



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# ESTUDO DE ADSORÇÃO DE Cr(VI) EM COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO REJEITO DE CARVÃO DE BENEFICIAMENTO DE MOATIZE

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*Nathali Ribeiro Batistel*

Porto Alegre, 2018

**ESTUDO DE ADSORÇÃO DE Cr(VI) EM  
COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO  
REJEITO DE CARVÃO DE  
BENEFICIAMENTO DE MOATIZE**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

NATHALI RIBEIRO BATISTEL

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Fenômenos de Transporte e Operações Unitárias

*Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Liliana Amaral Féris*

Porto Alegre, 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação ESTUDO DE ADSORÇÃO DE Cr(VI) EM COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO RESÍDUO DE CARVÃO DE BENEFICIAMENTO DE MOATIZE elaborada por Nathali Ribeiro Batistel como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Profa. Dra. Lúcia Allebrandt da Silva Ries

---

Profa. Dra. Marcela Andrea Espina de Franco

---

Dra. Tatiana Calvete

## Sumário

Sumário	iv
Agradecimentos	vi
Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xi
Lista de Símbolos	xii
Lista de Abreviaturas e Siglas	xiii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Histórico da utilização do carvão mineral	3
2.2 Projeção global para o uso de carvão	4
2.3 Problemas da mineração	5
2.4 Drenagem Ácida de Minas (DAM)	6
2.5 Beneficiamento do carvão	7
2.5.1 Rejeitos do beneficiamento	7
2.6 Aplicações dos resíduos de carvão	7
2.7 Aplicação do rejeito de carvão como sólido adsorvente	9
2.8 Processo de adsorção	10
2.9 Materiais adsorventes	12
2.9.1 Coluna de leito fixo	15
2.9.2 Curvas de ruptura	17
2.10 Performance da coluna	18
2.11 Modelos matemáticos	19
2.11.1 Modelagem analítica das curvas de ruptura	19
2.12 Metais pesados	22
2.12.1 Cromo	25
2.13 Adsorção em coluna de leito fixo	29
3 Materiais e Métodos	34
3.1 Materiais	34
3.1.1 Sólido sorvente	34
3.1.2 Reagentes	34
3.1.3 Equipamentos	34
3.1.4 Análise do sólido	34
3.2 Solução estoque	35
3.3 Procedimento experimental em coluna de leito fixo	35
3.4 Porosidade do leito	36

---

3.5	Experimento de adsorção em coluna de leito-fixo	36
3.5.1	Estudo da influência da concentração inicial	36
3.5.2	Estudo da influência da vazão	36
3.5.3	Estudo da influência da altura do leito	37
3.6	Determinação da concentração de cromo hexavalente	37
3.7	Planejamento experimental	37
3.8	Variáveis-resposta	38
4	Resultados e Discussão	39
4.1	Caracterização do sólido adsorvente	39
4.1.1	Distribuição granulométrica	39
4.1.2	Densidade aparente e massa específica	39
4.1.3	Área superficial, porosidade e diâmetro dos poros	39
4.1.4	Ponto de carga zero	40
4.1.5	Fluorescência de raios X e Difração de raios X	41
4.2	Estudo em coluna de leito fixo	42
4.2.1	Efeito da concentração inicial	43
4.3	Efeito da vazão	45
4.4	Efeito da altura do leito	47
4.5	Planejamento experimental	48
4.5.1	Análise para o tempo de ruptura	49
4.5.2	Análise para o tempo de saturação	51
4.6	Modelagem matemática das curvas de avanço	53
4.6.1	Modelo de Thomas	53
4.6.2	Modelo de Yan	55
4.6.3	Modelo de Bohart-Adams	56
4.6.4	Modelo de Dose-Resposta	58
4.6.5	Modelo BDST	59
5	Conclusão	62
6	Referências	63

## **Agradecimentos**

Agradeço aos meus pais, Isaltino e Sintiagly, e meu irmão, Luciano, pelo amor, compreensão e por sempre me apoiarem e serem meu porto-seguro.

À Letícia, pela compreensão, carinho e por sempre acreditar em mim.

À Raísa, Guilherme, Júlia, Karine, e Fernanda por sempre estarem comigo, pelo amor e carinho e apoio.

À minha orientadora Liliana pela ajuda, carinho e confiança.

Às colegas do LASOP pela ótima companhia, pela ajuda, pela parceria, pelos conselhos e pelas risadas.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, professores e funcionários pela infraestrutura e qualidade do serviço oferecido.

À CAPES/CNPQ pela bolsa de mestrado.

## Resumo

Nos processos de mineração e beneficiamento do carvão existe a produção elevada de rejeitos. Esses materiais são, geralmente, dispostos inadequadamente provocando problemas ambientais como, por exemplo, a drenagem ácida de mina. Uma alternativa para a utilização desses materiais é a aplicação como materiais adsorventes para o tratamento de efluentes líquidos. Dentre os mais importantes poluentes, destacam-se os metais pesados e, dentre eles, o cromo hexavalente devido aos seus efeitos carcinogênicos e mutagênicos. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo utilizar o rejeito do beneficiamento de carvão de Moatize, Moçambique como sólido adsorvente em águas contaminadas. O sólido aqui chamado de R1 com granulometria de 0,7 a 1,5 mm, foi caracterizado segundo sua massa específica, densidade aparente, área superficial (BET), volume de poros e diâmetro de poros (BJH), ponto de carga zero, composição química (FRX) e mineralógica (DRX). Os ensaios foram realizados em coluna de leito fixo a 293K utilizando a variação dos efeitos dos parâmetros de concentração de entrada (3; 6,5 e 10 mg.L<sup>-1</sup>), taxa de fluxo de alimentação (5, 10 e 15 mL.min<sup>-1</sup>) e profundidade do leito (7, 16 e 30 mm) nas curvas de ruptura utilizando planejamento experimental. O tempo de ruptura ( $t_r$ ) apresentou aumento em menores vazões e em maiores concentrações iniciais de cromo hexavalente. O tempo de saturação diminuiu em maiores concentrações de adsorvente. O aumento da vazão ou taxa de fluxo de alimentação apresentou diminuição no tempo de saturação. Foram aplicados os modelos analíticos de Thomas, Yan, Adams-Bohart e Dose-Resposta e BDST para ajustar os dados experimentais das curvas de avanço sob diferentes condições de operação da coluna de leito fixo. A predição da quantidade de poluente em mg adsorvida por grama de sólido,  $q_0$ , obtido pelo modelo de Thomas foi satisfatória com erros menores que 12%, enquanto para a modelagem da curva de avanço os erros variaram de 12 a 33%. O modelo de Yan apresentou a predição da quantidade de poluente em mg adsorvida por grama de sólido,  $q_0$ , o valor calculado pelo modelo de Yan foi menos adequado do que para o modelo de Thomas, com erros de 6% a erros máximos de 239%. Para a modelagem da curva de avanço os erros variaram de 19 a 45%. O modelo de Bohart-Adams utilizado para reproduzir o início da curva de ruptura até 15% da concentração inicial. Os parâmetros do modelo utilizado apresenta erros de 10 a 81%. O modelo Dose-Resposta é o que melhor reproduz de modo geral toda a curva para todas as concentrações de entrada de cromo hexavalente com erros médio que variam de 4 a 20%. O valor da concentração de cromo na fase sólida,  $q_0$ , apresenta erros maiores do que os modelos de Thomas e Yan variando de 28 a 95% de erro médio. Para o modelo BDST (*Bed Depth Service Time*) os erros referentes ao modelo estão entre 0,64 a 3,48% e o coeficiente de correlação acima de 0,985 mostram que o modelo é adequado aos dados experimentais. O modelo também pode ser aplicado para predizer linhas de iso-concentração para a vazão de 5 mL.min<sup>-1</sup> apresentando erros para o modelo entre 14-23%. Assim, tem-se o rejeito de beneficiamento de carvão como potencial sólido adsorvente para ser aplicado em colunas de leito fixo para tratamento de efluentes contendo cromo hexavalente.

**Palavras-chaves:** cromo hexavalente, adsorção, coluna leito-fixo, rejeito.

## Abstract

In coal mining and processing, there is high production of tailings. These materials are generally inappropriately disposed causing environmental problems such as acid mine drainage. An alternative use of these materials is the application as adsorbent materials for liquid effluents. Among the most important pollutants are heavy metals and, among them, hexavalent chromium due to the carcinogenic and mutagenic effects. In this context, the objective of this work is to use the coal tailings from Moatize, Mozambique as a solid adsorbent in contaminated waters. The solid called R1 with a grain size of 0.7 to 1.5 mm was characterized by the specific mass, apparent density, surface area (BET), pore volume and pore diameter (BJH), zero load point, chemical composition (FRX) and mineralogical (XRD). The assays were performed in a fixed bed column at 293 K observing the variation of parameters: input concentration (3, 6.5 and 10 mg.L<sup>-1</sup>), feed flow rate (5, 10 and 15 mL.min<sup>-1</sup>) and bed depth (7, 16 and 30 mm) in the breakthrough curves. The rupture time (*t<sub>r</sub>*) increased in lower flows and in higher initial concentrations of hexavalent chromium. The saturation time decreased at higher adsorbent concentrations. The increase in flow rate or feed flow rate showed a decrease in saturation time. The analytical models of Thomas, Yan, Adams-Bohart and Dose-Response and BDST were applied to adjust the experimental. The prediction of the amount of pollutant in mg adsorbed per gram (g) of solid, *q<sub>0</sub>*, obtained by the Thomas model was satisfactory with errors of 12%. And for adjust the breakthrough curve the errors ranged from 12-33%. The model of Yan presented the prediction of the amount of pollutant in mg adsorbed per gram of solid, *q<sub>0</sub>*, was less adequate than for the Thomas model with errors of 6% to maximum errors of 239%. And for the breakthrough curve the errors ranged from 19-45%. The Bohart-Adams model used to reproduce the start of the breakthrough curve up to 15% of the initial concentration shown the errors of 10-81%. The Dose-Response model shows the best fit for all input concentrations of hexavalent chromium with average errors ranging 4-20%. The value of the chromium concentration in the solid phase, *q<sub>0</sub>*, presents larger errors than the Thomas and Yan models ranging average errors from 28-95%. For the BDST (Bed Depth Service Time) model errors are between 0.64-3.48% and the correlation coefficient above 0.985 shows that the model is suitable for experimental data. It can also be applied to predict lines of iso-concentration for the flow of 5 mL.min<sup>-1</sup> presenting errors between 14-23%. Thus, the coal beneficiation tailing is a potential solid adsorbent that could be used in a fixed bed column for the treatment of effluents containing hexavalent chromium.

**Keywords:** hexavalent chromium, adsorption, bed-fixed column, coal beneficiation tailings



## Lista de Figuras

Figura 1.1: Publicações sobre adsorção de cromo hexavalente em coluna de leito fixo nos últimos 18 anos. ....	2
Figura 2.2: Ilustração do processo de adsorção. ....	11
Figura 2.3: Esquema geral da sorção em partículas sólidas presentes em um leito fixo e os mecanismos de transferência de massa envolvidos: 1- difusão no poro; 2-difusão intrapartícula; 3- cinética da reação de adsorção; 4- transferência de massa externa; e 5- mistura do fluido. ....	16
Figura 2.4: Curva de ruptura típica.....	17
Figura 2.5: Diagrama de especificação do Cr (VI). ....	26
Figura 3.1: Esquema do sistema de coluna de adsorção (A- solução de cromo VI; B-bomba peristáltica; C-coluna de vidro D-leito fixo de adsorvente; E-estoque de efluente tratado). ....	36
Figura 3.2: Curva de calibração para quantificação de cr(VI) em solução aquosa por espectroscopia( $\lambda=540\text{nm}$ ).....	37
Figura 4.1: Distribuição granulométrica do material adsorvente R1. ....	39
Figura 4.2: Diagrama $\text{pH}_{\text{inicial}}$ versus $\text{pH}_{\text{final}}$ para determinação do $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ do sólido R1. ....	40
Figura 4.3: Análise de difração de raios X. ....	41
Figura 4.4: Curvas de avanço para adsorção de Cr(VI) em carvão R1 para diferentes concentrações iniciais ( $C_0$ ). Condições experimentais altura do leito (H)= 7mm, vazão(Q)=10 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , Diâmetro da coluna (D)=20mm, tamanho de partícula=1.4-0.7 mm. ....	43
Figura 4.5: Curvas de avanço para adsorção de Cr(VI) em carvão R1 para diferentes vazões de alimentação (Q). Condições experimentais altura do leito (H)= 7mm, concentração inicial ( $C_0$ )=10 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , Diâmetro da coluna (D)=20mm, tamanho de partícula=1.4-0.7 mm ....	45
Figura 4.6: Curvas de avanço para adsorção de Cr(VI) em carvão R1 para diferentes alturas de leito (H). Condições experimentais: vazão de alimentação (Q)= 10 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , concentração inicial ( $C_0$ )=10 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , Diâmetro da coluna (D)=20mm, tamanho de partícula=1.4-0.7 mm.....	47
Figura 4.7: Superfície de resposta do tempo de ruptura ( $t_r$ ) da adsorção de cromo hexavalente em rejeito de carvão-R1 em função da dosagem de adsorvente e vazão de alimentação. $C_0=6,5$ ppm. ....	50
Figura 4.8: Superfície de resposta do tempo de ruptura ( $t_r$ ) da adsorção de cromo hexavalente em rejeito de carvão-R1 em função da dosagem de adsorvente e concentração inicial. $Q=10$ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	50
Figura 4.9: Corte da superfície para o tempo de ruptura para (a) dosagem de adsorvente e vazão de alimentação, $C_0=6,5\text{pp}$ (b) vazão de alimentação e concentração inicial $m=7,5$ g(c) dosagem de adsorvente e concentração inicial, $Q=10\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	51
Figura 4.10: : Superfície de resposta do tempo de saturação ( $t_{\text{sat}}$ ) da adsorção de cromo hexavalente em rejeito de carvão-R1 em função da dosagem de adsorvente e vazão de alimentação. $C_0=6,5$ ppm. ....	52

Figura 4.12: Corte da superfície para o tempo de saturação para (a) concentração inicial e vazão de alimentação, $m=7,5g$ (b) concentração inicial e dosagem de adsorvente, $Q=10ml.min^{-1}$ .....	53
Figura 4.13: Modelo de Thomas para simulação do ensaio Run 9: $m= 7,5g$ , $Q= 10 mL.min^{-1}$ , $C_0=6,5ppm$ utilizando dosagem de adsorvente de $7,5g$ , $C_0=6,5 ppm$ e $Q=10ml.min^{-1}$ .....	54
Figura 4.14: Modelo de Thomas para simulação do ensaio Run 9 utilizando dosagem de adsorvente de $7,5g$ , $C_0=6,5 ppm$ e $Q=10ml.min^{-1}$ .....	56
Figura 4.15: Modelo de Bohart-Adams para simulação do ensaio Run 4 utilizando dosagem de adsorvente de $12g$ , $C_0=10 ppm$ e $Q=5ml.min^{-1}$ .....	57
Figura 4.16: Modelo de Dose-Resposta para simulação do ensaio Run 3 utilizando dosagem de adsorvente de $3g$ , $C_0=10 ppm$ e $Q=5 ml.min^{-1}$ .....	59

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Características da adsorção física e química. ....	12
Tabela 2.2: Classificação de materiais adsorventes comuns. ....	13
Tabela 2.3: Classificação dos tamanhos de poros .....	14
Tabela 2.4: Tipos básicos de sorventes industriais.....	14
Tabela 2.5: Segmentos industriais que mais utilizam metais pesados .....	24
Tabela 2.6: Descarga global de metais pesados em elementos-traço (1000 toneladas métricas/ano). ....	25
Tabela 2.7: Métodos mais utilizados para remoção de metais pesados em efluentes aquosos.....	28
Tabela 2.8: : Estudos de revisão sobre materiais adsorventes para remoção de cromo e metais pesados. ....	29
Tabela 2.9: Estudos de adsorção em coluna de leito fixo. ....	32
Tabela 3.1: Valores das variáveis de estudo do planejamento experimental 2 <sup>3</sup> . ....	38
Tabela 4.1: Resultado das análises de área superficial, volume de poros e diâmetro de poros para o sólido adsorvente e valores de referência. ....	40
Tabela 4.1: Composição química dos sólidos R1 obtida por FRX. ....	42
Tabela 4.3: Comparação entre a performance do leito para adsorção de Cr(VI) utilizando carvão R1 para diferentes concentrações de entrada (C <sub>0</sub> ) .....	44
Tabela 4.4: Comparação entre a performance do leito para adsorção de Cr(VI) utilizando carvão R1 para diferentes vazões de alimentação (Q).....	46
Tabela 4.5: Comparação da performance da coluna de leito fixo para cromo hexavalente em diferentes profundidades do leito (H):.....	47
Tabela 4.6: Condições experimentais e fatores de resposta do planejamento experimental. ....	48
Tabela 4.7: Tabela de resultados da ANOVA. ....	49
Tabela 4.8: Parâmetros para o modelo de Thomas para diferentes condições de operação na adsorção de cromo hexavalente em rejeito de carvão-R1 .....	54
Tabela 4.9: Parâmetros para o modelo de Yan para diferentes condições de operação na adsorção de cromo hexavalente em rejeito de carvão-R1 .....	55
Tabela 4.10: Parâmetros para o modelo de Bohart-Adams para diferentes condições de operação na adsorção de cromo hexavalente em rejeito de carvão-R1 .....	57
Tabela 4.11: Parâmetros para o modelo de Dose-Resposta para diferentes condições de operação na adsorção de cromo hexavalente em rejeito de carvão-R1 .....	58
Tabela 4.12: Parâmetros do modelo BDST para a vazão de 10 mLmin <sup>-1</sup> .....	60
Tabela 4.13: Predição dos tempos para diferentes C/C <sub>0</sub> utilizando os parâmetros do modelo BDST para a vazão de 5mLmin <sup>-1</sup> .....	61

## Lista de Símbolos

$H$  - altura do leito

$A$  - área da seção transversal da coluna

$N_0$  - capacidade de adsorção

$q_Y$  - capacidade de sorção

$q_{th}$  - capacidade de sorção de Thomas

$q_{bed}$  - capacidade do leito

$q_{batch}$  - capacidade total obtida em um experimento em batelada

$a$  - coeficiente angular

$b$  - coeficiente linear

$K_{BDST}$  - coeficiente de transferência de massa de BDST

$C$  - concentração de saída

$C_0$  - concentração inicial

$C_t$  - concentração no tempo  $t$

$k_{AB}$  - constante de Bohart-Adams

$k_{th}$  - constante de Thomas

$a_Y$  - constante de Yan

$d_a$  - densidade aparente

$P$  - desempenho do leito

$E$  - erro

$m$  - massa de adsorvente

$\rho$  - massa específica

$N_0$  - máxima capacidade volumétrica de sorção

$\varepsilon$  - porosidade do leito

$W$  - quantidade de cromo alimentada no processo

$q_{total}$  - quantidade total de cromo

$v$  - taxa de fluxo linear

$t$  - tempo

$TRV$  - tempo de permanência real

$t_{exp}$  - tempo experimental

$t_{cal}$  - tempo predito

$t_r$  - tempo de ruptura

$t_{sat}$  - tempo de saturação

$\eta$  - utilização do adsorvente

$Q$  - vazão ou taxa de fluxo de alimentação

$V_L$  - volume ocupado pelo adsorvente no leito

$V$  - velocidade do fluido

---

## **Lista de Abreviaturas e Siglas**

R1 – Sólido Adsorvente

DAM - Drenagem Ácida de Mina (DAM).

BP – *British Petroleum Company*

BDST - *Bed Depth Service Time*

EPA - *Environmental Protection Agency*

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

MMBB - Biossorvente de Ligação Multimetal

PCZ - Ponto de Carga Zero



## 1 Introdução

O carvão ocupa uma posição fundamental na matriz energética mundial, segundo a World Coal Association o carvão mineral foi responsável por cerca de 40% da energia elétrica mundial em 2016 com tendência de chegar em 46% até 2030 demonstrando a importância e demanda do carvão mineral, devido ao crescimento populacional e tecnológico (Haibin and Zhenling 2010)

No presente trabalho o material estudado provém de uma jazida de carvão de Moatize, em Moçambique. Essa jazida tem reservas estimadas em aproximadamente 2,5 bilhões de toneladas. Em 2007, a mineradora multinacional brasileira Vale do Rio Doce assinou um contrato para a exploração da jazida por 35 anos, com uma produção média anual estimada em 11 milhões de toneladas de produtos de carvão

Apesar do alto potencial energético do carvão, é importante considerar os impactos significativos nos ecossistemas causados pelo processo de mineração e beneficiamento de carvão. Uma importante questão é a grande quantidade de subprodutos e rejeitos produzidos após a parte desejada do carvão ter sido extraída. Para cada tonelada de carvão bruto processado, cerca de 65% de rejeitos são produzidos (Bian et al. 2009).

Os rejeitos do beneficiamento do carvão são frequentemente depositados de forma inadequadas. Os minerais contendo enxofre presentes nesses rejeitos ao reagirem com água e oxigênio gerando a drenagem ácida de mina (DAM). A DAM é caracterizada pelo seu baixo pH e alta concentração de metais dissolvidos, apresentando um sério risco de contaminação ao solo e às águas superficiais e subterrâneas. Portanto, é essencial a busca para evitar e minimizar a DAM (Mohan and Chander 2006).

Nesse contexto, o aproveitamento dos rejeitos de carvão é importante para a sustentabilidade ambiental destes processos de mineração. A reutilização desses materiais possibilita encontrar uma finalidade para um sólido que seria descartado, diminuindo os efeitos negativos no meio ambiente. Uma das possíveis aplicações para esses rejeitos é a sua utilização como no tratamento de águas contaminadas, onde podem ser utilizados como sólidos sorventes.

Os metais pesados são os principais poluentes dos meios hídricos devido a sua alta toxicidade, quantidade e tendência a persistir e se acumular em organismos vivos. A liberação de metais pesados no meio ambiente é causada, principalmente, pelos efluentes industriais. Dentre esses, destaca-se o cromo que é um metal pesado, considerado um dos mais tóxicos e que é amplamente utilizado em diversas indústrias, como as metalúrgicas (García-Mateos et al. 2015).

A adsorção é uma das técnicas mais eficientes e econômicas para o tratamento de águas contaminadas com metais pesados. O processo pode ser realizado em batelada ou em modo contínuo. No presente trabalho será abordado o processo de adsorção em coluna de leito fixo para relacionar parâmetros de projeto da coluna, assim como a identificação das melhores condições operacionais

O presente estudo aborda a remoção de cromo hexavalente de efluentes aquosos utilizando como sólido adsorvente um rejeito de carvão proveniente da bacia de Moatize em Moçambique. Conforme foi revisado na literatura existem muitos estudos envolvendo adsorção de metais pesados. Porém o diferencial do presente trabalho será o estudo da

adsorção em regime contínuo utilizando um rejeito de beneficiamento de carvão. Conforme pode-se observar na Figura 1.1, a quantidade de publicações que abordam a adsorção de cromo hexavalente em coluna de leito fixo cresceram nos últimos 18 anos, o que demonstra um maior interesse e reconhecimento da importância desses estudos.

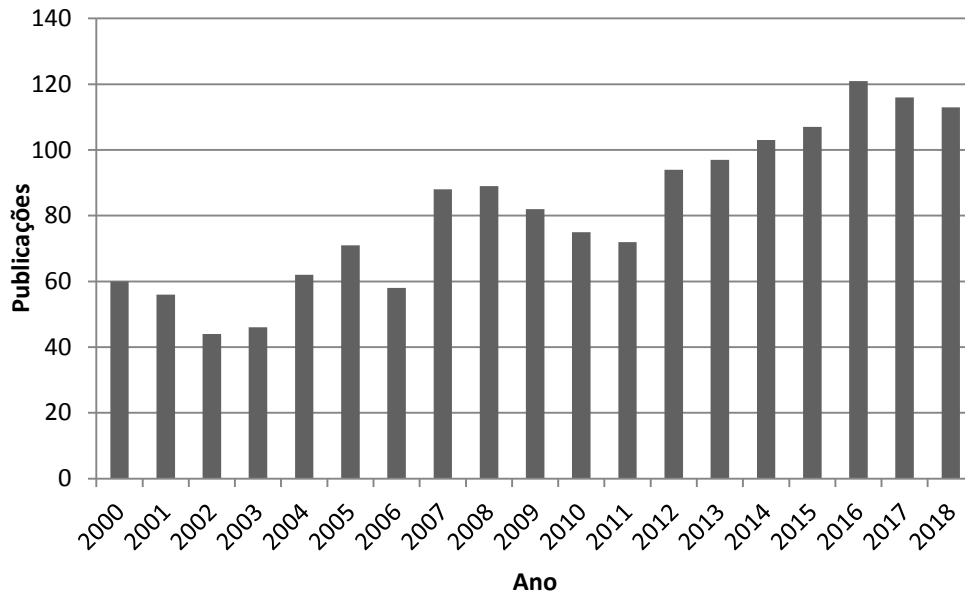


Figura 1.1: Publicações sobre adsorção de cromo hexavalente em coluna de leito fixo nos últimos 18 anos.

Fonte: Autor(2018)

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a eficiência de remoção do cromo hexavalente em soluções aquosas, utilizando o rejeito do beneficiamento do carvão de Moatize (Moçambique) como sólido adsorvente em coluna de leito fixo.

Os objetivos específicos do trabalho abordam:

- i. avaliar as características do rejeito do beneficiamento do carvão para a aplicação como sólido sorvente;
- ii. estudar a influência dos parâmetros do processo de adsorção em coluna de leito fixo para o cromo hexavalente.
- iii. compreender o mecanismo de adsorção através do ajuste dos dados experimentais das curvas de avanço para diferentes condições de operação utilizando modelos analíticos de Thomas, Yan, Adams-Bohart e Dose-Resposta e *Bed Depth Service Time* (BDST)



## 2 Revisão Bibliográfica

Primeiramente, será apresentado um breve levantamento de dados sobre carvão mineral, seguido de uma revisão sobre os rejeitos da mineração do carvão. Serão apresentadas algumas alternativas para utilização desses rejeitos com foco na adsorção e seus fundamentos. Dentre os metais pesados, será enfatizado o cromo hexavalente e os principais problemas ambientais decorrentes associados. Será abordado o sistema de coluna de leito fixo, performance da coluna e os modelos matemáticos utilizados para modelar as curvas de ruptura.

### 2.1 Histórico da utilização do carvão mineral

O carvão tem registros de utilização pela humanidade há muitos anos. A utilização de carvão como combustível foi datada de 3000 a.C. na China e no Reino Unido. Alguns historiadores acreditam que o carvão foi utilizado pela primeira vez comercialmente na China em uma mina no nordeste do país que fornecia carvão para fundição de cobre e fundição de moedas por volta de 1000 aC. (Gordon 2010).

Uma das primeiras referências ao carvão foi feita pelo filósofo e cientista grego Aristóteles, que se refere a um carvão como rocha. Cinzas de carvão encontradas entre as ruínas romanas na Inglaterra indicam que os romanos usavam energia do carvão antes de 400 dC. Crônicas da Idade Média fornecem a primeira evidência de mineração de carvão na Europa e de um comércio internacional de carvão na costa inglesa (Simate et al. 2016).

Foi durante a Revolução Industrial, nos séculos XVIII e XIX, que a maior demanda por carvão surgiu. A invenção do motor a vapor por James Watt, patenteado em 1769, foi em grande parte responsável pelo crescimento do uso de carvão. A história da mineração e uso de carvão estão ligados com a Revolução Industrial, produção de ferro e aço, transporte por ferrovias e navios a vapor (Gordon 2010).

O carvão também foi usado para produzir gás para lâmpadas em muitas cidades, as quais eram chamadas de “cidade gás”. Este processo de gaseificação de carvão promoveu o crescimento em luzes de gás em áreas metropolitanas no início do século 19, particularmente em Londres. O uso de gás de carvão em iluminação de rua acabou por ser substituído pelo surgimento da eletricidade (Gordon 2010).

Com o desenvolvimento da energia elétrica no século XIX, o uso do carvão tornou-se estreitamente ligado à geração de eletricidade. E finalmente, o petróleo ultrapassou o carvão como a maior fonte de energia primária na década de 1960, com o crescimento no setor de transportes (Four 2002).

O carvão desempenha um papel fundamental na energia primária na matriz energética do mundo, fornecendo 23,5% da necessidade de energia primária global em 2002, 39% da eletricidade mundial, mais que o dobro da segunda maior fonte, e uma contribuição de 64% da produção mundial de aço (Haibin and Zhenling 2010). O carvão também é utilizado em refinarias, em indústrias fabricantes de papel e indústrias químicas e farmacêuticas. Vários produtos químicos podem ser produzidos dos subprodutos do carvão. Alcatrão de carvão refinado é usado na fabricação de produtos químicos, tais como óleo de creosoto, naftaleno, fenol e benzeno. Existem também produtos que têm carvão ou subprodutos do carvão como componentes, como o sabão, aspirinas, solventes, corantes, plásticos e fibras, como rayon e nylon (Gordon 2010).

O carvão também é um ingrediente essencial na produção de produtos especializados: carvão ativado usado em filtros para água e purificação do ar e nas máquinas de diálise renal; fibra de carbono, material leve de reforço usado em construção; silício metálico usado para produzir silicões e silanos, que por sua vez são usados para fazer lubrificantes, repelentes de água, resinas, cosméticos, xampus para cabelos e cremes dentais (Cleveland and Morris 2013).

## **2.2 Projeção global para o uso de carvão**

Segundo a edição de 2017 da companhia de energia British Petroleum é provável que ocorra a transição gradual da matriz de combustíveis fósseis para as fontes de energias renováveis, como energia nuclear e hidrelétrica, que deverá corresponder a metade do crescimento em energia nos próximos 20 anos. No entanto, o petróleo, gás e carvão continuam sendo as fontes dominantes de energia que alimentam a economia, representando mais de três quartos do total de fontes de energia em projeção para 2035. (British Petroleum Company 2017).

O crescimento da demanda global de carvão vem diminuindo em relação ao passado (0,2% ao ano). Grande parte dessa desaceleração é impulsionada pela China à medida que sua economia se ajusta a padrão sustentável de crescimento e as políticas governamentais promovem uma mudança do carvão para combustíveis mais limpos e com menor teor de carbono.

O consumo de carvão da China tende a estabilizar nos próximos 20 anos, em forte contraste com o rápido processo de industrialização e crescimento de grande parte dos últimos 20 anos. Mesmo assim, a China continua sendo o maior mercado mundial de carvão, estimando que responderá por quase metade do consumo global de carvão em 2035. A Índia, é o maior mercado em crescimento, com sua participação na demanda mundial de carvão dobrando dos 10% em 2015 para 20% em 2035. Mais de dois terços do aumento da demanda o carvão é projetado para alimentar o setor de energia (British Petroleum Company 2017).

Segundo a British Petroleum Company (2017), no que se refere ao crescente consumo de eletricidade que ocorre mundialmente, verifica-se que cerca de 70% da energia primária é usada para geração de energia elétrica. Na Figura 2.1 tem-se a matriz de combustíveis utilizada na geração de energia elétrica desde 1970 projetada até 2040. É importante analisar que esta deve se modificar devido ao investimento e políticas de sustentabilidade com a energia renovável que ganha cada vez mais importância no cenário mundial. Ainda, as energias renováveis respondem por cerca de metade do aumento de energia e sua participação na geração total de energia aumenta de 7% em 2017 para cerca de um quarto até 2040. Apesar da diminuição no uso do carvão, este ainda é considerado como sendo a maior fonte de energia para geração de eletricidade e estima-se que essa participação corresponda em cerca de 30% em 2040 (British Petroleum Company 2017).

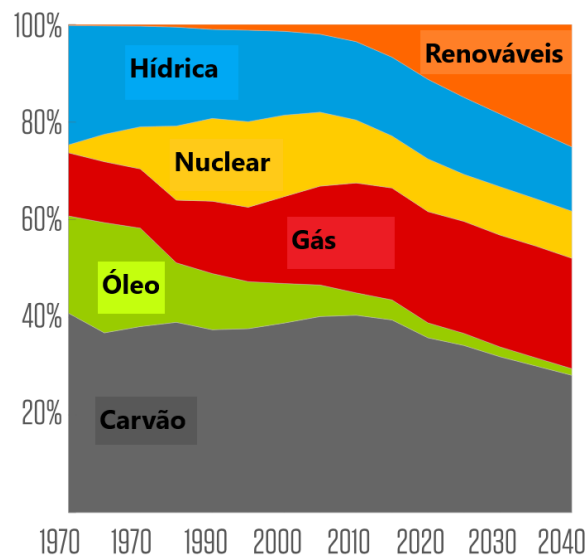


Figura 2.1: Projeção da matriz energética para geração de energia elétrica até 2040.  
Fonte: BP Global, 2017

### 2.3 Problemas da mineração

As atividades de extração e beneficiamento do carvão produzem quantidades elevadas de rejeitos sólidos. Esses são dispostos em depósitos localizados próximos às áreas de mineração e são constituídos basicamente de materiais carbonosos e minerais sem valor comercial (Taha et al. 2017a).

Na presença de água e oxigênio esses rejeitos podem ser oxidados originando a drenagem ácida de mina (DAM), que gera risco de contaminação de águas superficiais, subterrâneas e solos. A necessidade do tratamento de águas decorrentes da DAM aumenta o custo do processo de extração do carvão mineral (Mohan and Chander 2006).

Esses rejeitos são frequentemente depositados de forma inadequada e sem tratamento próximo as áreas de mineração. Esses depósitos inapropriados desencadeiam diversos efeitos negativos ao meio ambiente, como: deterioração da qualidade de águas superficiais e subterrâneas; contaminação de solos e, conseqüentemente da vegetação nesses locais; alteração visual na paisagem e nas características da área em que se encontram; redução da biodiversidade e poluição do ar.

Mesmo quando os rejeitos são encaminhados a locais apropriados para seu descarte, o número de acidentes e falhas nesses procedimentos são comuns (Fan, Zhang, and Wang 2014). Nesses casos, o impacto é ainda maior, pois volumes muito grandes de sedimentos e águas contaminadas são liberados rapidamente para o meio ambiente.

Alekseenko e Pashkevich (2017) estudaram o caso da mineração subterrânea de carvão no sul da Europa até a Rússia. Os desafios relatados foram a destruição da cobertura do solo em áreas diretamente ocupadas. A degradação da área e a presença de lixões localizados nas proximidades. Áreas produtoras de carvão em Rostov Oblast foram selecionadas para análise geológica, demonstrando teores consideráveis de metais pesados como cobre, zinco, chumbo, prata, molibdênio, bário, cobalto, níquel, manganês, titânio, vanádio, cromo, gálio e outros. As espécies vegetais das áreas de influência mineira foram descritas. As camadas superficiais de terra foram afetadas pelas características geoquímicas e composição mineralógicas.

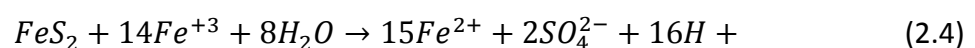
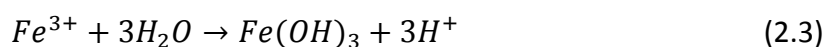
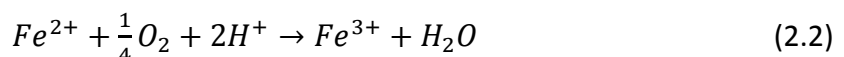
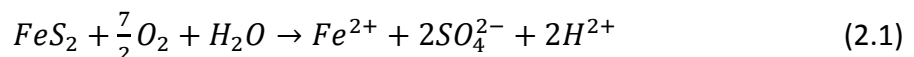
As várias falhas que ocorrem nos aterros de resíduos de mina foram sumarizadas por revisores dos métodos de análise. A autoignição é um grande problema causado por rejeitos de carvão. Na empresa de mineração de carvão Pingdingshan na China ocorreu uma explosão por causa da pressão de vapor interno acumulado depois da ocorrência de chuvas contínuas. (Bian et al. 2009)

Uma das prioridades para as tecnologias aplicadas na eliminação de rejeitos de mineração é a minimização da ocorrência de incêndio endógeno. Janoszek, Gogola e Bajerski (2016) estudaram os elementos essenciais para reduzir o risco de ocorrência de incêndio endogênico em rejeitos de carvão aplicando diferentes tipos de anti-pirogênicos, como subprodutos da combustão ou substâncias capazes de reduzir os fenômenos de autoaquecimento. Os resultados dos ensaios indicaram que os materiais anti-pirogênicos retardaram o fluxo de calor e limitaram a possibilidade de ocorrência de fenômenos térmicos, podendo constituir um meio eficaz para ser utilizado para a prevenção em áreas contendo resíduos de mineração de carvão betuminoso. Outros problemas ambientais da mineração e dos despejos envolvidos são: ocupação de terras, potencial contaminante lixiviável em águas superficiais e subterrâneas, poluição do ar pelas partículas de pó de carvão e explosão por auto-ignição.

#### 2.4 Drenagem Ácida de Minas (DAM)

A drenagem ácida de minas (DAM) é a solução ácida gerada quando minerais sulfetados presentes em resíduos de mineração são oxidados em presença de água. O escoamento formado é geralmente ácido. No entanto, a DAM também pode ocorrer em áreas mineralizadas que não foram mineradas. A DAM é formada quando a pirita reage com o ar e água para formar ácido sulfúrico e ferro dissolvido e este escoamento ácido lixivia dissolvendo metais pesados como cobre, chumbo e mercúrio no solo e águas superficiais. Existem métodos de gerenciamento de minas que podem minimizar o problema da DAM. A DAM pode ser tratada pela instalação de estação de tratamento de água, onde é adicionado cal para neutralizar o ácido e depois o efluente percorre tanques de decantação para remover os sedimentos e metais particulados (Mohan and Chander 2006).

Geralmente, a questão da poluição nos resíduos de carvão ocorre devido à oxidação da pirita. Quando pirita e materiais contendo ferro são expostos ao ar livre ou água, ou a ambos, sofrem oxidação rápida que resulta em água ácida. A poluição proveniente de drenagem ácida de minas (DAM) é considerada o maior problema em torno de minas de carvão e fábricas de lavagem de carvão, pois contém grandes quantidades de ferro, SO<sub>2</sub> e outros metais tóxicos. As principais equações para a formação da drenagem ácida de minas são apresentadas abaixo:



## 2.5 Beneficiamento do carvão

O carvão está associado a materiais inertes incombustíveis compondo as cinzas no momento da queima. A separação desse material melhora a qualidade do carvão bruto extraído da mina, aumentando o rendimento deste no seu uso final. O processo de separação dos materiais desejáveis e indesejáveis existentes no carvão bruto, com o objetivo de obter sua adequação aos produtos comercializáveis, chama-se beneficiamento. Do processo de beneficiamento resultam: produto e rejeito. O produto é encaminhado para as termoelétricas, enquanto o rejeito é disposto em depósitos. Esses depósitos de rejeitos resultam no principal passivo ambiental das minas de carvão que podem causar a alteração da qualidade do solo, do ar e dos recursos hídricos.

### 2.5.1 Rejeitos do beneficiamento

Os rejeitos são resíduos sólidos resultantes das operações de beneficiamento e são classificados de acordo com a NBR 10.004 (ABNT 2004) como um resíduo sólido não perigoso Classe IIa – não inerte. Segundo a *Associação Brasileira de Carvão Mineral*, (2017), no ano de 2014 foram gerados 5,8 milhões de toneladas de rejeitos no Brasil no processo de beneficiamento. Do total de minério beneficiado, uma média de 60-70% da massa original é disposta nos depósitos de rejeito que possuem aproximadamente 6-8% de enxofre, predominantemente na forma de pirita ( $\text{FeS}_2$ ). A pirita se oxida na presença de oxigênio e água (principalmente água das chuvas), gerando a DAM discutida anteriormente.

Minimizar e reaproveitar os rejeitos provenientes do beneficiamento do carvão mineral torna-se vantajoso, pois trata-se de reduzir custos de tratamento para a DAM, melhorar a qualidade ambiental dos recursos hídricos, envolvendo o aproveitamento econômico de materiais e a redução do volume de rejeitos de carvão dispostos no meio ambiente (Barbosa 2017). Neste contexto, tendo em vista a crescente preocupação com questões ambientais, verifica-se a necessidade de estudar aplicações destes resíduos sólidos gerados no beneficiamento do carvão, bem como minimizar os impactos destes sobre o meio ambiente. Uma alternativa é agregar valor comercial ao rejeito, reaproveitando-o em processos de tratamento de água e efluentes como sólidos adsorventes nos processos de adsorção, podendo ser empregado *in natura* ou com a sua superfície modificada.

## 2.6 Aplicações dos resíduos de carvão

A valorização e a reutilização de resíduos de minas de carvão são alternativas para abordar as questões de resíduos de minas de carvão. Devido ao alto teor de minerais aluminossilicatos, os resíduos das minas de carvão podem ser utilizados como matéria prima de outros produtos, como, por exemplo, os materiais de construção (Taha et al. 2017b).

Haibin and Zhenling, (2010) discutiram e analisaram, baseado na teoria e prática do desenvolvimento sustentável e economia de reciclagem, a gestão de rejeitos de uma mineração em Jincheng. Foram estudadas as cadeias industriais mais integradas nos rejeitos de mineração no tratamento: as pilhas de ganga se transformaram em eco-parque artificial, a ganga utilizada para geração de energia, as cinzas utilizados como material de construção, a água de mineração de carvão foi reutilizada e reciclada em tubulações fechadas, o metano gerado foi extraído para a queima e geração de eletricidade. Esse exemplo mostra que é possível agregar valor aos rejeitos de mineração de carvão e que estes modelos podem ser aplicados em outras minas de carvão.

Fan, Zhang e Wang, (2014) estudaram a reutilização e utilização dos rejeitos de carvão na China produzida durante a mineração e o processamento de carvão. O caso de estudo foi a mina de Tiefa, um antigo campo de carvão com 60 anos de exploração de carvão, que foi selecionado para estudar os métodos para minimizar os impactos ambientais das pilhas de rejeito de carvão em um curto período. Foi realizado um projeto sistemático de utilização do rejeito com base em uma avaliação de uso e das composições. A reciclagem do rejeito de carvão depende da fabricação de tijolos, geração de eletricidade e reabilitação de terras abandonadas. Com o desenvolvimento dos métodos projetava-se o desaparecimento em 3 anos para as pilhas de carvão, o que poderia reduzir significativamente os impactos ambientais de lixões. Essas tecnologias, conduzidas no campo carbonífero de Tiefa levaram à redução dos rejeitos de carvão nas minas de carvão chinesas

Modarres and Rahmanzadeh, (2014a) investigaram o uso do rejeito de carvão em pó como material de asfalto de mistura quente por apresentar compostos pozolânicos ideais para a aplicação. Foram investigados parâmetros como estabilidade Marshall, resistência à tração indireta e testes de módulo de resiliência conduzidos em condições secas e saturadas. Com base nos resultados obtidos, os autores concluíram que rejeitos de carvão e suas cinzas apresentam maior estabilidade e módulo resiliente. Além disso, a sensibilidade à água das misturas era também melhorada pelo pó de resíduos de carvão e, especialmente, pelas suas cinzas. Os resultados indicaram que a mistura quente de asfalto contendo rejeitos de carvão em pó exibiu comportamento mais desejável do que o produto tradicional

Santos *et al.*, (2013) investigaram o uso de resíduos de carvão para produção de blocos de pavimentação de concreto. Os resultados mostraram que os resíduos de carvão considerados no trabalho podem ser usados para a substituição da areia convencional para agregado fino em blocos de pavimentação de concreto de forma a colaborar com a produção de carvão mais sustentável.

Modarres and Ayar, (2014) em outro estudo sobre aplicação do rejeito investigaram a viabilidade do uso de rejeitos de carvão e suas cinzas na produção de misturas de asfalto recicladas com emulsão betuminosa. O procedimento experimental dessa pesquisa consistiu na avaliação do desempenho da mistura reciclada a frio contendo resíduos de carvão e suas cinzas. Além disso, o impacto ambiental do uso desses resíduos foi investigado. A utilização de resíduos de carvão e suas cinzas melhorou as propriedades mecânicas, aumentando a estabilidade Marshall, resistência à tração e módulo de resiliência, e a resistência dos danos causados pela umidade. Essas propriedades mecânicas foram aperfeiçoadas devido às características pozolânicas presentes nas cinzas de resíduos de carvão.

Modarres and Rahmanzadeh, (2014b) realizaram testes de lixiviação para o material constituído de mistura de asfalto com rejeito de carvão os ensaios mostraram que a quantidade de metais pesados no lixiviado de misturas contendo resíduos de carvão e suas cinzas era menor do que o nível padrão. O que demonstra que a mistura de asfalto com rejeito de carvão é menos poluente do que a mistura de asfalto tradicional. Geralmente, a aplicação de resíduos de carvão e suas cinzas em misturas recicladas é considerada como um passo em direção à preservação ambiental, reduzindo as quantidades de resíduos acumulados e diminuindo os custos de construção em comparação a outros aditivos.

Taha *et al.*, (2017a) apresentaram uma abordagem para a recuperação de carvão residual reutilizando os rejeitos para produzir tijolos queimados. A primeira etapa visou à produção de concentrado de carvão antracito de alto grau usando um método de tratamento físico que consiste em etapas consecutivas de trituração, moagem e flotação de espuma. Parte do carvão foi recuperado, a fim de aumentar a resistência mecânica dos tijolos e reduzir as emissões de gás de efeito estufa durante o processo de queima. O estudo avaliou os efeitos da remoção de carvão do rejeito sobre as propriedades físicas e técnicas dos tijolos queimados derivados. Dessa forma o carvão resultante aprimorou a qualidade dos tijolos queimados aumentando sua resistência à flexão e diminuindo a porosidade e absorção de água. Além disso, os resultados mostraram que esse processo integrado reduz a quantidade de emissões de gás de efeito estufa em mais de 70% e permite uma produção sustentável de tijolos.

A gestão adequada dos resíduos de carvão reduz significativamente os impactos ambientais. Uma opção para resolver esse problema é transformar esses rejeitos em solo. Os objetivos do estudo de Weiler, Firpo e Schneider, (2018) foram processar rejeitos de carvão transformando-os em um substrato parecido com o solo e avaliar o crescimento das plantas capim-guiné e possíveis mudanças na especiação de enxofre. Os resíduos de carvão foram dessulfurizados por processamento de gravidade, moídos e alterados com cinzas de casca de arroz, foram adicionados escória de aço e lodo de esgoto para melhorar a estrutura física, ajustar a acidez e fornecer matéria orgânica e nutrientes. Os resultados demonstraram um crescimento saudável do capim-guiné. O crescimento das plantas e as espécies totais de enxofre (S-sulfato, S-pirita, S-orgânico) foram analisados. Os dados indicaram que as misturas de solo sofreram uma redução de 50% de pirita, um aumento de enxofre orgânico e altas medições de fertilidade. O estudo mostrou resultados promissores para o uso de rejeitos de carvão como um substrato semelhante ao solo.

## **2.7 Aplicação do rejeito de carvão como sólido adsorvente**

Alguns autores estudaram a possibilidade de utilizar os rejeitos de carvão como sólidos sorventes para o tratamento de efluentes pelo processo de adsorção. A importância desses estudos visa agregar valor a um resíduo gerado em grandes quantidades, que causa inúmeros impactos ambientais para torná-lo útil por um tempo razoável até ser descartado.

O rejeito de carvão pode ser utilizado na produção de um sólido sorvente aplicando diferentes métodos para a ativação. Lu and Do, (1992) investigaram a estrutura e as propriedades de adsorção do rejeito de carvão proveniente de Queensland na Austrália para preparar, a partir desse material, um adsorvente economicamente viável para remoção de SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>. Foram examinados a composição química, a porcentagem de cinzas e o tamanho de partícula e suas características foram relacionadas com a área e estrutura de poro. Os testes de adsorção mostraram que existem microporos nos carvões ativados que possibilitam elevadas capacidades de adsorção.

Karabulut *et al.*, (2000) estudaram a remoção de íons de metais pesados de soluções aquosas contendo níveis de contaminação baixos a moderados utilizando o rejeito de carvão de uma mina na Turquia. Foram verificados que os grupos funcionais presentes na superfície do carvão são ácidos carboxílicos e hidroxilas fenólicas. Esses grupos funcionais são os principais responsáveis pela adsorção dos íons metálicos presentes em solução, através do mecanismo de troca iônica. Sendo assim, o pH da solução demonstrou ser o principal fator que controla a quantidade de remoção de Cu (II) e de Zn (II) a partir de

soluções aquosas. O mesmo comportamento foi observado durante a adsorção competitiva, ou seja, no caso da adsorção de soluções binárias. Observou-se que o rejeito foi eficaz na remoção de Cu (II) e íons de Zn (II) de soluções aquosas.

Simate *et al.*, (2016) compilaram os conhecimentos sobre o uso do carvão como adsorvente de baixo custo em tratamento de água e esgoto processos. Os autores analisaram criticamente a composição química, as propriedades de troca iônica e adsorção do carvão e o uso dos carvões como recebidos, carvões desmineralizados, carvões sulfonados, carvões carregados de cálcio, carvões quitosanos, carvão ativado, cinzas volantes de carvão e zeólito derivado de cinzas volantes de carvão. A partir dessa revisão, embora as capacidades de intercâmbio de poluentes de vários tipos adsorventes à base de carvão fossem significativamente menores, em comparação a outras formas de adsorventes, o custo substancialmente mais baixo do carvão mostra um grande potencial para a utilização do carvão como meio de remover maior gama de poluentes da água e efluentes de águas residuais.

Illi, (2016) utilizou o rejeito de beneficiamento de carvão proveniente de Criciúma, Santa Catarina, como sólido sorvente para o tratamento de águas contaminadas com íons nitrato pelo processo de adsorção. O autor analisou a eficiência de remoção do nitrato utilizando o carvão em seu estado natural e modificado quimicamente. Assim, foi estudado a influência dos principais parâmetros de adsorção: pH, tempo de residência e concentração de sorvente. Concluiu-se que o rejeito modificado quimicamente obteve os melhores resultados apresentando remoção de 90% nas condições analisadas

Feris, (2001b) caracterizou um subproduto do beneficiamento de carvão de origem no Rio Grande do Sul e avaliou sua eficiência na remoção de poluentes metálicos (Cu, Zn e Ni) pelo processo de flotação por ar dissolvido em partículas adsorventes. Esse processo envolve a adsorção do contaminante no adsorvente e posterior remoção desse sólido da água por flotação. Foi observado que os subprodutos do beneficiamento do carvão, devido a sua alta área superficial, disponibilidade e baixo custo, podem ser considerados uma alternativa para a remoção dos contaminantes estudados, sendo bons adsorventes com potencial de aplicação.

## 2.8 Processo de adsorção

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa, na qual um ou mais componentes (adsorvatos) de uma fase fluida migram para a superfície de um sólido adsorvente. Os processos de adsorção são geralmente considerados melhores nos tratamentos de efluentes, devido à facilidade de operação e simplicidade no processo. Além disso, esta técnica pode eliminar ou reduzir os diferentes tipos de poluentes inorgânicos e orgânicos presentes nos efluentes, e, portanto, têm uma vasta aplicação na indústria (Babel and Kurniawan 2003a). As tecnologias de adsorção tem demonstrado sucesso na remoção de diversos poluentes presentes em efluentes, como o cromo (G. S. Gupta, Prasad, and Singh 1990) nitrato (Illi 2016), corantes (Feris 2001) fármacos (Andrea *et al.* 2017) e pesticidas (Boruah *et al.* 2017).

Esse processo envolve a transferência e a distribuição de equilíbrio resultante de um ou mais solutos entre uma fase fluida e uma fase sólida. A ligação entre um único soluto entre a fase fluida e a fase sólida ou a seletividade de um adsorvente para múltiplos solutos, torna possível separar solutos a partir de uma fase fluida em processos em batelada ou contínuo. Na adsorção, o sólido é chamado de adsorvente, o componente que está na fase



fluida é chamado de soluto e, quando sorvido na fase sólida passa a se chamar adsorvato. O processo está representado na Figura 2.2:

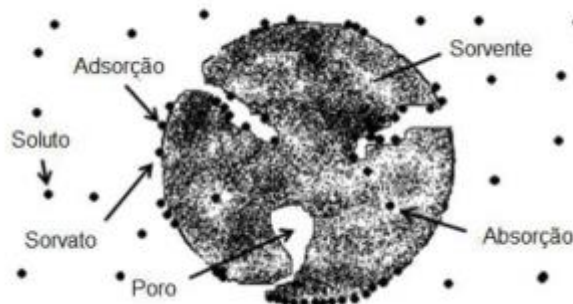


Figura 2.2: Representação esquemática do processo de adsorção.

Fonte: Adaptada de (Montanher et al. 2007)

O termo que se refere à espécie química no seu estado sorvido é chamado de sorvato enquanto que o composto livre na fase fluida é chamado de soluto, conforme indicado na Figura 2.2. A fase sólida onde ocorrem os fenômenos de sorção é chamada de sorvente. Além do sistema sólido-líquido a sorção também pode ocorrer entre as interfaces líquido-líquido, gás-líquido e gás-sólido.

O fenômeno de adsorção ocorre porque os átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido, pois seu número de coordenação é inferior ao dos átomos internos. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície, o campo dos elementos da rede não está balanceado, assim as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação, gera uma energia superficial, a qual é responsável pelos fenômenos de sorção (Vasques 2008).

A adsorção envolve, em geral, a acumulação (ou exaustão) de moléculas de soluto em uma interface (incluindo interfaces gás-líquido, fracionamento de espuma e interfaces líquido-líquido, como na detergência). No presente trabalho, serão consideradas apenas interfaces gás-sólido e líquido-sólido, com soluto distribuído seletivamente entre as fases fluida e sólida. A acumulação por unidade de superfície é pequena; assim, sólidos altamente porosos com área interna elevada por unidade de volume são preferidos. A superfície dos adsorventes geralmente são fisicamente e/ou quimicamente heterogêneas, e as energias de ligação podem variar consideravelmente de um sítio para outro.

As moléculas são atraídas para a superfície do sorvente podem ser resultado da ação de dois tipos de força: forças de dispersão-repulsão, ou forças de Van der Waals, para interações molécula-molécula. Podem resultar também de forças eletrostáticas, que são resultantes de um dipolo elétrico permanente ou momento de quadrupolo ou, ainda, de carga elétrica de uma molécula ou grupo superficial (Perry, Green, and Maloney 1997). O processo que envolve as forças de Van der Waals é chamada de adsorção física ou fisissorção e na chamada adsorção química ou quimissorção estão envolvidas ligações químicas. Em geral, o primeiro é mais adequado para o processo de regeneração do

adsorvente, enquanto o segundo pode destruir a capacidade do adsorvente. A Tabela 2.1 apresenta as principais especificidades de cada mecanismo.

Tabela 2.1: Principais da adsorção física e química.  
Fonte: Adaptado de (Perry, Green, and Maloney 1997)

<b>ADSORÇÃO FÍSICA (FISISSORÇÃO)</b>	<b>ADSORÇÃO QUÍMICA (QUIMISSORÇÃO)</b>
Baixo calor de adsorção (< 2 a 3 vezes o calor latente de evaporação)	Alto calor de adsorção (> 2 a 3 vezes o calor latente de evaporação)
Não específica	Altamente específica
Mono ou multicamada	Apenas monocamada
Nenhuma dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Temperaturas baixas	Possível de ocorrer em uma ampla faixa de temperaturas
Rápida, não-ativada, reversível	Ativada, podendo ser lenta, irreversível
Nenhuma transferência de elétrons embora possa ocorrer a polarização do sorvato	Transferência de elétrons levando à formação de uma camada entre a superfície e o sorvato

As propriedades físicas e químicas do sorvato, como sua massa molar e o tamanho da molécula determinam a capacidade de adsorção que será obtida no processo, pois essas propriedades influenciam na quantidade de moléculas que terão acesso aos poros do sólido sorvente. Outro fator relevante refere-se a solubilidade do soluto na fase fluida, pois ele está intimamente ligado a existência de interações hidrofóbicas. A adsorção também é influenciada pelo estado de ionização da molécula presente na solução, que é capaz de variar conforme sua constante de dissociação ácida (pKa) e o pH do meio em que ela se encontra (Babic et al. 2007; Cabrera-Lafaurie, Román, and Hernández-Maldonado 2014).

## 2.9 Materiais adsorventes

Os adsorventes são materiais naturais ou sintéticos de estrutura microcristalina. Os materiais adsorventes que são mais utilizados em larga escala, em ordem de volume de vendas, são carvões ativados, peneiras moleculares, sílica gel e alumina ativada

Os materiais adsorventes podem ser classificados pela sua estrutura e pela característica de adsorção da água. Os adsorventes não amorfos são vantajosos pela sua estrutura cristalina (zeólitas e silicatos) e das suas propriedades de peneiramento molecular. O caráter hidrofóbico, materiais com superfície não polar e o caráter hidrofílico, materiais com superfície polar, pode variar dependendo do adsorbato.

A Tabela 2.2 são apresentadas as classificações gerais dos adsorventes mais comuns. Por exemplo, uma peneira molecular de carbono é verdadeiramente amorfa, mas tem sido produzida para ter certas propriedades estruturais e seletivas. Da mesma forma, a extensão

da hidrofobicidade de um carvão ativado dependem do teor de cinzas e do nível de oxidação da superfície. Zeólitos são aluminossilicatos cristalinos. Adsorventes zeolíticos tiveram sua água de hidratação removida por calcinação para criar uma estrutura cristalina e adquirirem propriedades de peneira molecular que se baseiam no tamanho dessas aberturas.

Tabela 2.2: Classificação de materiais adsorventes comuns.

Fonte: (Perry, Green, and Maloney 1997)

<b>Característica</b>	<b>Amorfo</b>	<b>Estruturado</b>
<i>Hidrofóbica</i>	Carvão ativado Polímeros	Peneiras moleculares Silicalita
<i>Hidrofílica</i>	Sílica gel Alumina ativada	Zeólitas comuns: 3A (KA), 4A (NaA), 5A (CaA), 13X (NaX), modernita, etc.

Muitos adsorventes, particularmente os adsorventes amorfos, são caracterizados por sua distribuição de tamanho de poro. A distribuição de pequenos poros é geralmente determinado por análise, usando um dos vários métodos, de uma isoterma de adsorção de nitrogênio criogênico. A Tabela 2.3 mostra a classificação IUPAC de poros por tamanho. Microporos são pequenos o suficiente para que uma molécula seja atraída para ambas paredes opostas formando o poro. As funções de energia potencial para essas paredes se sobrepõem para criar um poço profundo e forte adsorção. A histerese geralmente não é observada. Em mesoporos, a condensação capilar ocorre e um ciclo de histerese é tipicamente encontrado. Os macroporos formam caminhos importantes para as moléculas se difundirem em uma partícula; para adsorção em fase gasosa, eles não se enchem com adsorvido até a fase gasosa ficar saturada

Tabela 2.3: Classificação dos tamanhos de poros

Fonte: Adaptado de (Perry, Green, and Maloney 1997)

<b>Tipo</b>	<b>Diâmetro do poro (w)</b>	<b>Características</b>
Microporo	$w < 2\text{nm}$	Potenciais de parede sobrepostos
Mesoporo	$2\text{nm} < w < 50\text{nm}$	Condensação capilar
Macroporo	$w > 50\text{ nm}$	Maior facilidade de difusão da molécula

Muitos materiais sólidos podem ser aplicados em processos de separação por adsorção. Esses sólidos podem ser utilizados uma única vez e descartados, ou, utilizado de forma regenerativa em vários ciclos tornando a técnica atraente e de baixo custo. A busca pelo adsorvente adequado é, geralmente, o primeiro passo no desenvolvimento de um processo de sorção (Ruthven 1984). Os materiais adsorventes mais utilizados na indústria podem ter várias origens conforme apresentado na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Tipos básicos de sorventes industriais.

Fonte: Adaptado de (Dąbrowski 2001)

<b>Adsorventes orgânicos</b>	<b>Adsorventes minerais</b>	<b>Outros adsorventes</b>
Carvões ativados	Sílica gel	Polímeros sintéticos
Fibras de carvão ativado	Alumina ativada	Sorventes compósitos
Peneiras moleculares	Óxidos de metais	Sorventes mistos
Fulerenos	Hidróxido de metais	
Heterofulerenos	Zeólitas	
Materiais carbonáceos	Argilas minerais	
Biossorventes	Argilas porosas heteroestruturadas (pchs)	
	Materiais inorgânicos	

Além desses materiais adsorventes tradicionais, muitos materiais alternativos como minerais, microorganismos, algas, argilas, diferentes biomassas e resíduos da indústria e da agricultura têm sido estudados. Os fatores relevantes na seleção de materiais adsorventes incluem o grau de processamento requerido e a disponibilidade desses recursos. Um adsorvente pode ser considerado de baixo custo quando requer pouco processamento, é abundante na natureza, ou consiste em um subproduto industrial, sendo

que uma melhor capacidade de sorção pode ser compensada pelo custo de processamento adicional. No presente trabalho serão estudados rejeitos do beneficiamento do carvão que surgem como uma alternativa a ser avaliada. Sólidos provenientes do processo de beneficiamento de carvão com boas características adsorventes podem ser aplicados na busca da redução do impacto ambiental (Feris 2001).

### 2.9.1 Coluna de leito fixo

A adsorção de poluentes em batelada tem sido amplamente estudada, principalmente com o intuito de investigar as condições operacionais do processo. No entanto, para ser viável a sua aplicação em maior escala, o processo contínuo exibe uma vantagem em relação à batelada. Para que seja possível realizar o *scale-up*, são necessárias informações com relação aos parâmetros de projeto da coluna, assim como a identificação das melhores condições operacionais (García-Mateos et al. 2015; Andrea et al. 2017)

O projeto dos sistemas de adsorção é baseado em alguns princípios, como: o conhecimento do equilíbrio de adsorção entre solutos na fase fluida e o soluto enriquecido na fase sólida. A seleção do material, conhecendo as propriedades de equilíbrio (isto é, capacidade e seletividade em função da temperatura e concentrações dos componentes), é de importância primordial para o processo (Perry, Green, and Maloney 1997).

De forma geral, a adsorção em leito fixo pode ser definida como a propagação de ondas de concentração de uma espécie química em uma coluna contendo partículas de sólido sorvente. A fase fluida atravessa o leito recheado e transfere calor e massa até que se atinja a saturação deste material sólido, condição na qual o processo é finalizado (Cuevas 2011).

Entre as principais variáveis do processo de sorção em regime contínuo estão: o tamanho de partícula, a velocidade que o fluido atravessa do leito (vazão) e as dimensões do leito. Tais fatores determinam não só a eficiência de separação como também a queda de pressão na coluna, a dispersão axial e as propriedades de transferência de calor, tendo um impacto importante no custo do processo (Ruthven 1984).

Na indústria, os processos de adsorção em leito fixo são aplicados com diferentes objetivos, tais como: a purificação de correntes na indústria alimentícia e farmacêutica, recuperação de solutos, separação de componentes de uma mistura e para o tratamento de efluentes (Andrea et al. 2017).

Os mecanismos de transporte e dispersão na coluna de leito fixo são apresentados na Figura 2.3 que ilustra as partículas adsorventes porosas em um leito de adsorção com suficiente generalidade para ilustrar a natureza e localização dos mecanismos individuais de transporte e de dispersão. Cada mecanismo envolve uma força motriz diferente e, em geral, dá origem a uma forma diferente de resultado matemático. Os mecanismos de transporte intraparticulares podem ser indicados por difusão de poros, difusão sólida, cinética de reação em limites de fase, ou dois ou mais desses mecanismos concomitantes (Perry, Green, and Maloney 1997).

- a) difusão nos poros preenchidos de efluente: estes poros são suficientemente grandes (macroporos) para que a molécula adsorvente escape do campo de força da superfície adsorvente. A força motriz para tal processo de difusão pode ser aproximada pelo gradiente na fração molar ou, se a concentração molar for

constante, pelo gradiente na concentração das espécies difundidas dentro dos poros;

- b) difusão na fase sólida adsorvida: é definida pela difusão em poros suficientemente pequenos ou microporos, quando a molécula difundida sofre a influência do campo de força na superfície do adsorvente. Nesse caso, o transporte pode ocorrer por um processo ativado envolvendo saltos entre os locais de adsorção. Este processo é chamado de difusão superficial ou difusão intracristalina. A força motriz para o processo pode, assim, ser aproximado pelo gradiente na concentração da espécie em seu estado adsorvido.
- c) cinética de reação nos limites de fase: taxas de adsorção e dessorção em adsorventes porosos são, geralmente, controlados por transferência de massa dentro da rede de poros e não pela cinética de adsorção na superfície. São exceções os casos de quimissorção e sistemas de adsorção por afinidade utilizados para separações biológicas, em que a cinética da formação de ligações pode ser excessivamente lenta.

A convecção intrapartícula também pode ocorrer em leitos fixos quando as partículas do sorvente possuem poros muito grandes e muito interconectados. No entanto, o fluxo de massa através dos poros do sólido é apenas uma pequena fração do fluxo total, e, portanto, a convecção intrapartícula pode afetar o transporte de espécies de difusão muito lenta, como é o caso das macromoléculas.

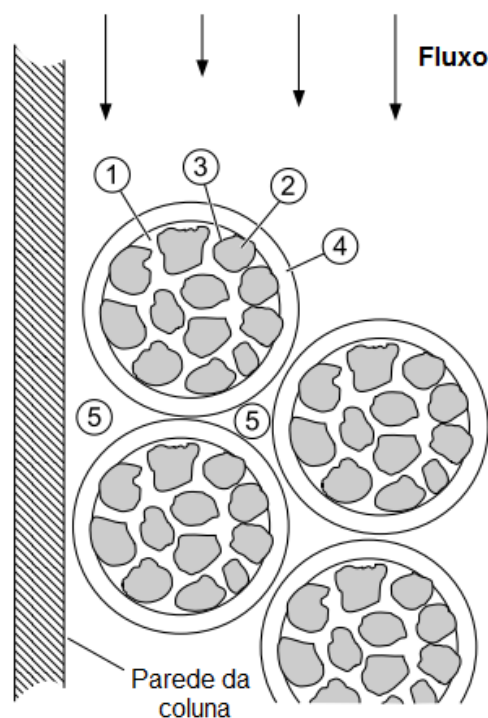


Figura 2.3: Esquema geral da sorção em partículas sólidas presentes em um leito fixo e os mecanismos de transferência de massa envolvidos: 1- difusão no poro; 2- difusão intrapartícula; 3- cinética da reação de adsorção; 4- transferência de massa externa; e 5- mistura do fluido.

### 2.9.2 Curvas de ruptura

O comportamento dinâmico das colunas é descrito em termos do perfil de concentração do adsorvato pelo tempo, que é chamado de curva de avanço ou curva de ruptura. Uma curva de ruptura típica é ilustrada na Figura 2.4.

A análise da dinâmica de uma coluna de leito fixo é baseada na análise da curva de ruptura de sua operação, a qual depende da geometria da coluna, das condições operacionais e dos dados de equilíbrio. Elas são obtidas através do monitoramento da concentração do efluente na saída da coluna, após o fluido contendo o adsorvato atravessar a coluna empacotada de adsorvente (Singh and Pant 2006).

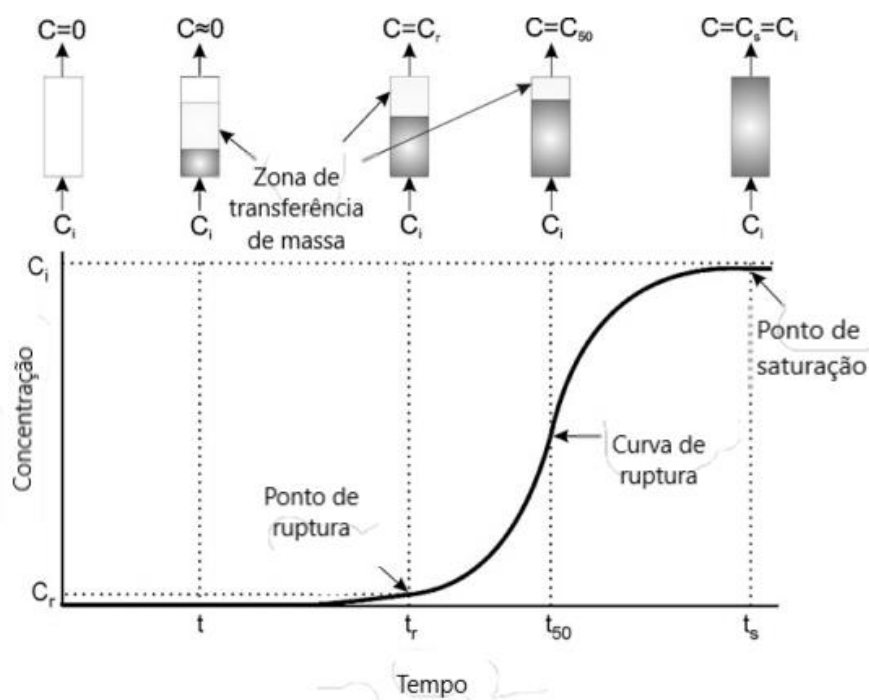


Figura 2.4: Curva de ruptura típica em uma coluna de leito fixo, relaciona a concentração de adsorvato em função do tempo de contato.

Fonte: Adaptado de (Calero, Hernáinz, Blázquez, Tenorio, et al. 2009)

Na Figura 2.4 apresenta-se o perfil de concentração em um tempo  $t$ . A primeira camada de adsorvente é responsável por praticamente toda a transferência de massa, fazendo com que a concentração do soluto no fluido diminua, sendo próxima a zero durante o restante da coluna. Conforme o fluido atravessa o leito, esta camada começa a saturar e, conseqüentemente, a maior parte da transferência de massa passa a ocorrer em uma camada seguinte, até que atinja a altura total do leito. Assim, a concentração do soluto no fluido é uma função do tempo e da posição na coluna. A concentração na saída aumenta gradativamente com o tempo até que seja muito próxima a concentração inicial ( $C_0$ ) e a operação é encerrada. Esta faixa na qual ocorre, majoritariamente, a adsorção é denominada Zona de Transferência de Massa (ZTM) (Calero, Hernáinz, Blázquez, Tenorio, et al. 2009).

A zona de transferência de massa é a superfície do leito onde a adsorção ocorre. Quando o volume do fluido começa a fluir através do coluna, a zona de transferência de massa varia de 0% da concentração de entrada (correspondente ao sorvente sem soluto) a 100% do concentração de entrada (correspondente à saturação total). O ponto de

saturação é estabelecido quando a concentração na saída da coluna é igual ou superior a 90-95% da concentração inicial (Canteli et al. 2014). O tempo de serviço é estabelecido quando a concentração do poluente no efluente atinge um valor determinado, geralmente relacionado ao limite de descarte estabelecido na legislação permitida para esse poluente, que será discutido mais adiante, o que possibilita determinar o volume de efluente tratado.

A sorção em regime contínuo é mais complexa quando comparada à adsorção realizada em tanque agitado ou batelada, pois as resistências à transferência de massa são importantes e o processo ocorre em estado não estacionário. Neste caso, a dinâmica do sistema é a que determina a eficiência do processo, e não apenas as considerações de equilíbrio. No entanto, os testes de equilíbrio de sorção em batelada ainda são importantes para o projeto de uma coluna de leito fixo (Tovar-Gómez et al. 2013).

Segundo Aksu and Gönen, 2006, a curva de ruptura na condição ideal pode ser considerada uma função degrau para separações favoráveis, isto é, há um salto instantâneo da concentração do efluente de zero para a concentração de alimentação no momento em que a capacidade da coluna é alcançada. Na prática, conforme visualizado na Figura 2.4, a curva apresenta um formato em S.

## 2.10 Performance da coluna

O desempenho da coluna de leito fixo é descrito através das curvas de ruptura, que representam o tempo em função de  $C/C_0$  (a razão da concentração do soluto na saída da coluna em um determinado tempo  $t$  para a concentração inicial do soluto na entrada da coluna,  $t=0$ ). Certos parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura podem ser empregados para avaliar o desempenho e a eficiência do leito fixo. A capacidade total da coluna ( $q_{total}$ , mg) fornece a quantidade máxima de adsorvato que pode ser adsorvida pelo leito fixo e pode ser estimada pela área sob curva de avanço (Calero, Hernáinz, Blázquez, Tenorio, et al. 2009; Salman, Njoku, and Hameed 2011; Scheer et al. 2014). Se o leito estiver completamente saturado e a concentração de entrada for constante ao longo do tempo, a capacidade total da coluna é calculada a partir da Equação 2.5:

$$q_{total} = \frac{Q \cdot C_0}{1000} \int_0^{t_{sat}} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (2.5)$$

Onde  $Q$  é a taxa de fluxo de alimentação da coluna ( $\text{mL min}^{-1}$ ),  $C$  é a concentração de saída ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_0$  é a concentração de entrada ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $t_{sat}$  é o tempo necessário para o leito se tornar saturado (min). A capacidade de leito ( $q_{bed}$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ) é um parâmetro que determina a quantidade de adsorvato recuperado pelo leito fixo por grama de adsorbente presente no leito e é calculada a partir da Equação 2.6, onde  $m$  é a massa de carvão-R1 presente no leito em g (Aksu and Gönen 2006; Calero, Hernáinz, Blázquez, Tenorio, et al. 2009; Scheer et al. 2014).

$$q_{bed} = \frac{q_{total}}{m} \quad (2.6)$$

A quantidade total de adsorvato introduzida na coluna até à saturação do leito completo ( $W$ , g) pode ser calculada utilizando a Equação 2.7 (Aksu and Gönen 2006; Calero, Hernáinz, Blázquez, Tenorio, et al. 2009; Scheer et al. 2014).

$$W = \frac{Q C_0 t_{sat}}{10^3} \quad (2.7)$$



O desempenho do leito (P) relaciona a quantidade de adsorvato retido no leito  $q_{total}$  com a quantidade de cromo alimentado na mesma corrida (W) (Aksu and Gönen 2006; Calero, Hernáinz, Blázquez, Tenorio, et al. 2009; S. Chen et al. 2012a). Um alto desempenho indica uma boa configuração operacional e o desempenho pode ser calculado usando a Equação 2.8:

$$P(\%) = \frac{q_{total}}{W} \times 100 \quad (2.8)$$

A utilização do adsorvente ( $\eta$ ) relaciona a capacidade total obtida no leito fixo ( $q_{bed}$ ) com a capacidade total obtida em um experimento em batelada ( $q_{batch}$ ) e, portanto, representa a quantidade de sítios ativos que não são utilizados no leito fixo. Este parâmetro é calculado a partir da Equação 2.9:

$$\eta = \frac{q_{bed}}{q_{batch}} \quad (2.9)$$

O tempo de permanência, que afeta a forma da curva de ruptura e o tempo de penetração, é o tempo necessário para o fluido encher a coluna vazia. Este parâmetro é importante no projeto de um leito fixo (McKay and Bino 1990), e efeitos no tempo de permanência podem ser facilmente observados como resultado de mudanças na profundidade do leito e taxa de fluxo de alimentação. O tempo de permanência real (TRV) pode ser calculado a partir da Equação 2.10.

$$TRV = \frac{\varepsilon \cdot V_L}{Q} \quad (2.10)$$

Onde  $\varepsilon$  é a porosidade do leito e  $V_L$  é o volume ocupado pelo adsorvente dentro do leito (mL). A porosidade do leito pode ser estimada pela fração de espaços vazios (volume de água destilada presente no leito fixo após o empacotamento (mL) dividido pelo volume do leito fixo (mL).

## 2.11 Modelos matemáticos

### 2.11.1 Modelagem analítica das curvas de ruptura

Os modelos matemáticos são utilizados para o projeto de colunas de leito fixo com a finalidade de adequar os dados experimentais obtidos em escala laboratorial e prever o comportamento do sistema em outras condições. Os fatores que influenciam nos modelos para um sistema de adsorção contínua são a transferência de massa e os aspectos termodinâmicos e hidrodinâmicos da operação, de modo que o modelo seja capaz de reproduzir o comportamento da dinâmica do processo de forma satisfatória. A complexidade dessas equações depende intrinsecamente do processo que se deseja reproduzir (Ruthven 1984). Em geral, eles se diferem pela escolha da taxa de adsorção, pois no balanço de massa na fase fluida, geralmente a única alteração é a negligência ou não da dispersão axial. Dependendo da complexidade dos modelos, estes podem ter solução analítica ou numérica (Tovar-Gómez et al. 2013).

Os modelos aplicados aos sistemas de adsorção em coluna de leito fixo para adsorção de monocomponentes são modelos mais simples, que possuem solução analítica. Normalmente, é negligenciada a dispersão axial na coluna e considera-se que a cinética de adsorção controla o processo transporte das moléculas de sorvato desde a fase fluida até a fase sólida (Cuevas 2011). Os mais conhecidos e utilizados são os modelos de Thomas,

(1944), Bohart and Adams, (1920) e o modelo de Yan (Chiavola, D'Amato, and Baciocchi 2012; Song et al. 2011).

#### a) Modelo de Thomas

O modelo analítico de Thomas (Thomas 1944) é, frequentemente, utilizado para descrever curvas de ruptura em colunas de leito fixo e os parâmetros que influenciam o sistema. As considerações admitidas para o modelo são (Tovar-Gómez et al. 2013; McKay and Bino 1990; Calero, Hernáinz, Blázquez, Tenorio, et al. 2009):

- taxa de adsorção representada pela isoterma de Langmuir;
- cinética reversível de segunda-ordem;
- sorção controlada pela transferência de massa na superfície;
- não ocorre dispersão axial no leito;
- condições de operação a temperatura e pressão constantes.

A forma analítica do modelo de Thomas é representada pela seguinte Equação 2.11:

$$\frac{C_f}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{th}}{Q} \cdot (q_{th} \cdot m - C_0 \cdot Q \cdot t)\right)} \quad (2.11)$$

Onde  $k_{th}$  é a constante de Thomas ( $\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ ),  $Q$  é a vazão ( $\text{mL min}^{-1}$ ),  $q_{th}$  é a capacidade de sorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $m$  é a massa de sorvente no leito (g) e  $t$  é o tempo (min).

#### b) Modelo de Bohart-Adams

Bohart e Adams (1920) desenvolveram o primeiro modelo conhecido para representar as curvas de ruptura da dinâmica de sorção do gás cloro em colunas de leito fixo de carvão. A Equação 2.12 demonstra a expressão utilizada

$$\frac{C_f}{C_0} = \frac{\exp(k_{AB} \cdot C_0 \cdot t)}{\exp\left(\frac{k_{AB} \cdot N_0 \cdot H}{v}\right) - 1 + \exp(k_{AB} \cdot C_0 \cdot t)} \quad (2.12)$$

Onde  $k_{AB}$  é a constante de Bohart-Adams ( $\text{L min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ ),  $N_0$  é a máxima capacidade volumétrica de sorção ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $v$  é a taxa de fluxo linear ( $\text{cm min}^{-1}$ ),  $H$  é a altura do leito (cm) e  $t$  é o tempo (min).

A taxa de fluxo linear pode ser calculada pela Equação 2.13:

$$v = \frac{Q}{A} \quad (2.13)$$

Onde  $Q$  é a vazão volumétrica ( $\text{mL min}^{-1}$ ) e  $A$  é a área da seção transversal da coluna ( $\text{cm}^2$ ).

O modelo considera que a taxa de sorção é proporcional à capacidade residual do sorvente e às concentrações das espécies sorvidas. Além disso, assume que o equilíbrio de adsorção não é instantâneo, e considera que não ocorre dispersão axial no leito (Andrea et al. 2017).

É frequentemente reportado que o modelo de Bohart-Adams é utilizado para ajuste dos dados experimentais até a primeira parte da curva de ruptura (Meng et al. 2013; Han et al. 2009; Cruz-Olivares et al. 2013). Segundo Calero et al. (2009), quando a equação 2.14 é satisfeita:

$$\exp\left(\frac{k_{AB} \cdot N_0 \cdot H}{v}\right) \gg 1 \quad (2.14)$$

O modelo pode ser aplicado apenas para a porção inicial da curva de ruptura, para valores inferiores a 15% da concentração inicial, e a Equação 2.12 é reduzida a Equação 2.15 (Gong et al. 2015; Meng et al. 2013; Han et al. 2009).

$$\frac{C_f}{C_0} = \exp\left(k_{AB} \cdot C_0 \cdot t - \frac{k_{AB} \cdot N_0 \cdot H}{v}\right) \quad (2.15)$$

### c) Modelo de Yan

O modelo de Yan, ou modelo *Modified Dose-Response*, foi desenvolvido em 2001 com o objetivo de minimizar o erro do ajuste matemático do modelo de Thomas, especialmente para tempos de operação muito grandes ou muito pequenos (Albadarin et al. 2012; Calero, Hernáinz, Blázquez, Tenorio, et al. 2009; Canteli et al. 2014). O modelo é expresso pela Equação 2.16:

$$\frac{C_f}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 \cdot Q \cdot t}{q_Y \cdot W}\right)^{a_Y}} \quad (2.16)$$

Onde  $q_Y$  é a capacidade de sorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $a_Y$  é a constante do modelo de Yan.

### d) Modelo BDST

O modelo *Bed Depth Service Time* (BDST) prediz a relação entre a altura do leito,  $H$ (cm), e o tempo de operação,  $t$  (min). Este modelo assume que a taxa de adsorção é controlada pela reação do adsorvato na superfície livre do adsorvente (Canteli et al. 2014; Zou, Zhao, and Zhu 2013).

A Equação 2.17 expressa a relação linear entre a altura do leito,  $H$ , e o tempo de serviço,  $t$ .

$$t = \frac{N_0}{C_0} H + \frac{1}{K_{BDST} C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) \quad (2.17)$$

Onde  $N_0$  é a capacidade de adsorção ( $\text{mg mL}^{-1}$ ),  $v$  é a velocidade do fluido ( $\text{cm min}^{-1}$ ),  $C_t$  é a concentração de saída no tempo  $t$  ( $\text{mg mL}^{-1}$ ) e  $K_{BDST}$  é o coeficiente de transferência de massa ( $\text{mL mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).  $K_{BDST}$  e  $N_0$  podem ser calculados pelo coeficiente angular e linear, respectivamente, a partir do gráfico de tempo( $t$ ) em função da altura do leito( $H$ ) nas dadas razões  $C_t/C_0$  que são chamadas de linhas de iso-concentração.

Na linha de iso-concentração de 50% ( $C_t/C_0 = 0.50$  e  $t = t_{0,50}$ ), o termo linear da Equação torna-se indeterminado igual a  $\ln(1)$ , e a Equação 2.17 é reduzida à Equação 2.18.

$$t_{0,50} = \frac{N_0}{C_0 v} H \quad (2.18)$$

Logo, o gráfico de  $t = t_{0.50}$  na linha de concentração de 50% em função da altura do leito(H) passa pela origem e o termo  $N_0$  pode ser calculado pelo coeficiente angular da reta Equação 2.17. A forma simplificada do modelo BDST apresentada por (Goel, Kadirvelu, Rajagopal, and Kumar 2005) é expressa pela Equação 2.19.

$$t = aH + b \quad (2.19)$$

Onde  $a$  é o coeficiente angular ( $\text{min.cm}^{-1}$ ) e  $b$  é o coeficiente linear (min) da reta obtida pela Equação 2.20 e Equação 2.21 respectivamente.

$$a = \frac{N_0}{C_0 v} \quad (2.20)$$

$$b = \frac{1}{K_{BDST} C_0} \ln \left( \frac{C_0}{C_t} - 1 \right) \quad (2.21)$$

A inclinação da curva dada pela Equação 2.20 na dada velocidade  $v$  pode ser usado para obter o coeficiente angular de uma velocidade  $v'$  diferente utilizando a Equação.

$$a' = a \frac{v}{v'} \quad (2.22)$$

Onde  $a'$  é o coeficiente angular para a nova velocidade,  $v'$  ( $\text{cm min}^{-1}$ ). O modelo assume que o coeficiente linear permanece constante quando a velocidade é variada.

O modelo BDST pode ser utilizado para definir as linhas de iso-concentração para outras vazões de alimentação. O software Microsoft Excel® foi utilizado para realizar a regressão linear para o ajuste de dados. A adequação dos dados é avaliada pelo coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e pela soma dos quadrados dos erros (ERRSQ).

O erro  $E$  (%) utilizado para calcular a diferença entre o tempo experimental ( $t_{\text{exp}}$ ) e o tempo predito ( $t_{\text{cal}}$ ) nos modelos anteriores está apresentado na Equação 2.23.

$$E(\%) = \frac{|t_{\text{exp}} - t_{\text{cal}}|}{t_{\text{exp}}} \times 100 \quad (2.23)$$

## 2.12 Metais pesados

Os metais pesados estão entre os contaminantes mais tóxicos presentes na água superficial. As principais fontes de metais tóxicos são os resíduos industriais de processos como galvanoplastia, acabamento de metais e fabricação. Os metais pesados que não se degradam em íon metálico não tóxico nos produtos finais, devem ter suas concentrações reduzidas antes de serem lançadas no meio ambiente. De outra forma podem representar uma ameaça para a saúde pública e/ou afetar a qualidade água potável (Sulaymon, Abid, and Al-najar 2009).

Os efeitos dos metais pesados e seus compostos em humanos, animais e plantas, são bastante variados. A ingestão de metais pesados em humanos pode ocorrer principalmente por alimentos contaminados, água potável e absorção pela pele e pulmão. De acordo com a Organização Mundial da Saúde, os metais mais tóxicos são o alumínio, cromo, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio, mercúrio e chumbo (Sulaymon, Abid, and Al-najar 2009).

Uma série de métodos de tratamento para remoção de íon metálicos pesados de efluentes industriais incluem precipitação química, troca iônica, filtração, separação por

membrana e adsorção. Entre esses a adsorção é considerada o método mais eficaz para remoção de íons metálicos dissolvidos (El-Naas, Al-Zuhair, and Alhaija 2010).

A adsorção é o processo mais comumente empregado devido a operação simples. Além disso, o custo para sua aplicação é relativamente baixo, em comparação com outros processos de tratamento. A adsorção é frequentemente usada no final de uma sequência de tratamento para o controle da poluição, devido ao alto grau de purificação que pode ser alcançada. O carvão ativado é o adsorvente comercial mais utilizado para a aplicação da técnica de adsorção (Lim and Aris 2014).

Processos industriais que produzem efluentes aquosos contendo cromo hexavalente e outros íons metálicos pesados são apresentados na Tabela 2.5. Compostos de cromo são amplamente utilizados em indústrias de galvanoplastia, metal acabamento, fitas magnéticas, pigmentos, curtimento de couro, madeira, fabricação de produtos químicos, latão, catálise e assim por diante.

Tabela 2.5: Segmentos industriais que mais utilizam metais pesados

Fonte: (Mohan and Chander 2006)

Processo industrial	Ni	Pb	Zn	Cu	Cd	Hg	As	Cr	Mn	Fe
Automobilístico	X	X	X		X			X		X
Refinamento de petróleo	X	X	X	X			X	X		X
Papel	X	X	X	X		X		X		
Tecido								X		
Aço	X	X	X		X		X	X		X
Químicos orgânicos		X	X		X	X	X	X		X
Químicos inorgânicos		X	X		X	X	X	X		X
Fertilizantes	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Plástico										X
Couro								X		
Mineração		X		X	X	X	X		X	
Galvanoplastia			X	X	X			X		
Vidro							X			

Os metais pesados são os principais contaminantes de efluentes industriais sendo uma importante questão ambiental. Embora as tecnologias de controle tenham sido aplicadas a muitas fontes industriais e municipais, o total quantidade destes agentes liberados para o meio ambiente permanece alto e saturando água, ar e solo conforme apresentado na Tabela 2.6.

Tabela 2.6: Descarga global de metais pesados em elementos-traço (1000 toneladas métricas/ano).

Fonte: Adaptado de (Mohan and Chander 2006)

Descarga total de metais pesados em baixas concentrações (1000 toneladas métricas/ano)			
Metal	Água	Ar	Solo
Arsênico	41	19	82
Cádmio	9.4	7.4	22
Cromo	142	30	896
Cobre	112	35	954
Chumbo	138	332	796
Mercúrio	4.6	3.6	8.3
Níquel	113	56	325
Selênio	41	3.8	41
Titânio	ND	6.4	ND
Zinco	226	132	1372

### 2.12.1 Cromo

O cromo pode ocorrer nos seguintes estados de oxidação +2, +3 e +6, mas o  $\text{Cr}^{+2}$  é instável e muito pouco se sabe sobre a sua hidrólise. A hidrólise do Cr (III) produz espécies mononucleares  $\text{CrOH}^{+2}$ ,  $\text{Cr(OH)}^{+2}$ ,  $\text{Cr(OH)}^{-4}$ , espécies neutras  $\text{Cr(OH)}_3$  e espécies polinucleares  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2$  e  $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{+5}$ . A hidrólise do  $\text{Cr}^{+6}$  produz espécies neutras e aniônicas, predominantemente  $\text{CrO}_4^{-2}$ ,  $\text{HCrO}_4^{-2}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ . Em pH baixo e altas concentrações de cromo,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$  predomina, enquanto que em um pH maior que 6.5, Cr (IV) existe na forma de  $\text{CrO}_4^{-2}$ . O Cr (III) é classificado como um ácido duro e forma complexos relativamente fortes com oxigênio e ligantes doadores de elétrons (Babel and Kurniawan 2003a).

Os compostos de cromo hexavalente são mais tóxicos que o Cr (III) devido a sua alta solubilidade em água e mobilidade. Por outro lado, o cromo trivalente é insolúvel e, portanto, imóvel sob condições ambientais. As formas mais solúveis, móveis e tóxicas do cromo hexavalente nos solos são o cromato e o dicromato. A forma hexavalente é rapidamente reduzida a cromo trivalente sob condições aeróbicas. Os hidróxidos e óxidos trivalentes insolúveis, estado que não pode lixiviar (Felter and Dourson 1997).

O cromo (III) é um oligoelemento essencial no metabolismo dos mamíferos. Além da insulina, é responsável pela redução dos níveis de glicose no sangue, e é usado para controlar certos casos de diabetes. Também é utilizado para reduzir os níveis de colesterol

no sangue diminuindo a concentração de lipoproteínas de baixa densidade Cr (III) é fornecido por uma variedade de alimentos como levedura de cerveja, fígado, queijo, pães integrais e cereais e brócolis. O cromo auxilia no desenvolvimento muscular e está presente em suplementos alimentícios contendo cromo picolinate (forma mais solúvel). Em contraste, o Cr (VI) é perigoso por qualquer rota de exposição (Barbosa 2017). O cromo hexavalente existe sob a forma de sais de ácido crômico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ), íon cromato de hidrogênio ( $\text{HCrO}_4^-$ ) e íon cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Na Figura 2.5 é apresentado o diagrama de especificação de Cr (VI) dependendo do pH. A espécie  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  predomina em pHs inferiores 1,0, a espécie  $\text{HCrO}_4^-$  predomina em pHs de 1,0 a 6,0 e  $\text{CrO}_4^{2-}$  em pH acima de 6,0. O íon dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) é um dímero de  $\text{HCrO}_4^-$  menos uma molécula de água que se forma quando a concentração de cromo excede  $1 \text{ g.L}^{-1}$

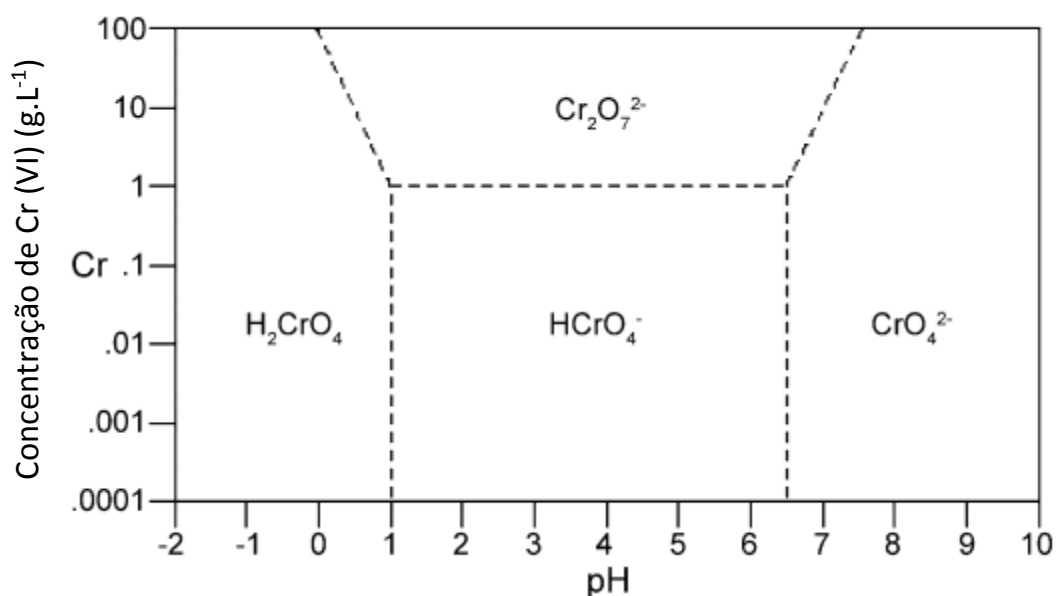


Figura 2.5: Diagrama de especificação do Cr (VI).

Fonte: (Mohan and Chander 2006)

A exposição aguda ao íon Cr (VI) causa náuseas, diarreia, lesão no fígado e renal, dermatite, hemorragia interna e problemas respiratórios. A inalação pode causar toxicidade aguda, irritação e ulceração do septo nasal e sensibilização respiratória (asma) e a ingestão pode afetar as funções renais e hepáticas. O contato com a pele pode resultar em danos por envenenamento sistêmico ou mesmo queimaduras graves e interferência na cicatrização de cortes ou arranhões. Se não for tratada prontamente, isso pode levar à ulceração e dermatite de contato alérgica crônica grave e o contato com os olhos pode causar danos permanentes. (Mohan and Pittman 2006b)

Além dos efeitos em seres vivos, diversos estudos já comprovaram que a falta de tratamento adequado dos efluentes levou a sérios problemas de contaminação de água, solo e ar. Portanto, a diretriz de água potável recomendada pela Environmental Protection Agency (EPA) nos EUA é  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  e a legislação brasileira (CONAMA, 2011) estabelece a concentração de cromo trivalente como no máximo  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  e a concentração de cromo hexavalente de  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Diversas tecnologias têm sido desenvolvidas para a remoção de cromo da água e de efluentes. Alguns dos métodos mais conhecidos estão apresentados na Tabela 2.7. A



precipitação química tem sido tradicionalmente o método mais utilizado. A desvantagem da precipitação é a grande geração de lodo, constituindo um problema de descarte de resíduos sólidos. A troca iônica é considerada uma alternativa melhor, no entanto, não é economicamente atraente.

A maioria dos métodos de remediação remove com mais eficácia o íon cromo (VI) cromo de águas ou águas residuais contendo concentrações iniciais relativamente elevadas normalmente acima de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . Dessa forma, a adsorção evoluiu como a linha de frente a de cromo e em geral, os carbonos ativados são amplamente utilizados como adsorventes eficazes para o tratamento de águas residuais (Karabulut et al. 2000).

Karabulut *et al.*, (2000) relata que adsorção é o melhor método para o remoção de íons metálicos em baixas concentrações (ppm). No processo de adsorção podem ser usados adsorventes não específicos, como carvão ativado, óxidos metálicos, sílica e resina de troca iônica, resinas ou adsorventes específicos que consistem de um ligante (por exemplo, material de permuta iônica ou agentes quelantes) que interage com os íons metálicos especificamente) ou microesferas poliméricas (por exemplo, poliestireno, celulose, poli-hidroxietil metacrilato). Também podem ser usados carvões de baixo custo comercial ou rejeitos de carvão que, embora possuam menores capacidades de adsorção, em comparação com outros materiais, apresentam substancialmente menor custo.

Tabela 2.7: Métodos mais utilizados para remoção de metais pesados em efluentes aquosos.

Fonte: Autor(2018)

Técnica	Fonte
Precipitação química	Patterson and Minear, 1975
Troca iônica	Gode and Pehlivan, 2005
Separação por membranas	Kozlowski and Walkowiak, 2002
Ultrafiltração	Ghosh and Bhattacharya, 2006
Flotação	Matis and Mavros, 1991
Eletrocoagulação	Parga <i>et al.</i> , 2005
Extração por solvente	Salazar <i>et al.</i> , 1992
Sedimentação	Song <i>et al.</i> , 2011
Precipitação	Roundhill and Koch, 2002
Precipitação eletroquímica	Roundhill and Koch, 2002
Lavagem de solo	Roundhill and Koch, 2002
Extração eletrocinética	Roundhill and Koch, 2002
Fitorremediação	Roundhill and Koch, 2002
Redução	Chen and Hao, 1998
Osmose reversa	Ozaki, Sharma and Saktaywin, 2002
Diálise/eletrodiálise	Mohammadi <i>et al.</i> , 2005
Adsorção	V K Gupta <i>et al.</i> , 1998; Babel and Kurniawan, 2003b; Gupta and Ali, 2006
Quelação	Tels, 1987

Na Tabela 2.8 são apresentados alguns estudos de revisão que foram publicados utilizando o processo de adsorção com o uso de carvão ativado e uso de outros adsorventes de baixo custo. Allen, Whitten and McKay, (1998) revisaram a produção e caracterização do carvão ativado de muitas fontes carbonosas. Foram realizadas caracterizações por

porosimetria, sorptometria, topografia, distribuição de tamanho de poro, isothermas e medições de área de superfície para carvão ativado derivados de materiais lignocelulósicos (turfa e linhite). Pollard *et al.*, (1992) revisaram alternativas de baixo custo para o carvão ativado para tratamento de água e esgoto.

Tabela 2.8: : Estudos de revisão sobre materiais adsorventes para remoção de cromo e metais pesados.

Fonte: Autor (2018)

<b>Adsorvente</b>	<b>Fonte</b>
Carvão ativado e adsorventes de baixo custo	Mohan And Charles U. Pittman, 2006
Carvão ativado de várias fontes carbonosas	Allen, Whitten And Mckay, 1998
Carvão ativado alternativos de baixo custo	Pollard <i>Et Al.</i> , 1992
Algas marrons	Thoman <i>Et Al.</i> , 2006
Biomassa fúngica	Gavrilescu, 2004
	Kapoor And Viraraghavan, 1995
Resíduos de pneus	Mui, Ko And Mckay, 2004

A pesquisa sobre remoção de íon cromo (VI) por adsorção avançou significativamente conforme os estudos apresentados. O custo da operação varia dependendo do país onde os adsorventes são produzidos e numerosos carvões ativados comercialmente estão disponíveis para serem utilizados para a adsorção de íon cromo (VI). No entanto, os custos de modificação química raramente são mencionados nos relatórios de pesquisa. Além disso, a maioria dos trabalhos descreve apenas experimentos em batelada e pouca consideração é dada aos estudos em coluna de leito fixo. As isothermas de adsorção de equilíbrio em batelada não podem simular ou prever performances diretamente para a operação em coluna de leito fixo (Mohan and Pittman 2006a).

### 2.13 Adsorção em coluna de leito fixo

Baral *et al.*, (2009) avaliaram a viabilidade de utilizar uma planta daninha *Salvinia cucullata* de água doce termicamente ativada para a remoção de Cr (VI) a partir de águas residuais através de estudos em coluna. Analisou-se o efeito da vazão, altura do leito e concentração de Cr (VI) na solução de entrada sobre a capacidade de adsorção da planta daninha ativada. A capacidade de adsorção aumentou com a diminuição da taxa de fluxo e da altura do leito, mas aumentou com o aumento da concentração inicial de adsorvente. Quatro modelos cinéticos diferentes foram aplicados. Adams – Bohart, tempo de serviço da profundidade do leito (BDST), Thomas e Yoon-Nelson foram aplicados aos dados experimentais para curva de avanço. Assim foi possível determinar os parâmetros característicos da coluna para projetar estudos em coluna em larga escala.

Estudou-se a adsorção de um pesticida, o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) a partir de solução aquosa utilizando carvão ativado derivado de folhas óleo de palmeira (PFAC) em sistemas de batelada e coluna de leito fixo. Para os estudos de coluna, os efeitos da concentração inicial de ácido 2,4-D, altura de leito e taxa de fluxo na adsorção de poluente no adsorvente PFAC foram investigados. A maior capacidade de leito de 45 mg.g<sup>-1</sup> a concentração inicial de 150mg.L<sup>-1</sup>, fluxo de 10mL.min<sup>-1</sup> e altura do leito do PFAC de 3 cm. Os três modelos, nomeadamente Bohart-Adams, Thomas e Yoon-Nelson foram aplicados

para prever as curvas de ruptura e determinar os parâmetros característicos. O método do erro relativo médio foi usado para determinar o modelo com o melhor ajuste e verificou-se que o modelo Bohart-Adams descreveu melhor a adsorção contínua de 2,4-D na PFAC (Salman, Njoku, and Hameed 2011).

O uso potencial do caroço de oliva foi analisado como biossorvente de baixo custo para Cr (III) a partir de soluções aquosas em um sistema contínuo. Primeiro, os experimentos foram realizados em coluna de leito fixo para testar a influência de vários parâmetros no tempo de ruptura e saturação. O tempo de avanço e saturação aumentaram com a diminuição da vazão. O mesmo efeito foi observado quando a profundidade do leito aumentou. A capacidade de sorção do caroço de oliva aumentou à medida que a concentração de entrada Cr (III) aumentou até que um valor próximo a  $0,800 \text{ mg.g}^{-1}$  foi atingido e, então, permaneceu constante. Dados da coluna obtidos em diferentes condições foram descritas usando os modelos de Adams-Bohart, Thomas, Yoon e Nelson, e Dose-Resposta. A previsão encontrada da curva de avanço pelos modelos Adams-Bohart e Dose-Resposta foi satisfatório. Foi concluído que o modelo Adams – Bohart pode ser usado para representar a região inicial curva de avanço, enquanto o modelo Dose-Resposta foi o que melhor reproduziu o conjunto curva para todas as concentrações de entrada de Cr (III) (Calero, Hernáinz, Blázquez, Tenorio, et al. 2009).

Um estudo contínuo em leito fixo foi realizado utilizando um biossorvente de ligação multimetal (MMBB) para remoção de cádmio, cobre, chumbo e zinco. O efeito da altura do leito, a concentração de metal e a profundidade do leito foram investigados em  $\text{pH } 5,5 \pm 0,1$  para amostras de águas residuais sintéticas. Os resultados confirmaram que a quantidade total de adsorção de metal diminuiu aumentando-se a taxa de fluxo e também aumentou quando cada concentração de metal também aumentou. As capacidades máximas de biossorção foram  $38.25$ ,  $63.37$ ,  $108.12$  e  $35.23 \text{ mg.g}^{-1}$  para Cd, Cu, Pb e Zn, respectivamente, para as condições de 31 cm de altura do leito,  $10 \text{ mL.min}^{-1}$  de vazão e  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  de concentração inicial. O modelo de Thomas descreveu mais adequadamente o comportamento dinâmico da coluna, em comparação com os modelos de Dose Resposta e Yoon-Nelson. Finalmente, foram realizados estudos de dessorção que indicaram que o biossorvente carregado com metal poderia operar em três ciclos consecutivos de sorção, dessorção e regeneração testado para a aplicação de um efluente real de águas residuais contendo esses metais (Abdolali et al. 2017).

Foi estudada a biossorção de Cu(II) utilizando casca de coco em uma coluna de leito fixo. A coluna de biossorção de Cu (II) apresentou o melhor desempenho na concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de entrada de Cu (II),  $10 \text{ mL min}^{-1}$  de vazão e profundidade do leito de 20cm. A adsorção de equilíbrio de Cu (II) foi de  $7,25 \text{ mg g}^{-1}$ . A simulação da curva de avanço foi bem sucedida aplicando o modelo BDST e Yoon-Nelson, mas o conjunto da curva de avanço foi melhor prevista pelo modelo de Clark. Esses dados foram utilizados para o projeto de uma coluna de leito fixo para Cu (II) para remoção de águas residuais por biossorção em casca de coco (Acheampong et al. 2013).

Um material de alginato quimicamente modificado foi aplicado para a remoção de metais pesados preparado usando polietilenimina (PEI) como reagente de modificação. O material foi empregado para a adsorção de Cr (VI) em soluções aquosas. A caracterização foi realizada por espectroscopia de infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). A capacidade máxima de adsorção para Cr (VI) foi de  $431,6$

$\text{mg.g}^{-1}$ , foi muito superior a do alginato de sódio sem modificação (SA) ( $24,2\text{mg.g}^{-1}$ ). Os modelos de Thomas e Bohart-Adams foram adaptado com sucesso para as curvas de ruptura obtidas sob diferentes condições experimentais no processo contínuo (Yan et al. 2017).

Avaliou-se desempenho de coluna de leito fixo com carvão ativado de casca de coco como adsorvente de aroma de café composto do benzaldeído presente em solução aquosa. Os efeitos dos seguintes parâmetros foram avaliados: concentração de entrada ( $91,9\text{mg L}^{-1}$  e  $440,0\text{mg L}^{-1}$ ), vazão de alimentação ( $3,9\text{mL.min}^{-1}$  e  $11,8\text{mL.min}^{-1}$ ), profundidade do leito (30mm e 90mm) e diâmetro interno da coluna (6,2mm e 12,2mm). Os resultados mostraram que a capacidade do leito, capacidade total e o tempo de saturação diminuíram à medida que a taxa de fluxo de alimentação foi aumentada. O efeito oposto foi observado com um aumento na profundidade do leito. Aumentar a concentração de entrada resultou em maior adsorção de aroma. A aumento no diâmetro interno sem alterar a taxa de fluxo de alimentação resultou em melhor recuperação de aroma. Dados obtidos a partir da análise dos efeitos do fluxo de alimentação e profundidade do leito foram utilizados para um estudo de escala usando o modelo de tempo de serviço em profundidade na cama, que apresentou bons resultados, com erros inferiores a 12% (Canteli et al. 2014).

Alguns estudos utilizando a adsorção em modo contínuo em coluna de leito fixo estão compilados na Tabela 2.9.

Tabela 2.9: Estudos de adsorção em coluna de leito fixo.

Fonte: Autor(2018)

Referência	Adsorvente	Poluente	Dados da Coluna	Variáveis estudadas	Resultados
Lignin <i>et al.</i> , 2012	Lignina Ativada (Ácido Ortofosfórico)	Cr(VI)	Comprimento: 6 cm Diâmetro Interno: 0.9cm	pH da solução: 2-8 Concentração Inicial: 0.483-1.981 mmol.L <sup>-1</sup> Vazão: 1.0-3.1 cm <sup>3</sup> .min, Massa de adsorvente: 0.11-0.465 g	A capacidade de adsorção depende do pH ( diminui quando o pH aumenta). Modelo de Thomas e Modelo Dose-Resposta
Omidvar Borna <i>et al.</i> , 2016	Carvão Ativado (Hibiscus Cannabinus kenaf)	Cr(VI)	Comprimento: 25 cm Diâmetro Interno: 0,55 cm	Massa de adsorvente: 2,2g Profundidade leito: 15 cm Concentração inicial: 0,5mg/l Vazão: 2,2 ml/min	Capacidade de adsorção: 582 µg/g Modelo de Yoon-Nelson e Thomas
Wang, Li and Zeng, 2015	Fibra Troca Iônica	Cr(VI)	Comprimento: 12 cm Diâmetro Interno: 1 cm	Massa de adsorvente: 0,50g Densidade do leito: 0.2g.cm <sup>3</sup> pH:2 Vazão: 0.43 mL.min;	Capacidade de adsorção: 201,2mg/g Alta influência da concentração e baixa influência da vazão na capacidade de adsorção. Modelo de Thomas
Akhigbe, Ouki and Saroj, 2016	Zeólita modificada com prata	<i>Escherichia coli</i> e metais pesados(Cd e Zn)	Comprimento: 30cm Diâmetro Interno: 1.5 cm	Altura do leito: 0.5,1 e 2.5 cm Vazão: 1-5 mL/min	Tempo de ruptura para <i>E.coli</i> 570 min e para o Cd e Zn 1080 min; Recuperação da prata: 97-98%; O tempo de vida da coluna aumenta com o decréscimo da vazão e aumento da altura do leito.

Chen <i>et al.</i> , 2012b	Amido de milho modificado	Cr(VI)	Comprimento: 29cm Diâmetro Interno:2,2 cm ;	Profundidade do leito: (1.4,2.2 e 2.9 cm); Vazão: 5,10 e 15 mL/min; Concentração de Cr(VI): 100,200 e 300 mg/L; pH: 2.66,4.91 e 5.66;	Tempo de exaustão aumenta com o aumento da profundidade do leito. Tempo de exaustão decrece com a vazão e concentração inicial; Modelos utilizados para curva de avanço: Adams- Bohart, Thomas e Yoon- Nelson. A capacidade de adsorção aumenta com o aumento da profundidade do leito;
-------------------------------	------------------------------	--------	---	--	---

### 3 Materiais e Métodos

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Sólido sorvente

Foi utilizado como sólido sorvente o rejeito do beneficiamento de carvão da bacia carbonífera de Moatize, localizada em Moçambique, na granulometria entre 0,7 e 1,5mm denominado R1. Os rejeitos foram fornecidos pelo laboratório de Processamento Mineral da Universidade Federal do Rio Grande do Sul onde o sólido foi macerado e peneirado.

##### 3.1.2 Reagentes

Os ensaios foram realizados utilizando água destilada na preparação das soluções. Na preparação do efluente sintético de cromo (VI) foi utilizado dicromato de potássio ( $\text{KCr}_2\text{O}_7$ , Sigma-Aldrich), para ajuste do pH foi utilizado ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Anidrol) e hidróxido de sódio (NaOH, Neon). Como indicador para a análise de cromo foi utilizada difenilcarbazida ( $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ , Vetec) e acetona anidra ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , Panreac). Para a limpeza de vidraria foi utilizado ácido nítrico.

##### 3.1.3 Equipamentos

Para os ensaios de adsorção em coluna de leito fixo, os equipamentos utilizados para este estudo foram: medidor de pH (OHAUS, modelo Starter3100), bomba peristáltica (Ismatec MCP ISM404B), coluna de vidro fabricada em borossilicato com 20 mm de diâmetro interno e 300 mm de comprimento total. Para análise de cromo foi utilizado o espectrofotômetro UV-Vis (Thermo Fisher Scientific, modelo Genesis 10S) no comprimento de onda de 540 nm.

##### 3.1.4 Análise do sólido

O rejeito do beneficiamento de carvão foi caracterizado por diferentes análises: distribuição granulométrica, densidade aparente, massa específica, área superficial, volume dos poros, diâmetro dos poros, ponto de carga zero, fluorescência de raios X e difração de raios X.

#### Distribuição granulométrica

A determinação da distribuição granulométrica do sólido R1 foi realizada pelo peneiramento, onde foram utilizadas peneiras de 12, 14, 16 e 25 mesh.

#### Densidade aparente

A determinação da densidade aparente foi realizada com a metodologia descrita pela norma ASTM D2854-96. Nesse procedimento é determinada a razão entre a massa do sólido sorvente e o volume que ele ocupa segundo a Equação 3.13.1:

$$d_a = \frac{\text{massa de sólido (g)}}{\text{volume ocupado pelo sólido (mL)}} \quad (3.1)$$

#### Massa específica

A massa específica dos sólidos sorventes foi determinada por meio do volume de água deslocado quando uma quantidade determinada de sólido foi adicionada a certo volume



de água. Em uma proveta de 100 mL foram colocados 50mL de água e 5 g de sólido. Verificou-se então o volume final de água, correspondente ao volume inicial (50 mL) mais o volume de água deslocado pela adição do sólido, permitindo-se calcular a massa específica através da Equação 3.2

$$\rho = \frac{\text{massa de sólido (g)}}{\text{volume final (mL)} - \text{volume inicial (mL)}} \quad (3.2)$$

### Área superficial, fluorescência de raios X, porosidade e diâmetro dos poros

A determinação da área superficial dos sólidos foi obtida pelo método BET (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938). A porosidade e diâmetro dos poros foram determinados pelo método BJH (Barrett, Joyner, and Halenda 1951). Essas análises foram realizadas no laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

### Difração de raios X

Para essa análise utilizou-se um difratômetro de Raios-X (Rigaku Dengi, modelo D-max 2000) radiação Cu K $\alpha$ , gerada a 30 kV e 15 mA e banco de dados de padrões de difração JCPDS (Join Committee on Powder Diffraction Standards) foi utilizado para identificar as fases cristalinas com o auxílio do software Jade Plus 5.

### Ponto de carga zero

Através do ponto de carga zero (PCZ) foi determinado o valor de pH no qual a superfície do sólido sorvente apresenta carga neutra. Essa análise foi realizada pelo método dos onze pontos onde 50 mg do sólido foram adicionados a 50 mL de água com o pH inicial ajustado em 11 valores diferentes (2,3,4,5,6,7,8,9,10,11 e 12). O pH das soluções foi ajustado O pH das soluções foi ajustado utilizando soluções de HCl (0,1 mol L<sup>-1</sup>) e NaOH (0, 1 mol L<sup>-1</sup>). A mistura foi então colocada em um agitador de Wagner a 125 rpm durante 24 h. Após esse tempo de equilíbrio o pH final da mistura foi medido. Traçando-se o gráfico de pH final versus pH inicial obtém-se o valor do ponto de carga zero onde a curva tende a um patamar.

## **3.2 Solução estoque**

A solução estoque de cromo (500mg L<sup>-1</sup>) foi preparada utilizando dicromato de potássio K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> em água destilada. À partir dessa solução foram obtidas as soluções para os ensaios por diluições sucessivas desta solução estoque.

## **3.3 Procedimento experimental em coluna de leito fixo**

Os experimentos de adsorção em coluna de leito fixo foram realizados utilizando uma coluna de vidro fabricada de borossilicato com 20 mm de diâmetro interno e 300 mm de comprimento total. A altura do leito de sólido R1 variou de acordo com a quantidade de adsorvente. A solução hexavalente de cromo foi bombeada no modo de fluxo ascendente através da coluna a uma vazão controlada usando uma bomba peristáltica. O sistema de adsorção de leito fixo é mostrado na Figura 3.1.

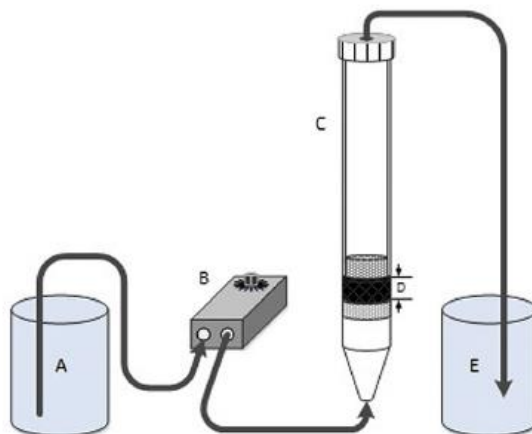


Figura 3.1: Esquema do sistema de coluna de adsorção (A- solução de cromo VI; B-bomba peristáltica; C-coluna de vidro D-leito fixo de adsorvente; E-estoque de efluente tratado).

Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente utilizando água destilada. As curvas de ruptura foram obtidas através de monitoramento contínuo de aproximadamente 5 ml de efluente recolhido no topo da coluna e a sua concentração foi determinada por espectrometria no comprimento de onda de 540 nm de acordo com NBR 13738 para determinação de cromo hexavalente. Antes de cada experimento, a água destilada flui através da coluna a fim de molhar a porosidade adsorvente e também remover o ar aprisionado. Cada experimento tomou diferentes volumes de efluente de entrada, dependendo do tempo de saturação e em determinadas condições experimentais.

### 3.4 Porosidade do leito

Após o empacotamento do leito, o volume de água presente no adsorvente ( $V_v$ ) foi determinado com base na relação entre massa e densidade, e a porosidade foi estimada usando a Equação 3.3, onde  $V_L$  é o volume de leito fixo.

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V_L} \quad (3.3)$$

### 3.5 Experimento de adsorção em coluna de leito-fixo

Os ensaios de adsorção foram realizados em coluna de leito fixo conforme descrito no item 3.3 os parâmetros de interesse estudados foram concentração inicial, vazão de alimentação e altura do leito. Os ensaios foram executados em temperatura ambiente.

#### 3.5.1 Estudo da influência da concentração inicial

Para os estudos de influência da concentração inicial foram executados ensaios na concentração de 3, 6.5 e 10 ppm mantendo os parâmetros constantes de vazão em  $Q= 10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e de altura do leito em  $H= 7 \text{ mm}$ .

#### 3.5.2 Estudo da influência da vazão

Para determinar a influência da vazão de alimentação na coluna foram testadas as vazões de 5, 10 e 15  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . A concentração foi mantida em 10ppm e a altura do leito em  $H=7 \text{ mm}$ .

### 3.5.3 Estudo da influência da altura do leito

Nos estudos de influência da altura do leito foram analisadas as alturas de 7, 16 e 30 mm. Os parâmetros estudados anteriormente foram mantidos constantes, concentração inicial em 10 ppm e vazão em 10 mL.min<sup>-1</sup>.

### 3.6 Determinação da concentração de cromo hexavalente

A concentração de cromo hexavalente foi determinada por espectroscopia ultravioleta conforme o Standard Methods 3500-Cr(APHA, 2000). A curva de calibração foi construída utilizando-se soluções com diferentes concentrações de cromo hexavalente conforme apresentada na Figura 3.2 abaixo.

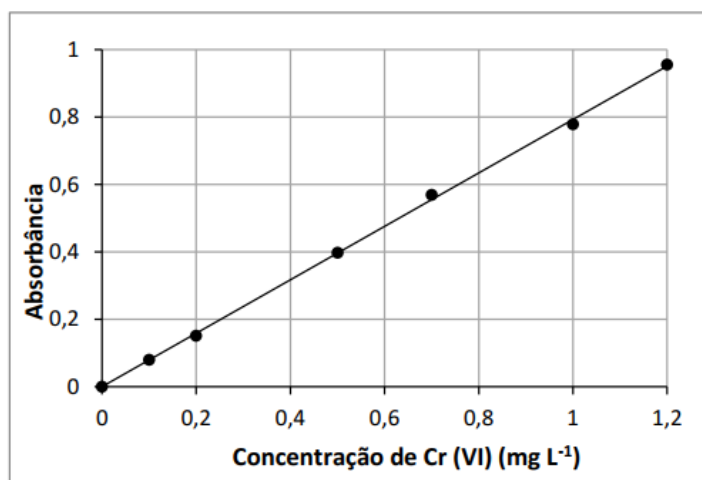


Figura 3.2: Curva de calibração para quantificação de Cr(VI) em solução aquosa por espectroscopia( $\lambda=540\text{nm}$ )

A partir da linearização dos dados experimentais apresentados na Figura obtém-se a equação ( $R^2=0,999$ ) que relaciona a absorbância(A) e a concentração de cromo (C)

$$A = 0,7927 * C \quad (3.4)$$

A eficiência de remoção de cromo hexavalente foi analisada pela diferença entre a concentração inicial  $C_i$  (mg.L<sup>-1</sup>) e da concentração final  $C_f$  (mg.L<sup>-1</sup>), conforme a Equação 3.5.

$$\text{Remoção}(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_f} * 100 \quad (3.5)$$

### 3.7 Planejamento experimental

A metodologia de planejamento experimental do tipo fatorial 2<sup>3</sup> completo foi adotada com o objetivo de avaliar os efeitos principais de cada variável e, além disso, os efeitos das interações entre cada uma delas.

A Tabela 3.1 apresenta os valores referentes aos níveis superiores (+1) e inferiores (-1), assim como os pontos médios (0) dos intervalos de estudo de cada variável. Tais valores foram arbitrados tendo como base dados da literatura e experimentos preliminares.

Tabela 3.1: Valores das variáveis de estudo do planejamento experimental 2<sup>3</sup>.

Nível	Concentração inicial (mg L <sup>-1</sup> )	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	Massa do leito (g)
(+1)	10	15	12
0	6.5	10	7.5
(-1)	3	5	3

### 3.8 Variáveis-resposta

Conforme discutido no item na revisão teórica deste trabalho, são muitos os parâmetros que podem ser obtidos na operação de uma coluna de leito fixo. Para este estudo, foram selecionadas como variáveis-resposta do planejamento experimental: o tempo de ruptura ( $t_r$ ) e o tempo de saturação ( $t_{sat}$ ) da coluna.

O tempo de ruptura ( $t_r$ ) representa o tempo necessário para detectar 0.1 mg.L<sup>-1</sup> do contaminante na saída da coluna conforme legislação que determina a quantidade de cromo hexavalente que pode ser liberado em efluentes conforme CONAMA 430/ 2011. Conforme a equação 3.6:

$$C(t_r) = \frac{0.1 * C_0}{100} \quad (3.6)$$

O tempo de saturação ( $t_{sat}$ ) é o tempo necessário para atingir o ponto de saturação, estabelecido quando a concentração de poluente na saída da coluna é superior a 90% da concentração de entrada,  $C_0$ , conforme equação 3.7.

$$C(t_{sat}) = 0,9 * C_0 \quad (3.7)$$

## 4 Resultados e Discussão

Neste capítulo será apresentado a caracterização do sólido R1 utilizado, e posteriormente, os resultados obtidos nos ensaios de adsorção em coluna de leito fixo para o cromo hexavalente, os resultados do planejamento experimental. Por fim, os resultados dos modelos analíticos de Thomas, Yan, Adams-Bohart e Dose-Resposta e BDST utilizados para ajustar os dados experimentais das curvas de avanço sob diferentes condições de operação da coluna de leito fixo.

### 4.1 Caracterização do sólido adsorvente

#### 4.1.1 Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica do rejeito de beneficiamento de carvão de Moatize utilizado como sólido adsorvente é apresentado abaixo na Figura 4.1.

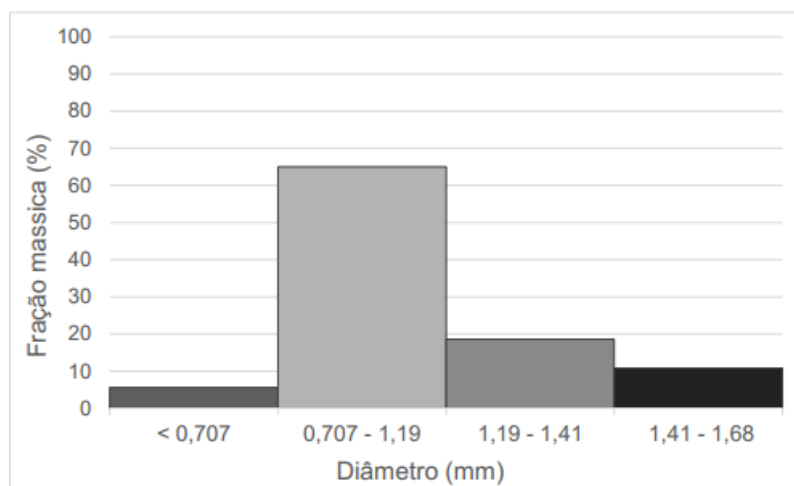


Figura 4.1: Distribuição granulométrica do material adsorvente R1.

#### 4.1.2 Densidade aparente e massa específica

Os valores obtidos para a densidade aparente e massa específica para o sólido R1 foram  $978,2 \text{ kg.m}^{-3}$  e massa específica de  $1670 \text{ kg.m}^{-3}$ .

Os valores de densidade aparente encontrados estão de acordo com o valor de  $900 \text{ kg.m}^{-3}$  encontrado por FÉRIS (2001) que utilizou rejeito do beneficiamento do carvão proveniente do Rio Grande do Sul como sólido sorvente.

#### 4.1.3 Área superficial, porosidade e diâmetro dos poros

A área superficial, porosidade e diâmetro dos poros para os sólidos R1 encontram-se na Tabela 4.1, assim como de outros sólidos sorventes para comparação.

Tabela 4.1: Resultado das análises de área superficial, volume de poros e diâmetro de poros para o sólido adsorvente e valores de referência.

Sólido adsorvente	Área superficial ( $\text{m}^2\text{kg}^{-1}$ )	Volume de poros ( $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$ )	Diâmetro dos poros (nm)	Referência
Rejeito do carvão (R1)	2.724	$6.10^{-6}$	3.32	Presente trabalho
Rejeito de carvão	4.425	$1.3 \cdot 10^{-5}$	3.08	ILLI,2016
Casca de coco	4.000	$9 \cdot 10^{-4}$		ACHEAMPONG,2013
Carvão ativado comercial	937.000	$4.9 \cdot 10^{-4}$	2.11	HU,2003

Os valores de área superficial, porosidade e diâmetro dos poros apresentados na Tabela 4.1 estão de acordo com os valores encontrados para rejeito de carvão ILLI (2016). Em comparação com outros sólidos alternativos o rejeito do beneficiamento de carvão apresenta áreas superficiais na mesma faixa de grandeza. Por fim, comparando-se com os carvões ativados comerciais, o rejeito R1 possui área superficial significativamente menor.

#### 4.1.4 Ponto de carga zero

A Figura 4.2 apresenta os dados obtidos para o experimento dos 11 pontos, utilizado para determinar o pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) do sólido R1.

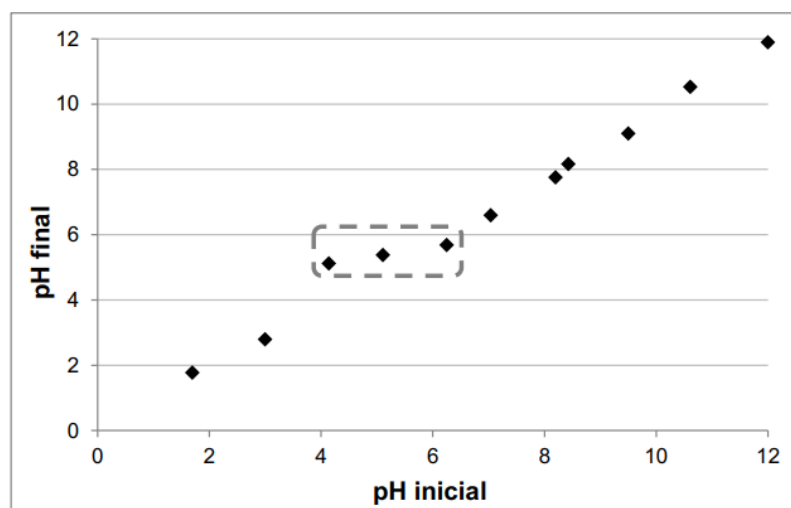


Figura 4.2: Diagrama  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  versus  $\text{pH}_{\text{final}}$  para determinação do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do sólido R1.

Conforme apresentado na Figura, o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  é de 5,40 que foi obtido pela média aritmética dos três pontos assinalados, onde a curva apresenta um patamar. A carga superficial do sólido adsorvente é uma característica que depende do pH da solução, o sólido adquire cargas positivas na superfície do sólido em pH inferior ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  e cargas negativas para pH superior ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ .

## 4.1.5 Fluorescência de raios X e Difração de raios X

A Figura 4.3 apresenta o difratograma obtido por difração de raios X e a Tabela 4.2 que apresenta a composição química do sólido sorvente determinada por fluorescência de raios X.

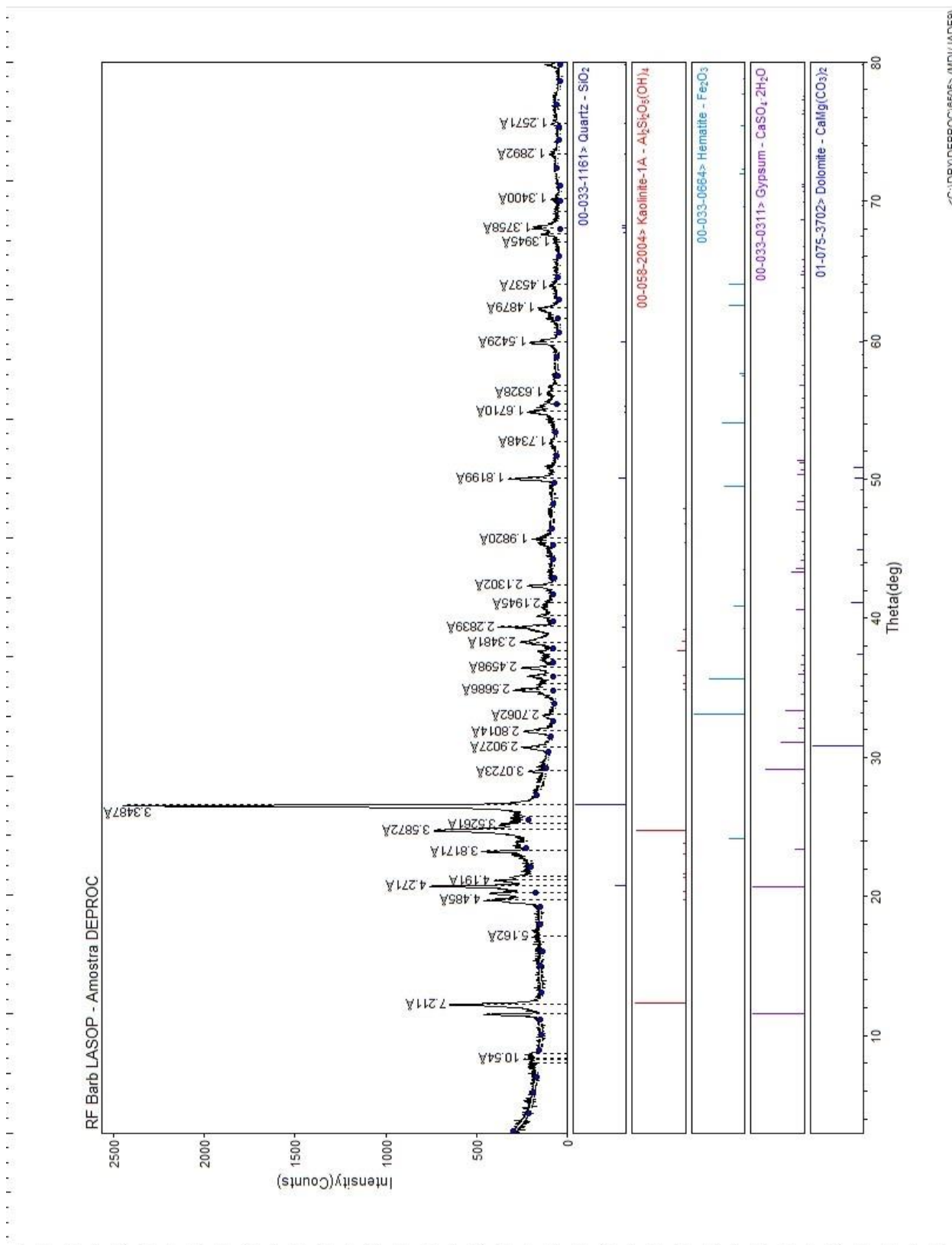


Figura 4.3: Análise de difração de raios X.

Tabela 4.2: Composição química dos sólidos R1 obtida por FRX.

Composição (%)	
SiO <sub>2</sub>	24,29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,98
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,16
SO <sub>3</sub>	2,83
CaO	1,44
TiO <sub>2</sub>	0,68
K <sub>2</sub> O	0,58
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,36
MgO	0,24
MnO	0,04
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
SrO	0,01
ZrO <sub>2</sub>	0,01
Perda ao fogo (1000 °C)	56,36

Na Figura 4.3 é apresentado o difratograma com os principais minerais encontrados no rejeito do carvão analisado: quartzo, caulinita, hematita, gipsita e dolomita. Esse resultado é característico de formas mineralógicas de rejeitos de beneficiamento de carvão de acordo com um estudo realizado com três rejeitos de carvão de diferentes carboníferas brasileiras. (Cutruneo et al. 2014).

A análise de FRX é apresentada na Tabela 4.2 o carvão estudado apresenta alto teor de sílica referente ao quartzo, seguido pela alumina referente a caulinita e do óxido de ferro referente a hematita. Além disso, observa-se que o sólido apresenta uma alta perda ao fogo (56,36%) o que aponta para alta concentração de matéria orgânica, água ligada e dióxido de carbono. Estes resultados também estão de acordo com os valores obtidos por ILLI, 2016 que estudou o rejeito do beneficiamento carvão de Criciúma como sólido sorvente, o qual obteve as maiores composições de 25,9% de SiO<sub>2</sub> e 11,6% de Al<sub>2</sub>O (ILLI 2016).

#### 4.2 Estudo em coluna de leito fixo

Em um estudo anterior, a capacidade total do carvão adsorvente R1 obtido de estudos de lote ( $q_{batch}$ ) foi de 2,723 mg g<sup>-1</sup> (Barbosa 2017) e este valor foi utilizado para obter os valores de  $\eta$ . A porosidade utilizada para obter TRV é de 60% definida por (Barbosa 2017).



#### 4.2.1 Efeito da concentração inicial

Os experimentos em coluna de leito fixo para a adsorção de Cr(VI) utilizando o carvão R1 como adsorvente, com tamanho de partícula=1.4-0.7 mm, e variando-se a concentração inicial em 3, 6.5 e 10 ppm e mantendo-se as demais condições experimentais constantes como altura do leito (H)= 7mm e vazão (Q) =10 mL.min<sup>-1</sup>.

Na Figura 4.4 4.4apresentam-se as curvas de avanço para as concentrações estudadas e o efeito da concentração inicial no sistema. Os resultados dos cálculos de performance do leito, conforme apresentado anteriormente, estão compilados na Tabela 4.3. É possível perceber que a mudança no gradiente de concentração afeta a taxa de saturação do adsorvente. Em valores mais baixos da concentração de entrada de solução de cromo hexavalente, a forma das curvas é menos pronunciada, indicando que a adsorção ocorre lentamente, enquanto um aumento na concentração de entrada aumenta a inclinação da curva de avanço, fazendo com que o adsorvente sature em menos tempo.

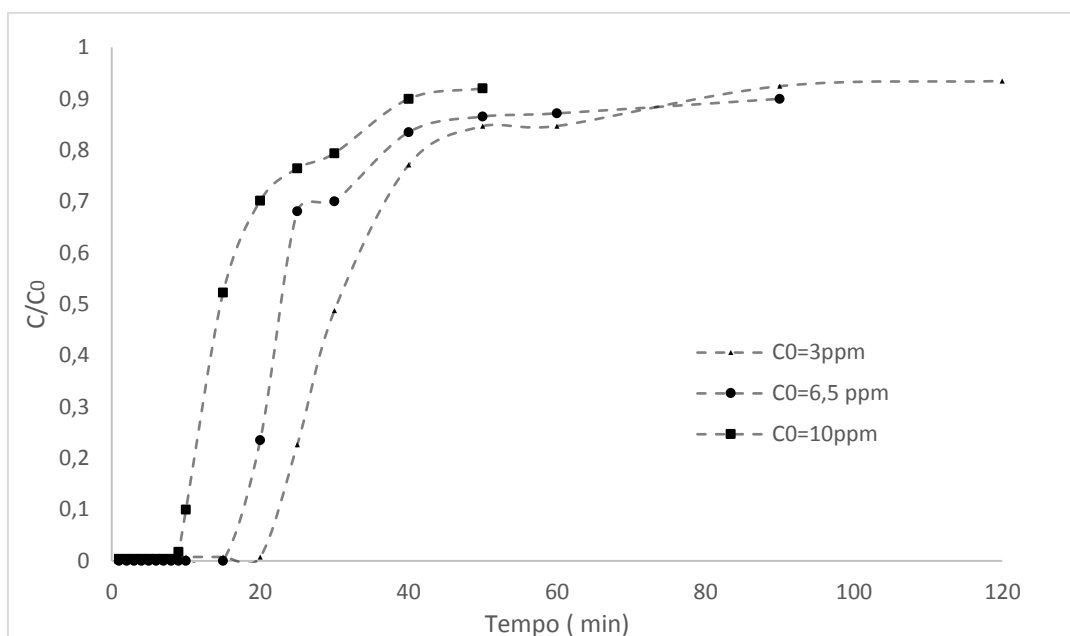


Figura 4.4: Curvas de avanço para adsorção de Cr(VI) em carvão R1 para diferentes concentrações iniciais ( $C_0$ ). Condições experimentais altura do leito (H)= 7mm, vazão(Q)=10 mL.min<sup>-1</sup>, Diâmetro da coluna (D)=20mm, tamanho de partícula=1.4-0.7 mm.

A Tabela 4.3 mostra os parâmetros de desempenho da coluna. A capacidade total da coluna ( $q_{total}$ ) e capacidade de leito ( $q_{bed}$ ) aumentam quando as concentrações de entrada aumentam (entre 3 e 6,5 ppm), o que significa que existe mais cromo hexavalente adsorvido em carvão-R1. Os valores de cromo hexavalente alimentados até o tempo de saturação são elevados em maiores concentrações dado pelo valor de  $W(g)$ , porém isso não acontece na concentração de 10 ppm porque o  $t_{rup}$  e  $t_{sat}$  são bem inferiores.

O desempenho do leito P (%) que relaciona a capacidade da coluna ( $q_{total}$ ) e a quantidade de Cr(VI) alimentada no tempo do experimento é maior em altas concentrações. Assim como tempo de saturação ( $t_{sat}$ ) é menor quando aumentam as concentrações de entrada.

Tabela 4.3: Comparação entre a performance do leito para adsorção de Cr(VI) utilizando carvão R1 para diferentes concentrações de entrada ( $C_0$ )

$C_0$ (ppm)	TRV (segundos)	$q_{bed}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$q_{total}$ (mg)	$n$ (%)	W (g)	P (%)	$t_{rup}$ (min)	$t_{sat}$ (min)
3	0,3	0,17	0,52	6	1,8	29	21	120
6,5	0,3	0,30	0,91	11	2,9	31	15	90
10	0,3	0,26	0,79	10	2,0	40	8	40

A diferença da concentração de Cr(VI) na solução e dentro dos poros é a força motriz do transporte do soluto. Por essa razão, em gradientes de concentração mais baixos, o transporte dentro dos poros ocorre lentamente devido a reduções nos coeficientes de difusão e / ou transferência de massa (Aksu and Gönen 2006), o que resulta em um aumento no tempo de saturação. Além disso é possível observar que o desempenho da coluna P (%) aumenta com o aumento da concentração inicial  $C_0$  e, conseqüentemente, aumenta a força motriz. Os valores de  $q_{total}$ ,  $q_{bed}$ , e  $n$  foram muito semelhantes em  $C_0$  mais alto.

A mudança na concentração inicial de Cr(VI) tem um efeito significativo na curva de avanço, conforme ilustrado na Figura 4.4. Quanto maior a concentração inicial da alimentação, mais íngreme é a inclinação da curva de avanço e menor é o tempo de saturação. Estes resultados demonstram que a alteração do gradiente de concentração afeta a taxa de saturação e o tempo de penetração, ou seja, o processo de difusão é dependente da concentração. À medida que a concentração da alimentação aumenta, a taxa de carregamento do metal aumenta, mas também aumenta a força motriz para a transferência de massa, o que diminui a duração da zona de adsorção (A. Baral and Engelken 2002; S. Chen et al. 2012a; Goel, Kadirvelu, Rajagopal, and Garg 2005; Salman, Njoku, and Hameed 2011).

### 4.3 Efeito da vazão

Os efeitos da vazão foram investigados realizando os experimentos em coluna de leito fixo para a adsorção de Cr(VI) utilizando o carvão R1 como adsorvente, com tamanho de partícula=1.4-0.7 mm, e variando-se a vazão de alimentação em 5, 10 e 15 mL.min<sup>-1</sup>. As outras condições experimentais foram mantidas constantes como altura do leito (H)= 7mm e  $C_0 = 10\text{mg.L}^{-1}$ . Assim é possível perceber o efeito da taxa de vazão nas curvas de avanço da Figura 4.5.

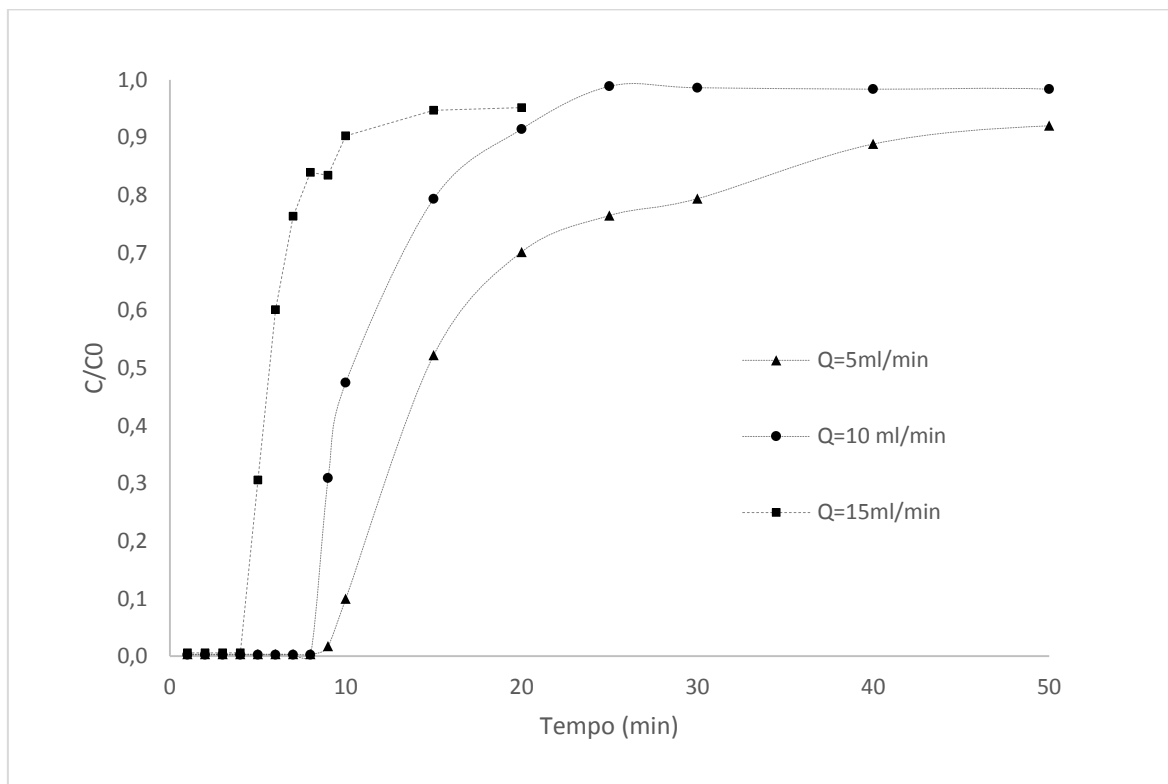


Figura 4.5: Curvas de avanço para adsorção de Cr(VI) em carvão R1 para diferentes vazões de alimentação (Q). Condições experimentais altura do leito (H)= 7mm, concentração inicial ( $C_0$ )=10 mL.min<sup>-1</sup>, Diâmetro da coluna (D)=20mm, tamanho de partícula=1.4-0.7 mm

Na Figura 4.5 são apresentados os resultados para as curvas de avanço para a adsorção de cromo hexavalente em diferentes vazões. Pode-se observar que em vazões maiores a curva assemelha-se a um degrau e a curva tende a suavizar a medida que a vazão de alimentação diminui. Por consequência, a eficiência de adsorção é maior em menor vazão, pelo fato de que, a uma vazão mais baixa, o tempo de contato do adsorbato dentro do leito é maior e, portanto, o adsorvente ganha mais tempo para se ligar ao metal com eficiência. Ou seja, se o tempo de residência do soluto na coluna não for suficiente para que o equilíbrio de adsorção seja atingido na vazão determinada, o adsorbato sai da coluna antes que ocorra o equilíbrio.

Os parâmetros de avaliação da performance da coluna estão calculados na Tabela 4.4 e mostram que  $t_{\text{sat}}$ ,  $q_{\text{bed}}$ ,  $q_{\text{total}}$  e  $\eta$  diminuem à medida que Q aumenta. Além disso quando Q aumenta, o TRV é reduzido, o que causa um efeito negativo na eficiência da transferência de massa e, portanto, resulta em uma diminuição no  $t_{\text{sat}}$ .

Tabela 4.4: Comparação entre a performance do leito para adsorção de Cr(VI) utilizando carvão R1 para diferentes vazões de alimentação (Q)

Q (mL.min <sup>-1</sup> )	TRV (s)	q <sub>bed</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	q <sub>total</sub> (mg)	n	W (g)	P(%)	t <sub>rup</sub> (min)	t <sub>sat</sub> (min)
5	0,3	0,29	0,89	11%	2,0	45	8	40
10	0,2	0,27	0,82	10%	2,0	41	8	20
15	0,1	0,25	0,75	9%	1,5	50	4	10

As curvas de ruptura na Figura 4.4 mostram a eficiência do processo. Observou-se também que o adsorvente saturada facilmente em maiores taxas de fluxo. Como mostrado na Tabela 4.4, a saturação ocorreu aos 40, 20 e 10 min quando as taxas de fluxo foram de 5, 10, 15 ml min<sup>-1</sup> e o respectivo tempo de permanência foi de 0,3, 0,2 e 0,1 segundos. Com maior tempo de permanência, os íons Cr (VI) tiveram mais tempo para contato com o adsorvente, o que resultou em maior remoção de íons Cr (VI) na coluna de leito fixo.

Segundo Ko, Porter and McKay, (2001), um aumento no fluxo de alimentação altera a difusão do filme sem alterar a difusão intra-partícula. O movimento do adsorbato da solução para a região que circunda o adsorvente provoca o desenvolvimento de um gradiente de concentração nesta interface, que permite que o adsorbato atravesse o filme e seja adsorvido.

Um aumento na velocidade da solução reduz a adesão do adsorbato ao adsorvente e consequentemente reduz a eficiência do processo (Kundu and Gupta 2007; Singh and Pant 2006; Tan, Ahmad, and Hameed 2008).

Os valores de desempenho do leito P (%) obtidos para vazões iguais a 5 e 15 ml min<sup>-1</sup> foram semelhantes. No entanto, os valores de P (%) obtidos para a vazão mais alta foram de 50%. Este resultado pode ser explicado pela pequena quantidade de poluente adsorvida no leito (W) para atingir a saturação do leito.

#### 4.4 Efeito da altura do leito

Para verificar os efeitos da altura do leito, foram variadas as quantidades de massa em 3, 7.5 e 12g ou alturas de leito, 7, 16 e 30 mm do carvão R1 nos experimentos em coluna de leito fixo para a adsorção de Cr(VI). As outras condições experimentais foram mantidas constantes como  $Q=10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $C_0=10\text{ ppm}$ . Assim é possível perceber o efeito da taxa de vazão nas curvas de avanço da Figura 4.6.

A Figura 4.6: mostra o efeito da alteração da profundidade do leito (H) entre 7 e 30 mm, e os dados são mostrados na Tabela 4, os outros parâmetros permaneceram constantes.

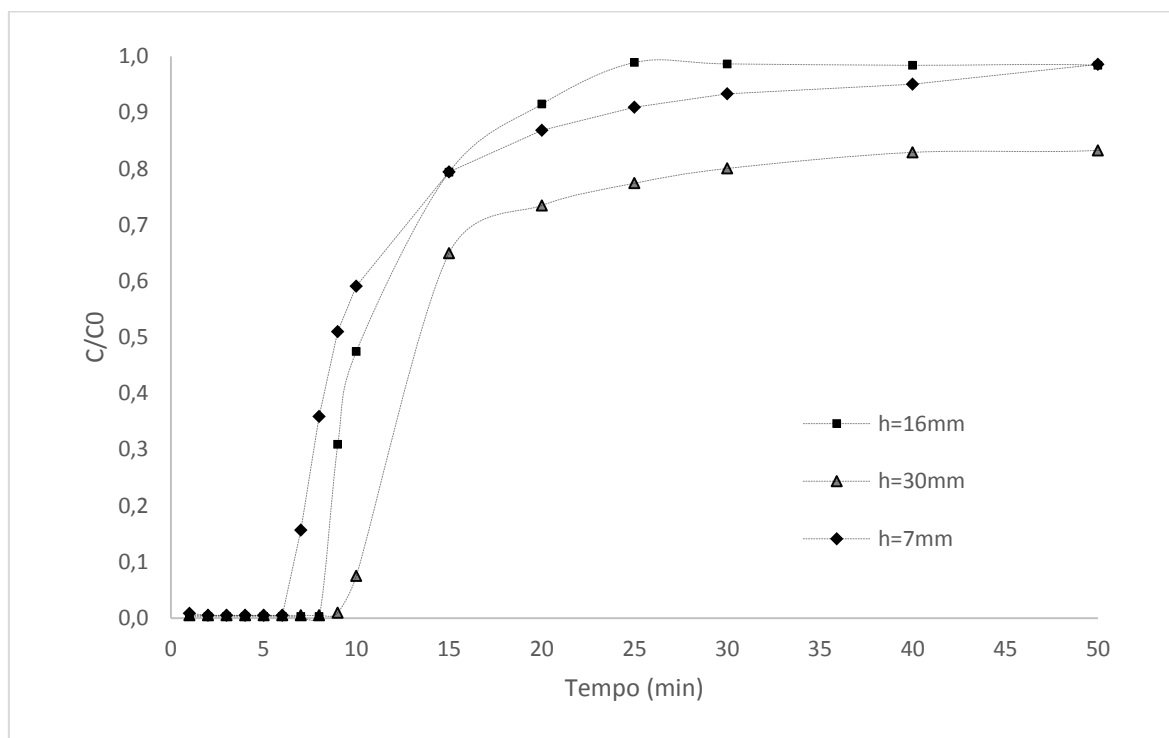


Figura 4.6: Curvas de avanço para adsorção de Cr(VI) em carvão R1 para diferentes alturas de leito (H). Condições experimentais: vazão de alimentação ( $Q$ )=  $10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , concentração inicial ( $C_0$ )= $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , Diâmetro da coluna ( $D$ )= $20\text{mm}$ , tamanho de partícula= $1.4\text{-}0.7\text{ mm}$

Na Tabela 4.5 tem-se a avaliação da performance da coluna que  $t_{\text{sat}}$  e  $q_{\text{total}}$  aumentam à medida que a altura do leito (H) aumenta. Além disso quando a altura do leito aumenta, o TRV aumenta o que significa que o poluente possui tempo de residência maior conforme o aumento da altura do leito (H).

Tabela 4.5: Comparação da performance da coluna de leito fixo para cromo hexavalente em diferentes profundidades do leito (H):

H (mm)	TRV (segundos)	qbed (mg/g)	qtotal (mg)	N (%)	W (g)	P(%)	trup(min)	tsat(min)
7	0,2	0,32	0,95	12	2,5	38	6	25
16	0,9	0,15	1,0	5	3,0	32	8	30
30	3,2	0,22	2,6	8	12,0	21	9	120

À medida que a altura do leito,  $H$ , aumenta  $t_{\text{sat}}$  e  $q_{\text{total}}$  também aumenta como resultado do maior número de sítios ativos disponíveis, devido ao aumento na área de superfície total à medida que a profundidade do leito aumenta (Acheampong et al. 2013; Scheer et al. 2014; Singh and Pant 2006).

Conforme a altura do leito aumenta, o desempenho do leito diminui. Esse resultado pode ter ocorrido por causa da cauda formada em maiores profundidades do leito. O aumento da cauda implica uma maior perda de Cr (VI), o que reduz o desempenho da coluna.

Uma relação inversa entre  $H$ , altura do leito, e  $P$ , desempenho do leito, foi observada. À medida que o adsorvente fica saturado, mais adsorvato é consumido. De acordo com (Cooney 1991), a abordagem gradual de  $C/C_0$  a 1 (chamada de cauda) nas curvas de avanço ocorre quando a difusão intrapartícula é a etapa limitante da velocidade. (Acheampong et al. 2013; Scheer et al. 2014; Singh and Pant 2006).

#### 4.5 Planejamento experimental

Um experimento fatorial completo de dois níveis foi conduzido avaliar os efeitos de 3 variáveis em duas respostas de diferentes fatores. Os dados experimentais foram analisados utilizando o *software* Statistica 13 (StatSoft, Tulsa, OK, EUA). A Tabela 4.6 mostra as condições experimentais utilizadas

Tabela 4.6: Condições experimentais e fatores de resposta do planejamento experimental.

Condições Experimentais				Fatores de resposta	
Run	$C_0$	Q	m	$t_r(\text{min})$	$t_{\text{sat}}(\text{min})$
1	3	5	3	20.6	60
2	3	5	12	20.8	300
3	10	5	3	8.5	40
4	10	5	12	20,0	180
5	3	15	3	5.1	40
6	3	15	12	8.1	90
7	10	15	3	4.0	10
8	10	15	12	5.0	10
9	6.5	10	7,5	5,05	11
10	6.5	10	7,5	5,2	12
11	6.5	10	7,5	5,1	11,5
Média do ponto central				5,1	11,5
Erro do ponto central				1,3%	4,3%

A análise dos fatores de resposta é mostrada na Tabela 4.6. A análise ANOVA demonstrou boa adequação com coeficientes de correlação de aproximadamente 0,9 para todos os fatores de resposta, conforme indicado na Tabela 4.6. O p-valor <0,05 indica se

um fator ou a interação é significativa no processo de adsorção (nível de confiança de 95%). Todas as análises para cada fator de resposta são apresentadas seções 4.3.1 a 4.3.4.

Tabela 4.7: Tabela de resultados da ANOVA.

	Fatores de resposta	
	$t_r$	$t_{sat}$
Média	$3 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Efeitos principais		
$C_0$	$2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$
W	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Q	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
$R^2$	0,9	0,89
Erro Puro	$3,3 \cdot 10^{-7}$	0,063

#### 4.5.1 Análise para o tempo de ruptura

O tempo de ruptura ( $t_r$ ) representa o tempo necessário para detectar  $0.1 \text{mg.L}^{-1}$  do contaminante na saída da coluna conforme legislação que determina a quantidade de cromo hexavalente que pode ser liberado em efluentes conforme CONAMA, 2011. Valores de  $p < 0,05$  dos principais efeitos (concentração inicial, vazão e massa de adsorvente) indicam que todos eles são significativos segundo a Tabela 4.7. A taxa de fluxo apresentou o menor valor de  $p$  entre as três variáveis. Este resultado indica que a variável resposta tempo de ruptura ( $t_r$ ) é altamente afetado pela vazão de alimentação. O aumento vazão resultou em uma diminuição no tempo necessário para alcançar a concentração de ruptura (Andrea et al. 2017). O tempo de ruptura está relacionado às variáveis de entrada em termos de valores reais de acordo com a seguinte Equação 4.1:

$$t_r = 17,6 - 0,6 \cdot C_0 - 1,2 \cdot Q + 8,0 \quad (4.1)$$

O valor de  $R^2$  na Tabela 4.7 indica o quanto o modelo de regressão adequa-se aos dados experimentais para prever os dados calculados. As superfícies de respostas do tempo de ruptura foram construídas para estudar o relacionamento e efeitos interativos de variáveis independentes sobre a resposta em planos tridimensionais como mostrado na Fig. 5. O tempo de avanço aumenta com o aumento inicial da concentração e dosagem de adsorvente devido aos seus efeitos positivos o modelo de regressão de  $t_r$  (Equação 4.1). O tempo de ruptura ( $t_r$ ) aumenta em menores vazões e em maior concentrações provavelmente devido a um menor gradiente de concentração, que diminui o coeficiente de difusão e resulta em uma transferência de massa mais lenta (Gupta et al., 2011). Nos tempos de ruptura mais curtos em menores massas de adsorvente existe um número limitado de locais de adsorção no sólido levando a ruptura mais rápido (García-Mateos et al., 2015; Mondal et al., 2016).

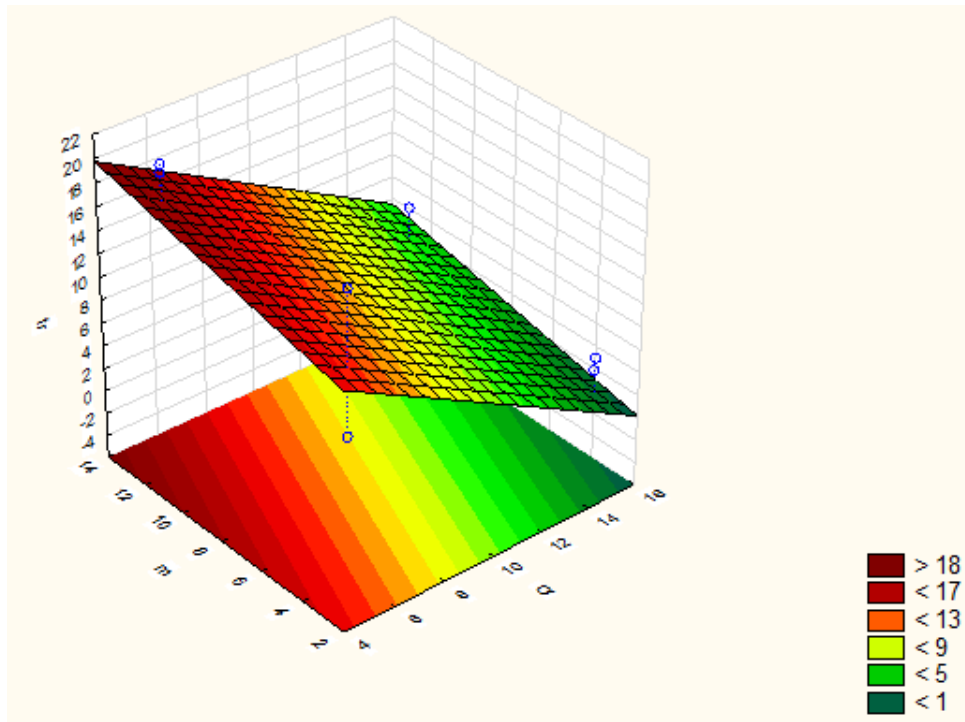


Figura 4.7: superfície de resposta do tempo de ruptura ( $t_r$ ) da adsorção de cromo hexavalente em rejeito de carvão-R1 em função da dosagem de adsorvente e vazão de alimentação.  $C_0=6,5 \text{ mg.L}^{-1}$ .

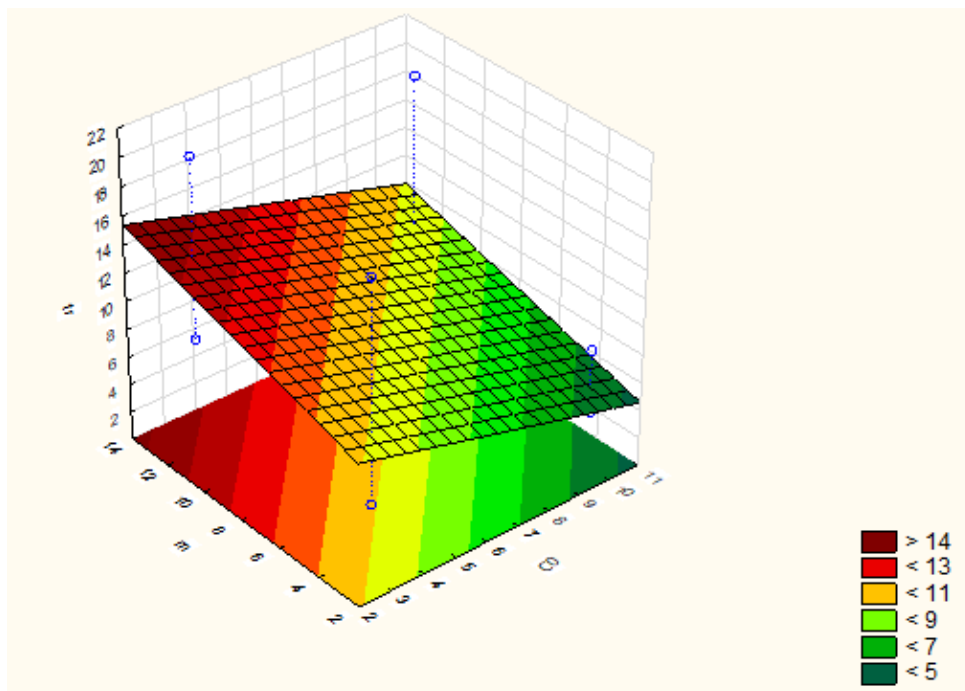


Figura 4.8: superfície de resposta do tempo de ruptura ( $t_r$ ) da adsorção de cromo hexavalente em rejeito de carvão-R1 em função da dosagem de adsorvente e concentração inicial.  $Q=10 \text{ mL.min}^{-1}$ .



Na Figura 4.9 estão as curvas em duas dimensões dos principais fatores estudados para melhor visualização que corroboram com os resultados obtidos nas curvas de avanço anteriormente discutidas.

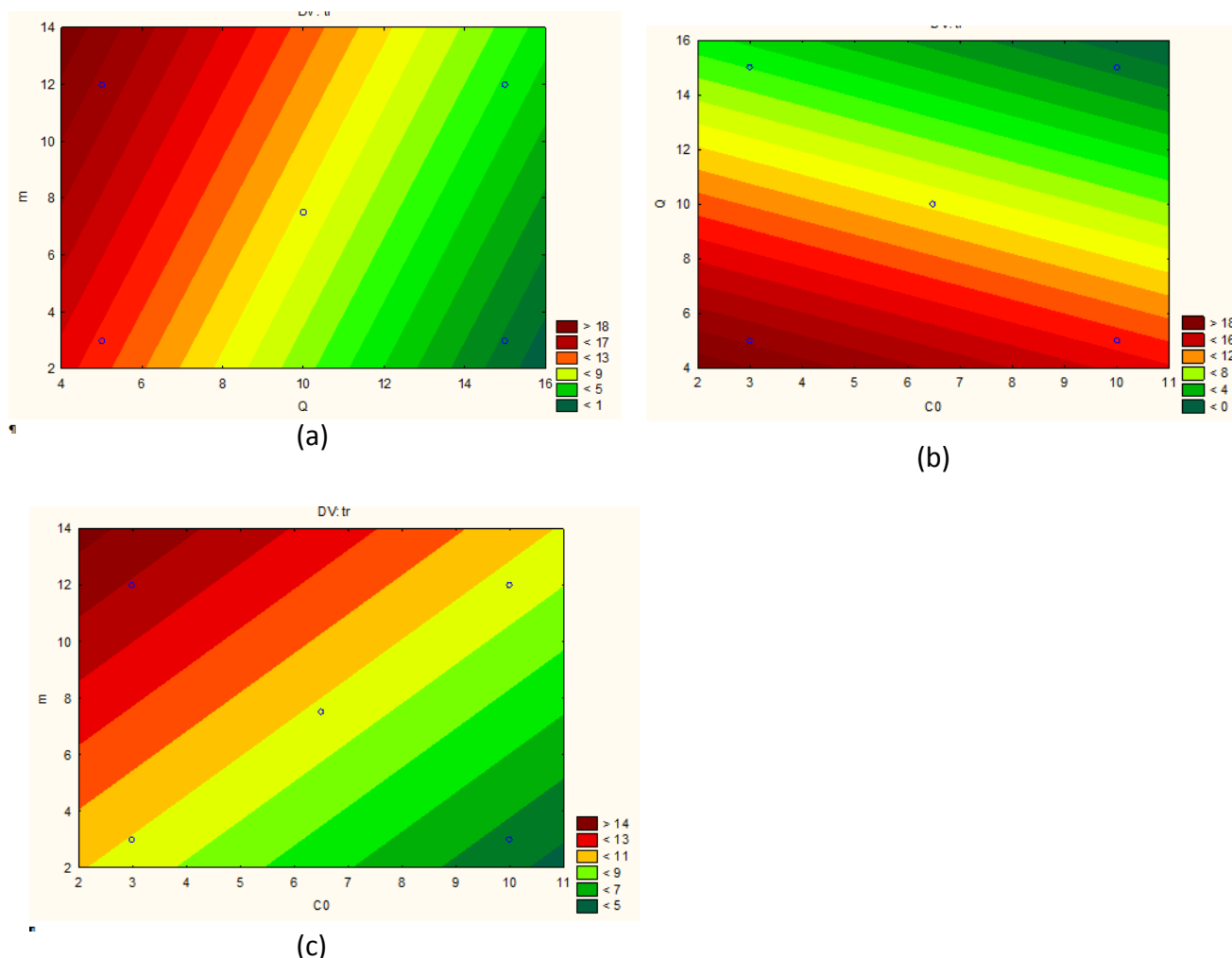


Figura 4.9: Corte da superfície para o tempo de ruptura para (a) dosagem de adsorvente e vazão de alimentação,  $C_0=6,5\text{mg.L}^{-1}$  (b) vazão de alimentação e concentração inicial  $m=7,5\text{ g}$  (c) dosagem de adsorvente e concentração inicial,  $Q=10\text{ml.min}^{-1}$ .

#### 4.5.2 Tempo de saturação

A Equação 4.2 representa o modelo de regressão de tempo de saturação ( $t_s$ ), ou seja, o tempo necessário para atingir 95% do tempo inicial concentração:

$$t_s=87,2-10,75*Q+11,9*m+0,14 \quad (4.2)$$

O valor do coeficiente de correlação  $R^2$ , aproximadamente 0,90, indica que o modelo se ajusta adequadamente aos dados experimentais. As três variáveis do estudo foram significativas para a análise estatística (valores de  $p < 0,05$ , Tabela 4.87).

Segundo a Figura 4.10, quanto maior a massa de adsorvente, maiores são as quantidades de sítios de adsorção presentes no leito, o que tende a aumentar o tempo de

saturação. Nesta condição, o número de sítios de ligação é maior e o adsorbato tem mais tempo para se difundir através dos poros do adsorbente (Meng et al. 2013).

O gradiente de concentração exerce influência significativa na taxa de adsorção (Albadarin *et al.*, 2012; Lignin *et al.*, 2012b), pois quanto maior a concentração inicial mais rapidamente o leito satura. A vazão ou taxa de fluxo de alimentação mostrou um efeito negativo no tempo de saturação. O tempo de saturação diminuiu à medida que a vazão de alimentação aumentou.

Em vazões de alimentação mais altas o tempo de residência na coluna geralmente não é longo o suficiente. Dessa forma as moléculas de adsorção deixam a coluna antes de atingir o equilíbrio de adsorção (Ko, Porter, and McKay 2001; Buckley et al. 2012). De acordo com a Figura 4.11.

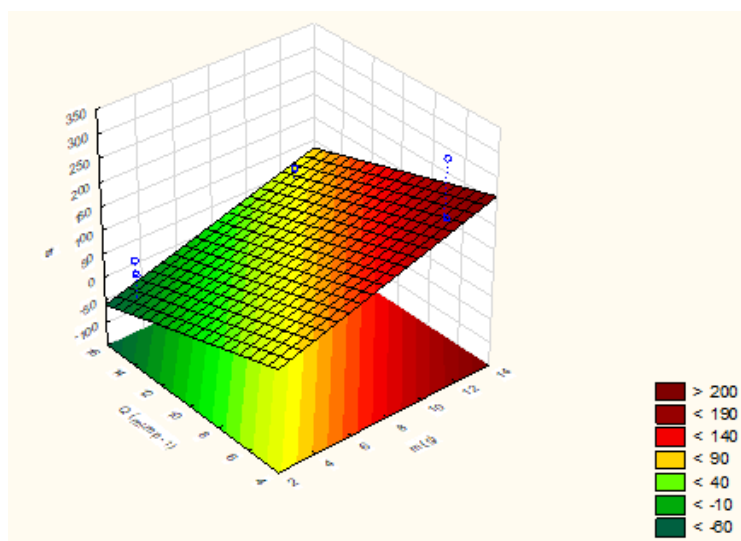


Figura 4.10: : superfície de resposta do tempo de saturação ( $t_{sat}$ ) da adsorção de cromo hexavalente em rejeito de carvão-R1 em função da dosagem de adsorbente e vazão de alimentação.  $C_0=6,5\text{mg.L}^{-1}$ .

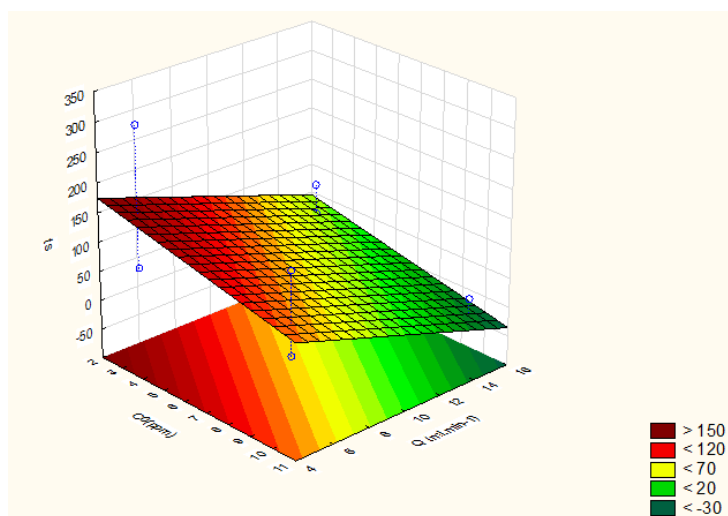


Figura 4.11: : superfície de resposta do tempo de saturação ( $t_{sat}$ ) da adsorção de cromo hexavalente em rejeito de carvão-R1 em função da concentração inicial e vazão de alimentação,  $m=7,5\text{g}$ .

Na Figura 4.12 estão apresentadas as curvas em duas dimensões dos principais fatores estudados. Nota-se que a vazão de alimentação e a concentração inicial possuem efeito negativo no tempo de saturação, diminuindo seu valor, enquanto a massa de adsorvente possui efeito positivo no tempo de saturação aumentando o tempo necessário.

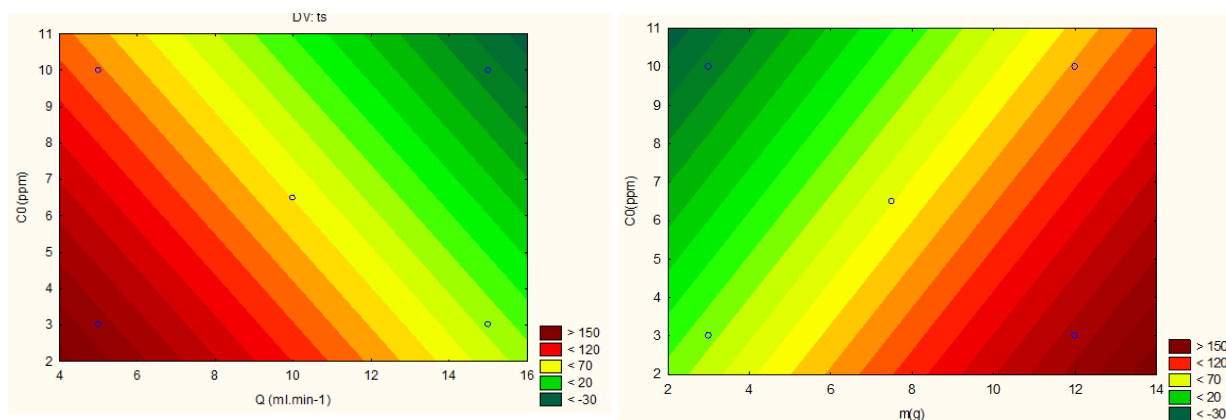


Figura 4.12: corte da superfície para o tempo de saturação para (a) concentração inicial e vazão de alimentação,  $m=7,5\text{g}$  (b) concentração inicial e dosagem de adsorvente,  $Q=10\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### 4.6 Modelagem matemática das curvas de avanço

Os modelos analíticos de Thomas, Yan, Adams-Bohart e Dose-Resposta e BDST foram utilizados para ajustar os dados experimentais das curvas de avanço, sob diferentes condições de operação da coluna de leito fixo.

##### 4.6.1 Modelo de Thomas

O modelo de Thomas assume que a adsorção segue a isoterma de Langmuir, absorção em condições de operação isotérmica e isobárica. O modelo de Thomas desconsidera a dispersão radial e/ou axial e assume cinética reversível de segunda ordem (Andrea et al. 2017; Calero, Hernáinz, Blázquez, Tenorio, et al. 2009). A predição da quantidade de poluente em mg adsorvida por grama de sólido,  $q_0$ , obtido pelo modelo de Thomas foi adequada com erros menores que 12% enquanto que para a modelagem da curva de avanço os erros variaram de 12-33%. A Tabela 4.8 apresenta os resultados obtidos para o modelo de Thomas e seu ajuste é apresentado na Figura 4.13 para o ensaio Run 9.

Tabela 4.8: parâmetros para o modelo de Thomas para diferentes condições de operação na adsorção de cromo hexavalente em rejeito de carvão-R1

Condições experimentais					Parâmetros do modelo de Thomas			
Run	m(g)	Q (mL.min <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	q <sub>exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>th</sub> (mL.(mg.min) <sup>-1</sup> )	q <sub>th</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Erro q <sub>exp</sub>	Erro
1	3	5	3	0,125	0,0100	0,120	4%	29%
2	12	5	3	0,146	0,0010	0,151	4%	45%
3	3	5	10	0,17	0,0047	0,190	12%	26%
4	12	5	10	0,167	0,0001	0,171	3%	29%
5	3	15	3	0,162	0,0001	0,171	6%	33%
6	12	15	3	0,138	0,0001	0,142	3%	19%
7	3	15	10	0,262	0,1000	0,262	0%	19%
8	12	15	10	0,083	0,0917	0,080	3%	12%
9	7,5	10	6,5	0,068	0,0752	0,068	0%	16%
10	7,5	10	6,5	0,067	0,1000	0,067	1%	16%
11	7,5	10	6,5	0,67	0,1000	0,670	0%	16%

O Erro calculado na Tabela 4.8 é a média dos erros ponto a ponto. Conforme é possível perceber, o modelo de Thomas se adequa melhor a curva de avanço em tempos maiores, enquanto que o início da curva apresenta erros maiores do que 30%. O modelo é adequado, para prever os resultado entre os tempos de ruptura e tempo de saturação conforme demonstrado na Figura 4.13.

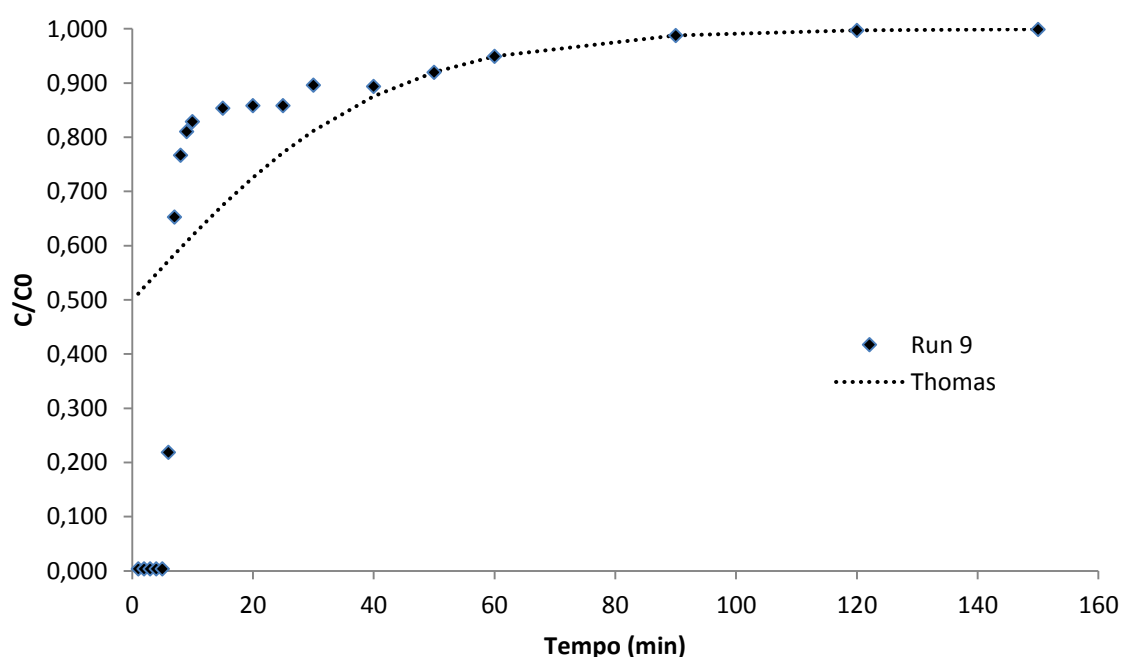


Figura 4.13: modelo de Thomas para simulação do ensaio Run 9: m= 7,5g, Q= 10 mL.min<sup>-1</sup>, C<sub>0</sub>=6,5ppm utilizando dosagem de adsorvente de 7,5g, C<sub>0</sub>=6,5 mg,L<sup>-1</sup> e Q=10ml.min<sup>-1</sup>

#### 4.6.2 Modelo de Yan

O modelo Yan assume as mesmas considerações do Modelo de Thomas, ou seja, a taxa de adsorção é representada pela isoterma de Langmuir, cinética reversível de segunda-ordem, a sorção é controlada pela transferência de massa na superfície; não ocorre dispersão axial no leito e condições de operação são temperatura e pressão constantes. A diferença é que o modelo de Yan visa diminuir os erros matemáticos do Modelo de Thomas para tempos de operação da coluna muito curtos ou muito longos.

Na Tabela 4.9 é apresentada a predição da quantidade de poluente em mg adsorvida por grama de sólido,  $q_0$ , o modelo teve um ajuste menos adequado do que o modelo de Thomas com erros de 6% a 239%. Para a modelagem da curva de avanço os erros variaram de 19-45%. A Tabela 4.9 apresenta os resultados obtidos para o modelo de Yan, os erros calculados são a média dos erros para cada ponto experimental.

Segundo Barbosa, 2017 a capacidade de equilíbrio foi melhor descrita pelo modelo de Langmuir para Freundlich. Ambos os resultados são considerações de Yan e Modelos de Thomas que podem relacionar a adsorção em batelada com a coluna de leito fixo. Dessa forma segundo a teoria de Langmuir que explica a adsorção em monocamada, uma vez que o processo foi concluído, atingiu-se o equilíbrio. (Barbosa 2017),

Tabela 4.9: Parâmetros para o modelo de Yan para diferentes condições de operação na adsorção de cromo hexavalente em rejeito de carvão-R1

Condições experimentais					Modelo Yan			
Run	m(g)	Q (mL.min <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	q <sub>exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	q <sub>y</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	α <sub>y</sub>	Erro q <sub>exp</sub>	Erro
1	3	5	3	0,125	0,083	0,0100	34%	36%
2	12	5	3	0,146	0,495	0,0001	239%	45%
3	3	5	10	0,17	0,180	0,0293	6%	32%
4	12	5	10	0,167	0,215	0,0001	29%	30%
5	3	15	3	0,162	0,167	0,0001	3%	33%
6	12	15	3	0,138	0,172	0,0001	25%	19%
7	3	15	10	0,262	0,156	0,0820	41%	22%
8	12	15	10	0,083	0,158	0,0978	90%	25%
9	7,5	10	6,5	0,068	0,158	0,0971	132%	20%
10	7,5	10	6,5	0,067	0,146	0,1500	117%	20%
11	7,5	10	6,5	0,67	0,146	0,1500	78%	20%

Na Figura 4.14 é apresentado o ajuste do modelo de Yan. Os erros são importantes e a curva segue os dados experimentais e está deslocada no eixo de C/C<sub>0</sub>. Portanto o modelo Yan prediz de forma menos eficaz os dados experimentais do que o modelo de Thomas, visto anteriormente.

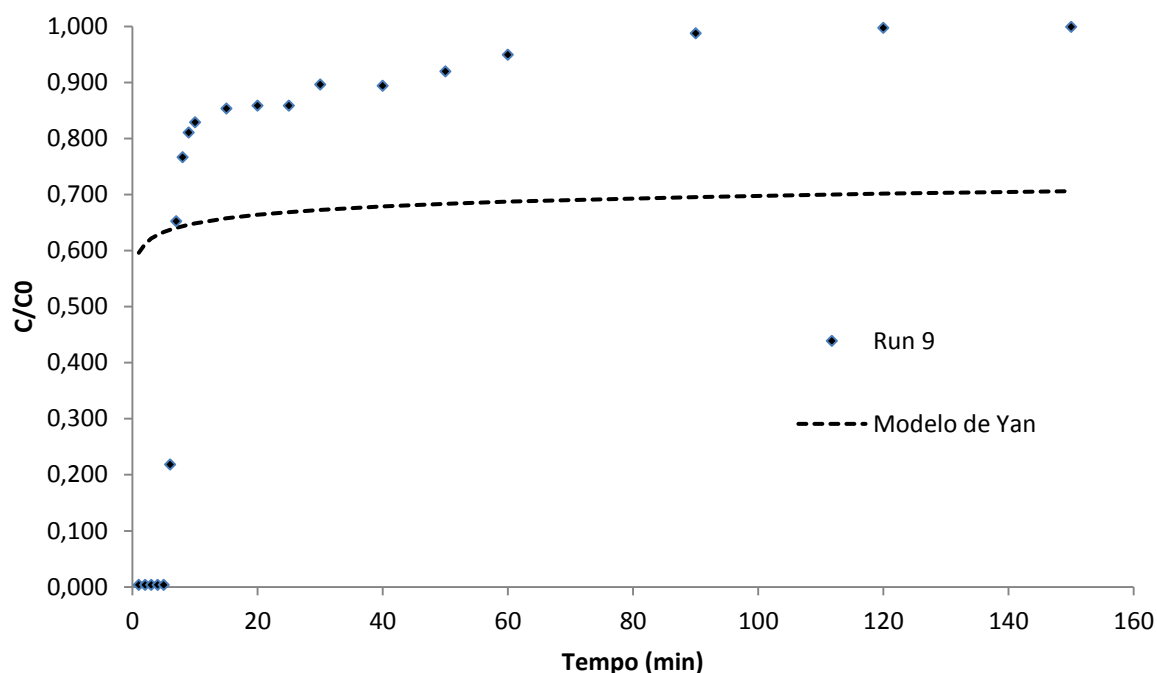


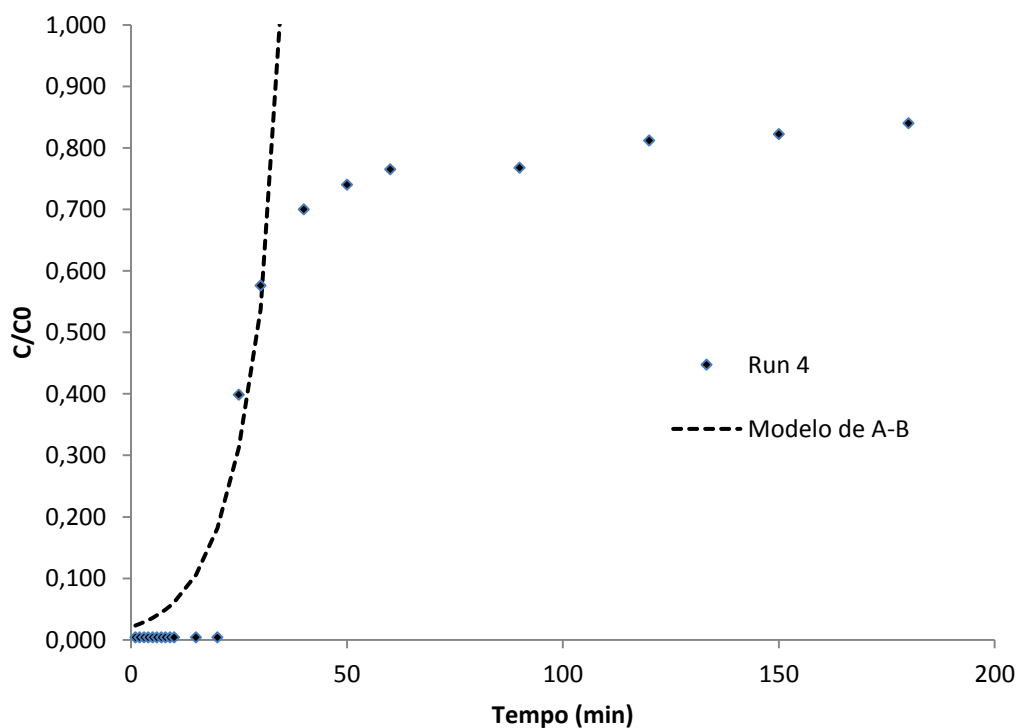
Figura 4.14: Modelo de Thomas para simulação do ensaio Run 9 utilizando dosagem de adsorvente de 7,5g,  $C_0=6,5 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $Q=10 \text{ ml.min}^{-1}$

#### 4.6.3 Modelo de Bohart-Adams

O modelo de Bohart-Adams é adequado para reproduzir o comportamento inicial da curva de avanço. Neste caso, o ajuste foi realizado até 15% da concentração inicial. Na Tabela 4.10 são apresentados estão os parâmetros do modelo utilizado além de apresentar a média de erros no início da curva de avanço de 10 a 81%. Um bom ajuste dos dados experimentais para o modelo de Bohart-Adams indica que a difusão da superfície é o passo limitante do processo de adsorção (Liao et al. 2013; Andrea et al. 2017). Embora esse modelo forneça uma abordagem simples e abrangente para a execução e avaliação dos testes da coluna de adsorção, sua validade é limitada às condições utilizadas (Calero, Hernáinz, Blázquez, Tenorio, et al. 2009)

Tabela 4.10: Parâmetros para o modelo de Bohart-Adams para diferentes condições de operação na adsorção de cromo hexavalente em rejeito de carvão-R1

Condições experimentais				Adams-Bohart		
Run	m(g)	Q (mL.min <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	K <sub>AB</sub> (L.(mg.min) <sup>-1</sup> )	N <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Erro
1	3	5	3	0,011	1,142	30%
2	12	5	3	0,007	0,633	74%
3	3	5	10	0,013	1,454	52%
4	12	5	10	0,011	2,031	52%
5	3	15	3	0,015	3,135	81%
6	12	15	3	0,008	1,547	75%
7	3	15	10	0,012	3,355	55%
8	12	15	10	0,014	4,602	69%
9	7,5	10	6,5	0,006	1,851	11%
10	7,5	10	6,5	0,006	1,813	10%
11	7,5	10	6,5	0,006	1,826	11%

Figura 4.15: Modelo de Bohart-Adams para simulação do ensaio Run 4 utilizando dosagem de adsorvente de 12g, C<sub>0</sub>=10mg.L<sup>-1</sup> e Q=5ml.min<sup>-1</sup>

#### 4.6.4 Modelo de Dose-Resposta

Em todas as condições examinadas, as curvas de avanço previstas do modelo Dose-Resposta mostram razoavelmente boa concordância com as parcelas experimentais. O valor da concentração de cromo na fase sólida,  $q_0$ , apresenta erros maiores do que os modelos de Thomas e Yan variando de 28-95% de erro médio.

O modelo Dose-Resposta é o que melhor reproduz toda a curva para todas as concentrações de entrada de cromo hexavalente. Vários pesquisadores encontraram resultados semelhantes e indicaram que o modelo dose-resposta minimiza os erros resultantes da uso de outros modelos, especialmente em valores de tempo de operação muito altos ou muito baixos (Calero, Hernáinz, Blázquez, and Tenorio 2009).

A Tabela 4.11 demonstra os valores dos parâmetros para o modelo de Dose-Resposta, observando o erro médio pode-se perceber que o modelo se ajusta mais adequadamente a curva de avanço do que modelos anteriores com erros médio que variam de 4-20%.

Tabela 4.11: parâmetros para o modelo de Dose-Resposta para diferentes condições de operação na adsorção de cromo hexavalente em rejeito de carvão-R1

Condições experimentais					Dose Resposta				
Run	m(g)	Q (mL.min <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	q <sub>exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	a	b	q <sub>0</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Erro q <sub>exp</sub>	Erro
1	3	5	3	0,125	1,261	114,0	0,125	51%	14%
2	12	5	3	0,146	1,191	105,1	0,025	95%	20%
3	3	5	10	0,170	1,648	71,4	0,250	39%	4%
4	12	5	10	0,167	0,886	146,8	0,125	42%	13%
5	3	15	3	0,162	0,99	112,5	0,120	28%	8%
6	12	15	3	0,138	1,864	425,7	0,113	35%	28%
7	3	15	10	0,262	1,057	50,0	0,200	28%	12%
8	12	15	10	0,083	0,935	57,5	0,050	68%	13%
9	7,5	10	6,5	0,068	0,813	60,6	0,035	78%	11%
10	7,5	10	6,5	0,067	0,813	60,6	0,035	76%	11%
11	7,5	10	6,5	0,670	0,813	60,6	0,035	76%	11%

Na Figura 4.6: é apresentado a curva do modelo de Dose-Resposta pode-se observar que o modelo descreve os dados experimentais de forma satisfatória principalmente a partir do tempo de operação de 10 min.



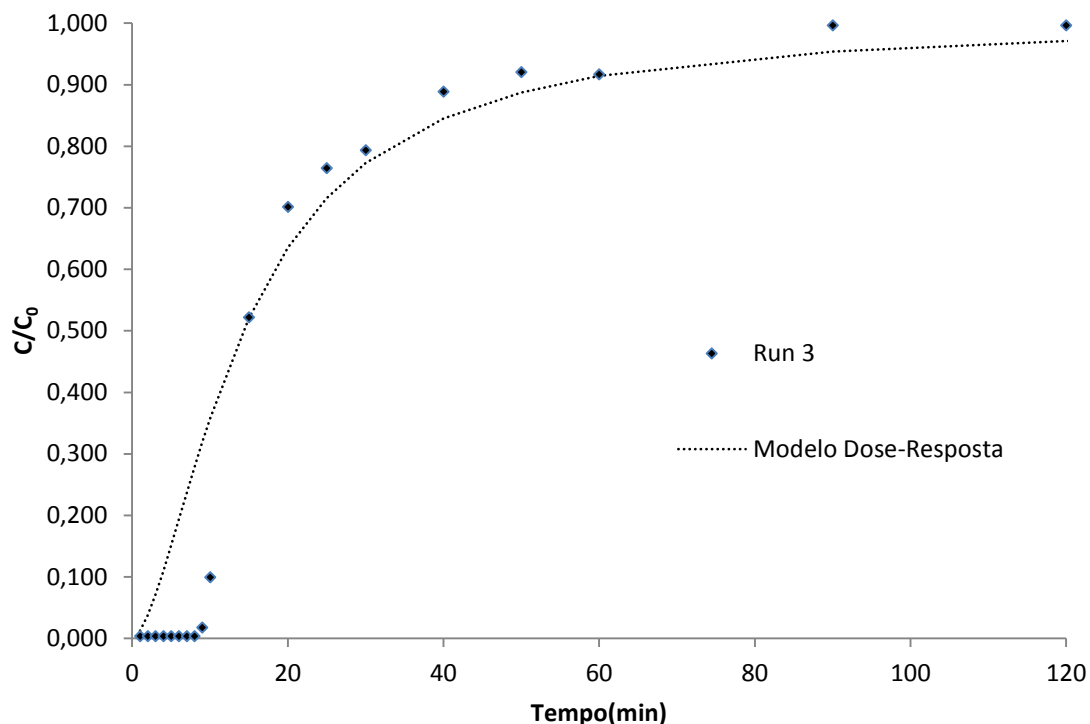


Figura 4.16: Modelo de Dose-Resposta para simulação do ensaio Run 3 utilizando dosagem de adsorvente de 3g,  $C_0=10 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $Q=5 \text{ mL.min}^{-1}$

#### 4.6.5 Modelo BDST

A Figura 4.17 apresenta as linhas de iso-concentração de cromo hexavalente para a recuperação de 20,40,50 e 60% do poluente na curva de avanço. O valor do coeficiente angular não varia significativamente conforme é mostrado na Tabela 4.12. A linha obtida para 50% de saturação não intercepta a origem ( $b \neq 0$ ). Sharma and Foster, 1995 (Sharma and Forster 1995) e Cantelli, 2014 (Canteli et al. 2014) obtiveram o mesmo comportamento que corresponde a um mecanismo complexo de adsorção que envolve mais de um passo limitante. A equação obtida usando a vazão de  $10 \text{ mL min}^{-1}$  foi utilizada para prever performance em outras vazões como no presente trabalho de  $5 \text{ mL min}^{-1}$ , os resultados estão apresentados na Tabela 4.12.

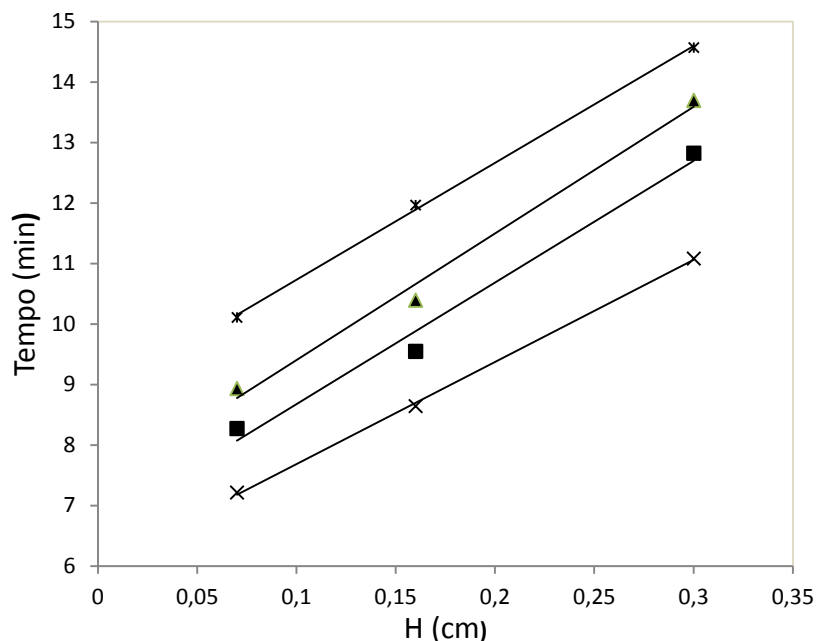


Figura 4.17: curvas de iso-concentração para as curvas de avanço  $X=0.20$ ,  $\square=0.40$ ,  $\Delta=0.50$  and  $*=0.60$  para diferentes alturas de leito.  $C_0=10\text{mLmin}^{-1}$ ;  $Q=10\text{mL min}^{-1}$ ;  $H=7-30\text{mm}$

Na Tabela 4.12 estão apresentados os parâmetros do modelo BDST, os erros referentes ao modelo estão entre 0,64 e 3,48% e o coeficiente de correlação acima de 0,985 mostram que o modelo é adequado aos dados experimentais.

Tabela 4.12: Parâmetros do modelo BDST para a vazão de  $10\text{ mLmin}^{-1}$

$C_t/C_0$	a	b	$K_{\text{BDST}}$	$N_0$	$R^2$	ERRSQ
0,2	16,9	6,0	23,1	0,54	0,999	0,64%
0,4	20,1	6,7	6,1	0,64	0,985	3,48%
0,5	21,0	7,3	0,0	0,67	0,991	2,54%
0,6	19,3	8,8	-4,6	0,61	0,999	0,61%

Utilizando os parâmetros da Tabela 4.132 foi realizado o cálculo para a vazão de  $5\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Os dados apresentados na Tabela 4.13 apresentam os erros para o modelo entre 14 a 23%. Esses erros são maiores do que para a vazão de  $10\text{ mL min}^{-1}$  no entanto mostram-se adequados para prever os tempos para razões de concentrações  $C/C_0$  iguais a 0,20; 0,40; 0,50 e 0,60 para outras vazões de alimentação.

Tabela 4.13: Predição dos tempos para diferentes  $C_t/C_0$  utilizando os parâmetros do modelo BDST para a vazão de  $5\text{mLmin}^{-1}$ 

$C_t/C_0$	$a'$	$b'$	$t_{cal}(\text{min})$	$t_{exp}(\text{min})$	$E(\%)$
0,2	33,8	6,0	8	10	16
0,4	40,2	6,7	9	11	14
0,5	41,9	7,3	10	12	15
0,6	38,6	8,8	12	15	23

## 5 Conclusão

As características do rejeito do beneficiamento do carvão (R1) foram avaliadas para a aplicação como sólido sorvente e apresentam concordância com dados de sólidos adsorventes alternativos presentes na literatura. O difratograma, obtido por difração de raios X mostrou que principais minerais encontrados nos rejeitos são quartzo, caulinita, hematita, gipsita e dolomita e estão de acordo com a análise de FRX, que apresentou como componentes predominantes sílica, alumina e óxido de ferro.

Foi estudada a influência dos parâmetros do processo de adsorção em coluna de leito fixo para o cromo hexavalente. Em gradientes de concentração mais baixos, o transporte dentro dos poros ocorreu lentamente devido a reduções nos coeficientes de difusão e transferência de massa o que resultou em um aumento no tempo de saturação ( $t_{sat}$ ). Na variação da taxa de fluxo o adsorvente saturou rapidamente em maiores taxas de fluxo. E em maiores tempos de permanência, o tempo de contato aumentou, o que resultou em maior remoção de cromo hexavalente na coluna de leito fixo.

À medida que a altura do leito aumentou, ( $H$ ), aumentou o tempo de saturação ( $t_{sat}$ ) e capacidade total da coluna ( $q_{total}$ ) devido ao maior número de sítios ativos disponíveis e ao aumento na área de superfície total do adsorvente. Conforme a altura do leito ( $H$ ) aumentou, o desempenho do leito ( $P$ ) diminuiu. Nas curvas de ruptura foi encontrado que  $C/C_0$  tende a 1 o que é chamado na literatura de cauda demonstrando que a difusão intrapartícula é a etapa limitante da velocidade. Foi realizado um planejamento experimental para avaliar os efeitos das 3 variáveis no tempo de ruptura e no tempo de saturação assim como a análise ANOVA demonstrou boa adequação com coeficientes de determinação de aproximadamente 0,9 e ratificou a influência dos parâmetros encontrada nos ensaios experimentais.

O mecanismo de adsorção foi compreendido através do ajuste dos dados experimentais das curvas de avanço para diferentes condições de operação utilizando modelos analíticos de Thomas, Yan, Adams-Bohart e Dose-Resposta e Bed Depth Service Time (BDST). Os modelos analíticos de Thomas, Yan, Adams-Bohart e Dose-Resposta e BDST foram utilizados para ajustar os dados experimentais das curvas de avanço sob diferentes condições de operação da coluna de leito fixo. A predição da quantidade de poluente em mg adsorvida por grama de sólido,  $q_0$ , obtido pelo modelo de Thomas foi satisfatória, com erros menores que 12% enquanto para a modelagem da curva de avanço os erros variaram de 12 a 33%. O modelo Dose-Resposta foi que melhor reproduz a curva de avanço de modo geral. Esse modelo apresenta erros médios que variam de 4 a 20%. Enquanto o valor da concentração de cromo na fase sólida,  $q_0$ , apresenta erros maiores do que os modelos de Thomas e Yan variando de 28 a 95%, erro médio.

A partir desses resultados é possível afirmar o potencial do uso do rejeito de carvão R1 como sólido adsorvente alternativo para a remoção de íons de cromo em efluentes. A utilização do sólido pode gerar impacto positivo na área de mineração diminuindo a quantidade de rejeitos que hoje representa um passivo ambiental.

## 6 Referências

- Abdolali, Atefeh, Huu Hao Ngo, Wenshan Guo, John L Zhou, Jian Zhang, Shuang Liang, Soon W Chang, Dinh Duc Nguyen, and Yi Liu. 2017. "Application of a Breakthrough Biosorbent for Removing Heavy Metals from Synthetic and Real Wastewaters in a Lab – Scale Continuous A Continuous Fixed – Bed Study Was Carried out Utilising a Breakthrough Biosorbent .," *Bioresource Technology* 229: 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.016>.
- ABNT, N B R. 2004. "10004." *Resíduos Sólidos–Classificação* 71.
- Acheampong, Mike A, Kannan Pakshirajan, Ajit P Annachhatre, and Piet N L Lens. 2013. "Journal of Industrial and Engineering Chemistry Removal of Cu ( II ) by Biosorption onto Coconut Shell in Fixed-Bed Column Systems." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (3): 841–48. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.10.029>.
- Akhigbe, Lulu, Sabeha Ouki, and Devendra Saroj. 2016. "Disinfection and Removal Performance for Escherichia Coli and Heavy Metals by Silver-Modified Zeolite in a Fixed Bed Column." *Chemical Engineering Journal* 295: 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.020>.
- Aksu, Zümriye, and Ferda Gönen. 2006. "Binary Biosorption of Phenol and Chromium(VI) onto Immobilized Activated Sludge in a Packed Bed: Prediction of Kinetic Parameters and Breakthrough Curves." *Separation and Purification Technology* 49 (3): 205–16. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.09.014>.
- Albadarin, Ahmad B., Chirangano Mangwandi, Ala'A H. Al-Muhtaseb, Gavin M. Walker, Stephen J. Allen, and Mohammad N M Ahmad. 2012. "Modelling and Fixed Bed Column Adsorption of Cr(VI) onto Orthophosphoric Acid-Activated Lignin." *Chinese Journal of Chemical Engineering* 20 (3): 469–77. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60208-5](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60208-5).
- Alekseenko, V A, M A Pashkevich, and A V Alekseenko. 2017. "Metallisation and Environmental Management of Mining Site Soils." *Journal of Geochemical Exploration* 174: 121–27.
- Allen, S J, L Whitten, and G McKay. 1998. "The Production and Characterisation of Activated Carbons: A Review." *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing* 6 (5): 231–61.
- Andrea, Marcela, Espina De Franco, Cassandra Bonfante De Carvalho, Mariana Marques Bonetto, Rafael De Pelegrini Soares, and Liliana Amaral F. 2017. "Removal of Amoxicillin from Water by Adsorption onto Activated Carbon in Batch Process and Fixed Bed Column : Kinetics , Isotherms , Experimental Design and Breakthrough Curves Modelling" 161. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.197>.
- "Associação Brasileira de Carvão Mineral." 2017. 2017. [http://www.siecesc.com.br/pdf/dados\\_estatisticos\\_ano\\_2017.pdf](http://www.siecesc.com.br/pdf/dados_estatisticos_ano_2017.pdf).
- Babel, Sandhya, and Tonni Agustiono Kurniawan. 2003a. "Low-Cost Adsorbents for Heavy Metals Uptake from Contaminated Water : A Review" 97: 219–43.

- . 2003b. “Low-Cost Adsorbents for Heavy Metals Uptake from Contaminated Water: A Review.” *Journal of Hazardous Materials* 97 (1–3): 219–43.
- Babic, S., A. J. M. Horvat, D. M. Pavlovic, and M. Kastelan-Macan. 2007. “Determination of PKa Values of Active Pharmaceutical Ingredients.” *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 26 (11): 1043–61. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.09.004>.
- Baral, Anil, and Robert D. Engelken. 2002. “Chromium-Based Regulations and Greening in Metal Finishing Industries in the USA.” *Environmental Science & Policy* 5 (2): 121–33. [https://doi.org/10.1016/S1462-9011\(02\)00028-X](https://doi.org/10.1016/S1462-9011(02)00028-X).
- Baral, S S, N Das, T S Ramulu, S K Sahoo, S N Das, and G Roy Chaudhury. 2009. “Removal of Cr ( VI ) by Thermally Activated Weed *Salvinia Cucullata* in a Fixed-Bed Column” 161: 1427–35. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.127>.
- Barbosa, Dafne Lanfermann. 2017. “Aplicação Do Rejeito Do Beneficiamento Do Carvão de Moatize (Moçambique) Como Sólido Sorvente Na Remoção de Cr(VI).”
- Barrett, Elliott P, Leslie G Joyner, and Paul P Halenda. 1951. “The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms.” *Journal of the American Chemical Society* 73 (1): 373–80.
- Bian, Zhengfu, Jihong Dong, Shaogang Lei, Hailong Leng, Shouguo Mu, and Hui Wang. 2009. “The Impact of Disposal and Treatment of Coal Mining Wastes on Environment and Farmland.” *Environmental Geology* 58 (3): 625–34. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1537-0>.
- Bohart, G.S., and E.Q. Adams. 1920. “Some Aspects of the Behavior of Charcoal with Respect to Chlorine.” *Journal of the Franklin Institute* 189 (5): 669. [https://doi.org/10.1016/S0016-0032\(20\)90400-3](https://doi.org/10.1016/S0016-0032(20)90400-3).
- Boruah, Purna K, Bhagyasmeeta Sharma, Najrul Hussain, and Manash R Das. 2017. “Magnetically Recoverable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Graphene Nanocomposite towards Efficient Removal of Triazine Pesticides from Aqueous Solution: Investigation of the Adsorption Phenomenon and Specific Ion Effect.” *Chemosphere* 168: 1058–67. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.103>.
- British Petroleum Company. 2017. “BP Energy Outlook Energy 2017.” *BP Statistical Review of World Energy*, 1–103. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- Buckley, Robert L., Charles H. Hunter, David W. Werth, Morgana T. Whiteside, Kuo Fu Chen, and Carl A. Mazzola. 2012. “A Case Study of Chlorine Transport and Fate Following a Large Accidental Release.” *Atmospheric Environment* 62: 184–98. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.08.025>.
- Cabrera-Lafaurie, Wilman A., Félix R. Román, and Arturo J. Hernández-Maldonado. 2014. “Removal of Salicylic Acid and Carbamazepine from Aqueous Solution with Y-Zeolites Modified with Extraframework Transition Metal and Surfactant Cations: Equilibrium and Fixed-Bed Adsorption.” *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2): 899–906. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.02.008>.
- Calero, M., F. Hernáinz, G. Blázquez, G. Tenorio, and M. A. Martín-Lara. 2009. “Study of Cr

- (III) Biosorption in a Fixed-Bed Column." *Journal of Hazardous Materials* 171 (1–3): 886–93. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.082>.
- Calero, M, F Hernáinz, G Blázquez, and G Tenorio. 2009. "Study of Cr ( III ) Biosorption in a Fixed-Bed Column" 171: 886–93. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.082>.
- Canteli, Anderson Marcos Dias, Danielle Carpiné, Agnes de Paula Scheer, Marcos R. Mafra, and Luciana Igarashi-Mafra. 2014. "Fixed-Bed Column Adsorption of the Coffee Aroma Compound Benzaldehyde from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon from Coconut Husk." *LWT - Food Science and Technology* 59 (2P1): 1025–32. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.06.015>.
- Chen, Jin M, and Oliver J Hao. 1998. "Microbial Chromium (VI) Reduction." *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 28 (3): 219–51.
- Chen, Suhong, Qinyan Yue, Baoyu Gao, Qian Li, Xing Xu, and Kaifang Fu. 2012a. "Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Modified Corn Stalk: A Fixed-Bed Column Study." *Bioresource Technology* 113: 114–20. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.110>.
- . 2012b. "Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Modified Corn Stalk: A Fixed-Bed Column Study." *Bioresource Technology* 113: 114–20. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.110>.
- Chiavola, Agostina, Emilio D'Amato, and Renato Baciocchi. 2012. "Ion Exchange Treatment of Groundwater Contaminated by Arsenic in the Presence of Sulphate. Breakthrough Experiments and Modeling." *Water, Air, and Soil Pollution* 223 (5): 2373–86. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-1031-2>.
- Cleveland, Cutler J, and Christopher G Morris. 2013. *Handbook of Energy: Chronologies, Top Ten Lists, and Word Clouds*. Elsevier.
- CONAMA. 2011. "Resolução CONAMA 430/2011." *Diário Oficial Da União*, 9. <https://doi.org/10.1073/pnas.0703993104>.
- Cooney, D.O. 1991. "The Importance of Axial Dispersion in Liquid-Phase Fixed-Bed Adsorption Operations." *Chemical Engineering Communications* 110: 217–31.
- Cruz-Olivares, J., C. Pérez-Alonso, C. Barrera-Díaz, Fernando Ureña-Nuñez, M. C. Chaparro-Mercado, and Bryan Bilyeu. 2013. "Modeling of Lead (II) Biosorption by Residue of Allspice in a Fixed-Bed Column." *Chemical Engineering Journal* 228: 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.101>.
- Cuevas, Luisa Antonia Sepúlveda. 2011. "Adsorção de Corantes Em Turfa de Origem Magalhânica." Unicamp.
- Cutruneo, César M N L, Marcos L S Oliveira, Colin R Ward, James C Hower, Irineu A S de Brum, Carlos H Sampaio, Rubens M Kautzmann, Silvio R Taffarel, Elba C Teixeira, and Luis F O Silva. 2014. "A Mineralogical and Geochemical Study of Three Brazilian Coal Cleaning Rejects: Demonstration of Electron Beam Applications." *International Journal of Coal Geology* 130: 33–52.

- Dąbrowski, A. 2001. "Adsorption - From Theory to Practice." *Advances in Colloid and Interface Science* 93 (1–3): 135–224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8).
- Darweesh, Teeba M., and Muthanna J. Ahmed. 2017. "Adsorption of Ciprofloxacin and Norfloxacin from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon in Fixed Bed Column." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 138 (December 2016): 139–45. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.12.032>.
- El-Naas, Muftah H., Sulaiman Al-Zuhair, and Manal Abu Alhaija. 2010. "Removal of Phenol from Petroleum Refinery Wastewater through Adsorption on Date-Pit Activated Carbon." *Chemical Engineering Journal* 162 (3): 997–1005. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.007>.
- Fan, Gangwei, Dongsheng Zhang, and Xufeng Wang. 2014. "Resources , Conservation and Recycling Reduction and Utilization of Coal Mine Waste Rock in China : A Case Study in Tiefsa Coalfield." *Resources, Conservation and Recycling* 83: 24–33. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.12.001>.
- Felter, S P, and M L Dourson. 1997. "Hexavalent Chromium-Contaminated Soils: Options for Risk Assessment and Risk Management." *Regulatory Toxicology and Pharmacology : RTP* 25 (1): 43–59. <https://doi.org/10.1006/rtph.1996.1073>.
- Feris, Liliana Amaral. 2001. "Aproveitamento de Subprodutos Do Beneficiamento de Carvão Mineral Na Remoção de Poluentes Por Sorção-Flotação FAD," 176.
- Four, Section. 2002. "How Is Coal Used ?," 19–25.
- García-Mateos, F. J., R. Ruiz-Rosas, M. D. Marqués, L. M. Cotoruelo, J. Rodríguez-Mirasol, and T. Cordero. 2015. "Removal of Paracetamol on Biomass-Derived Activated Carbon: Modeling the Fixed Bed Breakthrough Curves Using Batch Adsorption Experiments." *Chemical Engineering Journal* 279: 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.144>.
- Gavrilescu, Maria. 2004. "Removal of Heavy Metals from the Environment by Biosorption." *Engineering in Life Sciences* 4 (3): 219–32.
- Ghosh, Gargi, and Prashant K Bhattacharya. 2006. "Hexavalent Chromium Ion Removal through Micellar Enhanced Ultrafiltration." *Chemical Engineering Journal* 119 (1): 45–53.
- Gode, Fethiye, and Erol Pehlivan. 2005. "Adsorption of Cr ( III ) Ions by Turkish Brown Coals" 86: 875–84. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.10.006>.
- Goel, Jyotsna, Krishna Kadirvelu, Chitra Rajagopal, and Vinod Kumar Garg. 2005. "Removal of Lead(II) by Adsorption Using Treated Granular Activated Carbon: Batch and Column Studies." *Journal of Hazardous Materials* 125 (1–3): 211–20. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.032>.
- Goel, Jyotsna, Krishna Kadirvelu, Chitra Rajagopal, and Vinod Kumar. 2005. "Removal of Lead ( II ) by Adsorption Using Treated Granular Activated Carbon : Batch and Column Studies" 125: 211–20. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.032>.



- Gong, Ji Lai, Yong Liang Zhang, Yan Jiang, Guang Ming Zeng, Zhi Hui Cui, Ke Liu, Can Hui Deng, Qiu Ya Niu, Jiu Hua Deng, and Shuang Yan Huan. 2015. "Continuous Adsorption of Pb(II) and Methylene Blue by Engineered Graphite Oxide Coated Sand in Fixed-Bed Column." *Applied Surface Science* 330: 148–57. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.068>.
- Gordon, Richard L. 2010. *World Coal: Economics, Policies and Prospects*. Cambridge University Press.
- Gupta, G. S., G. Prasad, and V. N. Singh. 1990. "Removal of Chrome Dye from Aqueous Solutions by Mixed Adsorbents: Fly Ash and Coal." *Water Research* 24 (1): 45–50. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(90\)90063-C](https://doi.org/10.1016/0043-1354(90)90063-C).
- Gupta, V K, S K Srivastava, D Mohan, and S Sharma. 1998. "Design Parameters for Fixed Bed Reactors of Activated Carbon Developed from Fertilizer Waste for the Removal of Some Heavy Metal Ions." *Waste Management* 17 (8): 517–22.
- Gupta, Vinod K, Dinesh Mohan, Saurabh Sharma, and Kuk T Park. 1998. "Removal of Chromium (VI) from Electroplating Industry Wastewater Using Bagasse Fly Ash—a Sugar Industry Waste Material." *Environmentalist* 19 (2): 129–36.
- Gupta, Vinod Kumar, and Imran Ali. 2006. "Adsorbents for Water Treatment: Development of Low-Cost Alternatives to Carbon." *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* 2: 149–84.
- Haibin, Liu, and Liu Zhenling. 2010. "Recycling Utilization Patterns of Coal Mining Waste in China." *Resources, Conservation and Recycling* 54 (12): 1331–40. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.05.005>.
- Han, Runping, Yu Wang, Xin Zhao, Yuanfeng Wang, Fuling Xie, Junmei Cheng, and Mingsheng Tang. 2009. "Adsorption of Methylene Blue by Phoenix Tree Leaf Powder in a Fixed-Bed Column: Experiments and Prediction of Breakthrough Curves." *Desalination* 245 (1–3): 284–97. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.07.013>.
- Illi, Julia. 2016. "Utilização de Rejeito de Carvão Mineral Modificado Com HDTMA-Br Como Sólido Sorvente No Tratamento de Águas Contaminadas Com Nitrato." *Dissertação de Mestrado*.
- ILLI, JÚLIA CAROLINA. 2016. "UTILIZAÇÃO DE REJEITO DE CARVÃO MINERAL MODIFICADO COM HDTMA-Br COMO SÓLIDO SORVENTE NO TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM NITRATO."
- Janoszek, Tomasz, Krzysztof Gogola, and Andrzej Bajerski. 2016. "Influence of Anti-Pyrogenic Materials on Coal Mining Waste's Tendency to Self-Ignite." *Journal of Sustainable Mining* 15 (4): 170–74. <https://doi.org/10.1016/j.jsm.2017.03.004>.
- Kapoor, A, and T Viraraghavan. 1995. "Fungal Biosorption—an Alternative Treatment Option for Heavy Metal Bearing Wastewaters: A Review." *Bioresource Technology* 53 (3): 195–206.
- Karabulut, Solmaz, Abdü Lkerim Karabakan, Adil Denizli, and Yuda Yü Rü. 2000. "Batch Removal of Copper(II) and Zinc(II) from Aqueous Solutions with Low-Rank Turkish

- Coals." *Separation and Purification Technology* 18: 177–84. [www.elsevier.com/locate/seppur](http://www.elsevier.com/locate/seppur).
- Ko, Danny C.K., John F. Porter, and Gordon McKay. 2001. "Film-Pore Diffusion Model for the Fixed-Bed Sorption of Copper and Cadmium Ions onto Bone Char." *Water Research* 35 (16): 3876–86. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00114-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00114-2).
- Kozłowski, Cezary A, and Władysław Walkowiak. 2002. "Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solutions by Polymer Inclusion Membranes." *Water Research* 36 (19): 4870–76.
- Kundu, Sanghamitra, and A. K. Gupta. 2007. "As(III) Removal from Aqueous Medium in Fixed Bed Using Iron Oxide-Coated Cement (IOCC): Experimental and Modeling Studies." *Chemical Engineering Journal* 129 (1–3): 123–31. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.10.014>.
- Liao, Peng, Zhengyi Zhan, Jing Dai, Xiaohui Wu, Wenbiao Zhang, Kun Wang, and Songhu Yuan. 2013. "Adsorption of Tetracycline and Chloramphenicol in Aqueous Solutions by Bamboo Charcoal: A Batch and Fixed-Bed Column Study." *Chemical Engineering Journal* 228: 496–505. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.118>.
- Lignin, Orthophosphoric Acid-activated, Ahmad B Albadarin, Chirangano Mangwandi, Ala H Al-muhtaseb, Gavin M Walker, Stephen J Allen, and Mohammad N M Ahmad. 2012a. "Modelling and Fixed Bed Column Adsorption of Cr ( VI ) Onto." *Chinese Journal of Chemical Engineering* 20 (3): 469–77. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60208-5](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60208-5).
- . 2012b. "Modelling and Fixed Bed Column Adsorption of Cr ( VI ) Onto" 20 (3): 469–77.
- Lim, Ai Phing, and Ahmad Zaharin Aris. 2014. "Continuous Fixed-Bed Column Study and Adsorption Modeling: Removal of Cadmium (II) and Lead (II) Ions in Aqueous Solution by Dead Calcareous Skeletons." *Biochemical Engineering Journal* 87: 50–61. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2014.03.019>.
- Lu, G.Q., and D.D. Do. 1992. "Physical Structure and Adsorption Properties of Coal Washery Reject." *Fuel* 71 (7): 809–13. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(92\)90134-A](https://doi.org/10.1016/0016-2361(92)90134-A).
- Matis, K A, and P Mavros. 1991. "Recovery of Metals by Ion Flotation from Dilute Aqueous Solutions." *Separation and Purification Methods* 20 (1): 1–48.
- McKay, G., and M.J. Bino. 1990. "Fixed Bed Adsorption for the Removal of Pollutants from Water." *Environmental Pollution* 66: 33–53. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(90\)90197-K](https://doi.org/10.1016/0269-7491(90)90197-K).
- Meng, Minjia, Yonghai Feng, Min Zhang, Yan Liu, Yanjun Ji, Juan Wang, Yilin Wu, and Yongsheng Yan. 2013. "Highly Efficient Adsorption of Salicylic Acid from Aqueous Solution by Wollastonite-Based Imprinted Adsorbent: A Fixed-Bed Column Study." *Chemical Engineering Journal* 225 (June): 331–39. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.080>.
- Modarres, Amir, and Pooyan Ayar. 2014. "Coal Waste Application in Recycled Asphalt

- Mixtures with Bitumen Emulsion.” *Journal of Cleaner Production* 83: 263–72. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.07.082>.
- Modarres, Amir, and Morteza Rahmanzadeh. 2014a. “Application of Coal Waste Powder as Filler in Hot Mix Asphalt.” *Construction and Building Materials* 66: 476–83. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.06.002>.
- . 2014b. “Application of Coal Waste Powder as Filler in Hot Mix Asphalt.” *Construction and Building Materials* 66: 476–83. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.06.002>.
- Mohammadi, Toraj, Ahmad Moheb, Mohtada Sadrzadeh, and Amir Razmi. 2005. “Modeling of Metal Ion Removal from Wastewater by Electrodialysis.” *Separation and Purification Technology* 41 (1): 73–82.
- Mohan, Dinesh, and Subhash Chander. 2006. “Removal and Recovery of Metal Ions from Acid Mine Drainage Using Lignite — A Low Cost Sorbent” 137: 1545–53. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.053>.
- Mohan, Dinesh, and Charles U. Pittman. 2006a. “Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium from Water.” *Journal of Hazardous Materials* 137 (2): 762–811. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.060>.
- Mohan, Dinesh, and Charles U Pittman. 2006b. “Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium from Water” 137: 762–811. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.060>.
- Montanher, S F, E A Oliveira, M C Rollemberg, and A A Lewinsky. 2007. “Utilization of Agro-Residues in the Metal Ions Removal from Aqueous Solutions.” *Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis*. Nova York: Nova Science Publishers, 51–78.
- Mui, Edward L K, Danny C K Ko, and Gordon McKay. 2004. “Production of Active Carbons from Waste Tyres—a Review.” *Carbon* 42 (14): 2789–2805.
- Omidvar Borna, Mohammad, Meghdad Pirsahab, Mehdi Vosoughi Niri, Reza Khosravi Mashizie, Babak Kakavandi, Mohammad Reza Zare, and Anvar Asadi. 2016. “Batch and Column Studies for the Adsorption of Chromium(VI) on Low-Cost Hibiscus Cannabinus Kenaf, a Green Adsorbent.” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 68: 80–89. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.09.022>.
- Ozaki, Hiroaki, Kusumakar Sharma, and Wilasinee Saktaywin. 2002. “Performance of an Ultra-Low-Pressure Reverse Osmosis Membrane (ULPROM) for Separating Heavy Metal: Effects of Interference Parameters.” *Desalination* 144 (1–3): 287–94.
- Parga, Jose R, David L Cocke, Ventura Valverde, Jewel A G Gomes, Mehmet Kesmez, Hector Moreno, Michael Weir, and Donald Mencer. 2005. “Characterization of Electrocoagulation for Removal of Chromium and Arsenic.” *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology* 28 (5): 605–12.

- Patterson, James W, and Roger A Minear. 1975. "Physical-chemical Methods of Heavy Metals Removal." *Heavy Metals in the Aquatic Environment*, 261-76.
- Perry, Robert H, Don W Green, and James O Maloney. 1997. *Chemical Engineers' Handbook*. 7ª edição. Vol. 27. McGraw-Hill. <https://doi.org/10.1021/ed027p533.1>.
- Pollard, S J T, G D Fowler, C J Sollars, and R Perry. 1992. "Low-Cost Adsorbents for Waste and Wastewater Treatment: A Review." *Science of the Total Environment* 116 (1-2): 31-52.
- Roundhill, D Max, and H Fred Koch. 2002. "Methods and Techniques for the Selective Extraction and Recovery of Oxoanions." *Chemical Society Reviews* 31 (1): 60-67.
- Ruthven, Douglas Morris. 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. A Wiley - Interscience Publication.
- Salazar, Ernesto, M Inmaculada Ortiz, Ane M Urutiaga, and J Angel Irabien. 1992. "Equilibrium and Kinetics of Chromium (VI) Extraction with Aliquat 336." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31 (6): 1516-22.
- Salman, J. M., V. O. Njoku, and B. H. Hameed. 2011. "Batch and Fixed-Bed Adsorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid onto Oil Palm Frond Activated Carbon." *Chemical Engineering Journal* 174 (1): 33-40. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.024>.
- Santos, Cassiano Rossi dos, Juarez Ramos do Amaral Filho, Rejane Maria Candiota Tubino, and Ivo André Homrich Schneider. 2013. "Use of Coal Waste as Fine Aggregates in Concrete Paving Blocks." *Geomaterials* 03 (02): 54-59. <https://doi.org/10.4236/gm.2013.32007>.
- Scheer, Agnes De Paula, Marcos R Mafra, Anderson Marcos, Dias Canteli, Danielle Carpin, and Luciana Igarashi-mafra. 2014. "LWT - Food Science and Technology Fixed-Bed Column Adsorption of the Coffee Aroma Compound Benzaldehyde from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon from Coconut Husk" 59.
- Sharma, D. C., and C. F. Forster. 1995. "Column Studies into the Adsorption of Chromium (VI) Using Sphagnum Moss Peat." *Bioresource Technology* 52 (3): 261-67. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(95\)00035-D](https://doi.org/10.1016/0960-8524(95)00035-D).
- Simate, Geoffrey S., Nthabiseng Maledi, Aoyi Ochieng, Sehlielo Ndlovu, Jun Zhang, and Lubinda F. Walubita. 2016. "Coal-Based Adsorbents for Water and Wastewater Treatment." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2): 2291-2312. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.051>.
- Singh, Tony Sarvinder, and K. K. Pant. 2006. "Experimental and Modelling Studies on Fixed Bed Adsorption of As(III) Ions from Aqueous Solution." *Separation and Purification Technology* 48 (3): 288-96. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.07.035>.
- Song, Jiyun, Weihua Zou, Yangyang Bian, Fengyun Su, and Runping Han. 2011. "Adsorption Characteristics of Methylene Blue by Peanut Husk in Batch and Column Modes." *Desalination* 265 (1-3): 119-25. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.041>.
- Sulaymon, Abbas H, Balasim A Abid, and Jenan A Al-najar. 2009. "Removal of Lead Copper

- Chromium and Cobalt Ions onto Granular Activated Carbon in Batch and Fixed-Bed Adsorbers” 155: 647–53. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.08.021>.
- Taha, Yassine, Mostafa Benzaazoua, Rachid Hakkou, and Mohammed Mansori. 2017a. “Coal Mine Wastes Recycling for Coal Recovery and Eco-Friendly Bricks Production.” *Minerals Engineering* 107: 123–38. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.09.001>.
- . 2017b. “Coal Mine Wastes Recycling for Coal Recovery and Eco-Friendly Bricks Production.” *Minerals Engineering* 107: 123–38. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.09.001>.
- Tan, I. A.W., A. L. Ahmad, and B. H. Hameed. 2008. “Adsorption of Basic Dye Using Activated Carbon Prepared from Oil Palm Shell: Batch and Fixed Bed Studies.” *Desalination* 225 (1–3): 13–28. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.07.005>.
- Tels, M. 1987. “Advances in Treating Heavy Metals Containing Wastes.” *Resources and Conservation* 14: 71–92.
- Thoman, D. C., K. R. O’Kula, J. C. Laul, M. W. Davis, and K. D. Knecht. 2006. “Comparison of ALOHA and EPLcode for Safety Analysis Applications.” *Journal of Chemical Health and Safety* 13 (6): 20–33. <https://doi.org/10.1016/j.jchas.2006.02.003>.
- Thomas, C. H. 1944. “Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System.” *Journal of the American Chemical Society* 66 (2): 1664 – 1666.
- Tovar-Gómez, R., M. R. Moreno-Virgen, J. A. Dena-Aguilar, V. Hernández-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet, and M. A. Montes-Morán. 2013. “Modeling of Fixed-Bed Adsorption of Fluoride on Bone Char Using a Hybrid Neural Network Approach.” *Chemical Engineering Journal* 228: 1098–1109. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.080>.
- Vasques, Andressa Regina. 2008. “Caracterização e Aplicação de Adsorvente Para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis Em Batelada e Colunas de Leito Fixo.” UFSC.
- Wang, Wenqing, Mingyu Li, and Qingxuan Zeng. 2015. “Adsorption of Chromium (VI) by Strong Alkaline Anion Exchange Fiber in a Fixed-Bed Column: Experiments and Models Fitting and Evaluating.” *Separation and Purification Technology* 149 (5): 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.022>.
- Weiler, J., B. A. Firpo, and I. A.H. Schneider. 2018. “Coal Waste Derived Soil-like Substrate: An Opportunity for Coal Waste in a Sustainable Mineral Scenario.” *Journal of Cleaner Production* 174: 739–45. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.341>.
- Yan, Yongzhu, Qingda An, Zuoyi Xiao, Wei Zheng, and Shangru Zhai. 2017. “Flexible Core-Shell/Bead-like Alginate@PEI with Exceptional Adsorption Capacity, Recycling Performance toward Batch and Column Sorption of Cr(VI).” *Chemical Engineering Journal* 313: 475–86. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.099>.
- Zou, Weihua, Lei Zhao, and Lu Zhu. 2013. “Adsorption of Uranium(VI) by Grapefruit Peel in a Fixed-Bed Column: Experiments and Prediction of Breakthrough Curves.” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 295 (1): 717–27. <https://doi.org/10.1007/s10967-012-1950-4>.

