

3 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO E OUTROS MATERIAIS

3.1. Aspectos gerais do fenômeno de adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados *adsorvatos*, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada *adsorvente*. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada *dessorção* (MASEL, 1996). A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Usualmente o adsorvente é composto de partículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA, 2006).

Segundo Letterman (1999); a adsorção de moléculas pode ser representada como uma reação química:



onde **A** é o adsorvato, **B** é o adsorvente e **A.B** é o composto adsorvido.

Os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente pela ação de diversos tipos de forças químicas como:

- Ligações de Hidrogênio
- Interações Dipolo-Dipolo

– Forças de London ou Van der Waals

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

Existem basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física ou fisiosorção e a adsorção química ou quimiosorção. No entanto, em certas ocasiões os dois tipos podem ocorrer simultaneamente (CHEREMISINOFF e ELLERBUSCH, 1978).

A adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas forças de Van der Waals, que tornam as moléculas fisicamente presas ao carvão. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. A energia produzida quando uma partícula é fisicamente adsorvida é da mesma ordem da entalpia de condensação. Este tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível. O equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa. A fisiosorção corresponde a uma interação de natureza puramente eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do sólido. Origina-se pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas. Recebe também o nome de adsorção de Van der Waals (DROGUETT, 1983).

Entretanto, a quimiosorção, corresponde a uma interação de tipo químico, na qual os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido experimentam reordenamento e os orbitais respectivos mudam de forma, de modo similar a uma reação química. Mas nem sempre a alteração eletrônica é completa no sentido dos enlaces químicos comuns, covalentes ou iônicos; pode ocorrer somente uma modificação ou deformação parcial dos orbitais (DROGUETT,

1983). A entalpia de adsorção química é muito maior que a da adsorção física. Com exceção de alguns casos, a adsorção química é exotérmica e reversível.

A **Tabela 3.1** apresenta as principais diferenças entre a quimiosorção e a fisiosorção.

Tabela 3.1 Diferenças entre a quimiosorção e a fisiosorção. (MC CASH, 2001; RUTHVEN, 1984).

	<i>Quimiosorção</i>	<i>Fisiosorção</i>
Tipo de Forças	Forças de Van der Waals	Forças Comparáveis a ligações químicas
$-\Delta H_{ads}$ (Calor de adsorção)	~ 40 - 1000 kJ/mol	~ 40 - 10 kJ/mol
Cinética de ativação	Pode ser ativado. Pode ser lenta e irreversível. Ocorre a transferência de elétrons, formando uma ligação entre o adsorvato e o adsorvente.	Não ativado. Não há transferência de elétrons embora possa haver polarização do adsorvato.
Numero de Camadas	Monocamada.	Multicamadas
Reatividade química	Pode causar mudanças na reatividade no adsorvato	Pequenas mudanças

3.2. Propriedades do carvão ativado

Os carvões microporosos pertencem a uma classe de materiais importante, conhecido como carvão ativado (C.A) sendo de larga aplicações através de sua reconhecida produção mundial de aproximadamente 400.000 ton/ano (RODRÍGUEZ-REINOSO e SABIO-MOLINA, 1998). O carvão ativado é utilizado como adsorvente, catalisador ou suporte de catalisador. Na área de tratamento de efluentes é usado na adsorção em fase líquida, por exemplo, na adsorção de moléculas orgânicas que causam sabor, odor e toxicidade (LETTERMAN, 1999).

Os carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafitica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais

menores e assim sucessivamente. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidades.

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

A princípio, qualquer material com alto teor de carbono, denominado de agente precursor (A.P) pode ser transformado em C.A, por exemplo, cascas de coco, carvões minerais (antracita, betuminosos, linhito), turfas, madeiras, resíduos de petróleo. Atualmente são utilizados como agentes precursores, os caroços e cascas de oliva, cereja, damasco, pêssego, azeitonas e ossos de animais. Em torno de 1/3 da produção mundial de C.A. é de origem vegetal, sendo esta proporção muito maior nos Estados Unidos da América e na Europa (CLAUDINO, 2003).

No Brasil, predominantemente, empregam-se madeira, carvão betuminoso e sub-betuminoso, osso e casca de coco. Uma vez preparada a granulometria desejada, a produção envolve, basicamente, a carbonização e ativação (ou oxidação) para desenvolvimento dos vazios internos. A carbonização ou pirólise é usualmente feita na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 500 - 800°C, enquanto a ativação é realizada com gases oxidantes em temperaturas de 800 a 900°C (DI BERNARDO, 2005).

Os carvões ativados podem ser preparados, ou manufaturados por uma variedade de métodos. Estes poderiam ou não envolver ácidos sintéticos, bases e outras substâncias num fluxo de gases ativantes tais como vapor (H_2O), nitrogênio (N_2) ou dióxido de carbono (CO_2). Seu rendimento e qualidade podem ser melhorados pela remoção da umidade. Microondas podem ser usadas para a pirólise da fonte de carvão. Por exemplo, o lignito e turfa são processados através de uma carbonização a baixas temperaturas, seguida do tratamento com vapor ou hidróxido de potássio. O carvão pode ser convertido em resinas de troca

catiônicas por sulfonação, ou por nitração e redução. Alguns processos tratam materiais carbonosos com ácido fosfórico e/ou cloreto de zinco, resultando numa mistura carbonácea a elevada temperatura, seguida pela remoção dos agentes ativantes através da lavagem com água (ORMI-ORGANIC MATERIALS REVIEW INSTITUTE, 2006).

Na **Figura 3.1** é mostrado o diagrama contendo as etapas do processo de ativação do carvão:

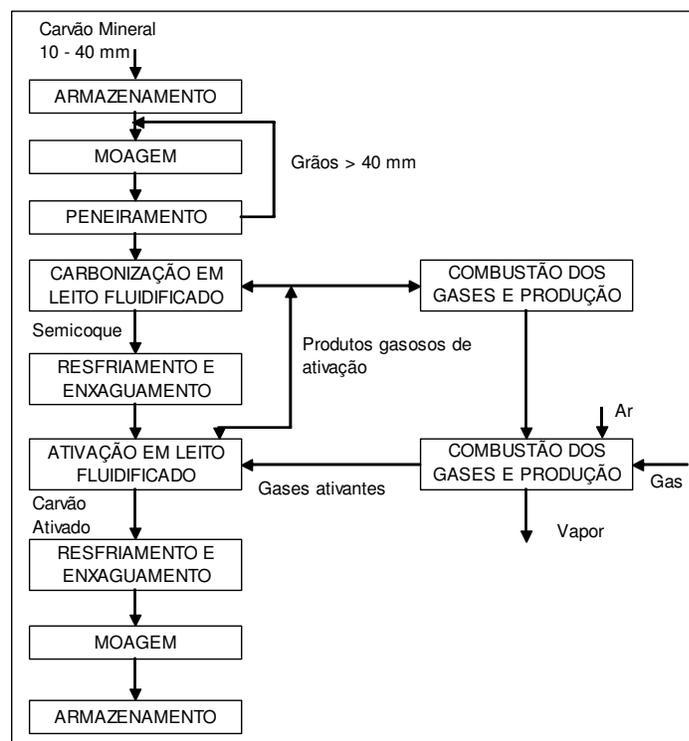


Figura 3.1. Fluxograma do processo de fabricação de Carvão ativado a partir de carvão mineral. Modificado de DI BERNARDO, 2005.

O carvão ativado pode ser adquirido em pó ou granulado. Com o uso do carvão em pó (CAP) é necessário preparar adequadamente uma suspensão, que é adicionada, geralmente, na água bruta ou pré-oxidada, enquanto no uso do carvão ativado granular (CAG), têm-se colunas (filtros), após a filtração em ETAs (Estação de Tratamento de Afluentes) que tratam água superficial. O CAG é caracterizado por pequenos poros e grande superfície interna, enquanto o CAP

está associado a grandes poros e menor superfície interna (DI BERNARDO, 2005).

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada - IUPAC (1982), os poros podem ser classificados em função do diâmetro como (**Figura 3.2**):

- Macroporos: maior que 50 nm
- Mesoporos: entre 2 e 50 nm
- Microporos secundários: entre 0,8 e 2 nm
- Microporos primários: menor que 0,8 nm

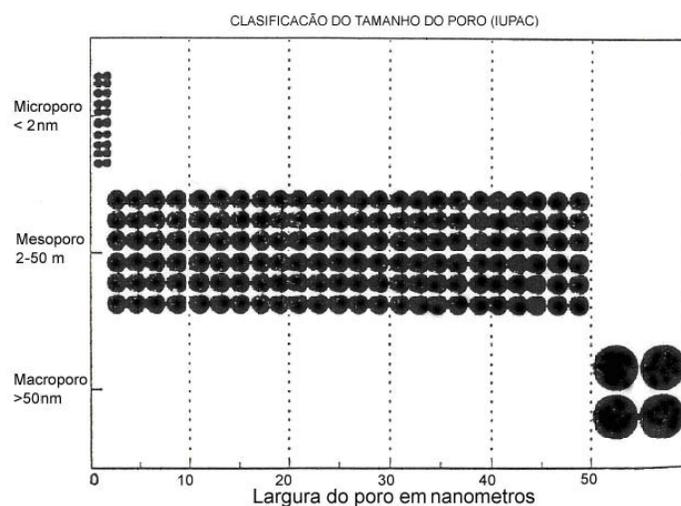


Figura 3.2. Classificação do tamanho do poro segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada - IUPAC, 1982.

3.2.1.

Características adsortivas do carvão ativado

A aplicação industrial dos materiais carbonosos porosos se baseia principalmente em suas propriedades texturais e em sua natureza química, portanto, a sua caracterização destes materiais é de grande importância (RODRIGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998).

As propriedades texturais dos carvões ativados se fundamentam em duas características importantes que são: tamanho de poro e a área superficial. Uma metodologia para determinar a área superficial é a descrita por Brunauer-Emmett-Teller (BET), determinada pela medida da isoterma de adsorção por moléculas de gás de Nitrogênio (IUPAC, 1982; LETTERMAN, 1999).

A interação adsorvato/adsorvente na adsorção física é uma função da polaridade da superfície do sólido e da adsorvidade. O caráter não polar da superfície no carvão ativado é fator preponderante na adsorção de moléculas não polares por um mecanismo não específico, podendo ser incrementada pela adequada modificação da natureza química da superfície do carvão (por exemplo: oxidação), desde que este produza um incremento na interação superfície-adsorvato (YING *et al.* 2007).

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

O oxigênio reage com o carbono para formar um complexo físico-químico, C_xO_y , de composição variável. A decomposição deste complexo origina uma mistura de CO e CO₂. De acordo com a temperatura na qual o carvão é exposto ao oxigênio, são formadas superfícies ácidas e básicas (CHEREMISINOFF, 1978).

A superfície ácida é formada quando uma solução oxidante é colocada em contacto com o carvão em temperaturas em torno de 300 a 400°C; esta superfície caracteriza o carvão-L. As superfícies ácidas são caracterizadas pela presença de grupos funcionais como: grupos carboxílicos, grupo fenol, grupo carbonilo, grupo anidrido carboxílico, grupo ciclo peróxido. Por outro lado, a superfície básica é formada em atmosfera inerte em temperaturas acima de 700°C; esta superfície caracteriza o carvão-H. A superfície básica é caracterizada pela presença de um grupo funcional denominado Pirano, conforme o ilustrado na **Figura.3.3** (CHEREMISINOFF, 1978).

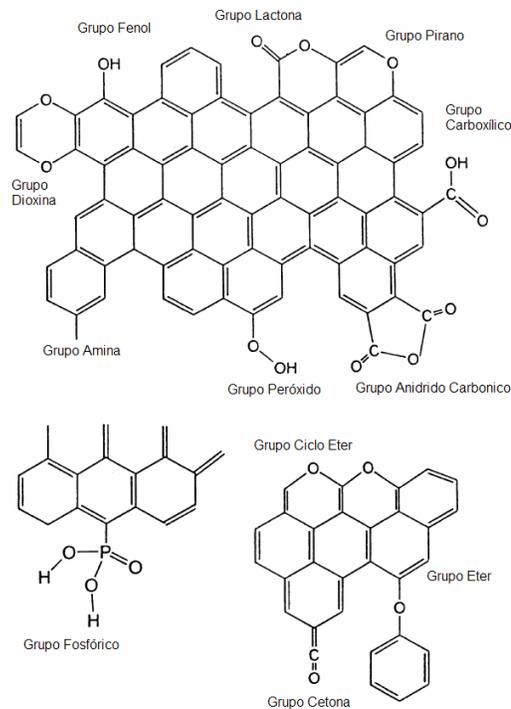


Figura 3.3. Principais grupos químicos na superfície do carvão ativado (BRENNAN, 2001).

O carvão ativado é considerado um trocador iônico natural (HELFFRICH, 1962), sendo esta propriedade enriquecida pela ativação química. A superfície de carvão tem tanto cargas negativas (aniônicas) como cargas positivas (catiônicas) para atrair íons livres em solução ou suspensão. O tratamento de carvão com uma base incrementará a capacidade do carvão para a troca com anions, e a acidificação das superfícies dá ao carvão um poder de trocador catiônico (JANKOWSKA, et al. 1991). A oxidação da superfície envolve a quimiosorção da atmosfera de oxigênio do carvão e uma ampla reação das superfícies oxidadas que reagem quimicamente com outras substâncias que são oxidadas.

Segundo Chingombe *et al* (2005) o comportamento eletrocinético do carvão ativado em solução é uma das propriedades mais importantes na caracterização deste material. Partindo-se do princípio de que os carvões ativados têm caráter anfótero devido aos vários grupos funcionais na sua superfície e a presença do elétron π , é sempre importante avaliar seu ponto isoelétrico (PIE).

O ponto isoelétrico (PIE) pode ser estabelecido através do Potencial Zeta. Esta medida determina o caráter global da superfície para diferentes valores de pH. O ponto isoelétrico indica as características catiônicas ou aniônicas da superfície do carvão e define-se como o logaritmo negativo da atividade dos íons para o qual a carga líquida no plano de cisalhamento é nula. É obtido pela medida do potencial Zeta na presença de um eletrólito indiferente. Considerando um sistema em que íons H^+ e OH^- sejam os íons determinantes do potencial, o ponto isoelétrico (PIE) é aquele para o qual o potencial zeta é zero (MENENDEZ, 1995).

Tsai *et al* (2005) que trabalharam com diatomita, encontraram o ponto isoelétrico para pH igual a 1,5 e para valores maiores que 1,5 apresentam cargas negativas. Eles acreditam que esse comportamento é devido à presença de grupos hidroxilas em sua superfície.

3.3. Equilíbrios de Adsorção e Isotermas de Adsorção

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de substância que possa acumular ou possa ser retirada da superfície do mesmo. Uma maneira comum de descrever essa acumulação é expressar a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente (q_e) em função da concentração de adsorvato (C_e) em solução. Uma expressão desse tipo é denominada de isoterma de adsorção (LETTERMAN, 1999.; OSCIK e COOPER 1982).

O procedimento experimental para avaliar quantitativamente a adsorção através das isotermas é bastante simples: basta colocar em contato com a solução contendo o componente a ser adsorvido, com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio. Após a filtração, pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução (C_e em mg/L) e a quantidade de material adsorvido (q em mg/g). Os gráficos assim obtidos são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informação importante sobre o processo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a

concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (PERRY, 1998).

A quantidade de adsorvato por unidade de massa de material adsorvente (q) obtida em reatores do tipo batelada é calculada de acordo com a seguinte relação:

$$q = \frac{(C_o - C_e)}{m} \cdot V \quad (3.2)$$

Onde:

C_o : concentração inicial do adsorvato (mg/L)

C_e : concentração final do adsorvato ou concentração no equilíbrio (mg/L)

V : volume da batelada (L)

m : massa do material adsorvente (g)

As isotermas de adsorção são normalmente desenvolvidas para avaliar a capacidade do carvão ativado para a adsorção de uma molécula em particular. Elas constituem a primeira informação experimental, que é geralmente usada como uma janela para discriminar entre diferentes carvões ativados e assim escolher o mais apropriado para uma determinada aplicação (CHEREMISINOFF E ELLERBUSCH, 1978; MORENO-CASTILLA, 2004).

Segundo Moreno-Castilla (2004), existem diferentes tipos de isotermas, da quais mais comumente encontradas para materiais carbonosos são as cinco descritas na **Figura 3.4**.

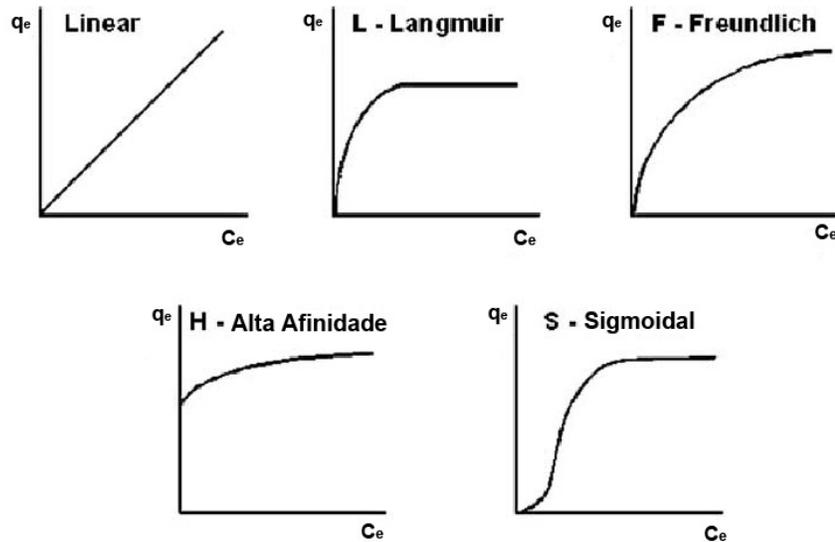


Figura 3.4. Isotermas de adsorção mais comuns encontradas a partir de soluções aquosas em materiais carbonosos. Modificado de MORENO-CASTILLA (2004).

A isoterma linear é uma característica de superfícies homogêneas e, por isso, menos comum na adsorção com carvão. O tipo de Langmuir (L) ocorre frequentemente, até quando as premissas da teoria de Langmuir não são satisfeitas. O tipo F, tipicamente para superfícies heterogêneas, é talvez o mais comum. As isotermas de alta afinidade são caracterizadas por um aumento inicial muito agudo, seguido de uma pseudo-plataforma. As isotermas Sigmoidais são obtidas em superfícies homogêneas como carvão gráficos (MORENO-CASTILLA, 2004).

Os principais modelos matemáticos das principais isotermas usados em sistemas líquido-sólido são as seguintes:

- **Isoterma de Lagmuir:** é derivada a partir das considerações teóricas seguintes: assume que as superfícies são homogêneas, todos os sítios ativos têm igual afinidade pelo adsorvato, portanto, a adsorção de um sítio não vai afetar a adsorção do sítio adjacente a este. A isoterma de adsorção de Lagmuir é definida a partir da seguinte expressão:

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{forma não linear}) \quad (3.3)$$

Ou

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot b} + \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e \quad (\text{forma linear}) \quad (3.4)$$

Onde:

q_e = massa do adsorvato adsorvida por unidade de massa do adsorvente, (mg de adsorvente.g⁻¹ de carvão ativado).

C_e = concentração no equilíbrio do adsorvato em solução depois da adsorção (mg.L⁻¹).

q_{\max} = constante empírica que indica a capacidade de adsorção na monocamada (mg.g⁻¹)

b = constante relacionada à energia livre de adsorção. Constante de equilíbrio de adsorção. Ela é o recíproco da concentração na qual a meia saturação do adsorvente é alcançada.

A isoterma de Langmuir foi desenvolvida assumindo: (i) um número fixo de lugares acessíveis fica disponível na superfície do adsorvente, todos os quais têm a mesma energia e (ii) a adsorção é reversível (TCHOBANOGLIOUS, 2003).

O equilíbrio é alcançado quando a velocidade de adsorção das moléculas dentro da superfície é similar à velocidade de dessorção das moléculas a partir da superfície (TCHOBANOGLIOUS, 2003).

- **Isoterma de Freundlich:** é empírica e muito utilizada porque descreve com muita precisão os dados de ensaios de adsorção em sua maioria em sistemas aquosos, além de descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas e não assume a adsorção em monocamada (DINESH e PITTMAN, 2006). Apresenta a seguinte forma:

$$q_e = K_{ad} \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{forma não linear}) \quad (3.5)$$

Ou

$$\log q_e = \log K_{ad} + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{forma linear}) \quad (3.6)$$

Onde:

q_e = quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (mg. g⁻¹ ou mol. g⁻¹)

C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L⁻¹ ou mol.L⁻¹)

K_{ad} , n = coeficientes a serem determinados empiricamente.

O coeficiente K_{ad} está relacionado à capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente, enquanto n depende das características da adsorção. Para valores fixos de C_e e de $1/n$, q_e será tanto maior quanto maior for K_{ad} e, para valores fixos de K_{ad} e de C_e , a ligação da adsorção será mais forte quanto menor for o valor de $1/n$. Para valores de $1/n$ muito pequenos, a capacidade de adsorção independente de C_e e a isoterma de adsorção (relação entre q_e e C_e) se aproximam da horizontal, com q_e aproximadamente constante, de forma que a isoterma é denominada irreversível. Se o valor de $1/n$ for muito elevado, a ligação na adsorção será fraca, com q_e variando significativamente para pequenas variações de C_e . Na saturação, q_e se torna constante, independentemente do aumento de C_e , de modo que a equação de Freundlich não pode mais ser utilizada.

3.4. Cinética de Adsorção

A cinética do processo de adsorção depende da velocidade (ou taxa) relativa entre as seguintes quatro etapas sucessivas, (**Figura 3.5**):

1. *Transporte no seio da solução* envolve o movimento do material (substância) a ser adsorvido (adsorvato) através do seio da solução líquida para a camada-limite ou filme fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente.
2. *Transporte por difusão através da camada limite*, corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa).
3. *Transporte através dos poros*, envolve o transporte do adsorvato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna).
4. *Adsorção*, ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação.

A dessorção ocorre no sentido inverso destas quatro etapas

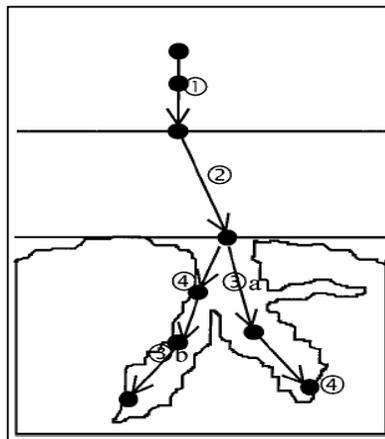


Figura 3.5. Os quatro passos da adsorção. Adaptado de WEBER E SMITH, 1987 ; BAUP, 2000.

A cinética da adsorção é importante já que controla a eficiência do processo. Segundo Gupta (2006), existem diferentes modelos nos quais se pode ajustar a dados do processo de adsorção com relação ao tempo. Entre os

principais e mais usados temos modelo de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

3.4.1.

Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem:

Em 1898, Lagergren propôs uma equação da velocidade a qual é um modelo de primeira ordem desenvolvido para a adsorção em sistemas líquidos – sólidos, baseando-se na capacidade de adsorção do sólido (HO, 2004). A equação de Lagergren é uma das mais utilizadas para avaliar a adsorção de solutos em soluções líquidas, sendo representada como:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_L}{2,303} t \quad (3.9)$$

Onde:

q_e : Captação das espécies no equilíbrio (mg de pesticidas.g⁻¹ de adsorvente)

q_t : Captação das espécies no tempo t (mg de pesticidas.g⁻¹ de adsorvente)

k_L : constante da velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (l.min⁻¹)

3.4.2.

Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem:

O modelo da cinética de Pseudo-Segundo Ordem poder ser expressa da seguinte forma (HO E MCKAY, 1999):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (3.10)$$

Onde:

k : constante de velocidade de adsorção de pseudo-segundo ordem (g.mg⁻¹.min⁻¹).

qe, qt e t: têm o mesmo significado que na expressão de pseudo-primeira ordem.

A velocidade inicial da adsorção é obtida quando q_e/t é aproximadamente zero:

$$h_0 = k \cdot q_e^2 \quad (3.11)$$

Onde: h_0 é a velocidade inicial ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

3.5.

Adsorção em leito empacotado e curvas de carregamento ou *Breakthrough*

Uma completa pesquisa no laboratório geralmente consiste em duas partes. A primeira, os testes para determinar as isotermas, desenvolvidos para demonstrar a viabilidade tecnológica do tratamento com carvão ativado. Segundo, testes em coluna conduzidos para obter os dados que serão usados no projeto em escala maior (CHEREMISINOFF e ELLERBUSCH, 1978). Outro objetivo importante de realizar testes em escala contínua é reduzir a concentração do efluente de forma que não exceda a um valor pré-definido na saída da coluna.

O comportamento curvilíneo da curva de carregamento delinea uma região ativa do leito onde a adsorção ocorre, conforme a **Figura 3.6**.

A capacidade de adsorção do CAG durante a operação da coluna em escala contínua pode ser estimado fazendo-se uso das curvas de carregamento (*Breakthrough*). O ponto de Carregamento ou *Breakpoint* será definido como o ponto quando uma quantidade específica do afluente seja detectada no efluente. O ponto de carregamento a 5% ocorre quando a concentração do efluente é 5% da concentração do afluente e, o ponto de carregamento a 95% ocorre quando a concentração do efluente é 95% da concentração do afluente (LA GREGA *et al*, 1994).

A área entre a ordenada e a curva de carregamento fornecerá a concentração do adsorvato removido ao longo do tempo testado (**Figura 3.6**). A quantidade de adsorvato removido por grama de adsorvente é logo obtido

dividindo-se a quantidade total de adsorvato removido pela massa total de adsorvente na coluna (SUBRAMANI, 2002; AKSU *et al.* 2006).

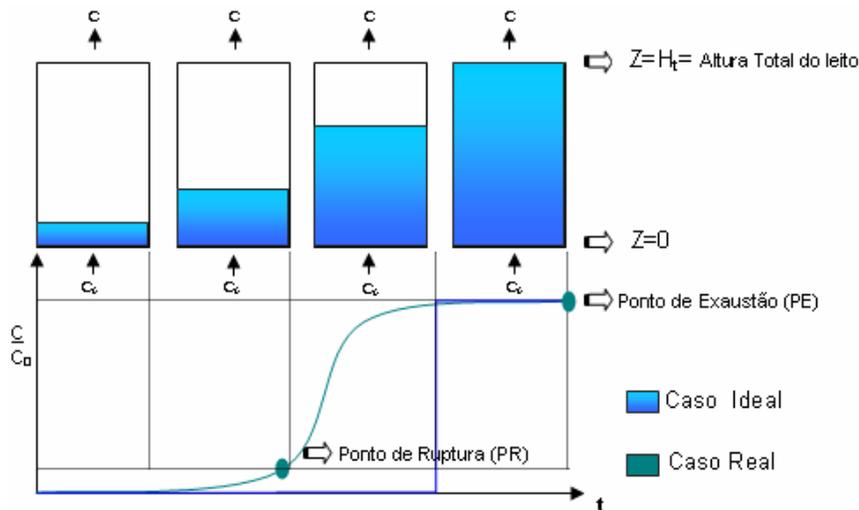


Figura 3.6. Típica curva de carregamento ou “Breakthrough”. Modificado de BORBA, 2006.

A curva de *Breakthrough* ou Carregamento é usualmente expressa em termos de Concentração de poluente adsorvido (C_{ad} vs. tempo).

$$C_{ad} = C_o - C \quad (3.12)$$

Onde:

C_o = concentração inicial do poluente.

C = concentração do poluente na saída

A outra forma de expressar a curva de carregamento é através da concentração normalizada definida como a relação da concentração do efluente do poluente no efluente pela concentração inicial do poluente (C/C_o) como uma função do tempo (t) ou volume do efluente (V_{eff}) alimentado.

O volume do efluente (V_{eff}) é calculado a partir da **equação (3.13)**:

$$V_{eff} = Q \cdot t_{total} \quad (3.13)$$

Onde

t_{total} = tempo total de fluxo

Q = velocidade do fluxo volumétrico.

A área da curva de *breakthrough* (A) pode ser obtida pela integração da área da curva de concentração adsorvida (C_{ad}) vs “ t ”. A quantidade total de poluente (q_{total}) na coluna para uma determinada alimentação e velocidade de fluxo é calculada a partir da **equação (3.14)**:

$$q_{total} = \frac{Q.A}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} .dt = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} 1 - \frac{C}{C_o} .dt \quad (3.14)$$

A massa total de poluente alimentada à coluna (m_{total}) é calculada a partir da Equação (3.15):

$$m_{total} = \frac{C_o . Q . t_{total}}{1000} \quad (3.15)$$

A porcentagem total de poluente removido (desempenho da coluna) com respeito ao volume do fluxo pode ser também encontrada a partir da relação da quantidade total adsorvida de poluente (q_{total}) pela massa total do poluente alimentada à coluna (m_{total}) **equação (3.16)**:

$$\text{Remoção } \% = \frac{q_{total}}{m_{total}} . 100 \quad (3.16)$$

A captação do poluente no equilíbrio (q_{eq}) (ou capacidade da coluna) na coluna é definida pela equação (3.17) como a massa total do poluente adsorvido (q_{total}) por grama de adsorvente (X) no final do tempo:

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{X} \quad (3.17)$$

Um projeto satisfatório de um processo em coluna de adsorção precisará da predição da curva de *breakthrough* e da capacidade de adsorção para o efluente sob determinadas condições operacionais.