



II-506 - MODELAGEM DA ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DO ÍON COBRE EM COLUNAS DE LEITO FIXO

Edson Antônio da Silva⁽¹⁾

Doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas

Luiz Gustavo de Lima Vaz

Mestrando em Engenharia Química pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Tatiany Aparecida Barbiero

Acadêmica do Curso de Química Bacharelado da Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Giovana Maria Genevro

Acadêmica do Curso de Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Márcia Regina Fagundes Klen

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá

Endereço⁽¹⁾: Rua da Faculdade, 645, Jardim La Salle, CEP:85903-000, Toledo – PR, Brasil -Tel: (45) 3379-7039 - e-mail: edsondeq@hotmail.com

RESUMO

A poluição em decorrência da presença de metais pesados é um problema ambiental de interesse mundial. Os metais pesados como o cádmio, níquel, cromo, cobre e zinco, são, entre outros, os poluentes comumente encontrados em efluentes industriais. Mesmo em concentrações baixas, estes metais são tóxicos para diversos organismos, inclusive aos seres humanos. O processo de bioadsorção pode ser realizado em diferentes configurações de reatores, entretanto, o uso de colunas apresenta vantagens como permitir a operação em fluxo contínuo e um pequeno espaço para implantação do processo. O projeto de uma coluna de leito fixo em processos de adsorção/troca iônica em geral é complexa devido aos diversos fatores envolvidos (condições operacionais, tipo de adsorvente). Nestes casos a modelagem matemática é uma ferramenta poderosa, pois reduz a parte experimental, além de permitir a otimização do processo. Neste trabalho foram desenvolvidos e aplicados modelos matemáticos para representar o processo de bioadsorção de metais em colunas de leito fixo que operam em ciclos de adsorção/dessorção. Na modelagem matemática do processo de adsorção foram considerados os efeitos de transferência de massa convectivos e difusivos (dispersão axial) na fase fluida e a difusão intrapartícula que foi descrita pelo modelo LDF (Linear Driving Force) cuja solução foi obtida pelo emprego do método das linhas. Os parâmetros ajustáveis dos modelos de adsorção em coluna de leito fixo foram o coeficiente de dispersão axial e o coeficiente de transferência de massa no bioadsorvente. Na modelagem do processo de dessorção em coluna de leito fixo foram testadas duas equações para descrever a taxa de dessorção do metal no metal bioadsorvente. O primeiro modelo de taxa de dessorção é representado por equação de cinética de segunda ordem, enquanto que o segundo modelo de taxa assume que a resistência no filme externo é etapa controladora de transferência de massa. Para avaliar o desempenho dos modelos foram utilizados os dados experimentais de dois ciclos de adsorção/dessorção do cobre. Os ensaios de remoção do íon cobre em coluna foram realizados a uma temperatura de 30°C, pH de 5,0 e na dessorção foi empregado como solução eluente (ácido clorídrico com concentração 0,1 N). A capacidade de remoção do cobre na concentração de alimentação de 2,15 meq/L pela biomassa de alga marinha *Sargassum filipendula* foi de 3,31 meq/g. A eficiência do ácido clorídrico 0,1 N como eluente na dessorção do cobre foi de 66,48%. Os modelos testados mostraram eficientes para representar o processo de adsorção e dessorção em colunas de leito fixo.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Dessorção, Íon Cobre, Colunas de Leito Fixo

INTRODUÇÃO

A poluição em decorrência da presença de metais pesados é um problema ambiental de interesse mundial. Os metais pesados como o cádmio, níquel, cromo, cobre e zinco, são, entre outros, os poluentes comumente encontrados em efluentes industriais. Mesmo em concentrações baixas, estes metais são tóxicos para diversos organismos, inclusive aos seres humanos (Klen, 2006).

A maioria dos sais de metais pesados é solúvel em água e conseqüentemente não pode ser separado por processos físicos convencionais de separação. A necessidade de um gerenciamento dos recursos hídricos,



notadamente em virtude de sua deterioração e esgotamento, resultou na implementação de Leis e Normas Ambientais cada vez mais restritivas quanto ao despejo dos efluentes.

Vários são os processos convencionais de tratamento disponíveis para a remoção de metais dissolvidos em efluentes líquidos industriais, entre eles pode-se citar a precipitação química (seguida de coagulação e floculação), a evaporação, a troca iônica (adsorventes orgânicos naturais ou resinas), as tecnologias de membrana (ultrafiltração, eletrodialise e osmose inversa), os processos eletroquímicos e os de sorção.

Tradicionalmente, entre os processos convencionais de remoção de metais pesados de soluções, o processo de precipitação química é o mais utilizado pelas indústrias de tratamento de superfícies (aproximadamente 75%), uma vez que se apresenta como um método relativamente simples e econômico, com o inconveniente de gerar grandes quantidades de lodo (Costa, 1998; Seoloto *et al.*, 2006).

Em geral, a concentração de metais pesados é elevada, e o tratamento primário do efluente não consegue atingir os níveis de concentração exigidos pela legislação, desta forma torna-se necessário uma etapa subsequente de tratamento.

Uma alternativa para a etapa de polimento é o uso de processo de adsorção/biossorção em colunas de leito fixo. Existem comercialmente disponíveis basicamente dois tipos de materiais sorventes, os tradicionais como carvão ativado, resinas de troca iônica, zeólitas, alumina ativada, terra de diatomáceas e outras argilas; e aqueles alternativos de origem biológica (bactérias, fungos, microalgas, algas marinhas, plantas aquáticas, etc.) (Klen, 2006).

Estudos no campo da biotecnologia ambiental têm buscado encontrar materiais alternativos para o tratamento e polimento de efluentes industriais. Entre eles, destacam-se fungos (Yan e Viraraghavan, 2003; Li *et al.*, 2004), bactérias (Pagnanelli *et al.*, 2004; Hussein *et al.*, 2004), leveduras (Aksu e Dönmez, 2003), microalgas (Arica *et al.*, 2005) e macroalgas (Cossich, 2000; Carneiro, 2002; Silva *et al.*, 2002; Antunes *et al.*, 2003; Sheng *et al.*, 2004; Mohapatra e Gupta, 2005; Chojnacka *et al.*, 2005).

As algas, principalmente macroalgas marinhas, desempenham um importante papel na pesquisa e desenvolvimento dos materiais alternativos na biossorção, devido à sua capacidade elevada em sequestrar metais pesados (Klimmek *et al.*, 2001; Scheng *et al.*, 2004). No Brasil é comum encontrar macroalgas em toda a sua costa, sendo mais abundante e diversificada na costa nordeste do país, representada pelas algas verdes, pardas (marroms) e vermelhas (Klen, 2006).

O potencial industrial da biossorção depende de muitos fatores, tais como capacidade de biossorção, eficiência, seletividade, facilidade de recuperação do metal e, principalmente, equivalência com processos tradicionais quanto ao desempenho e custo.

A investigação experimental do desempenho do adsorvente é fundamental para a aplicação industrial da biossorção e para o projeto dos equipamentos (Silva, 2001). Sendo normalmente esta análise realizada por meio do estudo de equilíbrio do sistema de interesse (Silva *et al.*, 2003).

O processo de biossorção pode ser realizado em diferentes configurações de reatores, entretanto, o uso de colunas apresenta vantagens como permitir a operação em fluxo contínuo e um pequeno espaço para implantação do processo. Segundo Loreiro *et al.* (2006), as colunas de leito fixo são uma das configurações mais eficientes para ciclos de sorção-dessorção, permitindo melhor aproveitamento do biossorvente. Entretanto, a aplicação de biossorventes requer investigações quanto a viabilidade da regeneração (dessorção) do mesmo, pois desta forma, é possível operar as colunas de leito fixo em ciclos (adsorção/dessorção) utilizando diversas soluções eluentes (sais, ácidos, bases). A reutilização do adsorvente é de importância crucial em aplicações industriais na remoção de metais pesados em efluentes. Portanto, é de fundamental importância estudos para a comparação do desempenho do biossorvente regenerado com o biossorvente original (Zhao *et al.*, 1999).

O desempenho de uma coluna de leito fixo é descrito por meio do conceito da curva de ruptura, que representa o movimento progressivo da zona de transferência de massa no leito. O tempo para o aparecimento e a forma da curva de ruptura são características muito importantes para determinar a operação e o projeto de processos de separação por adsorção/troca iônica em colunas de leito fixo (Hatzikioseyan *et al.*, 2001). O acompanhamento da forma das zonas de transferência de massa é realizado por meio do monitoramento da concentração do efluente na saída da coluna. São vários os fatores que interferem na zona de transferência de massa, tais como: temperatura, vazão, relação de equilíbrio e parâmetros de construção da coluna.



O projeto de uma coluna de leito fixo é um tanto complexa, verificando-se assim a importância dos modelos matemáticos no projeto de processos químicos, pois estes reduzem os custos de implementação de tais operações. A validação dos modelos geralmente é realizada por meio de levantamento de dados experimentais em escala laboratorial, e também se podem utilizar modelos fenomenológicos para o projeto e otimização de processos em escala industrial (Borba *et al.*, 2007).

MATERIAIS E MÉTODOS

PREPARAÇÃO DO BIOSSORVENTE

A biomassa utilizada neste trabalho foi a alga marinha marrom *Sargassum sp.*, comumente encontrada na costa litorânea brasileira. As algas foram inicialmente lavadas em água corrente para remoção do sal e demais impurezas, então, enxaguadas em água destilada e submetida à secagem a 60°C por um período de 24 horas.

SOLUÇÃO DE COBRE

A solução de cobre foram preparadas a partir da dissolução do sal sulfato de cobre ($\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (marca Merck) em água destilada. A concentração de cobre na solução esta expressa em termos de (meq/L) e considerou-se como 2 a carga do íon cobre na solução. (Silva, 2001).

EXPERIMENTO DE BIOSSORÇÃO/DESSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

O módulo experimental na qual foram realizados os experimentos consistiu de uma coluna de aço inoxidável, encamisada, com 2,8 cm de diâmetro interno e 50 cm de altura, acoplada a uma bomba peristáltica e a um banho termostático.

Na etapa de adsorção foram utilizadas as seguintes condições foram empregadas: altura do leito de 30,6 cm, temperatura de alimentação e da água de circulação de 30°C, pH 5,0, vazão de 6 mL min^{-1} e concentração de alimentação de 2,15 meq/L. Amostras na saída da coluna foram retiradas em intervalos de tempo pré-estabelecidos e as suas concentrações analisadas por espectrofotometria de absorção atômica (Varian Spectr AA-10 plus).

A quantidade de cobre removido na etapa de bioissorção coluna foi calculada pela seguinte equação:

$$q_{eq} = \frac{C_F \dot{Q}}{1000 m_s} \int_0^t \left(1 - \frac{C_{out}}{C_F} \right) dt \quad \text{Equação (1)}$$

em que, q_{eq} é a concentração de equilíbrio de cobre no bioissorvente (meq/g), C_{out} é a concentração de cobre na saída da coluna (meq L^{-1}), C_F é a concentração de cobre na alimentação (meq L^{-1}), \dot{Q} é a vazão ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$); m_s é a massa seca de biomassa (g) e t é o tempo (min). A parte integral $(1 - C_{out}/C_F)$ da Eq. (1) foi resolvida por meio de integração numérica.

Nos experimentos de dessorção em coluna de leito fixo foi utilizada a solução eluente de ácido clorídrico com concentração 0.1 N com base nos resultados obtidos por Klen et al (2007) que investigaram a dessorção do cobre em reator batelada utilizando duas soluções eluentes: cloreto de cálcio e ácido clorídrico em diferentes concentrações e constataram que o ácido apresentou maior eficiência.

Encerrado a etapa de adsorção, procedeu-se o esgotamento da solução presente no interior da coluna, durante o período de 24 horas. Em seguida alimentou-se a solução eluente em uma vazão constante de 6 mL/min. Em intervalos de tempos pré-determinados foram retiradas amostras da solução na saída da coluna. A quantidade de massa dessorvida de cobre (m_d) por grama de bioissorvente foi calculada pela seguinte equação:

$$m_d = \frac{\dot{Q}}{m_s} \int C_{OUT} dt \quad \text{Equação (2)}$$



A integral da Eq. (2) foi calculada numericamente a partir dos dados experimentais da curva do cobre. Foram realizados dois ciclos consecutivos de adsorção/dessorção do íon cobre.

MODELAGEM MATEMÁTICA

Na modelagem matemática do processo de adsorção dos metais em coluna de leito fixo foi testado o modelo matemático com solução numérica que considera os efeitos de transferência de massa devido a dispersão axial e a difusão intrapartícula que foi descrita pelo modelo LDF (Linear Driving Force). No modelo LDF a transferência de massa intrapartícula é considerada proporcional a diferença de concentração do metal no bioissorvente na interface com a concentração média do metal na partícula. Na interface (adsorvente/solução) considera-se que o sistema está em equilíbrio, portanto, é necessário também dispor de um modelo matemático para representar o equilíbrio entre as fases, usualmente em processos de adsorção empregam-se as Isotermas, sendo que a mais utilizada é o modelo de Isoterma de Langmuir.

Na modelagem matemática do processo de dessorção de metais em colunas de leito fixo foram considerados os efeitos de transferência de massa devido a dispersão axial e foram testados dois modelos de taxa. O primeiro modelo considera a resistência no filme externo e o segundo um modelo de taxa de segunda ordem. Para avaliar o desempenho do modelo foram utilizados os dados experimentais de remoção do íon cobre em ciclos de adsorção/dessorção com passagem direta do eluente utilizando como bioissorvente a alga marinha *Sargassum sp.*

MODELAGEM DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM COLUNAS DE LEITO FIXO

Na modelagem matemática do processo de adsorção dos metais em coluna de leito fixo foi descrito o modelo matemático com solução numérica que considera os efeitos de transferência de massa devido à dispersão axial e a difusão intrapartícula que foi descrita pelo modelo LDF (Linear Driving Force).

Um modelo que tem sido utilizado com sucesso para representar a dinâmica de adsorção/bioissorção de metais em colunas de leito fixo utilizando diferentes adsorventes (biomassa de alga marinha *Sargassum sp* e a zeólita) foi desenvolvido por Silva (2001). As principais considerações para a obtenção do modelo foram as seguintes:

- ✓ Processo isotérmico e isobárico;
- ✓ Porosidade do leito constante;
- ✓ Propriedades físicas constantes;
- ✓ Resistência à transferência de massa radial negligenciável;
- ✓ Resistências à transferência de massa em série para os modelos com dupla resistência;
- ✓ A força motriz para a transferência de massa é linear em relação à concentração do metal no bioissorvente.

O balanço de massa do metal num elemento de volume do leito resulta na seguinte equação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C}{\partial z} + \rho_{bed} \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} - D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad \text{Equação (3)}$$

Onde:

C = Concentração do metal no seio da fase fluida, meq/L.

q = Concentração do metal na fase sólida, meq/g;

ε = Porosidade do leito;

u_0 = Velocidade intersticial, cm/min.

ρ_{bed} = Densidade do leito, g/L;

D_L = Coeficiente de dispersão axial, cm²/min.



A condição inicial é dada por:

$$C(0, z) = 0 \quad \text{Equação (4)}$$

As condições de contorno usadas são de Dancwerts (1953).

$$D_L \frac{\partial C}{\partial z} = u_0 (C(t, 0) - C_0) \text{ em } z = 0 \quad \text{Equação (5)}$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \text{ em } z = L \quad \text{Equação (6)}$$

Os modelos matemáticos utilizados na representação da dinâmica da coluna de adsorção de leito fixo diferenciam-se entre si pela equação da taxa considerada no processo de sorção. A equação da taxa é que representa que tipo de resistência à transferência de massa é considerado. É importante ressaltar que é possível considerar mais de uma etapa controladora do processo de transferência de massa. As seguintes etapas controladoras da transferência de massa podem ser consideradas (Borba, 2006):

- ✓ Resistência à transferência de massa no filme líquido ao redor da partícula de adsorvente;
- ✓ Resistência à difusão do soluto no adsorvente;
- ✓ Resistência à transferência de massa na etapa de adsorção/dessorção na superfície do adsorvente.

Para representara taxa de adsorção foram considerados: i) que na interface o sistema está em equilíbrio, portanto, estas concentrações podem ser correlacionadas utilizando isotermas; ii) a resistência da transferência de massa no adsorvente intrapartícula.

O mecanismo de transferência de massa do íon no sólido adsorvente é por difusão e usualmente é representado pela segunda Lei de Fick, entretanto, para facilitar a solução do sistema de equações diferenciais alguns autores têm aproximado por uma expressão cinética mais simples (Stuart e Camp, 1967).

A Eq. (7) é uma aproximação da segunda lei de Fick e foi proposta originalmente por Hiester e Vermeulen (1952). Glueckauf (1955) tem mostrado que em certas condições a expressão cinética pode fornecer boas aproximações para o modelo de difusão interna. Este modelo de taxa de adsorção também é denominado de LDF (Linear Driving Force). Desta forma, obtém-se a seguinte equação para representar a transferência de massa do metal no biossorvente:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -K_s (q - q^*) \quad \text{Equação (7)}$$

A condição inicial para a equação da taxa é dada por:

$$q(0, z) = 0 \quad \text{Equação (8)}$$

Como é considerado equilíbrio na interface entre as fases, as concentrações de equilíbrio em ambas as fases são correlacionadas por uma isoterma com a seguinte forma genérica:

$$q^* = f(C^*) \quad \text{Equação (9)}$$

Os parâmetros ajustados aos dados experimentais de curva de ruptura neste modelo, foi o coeficiente de transferência de massa intrapartícula, K_s , e o coeficiente de dispersão axial D_L . Este modelo é formado pelas equações diferenciais Eq.(4) e Eq. (7), pelas condições iniciais Eq.(4) e Eq. (8) e pelas condições de contorno (5) e (6) e pelo modelo de Isoterma, que neste caso foi representado de maneira genérica pela Eq.(9).

MODELAGEM DO PROCESSO DE DESSORÇÃO EM COLUNAS DE LEITO FIXO

Na modelagem matemática do processo de dessorção de metais em colunas de leito fixo foi utilizado o modelo matemático com solução numérica que considera os efeitos de transferência de massa devido a dispersão axial



e foram avaliadas duas taxas de dessorção, uma baseada numa cinética empírica de segunda ordem e uma outra que considera que a resistência de transferência filme externo como etapa controladora na transferência de massa. Modelo da dinâmica de dessorção em coluna de leito fixo.

O modelo matemático utilizado para representar a dessorção dos íons em coluna de leito fixo foi obtido por meio de balanços de massa do metal na solução, no bioissorvente e da solução eluente. O efeito da concentração da solução eluente (C^E) deve ser considerado na modelagem, pois esta variável é uma função da posição e do tempo. No início do processo de dessorção a coluna está preenchida com água, portanto, $C^E = 0$. Quando se inicia a alimentação da solução eluente na base da coluna a concentração passa variar ao longo do leito, somente para tempos superiores ao tempo de residência a concentração da solução eluente não varia ao longo da coluna.

Na construção do modelo foram feitas as seguintes considerações:

- ✓ Processo isotérmico e isobárico;
- ✓ Porosidade do leito constante;
- ✓ Propriedades físicas permanecem constantes;
- ✓ Adsorção superficial;
- ✓ Resistência a transferência de massa radial negligenciável.

A equação que descreve a transferência de massa do íon cobre na fase fluida é a mesma do processo de adsorção, bem como as condições de contorno (Eqs. 3-6)

O balanço de massa para a solução eluente num elemento de volume da coluna resulta na seguinte equação:

$$\frac{\partial C^E}{\partial t} = -u_0 \frac{\partial C^E}{\partial z} + D_L \frac{\partial^2 C^E}{\partial z^2} \quad \text{Equação (10)}$$

com a seguinte condição inicial:

$$C^E(0, z) = 0 \quad \text{Equação (11)}$$

e com as seguintes condições de contorno:

a) em $z = 0$:

$$D_L \frac{\partial C^E}{\partial z} = u(C^E(t, 0) - C_E^F) \quad \text{Equação (12)}$$

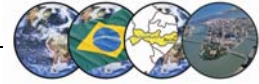
b) em $z = L$:

$$\frac{\partial C^E}{\partial z} = 0 \quad \text{Equação (13)}$$

Para descrever a taxa de dessorção podem ser empregados modelos baseados nas resistências de transferência de massa (filme externo ou difusão intrapartícula) ou em cinéticas empíricas baseadas nas concentrações do metal em solução ou no bioissorvente ou na concentração da solução eluente. (primeira e segunda ordem). Os modelos matemáticos utilizados na representação da curva de eluição do metal em colunas leito fixo diferenciam-se entre si pela equação da taxa considerada no processo de dessorção.

i) TAXA DE DESSORÇÃO DE SEGUNDA ORDEM EM RELAÇÃO ÀS CONCENTRAÇÕES DA SOLUÇÃO ELUENTE E DO METAL NO BIOSSORVENTE

Neste modelo considera-se que a taxa de dessorção é proporcional as concentrações da solução eluente e do metal no adsorvente, representada pela seguinte equação:



$$\frac{\partial q}{\partial t} = -\frac{k \varepsilon}{\rho_{bed}} q C^E$$

Equação (14)

Em que: k é a constante cinética;

Neste modelo, a taxa de dessorção é nula em dois casos: i) quando o bioissorvente está esgotado, isto é, todo o metal foi retirado do bioissorvente, ii) quando a solução eluente não está em contato com o bioissorvente. Isto ocorre no início do processo, pois para valores de tempo inferiores ao tempo de residência somente uma parte da coluna fica em contato com a solução eluente.

ii) TAXA DE DESSORÇÃO QUE CONSIDERA A RESISTÊNCIA NO FILME EXTERNO COMO ETAPA CONTROLADORA NA TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Quando a resistência no filme externo é a etapa controladora na transferência de massa, pode-se empregar a seguinte equação para representar a taxa de dessorção:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -\frac{K_F \varepsilon}{\rho_{bed}} (C_{eq} - C)$$

Equação (15)

Neste caso, C_{eq} é a concentração em equilíbrio do metal na solução eluente que é função da concentração do eluente. No início do processo a concentração da solução eluente varia de zero até a concentração de alimentação (C_F^E), portanto, na modelagem deve-se considerar a variação da concentração da solução ao longo do leito. Como não foi obtida a Isoterma de equilíbrio da solução eluente foi proposto a seguinte aproximação para representar o equilíbrio:

Quando $C^E = 0$ tem-se que: $C_{eq} = 0$ e

Quando $C^E = C_F^E$ tem-se que: $C_{eq} = C_{max}$

Neste caso propôs a seguinte equação para representar a da concentração de equilíbrio do metal em solução:

$$C_{eq} = \frac{C_{max}}{C_F^E} C^E$$

Equação (16)

Neste caso, C_{max} é a máxima concentração do metal na solução eluente e pode ser obtida experimentalmente, neste caso corresponde ao máximo valor da concentração do metal na saída da coluna obtido experimentalmente.

Independente do modelo utilizado para a equação da taxa de dessorção, deve-se estabelecer limites para o término da dessorção do metal no bioissorvente. Uma destas condições refere-se quando o bioissorvente estiver completamente esgotado, isto é: ($q = 0$), neste caso, a taxa deve ser nula. Desta forma, foi acrescentado necessário acrescentar o termo exponencial na equação de equilíbrio para garantir que seja satisfeita esta condição, conforme apresentado na Eq.(17). Nesta equação o valor da variável ($s = 1000$), portanto, para valores da variável $q > 0.001$ o termo exponencial é negligenciável, quando ($q = 0$), a concentração de equilíbrio é igual a zero, desta forma impõem-se limites a taxa de dessorção. A não inclusão do termo exponencial no modelo resulta em inconsistências nas simulações, pois o valor da concentração do metal no bioissorvente passa assumir valores negativos.

$$C_{eq} = \frac{C_{max}}{C_F^E} C^E (1 - e^{-sq})$$

Equação (17)

Os parâmetros ajustados a partir dos dados experimentais de curva de eluição referentes aos modelos (i) e (ii) foram o coeficiente de transferência de massa intrapartícula (K_s) para o modelo (i) e coeficiente de



transferência de massa do filme externo (K_f) para o modelo (ii), e o coeficiente de dispersão axial D_L . Estes parâmetros foram ajustados a partir da minimização da função objetivo, representada pela Eq.(18). O método de otimização SIMPLEX desenvolvido por Nelder e Mead (1965) foi utilizado para minimizar a função.

$$F = \sum_{i=1}^{np} (C_{out_i}^{EXP} - C_{out_i}^{MOD}) \quad \text{Equação (18)}$$

Em que:

C_{out}^{EXP} - Concentração do metal na saída da coluna determinada experimentalmente;

C_{out}^{MOD} - Concentração do metal na saída da coluna calculada pelo modelo;

np - Número de pontos experimentais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste projeto de pesquisa são apresentados os resultados obtidos com a modelagem do processo de remoção do cobre em colunas de leito fixo que operam em ciclos de adsorção/dessorção com passagem direta da solução eluente utilizando como bioissorvente a alga marinha *Sargassum sp.*

RESULTADOS OBTIDOS DA REMOÇÃO DO ÍON COBRE EM COLUNAS DE LEITO FIXO QUE OPERAM EM CICLOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO

No estudo da remoção do íon cobre em colunas de leito fixo que operam em ciclos de adsorção/dessorção foram realizados dois ciclos consecutivos. A solução eluente utilizada foi o ácido clorídrico de concentração 0,1 N.

Os resultados obtidos da quantidade removida de cobre removida em cada ciclo, calculada a partir da curva de ruptura experimental e do emprego da Eq.(1) e a da quantidade removida de cobre calculada a partir da Eq.(2) e da curva de eluição do cobre são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Quantidade de cobre adsorvida e porcentagem dessorvida em cada ciclo.

Ciclo	Concentração de alimentação (meq/L)	q_{eq} (meq/g)	Massa dessorvida por grama de bioissorvente (meq/g)	% Massa de cobre dessorvida
1	2.146	3.306	2.00	60.5
2	2.780	3.532	2.87	81.3

A partir dos valores apresentados na Tabela 1, observa-se que não houve uma mudança significativa da capacidade de remoção do íon cobre pelo bioissorvente entre o primeiro e o segundo ciclo. No segundo ciclo a capacidade foi um pouco superior em relação ao primeiro, contudo, isto ocorreu devido à concentração de alimentação de cobre ser superior ao do primeiro ciclo, pois a quantidade de cobre adsorvida no equilíbrio aumenta com a concentração de cobre na solução.

As curvas de ruptura do primeiro e do segundo ciclo e das curvas de eluição são apresentados respectivamente nas Figuras 1 e 2.

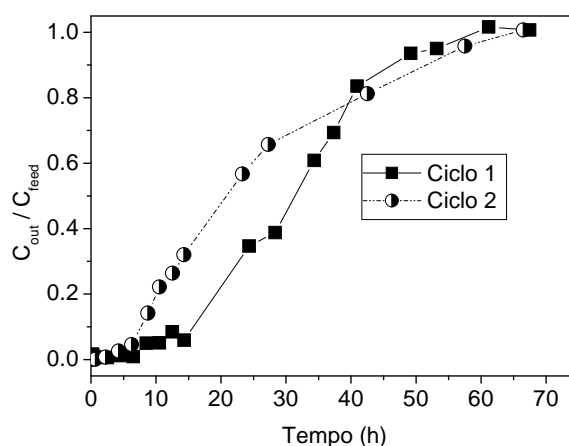


Figura 1: Curvas de ruptura experimental do cobre na etapa de adsorção, primeiro e segundo ciclos.

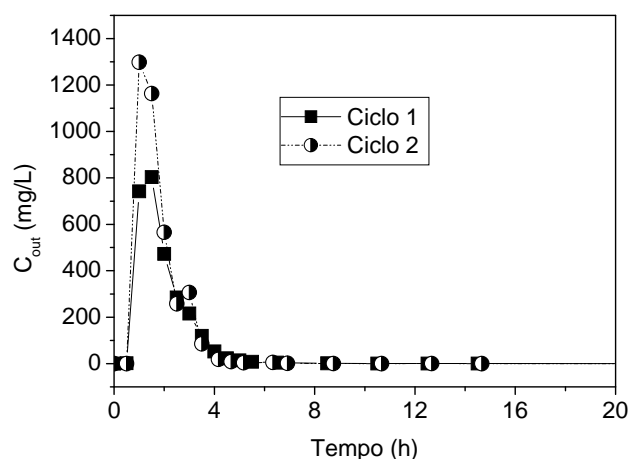


Figura 2: Curvas de eluição do cobre, primeiro e segundo ciclos.

Observa-se na Figura 2 que o pico na curva de eluição do cobre no segundo ciclo foi superior ao primeiro, isto indica que a dessorção do cobre foi mais eficiente neste ciclo, estes resultados estão de acordos com os valores apresentados na Tabela 1 da massa de cobre dessorvida em cada ciclo.

MODELO MATEMÁTICO BASEADO NA RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA INTRAPARTÍCULA (LDF) E DISPERSÃO AXIAL NO LEITO - ADSORÇÃO DO COBRE EM COLUNAS DE LEITO FIXO

No modelo que considera que a dispersão axial e a resistência intrapartícula como etapa controladora, descrito pelo modelo LDF (Linear Driving Force) foram utilizados os parâmetros apresentados na Tabela 2, a qual nos fornece as condições operacionais da coluna e os parâmetros utilizados na simulação.

Tabela 2: Condições operacionais e Parâmetros do Leito

Densidade do Leito (g/cm^3)	41,56
Porosidade	0,9
Vazão Volumétrica (cm^3/min)	6,00
Altura do Leito (cm)	30,0
Velocidade intersticial (cm/min)	1,083

Neste modelo assume-se que na interface o sistema está em equilíbrio, portanto, deve-se dispor de uma equação para representar o equilíbrio. O modelo de Isoterma de Langmuir com os seguintes parâmetros: $q_m = 3,57 \text{ meq/g}$ e $b = 2,44 \text{ L/meq}$ obtidos por Silva et al. (2002) foram utilizados para representar o equilíbrio do processo de adsorção. O coeficiente de transferência de massa na fase sólida foi calculado a partir da seguinte correlação obtida por Silva (2001) que investigou a remoção do íon cobre em colunas de leito fixo utilizando como bioissorvente a alga marinha *Sargassum sp.*

$$K_s = 0,788 \times 10^{-3} + 0,54 \times 10^{-3} C_{Cu} \quad \text{Equação (19)}$$

em que C_{Cu} em (meq/L) e K_s (min^{-1}).

Para o primeiro ciclo o valor do parâmetro K_s calculado pela Eq.(19) foi $1,95 \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$, enquanto que para o segundo ciclo o valor foi de $2,29 \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$, os resultados obtidos com as simulações são apresentados nas Figuras (3) e (4), respectivamente. As curvas simuladas pelo modelo foram obtidas pela resolução do sistema de Eq. (3) a (9). Foi empregado o método das linhas para resolver o sistema de equações diferenciais parciais. Observa-se da Figura 4 que o modelo representou apropriadamente a dinâmica de remoção no primeiro ciclo, entretanto, os resultados obtidos do modelo para o segundo ciclo apresentaram desvios significativos em relação aos dados experimentais. Desta forma, para o segundo ciclo o parâmetro K_s foi estimado novamente a partir dos dados experimentais da curva de ruptura e da minimização da função objetivo, dado pela Eq.(18). O valor estimado do parâmetro K_s foi de $1,087 \times 10^{-3}$, os resultados obtidos com a simulação do segundo ciclo utilizando este valor do parâmetro de coeficiente de transferência de massa são apresentados na Figura (5).

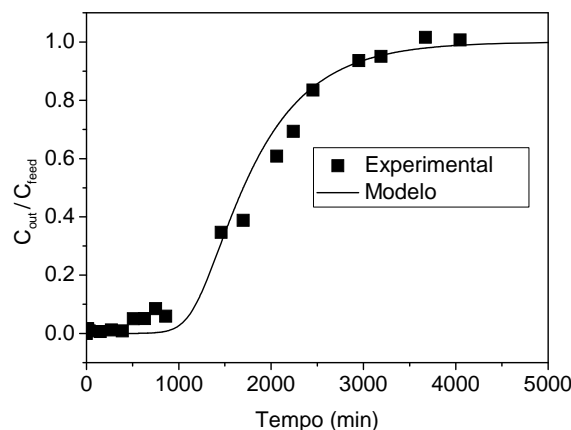


Figura 3: Curvas de ruptura da adsorção do cobre no primeiro ciclo experimental e simulada pelo modelo matemático com solução numérica.

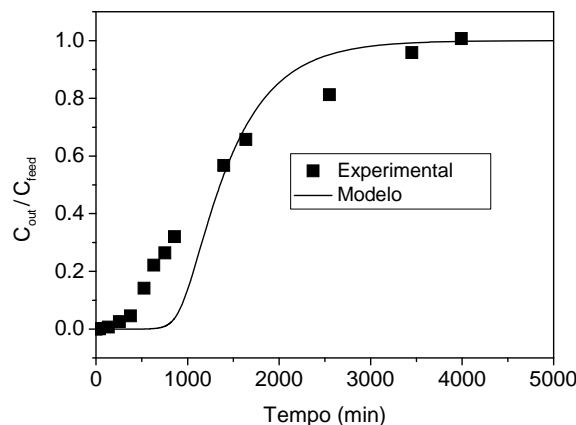


Figura 4: Curvas de ruptura da adsorção do cobre no segundo ciclo experimental e simulada pelo modelo matemático com solução numérica- $K_s = 2,29 \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$.

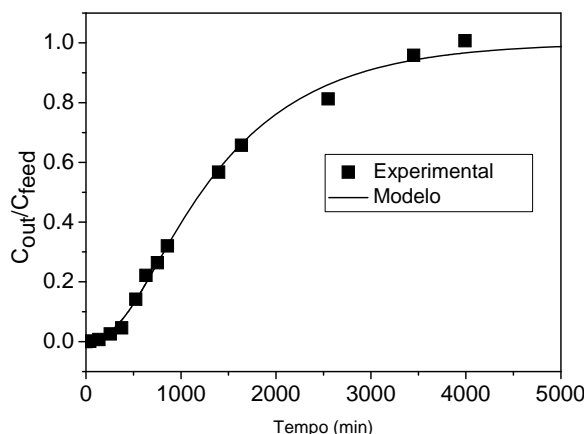


Figura 5: Curvas de ruptura da adsorção do cobre no segundo ciclo experimental e simulada pelo modelo matemático com solução numérica - $K_s = 1,087 \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$.

Os resultados obtidos com o modelo empregando o parâmetro K_s estimado a partir dos dados experimentais da curva de ruptura quando comparados com os dados experimentais mostraram que o modelo foi eficiente para representar a dinâmica de remoção do cobre. A correlação obtida por Silva et al. (2002) apresentou bons resultados somente para o primeiro ciclo de adsorção, pois foi obtida a partir de dados experimentais da curva de ruptura somente para um ciclo. O valor estimado do parâmetro K_s foi menor que o estimado pela correlação, o que mostra que o processo de regeneração causou alterações na estrutura da alga.

MODELO DA DINÂMICA DE DESSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO - DESSORÇÃO DO COBRE EM COLUNA DE LEITO FIXO

Na modelagem do processo de dessorção do cobre em colunas de leito fixo foram testados dois modelos para a equação da taxa de dessorção: (i)-cinética de segunda ordem em relação a concentração da solução eluente e da concentração do metal na solução; (ii)- a resistência no filme externo como etapa controladora na transferência de massa.

O modelo (i) é formado pelo conjunto de Eq.(3)-(6) e Eq.(10)-(14). O modelo (ii) é formado pelo sistema de Eq.(3)-(6), Eq.(10)-(14), Eq.(15) e Eq.(17). Em ambos os casos foram empregados o método das linhas para resolver o sistema de equações diferenciais parciais. Nestes modelos foram ajustados os seguintes parâmetros ajustáveis: o coeficiente de dispersão axial (D_L), coeficiente de transferência de massa intrapartícula (K_s) para o modelo (i) e coeficiente de transferência de massa do filme externo (K_F).

Estes parâmetros foram ajustados a partir da minimização da função objetivo, representada pela Eq.(18). O método de otimização SIMPLEX desenvolvido por Nelder e Mead (1965) foi utilizado para minimizar a função.

Os valores estimados dos parâmetros (K_s, D_L) referentes ao modelo (i) são apresentados na Tabela 3. Verifica-se desta tabela que os valores dos parâmetros foram muito próximos em cada ciclo.

Tabela 3: Parâmetros ajustados do modelo de taxa de segunda ordem

Ciclo	$K_s (\text{N min})^{-1}$	$D_L (\text{cm}^2/\text{min})$
1	$9,73 \times 10^{-2}$	10,00
2	$1,060 \times 10^{-1}$	10,00

Os resultados obtidos da curva de eluição experimental do cobre e simuladas pelo modelo de segunda ordem para o primeiro e segundo ciclo são apresentados respectivamente nas Figuras 6 e 7. Os resultados da concentração na saída da coluna foram apresentados na forma adimensional (C_{out} / C_{max}), em que: C_{out} é a

concentração do metal na saída da coluna e C_{\max} é a concentração máxima do metal na saída da coluna determinada experimentalmente.

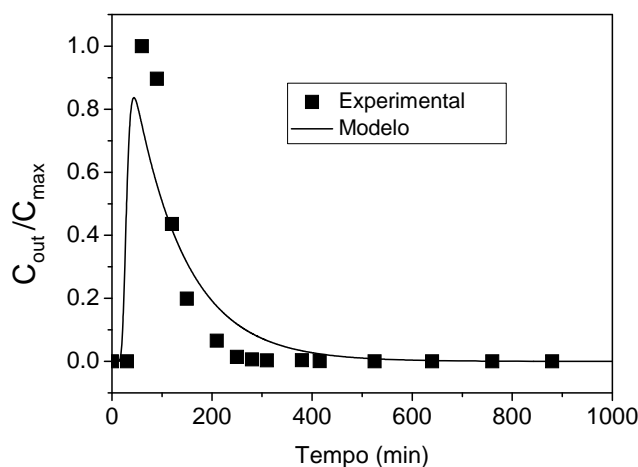


Figura 6: Curvas de Eluição do cobre experimental e simulada pelo modelo taxa empírica de segunda ordem, primeiro ciclo

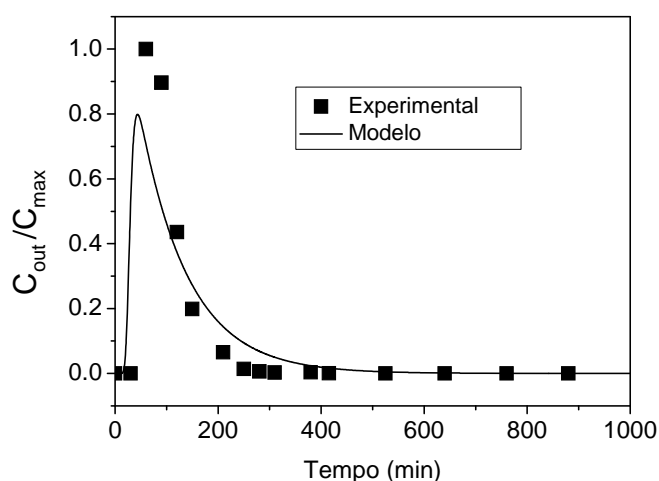


Figura 7: Curvas de eluição do cobre experimental e simulada pelo modelo taxa empírica de segunda ordem, segundo ciclo.

O modelo de cinética de segunda ordem para a taxa de dessorção, não conseguiu prever com precisão o pico da concentração do cobre na saída da coluna.

Os valores estimados dos parâmetros (K_F, D_L) referentes ao segundo modelo de taxa de dessorção que considera a resistência no filme externo como etapa controladora de transferência de massa são apresentados na Tabela 4. Verifica-se desta tabela que os valores dos parâmetros foram muito próximos em cada ciclo.

Tabela 4: Parâmetros ajustados do modelo de taxa de dessorção que considera o filme externo como etapa controladora de transferência de massa

Ciclo	K_F (N min) ⁻¹	D_L (cm ² /min)
1	6.071×10^{-3}	10,00
2	$6,96 \times 10^{-2}$	10,00

Os resultados obtidos da curva de eluição experimental do cobre e simuladas pelo modelo (ii) que considera a resistência no filme externo para o primeiro e segundo ciclo são apresentados respectivamente nas Figuras 8 e 9. Este modelo também não conseguiu prever com precisão o pico da concentração do cobre na saída da coluna.

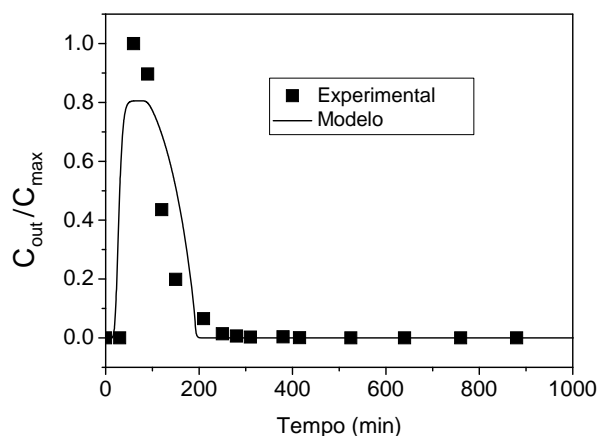


Figura 8: Curvas de Eluição do cobre experimental e simulada pelo modelo (ii), primeiro ciclo.

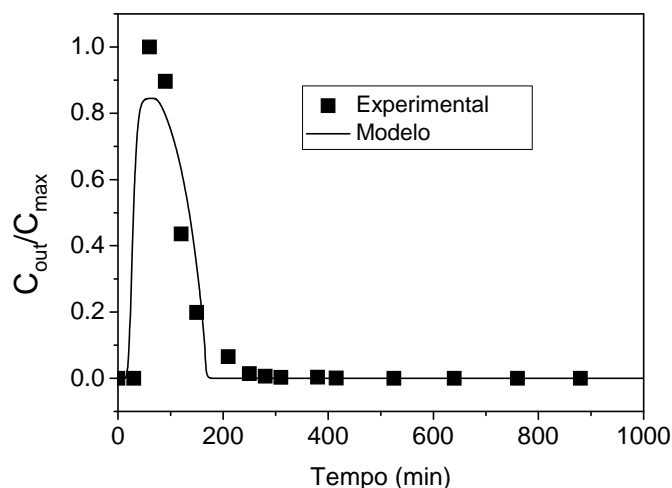


Figura 9: Curvas de Eluição do cobre experimental e simulada pelo modelo (ii), segundo ciclo.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi investigada a adsorção/dessorção de íons de cobre em coluna de leito fixo utilizando a biomassa de alga marinha *Sargassum* sp, em valor de pH 5,0.

As principais conclusões obtidas a partir dos resultados deste trabalho foram as seguintes:

O modelo matemático utilizado para descrever a bioadsorção do cobre em coluna de leito fixo que considera os efeitos de transferência de massa convectivos e difusivos na fase fluida, bem como a difusão intrapartícula que foi descrita pelo modelo LDF - (Linear Driving Force) mostrou-se eficiente para representar a dinâmica de remoção do íon metálico nos dois ciclos de adsorção. O parâmetro estimado deste modelo foi o coeficiente global de transferência de massa no bioadsorvente K_s . Os valores obtidos deste parâmetro foram os seguintes: $2,29 \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$ no primeiro ciclo de adsorção do cobre $1,087 \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$ no segundo ciclo.

A capacidade de remoção do cobre na concentração de alimentação de 2,15 meq/L pela biomassa de alga marinha *Sargassum filipendula* foi de 3,31 meq/g. A eficiência do ácido clorídrico 0.1 N como eluente na dessorção do cobre foi de 66,48%.

Na modelagem matemática do processo de eluição do cobre ambos os modelos testados (taxa de dessorção empírica e baseada na transferência de massa no filme) apresentaram resultados semelhantes. O modelo matemático desenvolvido pode ser empregado no projeto e otimização no tratamento de efluentes industriais para a remoção de cobre em colunas de leito fixo que operam em ciclos de adsorção/dessorção.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKSU, Z. E DÖNMEZ, G., A comparative study on the biosorption characteristic of some yeasts for Remazol blue reactive dye, *Chemosphere*, v. 50, p. 1075-1083, 2003.
2. AKSU, Z., GONEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Process Biochem.*, p. 1-16, 2003.
3. ANTUNES, W.M., LUNA, A.S., HENRIQUES, C.A., DA COSTA, A.C.A. An evaluation of copper biosorption by brown seaweed under optimized conditions, *Electronic Journal of Biotechnology*, v. 6, n.3, 2003.
4. ARICA, M.Y., TÜZÜN, I., YALÇIN, E., INCE, Ö. Bayramoglu, G. Utilization of native, heat and acid-treated microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* preparations for biosorption of Cr (VI) ions, *Process Biochemistry*, v.40, p.2351-2358, 2005.
5. BOHART, G. S., ADAMS, E. Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine, *J. American Chemical Society*, v.42, p. 523-544, 1920.
6. BORBA, C. E. Modelagem de remoção de metais pesados em coluna de leito fixo. Campinas, 2006. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, DPQ/FEQ, 2006.
7. CARNEIRO, K.R.A. Dessorção de Cromo(III) da Biomassa Marinha *Sargassum* sp. Maringá, 2002. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2002.
8. CHOJNACKA, K. CHOJNACKI, A., GÓRECKA, H. Biosorption of Cr^{+3} , Cd^{+2} and Cu^{+2} ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: Kinetics, equilibrium and the mechanism of the process, *Chemosphere*, v.59, p. 75-84, 2005.
9. COSSICH E. S., Biossorção de cromo(III) pela biomassa de alga marinha *Sargassum* sp., Dissertação de Doutorado, Campinas, 2000. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000.
10. COSTA, C. A. Sorção de íons cobre, níquel e zinco com o rejeito do beneficiamento de carvões e outros materiais alternativos. Porto Alegre, 1998. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.
11. DÖNMEZ, G., AKSU, Z. Removal of chromium(VI) from saline wastewaters by *unaliella* species. *Proc. Biochem.*, v. 38, p. 751-762. 2002
12. GLUECKAUF, E. Theory of Chromatography, *Trans Faraday Soc.*, v. 51; p. 1235-1241, 1955.
13. HATZIKIOSEYIAN, A., TSEZOS, M., MAVITUNA, F. Application of Simplified Rapid Equilibrium Models in Simulating Experimental Breakthrough Curves from Fixed Bed Biosorption Reactors, *Hydrometallurgy*, v. 59, pp. 395 -406, 2001.
14. HIESTER, N. K., VERMEULEN, T. Ion exchange Chromatography of trace components, *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 44; p. 636-651, 1952.
15. HUSSEIN, H., IBRAHIM, S.F., KANDEEL, K., MOAWAD, H. Biosorption of heavy metals from waste water using *Pseudomonas* sp, *Electronic Journal of Biotechnology*, v. 7, n. 1, 2004.
16. KLEN, M.R.F. Estudo do equilíbrio da biossorção monocomponente e multicomponente dos íons cobre, zinco e cádmio pela biomassa pré-tratada de alga marinha *Sargassum Filipendula*. Maringá. 2006. Dissertação de Doutorado. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2006
17. KLEN, M.R.F., SILVA, E.A., VEIT, M.T., BORBA, C.E., TAVARES, C.R.G., VAZ, L.G.L. Biossorção do cobre pela biomassa de alga marinha *Sargassum filipendula* em coluna de leito fixo em ciclos de adsorção/dessorção. Anais. Ouro Preto. 2007. XXII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa 2007.
18. KLIMMEK, S., STAN, H.J., WILKE, A., BUNKE, G., BUCHHOLZ, R. Comparative analysis of the biosorption of cadmium, lead, nickel, and zinc by algal, *Environmental Science and Technology*, v.35, pp. 4283-4288, 2001.
19. Li, Q., WU, S., LIU, G., LIAO, X., DENG, X., SUN, D., HU, Y., HUANG, Y. Simultaneous biosorption of cadmium (II) and lead (II) ions by pretreated biomass of *Phanerochaete chrysosporium*, *Separation and Purification Technology*, v. 34, pp. 135-142, 2004.
20. LODEIRO, P., HERRERO, R. SASTRE DE VICENTE, M.E. Batch desorption studies and multiple sorption-regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd(II) elimination by protonated *Sargassum muticum*, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1649-1655, 2006
21. MOHAPATRA, H., GUPTA, R. Concurrent sorption of Zn (II), Cu (II) and Co (II) by *Oscillatoria angustissima* as a function of pH in binary and ternary metal solutions, *Bioresource Technology*, v.96, pp.1387-1398, 2005.



22. PAGNANELLI, F., BEILCHINI, F., DIBIASE, A. Biosorption of binary heavy metal systems onto *Sphaerotilus natans* cells confined in an UF/MF membrane reactor: dynamic simulations by different Langmuir-type competitive model, *Water Research*, v. 38, pp. 1055-1061, 2004.
23. PAGNANELLI, F., ESPOSITO, A., TORO, L., VEGLIO, F. Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model, *Water Research*, 37, p. 627-633, 2003.
24. PAGNANELLI, F., ESPOSITO, A., VEGLIÒ, F. Multimetallic modelling for biosorption of binary systems, *Water Research*, v. 36, pp. 4095-4105, 2002.
25. SEOLATTO, A.A., COSSICH, E.S., TAVARES, C.R.G., SILVA, E.A., Tratamento de efluentes de galvanoplastia através da biossorção em batelada dos metais cromo(III) e níquel (II) utilizando a alga marinha *Sargassum filipendula*. Anais. Maringá. 2006. 6 EBA – Encontro Brasileiro de Adsorção 2006.
26. Seolatto, A.A., Dessorção de metais da alga marinha *Sargassum filipendula*. Maringá. 2008. Dissertação de Doutorado. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2008.
27. SILVA, E.A., COSSICH, E.S., TAVARES, C.R.G., CARDOZO, L., GUIRARDELLO, R. Modeling of copper (II) biosorption by marine alga *Sargassum* sp. in fixed bed, *Process Biochem.*, v. 38, p. 791-799, 2002.
28. SILVA, E. A., Estudo da remoção dos íons cromo (III) e cobre (II) em colunas de leito fixo utilizando a alga marinha *Sargassum* sp como biossorvente. Campinas. 2001. Dissertação de Doutorado. FEQ/Unicamp. Campinas, 2001.
29. SILVA, E.A.; TAVARES, C.R.G.; BARROS, M.A.S.D; ARROYO, P.A; SCHNEIDER, R.M. Modeling and Experimental Cr+3 uptake using NaX zeolite. Anais. Pisa-Itália. 2003. 6TH Italian Conference on Chemical and Process Engineering. Chemical Engineering Transactions, Pisa - Itália 2003.
30. STUART, F.X., CAMP, D.T., Comparison of kinetic and diffusional models for packed bed adsorption, *I & C Fundamentals*, v. 6, p. 156-158, 1967.
31. YAN, G., VIRARAGHAVAN, T. Heavy-metal removal from aqueous solutions by fungus *Mucor rouxi*, *Water Research*, v. 37, pp.4486-4496, 2003.
32. ZHAO, M., DUNCAN, J.R., VAN HILLE, R.P. Removal and recovery of zinc from solution and electroplating effluent using *Azolla filiculoides*. *Water Res.*, v. 33, n.6, p.1516 –1522, 1999.
33. ZHAO, M., DUNCAN, J.R. Bed-depth-service-time analysis on column removal of Zn using *Azolla filiculoides*, *Biotechnology Letters*, V. 20, 37–39, 1998.