma de café, benzaldeído em coluna de adsorção utilizando carvão ativado**. 2013. 131 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

CECHINEL, Maria Alice Prado; SOUZA, Selene Maria Arruda Guelli Ulson de; SOUZA, Antônio Augusto Ulson de. Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 65, p.342-349, fev. 2014. Elsevier BV.

CHEN, Q.; YANG, Y.; ZHOU, M.; LIU, M.; YU, S. Comparative study on the treatment of raw and biologically treated textile effluents through submerged nanofiltration. *Journal of Hazardous Materials*, v. 284, p. 121–129, 2015.

CRITTENDEN, J. C. et al. Introduction to Adsorption Phenomena. **Adsorption, in MWH's Water Treatment: Principles and Design**, 2012.

CRITTENDEN, J. C., TRUSSELL, R. R., HAND, D. W., HOWE, K. J. and Tchobanoglous, G. (2012) Adsorption, in *MWH's Water Treatment: Principles and Design*, Third Edition, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.

DHAS, Jaya Paul Al Arumai. **Removal of COD and color from textile wastewater using limestone and activated carbon**. 132 p. Dissertação (Mestrado) – Course of Civil Engineering, Universiti Sains Malaysia, Gelugor, 2008.

DASGUPTA, Jhilly *et al.* Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 147, p.55-72, jan. 2015.

DAWOOD, S.; SEN, T. K.; PHAN, C. Synthesis and characterization of novel activated carbon from waste biomass pine cone and its application in the removal of Congo Red

dye from aqueous solution by adsorption. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 225, n. 1, p. 1818-1833, 2013.

Di BERNARDO, Luiz; DANTAS, Angela di Bernardo; VOLTAN, Paulo Eduardo Nogueira. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 3. ed. São Carlos: Ldibe, 2017. 1246 p.

FABRIS, D.; GARG, V.; SAPAG, K.; OLIVEIRA, L. C. A.; RIOS, R. V. R. A.; LAGO, R. M. Activated carbon / iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. v. 40, p. 2177–2183, 2002.

GÁLVEZ, O.; MARTÍN, J. C. G.; GÓMEZ, P. C.; SAIZ-LOPEZ, A.; PACIOS, L. F. A theoretical study on the formation of iodine oxide aggregates and monohydrates. **Physical chemistry chemical physics**, [S.l.], v. 15, p. 15572-15583, 2013.

GEÇGEL, U.; KOCABIYIK, B.; ÜNER, O. Adsorptive removal of Methylene Blue from aqueous solution by the activated carbon obtained from the fruit of *Catalpa bignonioides*. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 226, n. 8, p. 238-251, 2015.

GISI, Sabino de et al. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials And Technologies**, [s.l.], v. 9, p.10-40, set. 2016. Elsevier BV.

GOEL, Jyotsna et al. Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 125, n. 1-3, p.211-220, out. 2005. Elsevier BV.

GOLIN, Dirce Maria. Remoção de chumbo de meios líquidos através de adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal e resíduos vegetais. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambientais, Departamento de Engenharia Hidráulica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

GUTIÉRREZ, Claudia et al. Biosorption of cadmium with brown macroalgae. **Chemosphere**, [s.l.], v. 138, p.164-169, nov. 2015. Elsevier BV.

HAMEED, B. H.; DIN, A. T. M.; AHMAD, A. L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 141, p. 819-825, 2007.

HAN, R et al. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 141, n. 3, p.713-718, 22 mar. 2007. Elsevier BV.

HASHEMIAN, Saeedeh; SALARI, Khatereh; YAZDI, Zahra Atashi. Preparation of activated carbon from agricultural wastes (almond shell and orange peel) for adsorption of 2-pic from aqueous solution. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 20, n. 4, p.1892-1900, jul. 2014. Elsevier BV.

HU, Fengping et al. Development of amine-functionalized magnetic mesoporous carbon for dyes removal from single and binary: adsorption performance and mechanism. **Desalination And Water Treatment**, [s.l.], v. 138, p.353-367, 2019. Desalination Publications.

IGWE, Jude C. and ABIA, Augustin A . Equilibrium sorption isotherm studies of Cd(II), Pb(II) and Zn(II) ions detoxification from waste water using unmodified and EDTA-modified maize husk . **Electronic Journal of Biotechnology** [online]. 15 October 2007, vol. 10, no. 4. ISSN 0717-3458.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8.

JIS. **K 1474**: Test methods for activated carbon. Tóquio, 2014.

KAUSHIK, A. et al. Activated carbon from sugarcane bagasse ash for melanoidins recovery. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 200, p.29-34, set. 2017. Elsevier BV.

KAWAHIGASHI, Flávia. Aplicabilidade do pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica. 155 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Edificações e Saneamento, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

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.

KHORRAM, Atousa Ghaffarian; FALLAH, Narges. Treatment of textile dyeing factory wastewater by electrocoagulation with low sludge settling time: Optimization of operating parameters by RSM. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 6, n. 1, p.635-642, fev. 2018. Elsevier BV.

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 40, n. 9, p.1361-1403, set. 1918. American Chemical Society (ACS).

LEVENSPIEL, Octave. **Engenharia das Reações Químicas**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 1999. 584 p.

LIN, S. H.; WANG, C. S. Treatment of high-strength phenolic wastewater by a new two-step method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 90, n.2, p. 205-216, 1 mar. 2002.

LOPES, Mayara Sakamoto. **Remoção do corante Azul Reativo 19 por adsorção em carvão ativado e em lama vermelha nas formas naturais e tratadas por ozônio**. 129 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil e Ambiental, Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2017.

MARQUES, Amanda Franzoni. **Pós-tratamento por membranas da água residuária do processo de tingimento de indústria têxtil com vistas ao reúso.** 2017. 143 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Estadual de São Paulo, São Carlos, 2017.

MÉNDEZ, Manoel Orlando Alvarez. **Estudo da dinâmica de adsorção/dessorção de gás natural em carvão ativado em tanques de armazenamento.** 2014. 130 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

MENYA, E. et al. Production and performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: A review. **Chemical Engineering Research And Design**, [s.l.], v. 129, p.271-296, jan. 2018. Elsevier BV.

MEZZARI, I. A. Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MIRBAGHERI, Seyed Ahmad; CHARKHESTANI, Ali. Pilot-scale treatment of textile wastewater by combined biological-adsorption process. **Desalination And Water Treatment**, [s.l.], v. 57, n. 20, p.9082-9092, 7 abr. 2015. Informa UK Limited.

MOLINO, Antonio et al. Waste tire recycling process for production of steam activated carbon in a pilot plant. **Resources, Conservation And Recycling**, [s.l.], v. 129, p.102-111, fev. 2018. Elsevier BV.

MÜLLER, C. C. Avaliação da utilização do carvão ativado em pó na remoção de microcistina em água para abastecimento público. 2008. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia) – Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

MURANAKA, C. T. Combinação de adsorção por carvão ativado com Processo Oxidativo Avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo Fenol. 166 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

NEJADSHAFIEE, Vajihe; ISLAMI, Mohammad Reza. Adsorption capacity of heavy metal ions using sultone-modified magnetic activated carbon as a bio-adsorbent. **Materials Science And Engineering: C**, [s.l.], v. 101, p.42-52, ago. 2019. Elsevier BV.

NOROOZI, Babak; SORIAL, George A.. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review. **Journal Of Environmental Sciences**, [s.l.], v. 25, n. 3, p.419-429, mar. 2013. Elsevier BV.

NOSZKÓ, L. H.; BÓTA, A.; SIMAY, Á.; NAGY, L. GY. Preparation of activated carbon from the by-products of agricultural industry. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, Budapeste, v. 28, p. 293-297, 1984.

NWORIE, F. S. et al. Removal of methylene blue from aqueous solution using activated rice husk biochar: adsorption isotherms, kinetics and error analysis. **Journal Of The Chilean Chemical Society**, [s.l.], v. 64, n. 1, p.4365-4376, mar. 2019. SciELO Comision Nacional de Investigacion Cientifica Y Tecnologica (CONICYT).

PAULA, Fabiano G.f. de et al. High value activated carbons from waste polystyrene foams. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 267, p.181-184, set. 2018. Elsevier BV.

QADA, Emad N. El; ALLEN, Stephen J.; WALKER, Gavin M.. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 135, n. 3, p.174-184, fev. 2008. Elsevier BV.

QU, Wenyuan et al. Effect of properties of activated carbon on malachite green adsorption. **Fuel**, [s.l.], v. 249, p.45-53, ago. 2019. Elsevier BV.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents : A review. v. 177, p. 70–80, 2010.

RAJ, R. Aravind; MANIMOZHI, V.; SARAVANATHAMIZHAN, R.. Adsorption studies on removal of Congo red dye from aqueous solution using petroleum coke. **Petroleum Science And Technology**, [s.l.], v. 37, n. 8, p.913-924, 23 fev. 2019. Informa UK Limited.

RAMADOSS, Ramsenthil; SUBRAMANIAM, Dhanasekaran. Removal of divalent nickel from aqueous solution using blue-green marine algae: adsorption modeling and applicability of various isotherm models. **Separation Science And Technology**, [s.l.], v. 54, n. 6, p.943-961, 2 nov. 2018. Informa UK Limited.

RAMOS, Paulize H. et al . Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Quím. Nova, São Paulo** , v. 32, n. 5, p. 1139-1143, 2009.

REALI, M. A.; PAZ, L. P. S.; DANIEL, L. A. **Tratamento de água para consumo humano**. In: Engenharia Ambiental: conceitos, tecnologia e gestão / Coord: CALIJURI, M. DO C.; CUNHA, D. G. F. - Rio de Janeiro: Elsevier, 2013.

REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. **Unit Operations and Process in Environmental Engineering**. 2. ed. Boston: PWS Publishing Company, 1995.

ROUQUEROL, J. et al. Recommendations for the characterization of porous solids. Commission on Colloid and Surface Chemistry. Subcommittee on Characterization of Porous Solids, Physical Chemistry Division, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). **Pure & Appl. Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739–1758, 1994.

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**, [s.l.], v. 174, n. 1, p.33-40, out. 2011. Elsevier BV.

SANTOS, EMÍLIA MARIA ALVES et al. Reator anaeróbio tipo UASB conjugado com processo Fenton para remoção de cor e demanda química de oxigênio de água residuária sintética de indústria têxtil. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, [s.l.], v. 22, n. 2, p.285-292, abr. 2017. FapUNIFESP (SciELO).

SANTHY, K.; SELVAPATHY, P.. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 97, n. 11, p.1329-1336, jul. 2006. Elsevier BV.

SCHMAL, M. *Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications*, 2016.

SHABANI, Erfan; SALIMI, Farhad; JAHANGIRI, Alireza. Removal of Arsenic and Copper from Water Solution Using Magnetic Iron/Bentonite Nanoparticles (Fe₃O₄/Bentonite). **Silicon**, [s.l.], v. 11, n. 2, p.961-971, 16 maio 2018. Springer Nature.

SHEHZADI, Maryam et al. Enhanced degradation of textile effluent in constructed wetland system using *Typha domingensis* and textile effluent-degrading endophytic bacteria. **Water Research**, [s.l.], v. 58, p.152-159, jul. 2014. Elsevier BV.

SILVA, Edson Antonio da. **Estudo da remoção dos íons Cromo (III) e Cobre (II) em colunas de leito fixo pela alga marinha *Sargassum sp.*** 2001. 186 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

SILVA, A. S. da.. 2005. 134 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) Avaliação da Capacidade de Remoção de Saxitoxinas por Diferentes Tipos de Carvão Ativado em Pó (CAP) Produzidos no Brasil. *Ambiental e Recursos Hídricos* – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2005.

SILVA, Marco Antonio Carlos da. **Avaliação experimental e modelagem do processo contínuo de adsorção do preto remazol B em coluna de leito fixo de carvão ativado.** 2006. 150 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química,

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

SILVA, M. V. R. da. Adsorção de cromo hexavalente por carvão ativado granulado comercial na presença de surfactante aniônico (LAS). 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.

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.

SLEJKO, FRANK L. – **Adsorption Technology** – A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application – Marcel Dekker INC, 1985.

SNOEYINK, V. L.; SUMMERS, R. S. **Adsorption of Organic Compounds by Activated Carbon**. In: EDZWALD, J. K. (Ed.). *Water Quality & Treatment: a Handbook on Drinking Water*. 5 ed. American Water Works Association. USA: McGraw-Hill, 1999. cap. 13.

SOARES, José Luciano. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

SUMMERS, R. S.; KNAPPE, D. R. U.; SNOEYINK, V. L. **Adsorption of Organic Compounds by Activated Carbon**. In: EDZWALD, J. K. (Ed.). *Water Quality & Treatment: a Handbook on Drinking Water*. 6 ed. American Water Works Association. Denver: McGraw-Hill, 2011. cap. 14.

SU, C. X.; WEI, L.; TOW, T.; SHIAN, Y. Journal of Environmental Chemical Engineering Combination and hybridisation of treatments in dye wastewater treatment : A review. **Biochemical Pharmacology**, v. 4, n. 3, p. 3618–3631, 2016.

UMEMURA, Y.; SHINOHARA, E.; SCHOONHEYDT, R. A. Preparation of Langmuir-Blodgett films of aligned sepiolite fibers and orientation of methylene blue molecules adsorbed on the film. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 42, p. 9804–9810, 2009.

VERMA, Akshaya Kumar; DASH, Rajesh Roshan; BHUNIA, Puspendu. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 93, n. 1, p.154-168, jan. 2012.

VOLTAN, Paulo Eduardo Nogueira et al. Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s.l.], v. 21, n. 2, p.241-250, 20 jun. 2016. FapUNIFESP (SciELO).

VON SPERLING, Marcos. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. 3. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005. 452 p.

WALKER, G. M.; WEATHERLEY, L. R.. Textile Wastewater Treatment Using Granular Activated Carbon Adsorption in Fixed Beds. **Separation Science And Technology**, [s.l.], v. 35, n. 9, p.1329-1341, 9 jan. 2000. Informa UK Limited.

WANG, Hongyan et al. Adsorption equilibrium and thermodynamics of acetaldehyde/acetone on activated carbon. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 209, p.535-541, jan. 2019. Elsevier BV.

YANG, C.; KHEIREDDINE, M.; MOHD, W.; WAN, A. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. v. 52, p. 403–415, 2007.

YANG, Bing et al. Evaluation of activated carbon synthesized by one-stage and two-stage co-pyrolysis from sludge and coconut shell. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [s.l.], v. 170, p.722-731, abr. 2019. Elsevier BV.