



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

G/PDF

MODELAGEM DA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM COLUNA DE ADSORÇÃO DE LEITO FIXO

Autor: Carlos Eduardo Borba

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

Co-Orientador: Prof. Dr. Edson A. da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – SP

Março/2006

IADE DU
HAMADA _____

EX _____
IBO BC/ 68483
C 16.123-06
D X
CO 11,00
A 24/05/06
:PD _____

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

B644m Borba, Carlos Eduardo
Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de
adsorção de leito fixo / Carlos Eduardo Borba.--Campinas,
SP: [s.n.], 2006.

Orientadores: Reginaldo Guirardello, Edson Antonio da
Silva

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. Modelos matemáticos. 3. Metais
pesados. 4. Massa – Transferência. I. Guirardello,
Reginaldo. II. Silva, Edson Antonio da. III. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química.
IV. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Carlos Eduardo Borba e aprovada em 31 de março de 2006 pela banca examinadora constituída pelos Doutores:



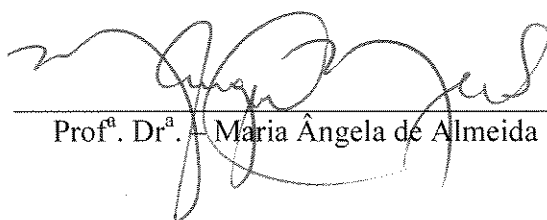
Prof. Dr. – Reginaldo Guirardello



Prof. Dr. – Edson Antônio da Silva



Prof. Dr. – César Costapinto Santana



Prof.^a Dr.^a – Maria Ângela de Almeida Meirelles

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Carlos Eduardo Borba e aprovada pela comissão julgadora em 31 de março de 2006.



Prof. Dr. – Reginaldo Guirardello
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

A Deus acima de tudo, pela iluminação e força.

Aos professores Reginaldo Guirardello e Edson Antônio da Silva pela orientação e compreensão durante todas as etapas do trabalho.

Aos meus pais e minha família como um todo, pelo apoio incondicional.

À minha noiva, pelo incentivo e compreensão.

Aos colegas de laboratório, pela amizade.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Uma das alternativas para a remoção de metais pesados presentes em efluentes líquidos é o processo de adsorção/troca iônica em colunas de leito fixo. O projeto de uma coluna de leito fixo é um tanto complexo, verificando-se assim a importância dos modelos matemáticos no projeto deste processo de separação, pois estes reduzem os custos de implantação de tal operação, pois a validação dos modelos pode ser realizada por meio de levantamento de dados experimentais em escala laboratorial.

Assim, este trabalho teve como principal objetivo representar a dinâmica de remoção de metais pesados em colunas de adsorção de leito fixo por meio de modelagem matemática. Neste trabalho foram investigados quatro modelos matemáticos que representam a dinâmica de sorção em coluna de leito fixo, sendo que dois deles são modelos convencionais com solução analítica, enquanto os outros são modelos com solução numérica.

Um dos modelos com solução numérica empregados para representar a dinâmica de sorção em leito fixo, tem como principal hipótese considerar que a difusão do íon no adsorvente e a difusão dos íons no filme líquido externo são as etapas controladoras na transferência de massa, sendo assim um modelo de dupla resistência. Neste modelo foi considerada uma força motriz linear (LDF) para difusão do íon no interior do adsorvente. O outro modelo com solução numérica considera a resistência à transferência de massa global na fase fluida e a cinética de adsorção/dessorção na superfície do adsorvente como etapas limitantes da transferência de massa. Para resolução destes modelos foi empregado o método dos volumes finitos. Assim, o sistema de equações diferenciais parciais foi discretizado em relação ao espaço resultando em um sistema de equações diferenciais ordinárias. Para resolver este sistema sujeito as condições iniciais e de contorno foi empregado a subrotina DASSL, cujo código fonte está em linguagem Fortran.

O desempenho dos modelos foi avaliado a partir de dados experimentais de curva de ruptura obtidos na literatura, os quais investigaram a remoção de cobre (II) e níquel (II) em coluna de leito fixo utilizando como adsorvente a biomassa da alga marinha *Sargassum sp.* Os modelos matemáticos empregados representaram adequadamente a dinâmica de remoção de metais pesados em coluna de leito fixo. O modelo que considerou como etapas controladoras da transferência de massa a difusão do íon no filme líquido e a difusão no

adsorvente, foi o que se ajustou melhor aos dados experimentais de curva de ruptura do cobre (II), enquanto na representação da dinâmica de remoção dos íons níquel (II), o modelo de Bohart e Adams obteve o melhor ajuste.

Para o modelo, no qual as etapas limitantes da transferência de massa são a cinética de adsorção/dessorção na superfície do adsorvente e a difusão na fase fluida foi simulada uma concentração de alimentação variável com intuito de analisar um caso mais próximo da realidade do tratamento de um efluente industrial, porém sem o uso de dados experimentais que não foram encontrados disponíveis na literatura.

PALAVRAS – CHAVE: Adsorção, Leito Fixo, Metais Pesados, Modelagem Matemática.

ABSTRACT

One of the alternatives for the heavy metal removal from liquid effluent is the process of adsorption/ionic exchange in fixed bed columns. The fixed bed column design is a complex one, where the importance of the use mathematical models the separation process is verified, because this reduces the costs of implantation of such operation. The models evaluation is performed by fitting experimental data usually collected in laboratorial scale.

The main objective of this work was to represent the dynamics of heavy metal removal by adsorption process in fixed bed columns using mathematical modeling approach. In this work, four mathematical models have been investigated representing the dynamics of a sorption process in a fixed stream bed column. Two of the chosen models were conventional ones where analytical solution can be achieved, while the other models can be solved numerically.

One of the models with numerical solution was used to represent the sorption dynamics in fixed bed and it has as a main hypothesis to consider that the ion diffusion in adsorbent as well the diffusion of ions in the external liquid film are the controlling stages in the mass transfer process so called double resistance model. In this model, an ion diffusion linear driving force (LDF) into the adsorbent was considered.

The other model with numerical solution has considered the mass transfer resistance in the fluid phase and the kinetics of the adsorption/desorption process on the adsorbent surface as the limiting stages of the mass transfer phenomenon. The models were solved by using the finite volumes method. Thus, the system of partial differential equations was discretized in relation to the space resulting in a system of ordinary differential equations. To solve this system together with initial and boundary conditions a DASSL subroutine coded in Fortran programming language as used.

The models performances was evaluated on the base of experimental data of breakthrough curve taken from the literature, which had investigated the copper (II) and nickel (II) removal in a fixed bed column having used as an adsorbent the biomass of marine algae *Sargassum sp.* The used mathematical models had adequately represented the dynamics of heavy metal removal in the fixed stream bed column. The model that has

considered the ion diffusion in the liquid film and the diffusion in adsorbent as the controlling stages in the mass transfer process has better fitted the experimental data of breakthrough curve of copper (II), while in the representation of the nickel (II) ions removal dynamics the Bohart and Adams` model behavior was better.

Using the model, in which the limiting stages of the mass transfer were considered the kinetics of adsorption/desorption on the adsorbent surface and the diffusion in the fluid phase, a feeding concentration as a control variable was simulated. It was made to analyze a case closer to the reality of the industrial effluent treatment process. However, these simulation results have to be proven in the future using sets of necessary experimental data.

KEYWORDS: Adsorption, Fixed Bed, Heavy Metals, Mathematical Modeling.

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO	01
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
II.1 METAIS PESADOS.....	05
II.1.1 Metais em Solução Aquosa.....	05
II.1.2 Cobre.....	07
II.1.3 Níquel.....	07
II.2 MÉTODOS UTILIZADOS NA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS.....	08
II.3 ADSORÇÃO.....	10
II.3.1 Adsorventes.....	13
II.4 BIOSSORÇÃO.....	13
II.4.1 Biossorventes.....	16
II.4.1.1 Algas Marinhas.....	16
II.5 TRATAMENTO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO.....	17
II.5.1 Isoterma de Adsorção.....	20
II.5.2 Isoterma de Troca Iônica.....	22
II.5.3 Lei da Ação das Massas.....	23
II.6 PROJETO DE UMA COLUNA DE LEITO FIXO.....	23
II.6.1 Cálculo da Capacidade de Adsorção da Coluna.....	25
II.7 COEFICIENTE DE DISPERSÃO AXIAL EM COLUNA DE LEITO FIXO... ..	26
II.8 TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	27
II.9 REVISÃO DOS MODELOS DE ADSORÇÃO EM COLUNAS DE LEITO FIXO.....	33
II.9.1 Modelos de Parâmetros Distribuídos.....	33
II.9.2 Modelos de Parâmetros Concentrados.....	37
III MODELAGEM MATEMÁTICA	41
III.1 MODELOS COM SOLUÇÃO ANALÍTICA.....	41
III.1.1 Modelo de Bohart e Adams.....	42
III.1.2 Modelo de Thomas.....	44
III.2 MODELOS COM SOLUÇÃO NUMÉRICA.....	46
III.2.1 Modelos com Solução Numérica Propostos.....	46
III.2.1.1 Modelo de Dupla Resistência - K_s Constante (Modelo 1).....	48

III.2.1.2 Modelo de Dupla Resistência – Variação Linear de K_s com a Concentração Local do Metal (Modelo 2).....	50
III.2.1.3 Resistência a Transferência de Massa Global na Fase Fluida e Cinética de Adsorção/Dessorção na Superfície do Adsorvente (Modelo 3).....	51
III.2.1.4 Modelo de Dupla Resistência - K_f Correlacionado em Função do Fator de Chilton-Colburn (Modelo 4).....	52
III.2.1.5 Resistência a Transferência de Massa Global na Fase Fluida e Cinética de Adsorção/Dessorção na Superfície do Adsorvente (Modelo 5).....	55
III.3 METODOLOGIA DE RESOLUÇÃO NUMÉRICA DOS MODELOS.....	55
IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	69
IV.1 AVALIAÇÃO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO DO COBRE (II).....	69
IV.2 AVALIAÇÃO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO DO NÍQUEL (II).....	73
IV.3 DINÂMICA DE REMOÇÃO DO COBRE (II) EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	73
IV.3.1 Sorção dos Íons Cobre (II) – Modelo de Bohart e Adams.....	77
IV.3.2 Sorção dos Íons Cobre (II) – Modelo de Thomas.....	80
IV.3.3 Sorção dos Íons Cobre (II) – Modelo 1.....	84
IV.3.4 Sorção dos Íons Cobre (II) – Modelo 2.....	88
IV.3.5 Sorção dos Íons Cobre (II) – Modelo 3.....	92
IV.4 DINÂMICA DE REMOÇÃO DO NÍQUEL (II) EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	95
IV.4.1 Sorção dos Íons Níquel (II) – Modelo de Bohart e Adams.....	99
IV.4.2 Sorção dos Íons Níquel (II) – Modelo de Thomas.....	102
IV.4.3 Sorção dos Íons Níquel (II) – Modelo 4.....	105
IV.4.4 Sorção dos Íons Níquel (II) – Modelo 5.....	110
IV.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS MODELOS.....	114
IV.5.1 Análise Estatística dos Modelos Ajustados aos Dados Experimentais de Curva de Ruptura do Cobre (II).....	114
IV.5.2 Análise Estatística dos Modelos Ajustados aos Dados Experimentais de Curva de Ruptura do Níquel (II).....	117
IV.6 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DOS PARÂMETROS.....	118
IV.6.1 Análise de Sensibilidade dos Parâmetros do Modelo 1.....	118

IV.6.2 Análise de Sensibilidade dos Parâmetros do Modelo 3.....	121
IV.7 SIMULAÇÃO DA DINÂMICA DA COLUNA DE LEITO FIXO COM CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO VARIÁVEL.....	123
V. CONCLUSÕES.....	129
VI. SUGESTÕES.....	133
VII. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS.....	135
ANEXO I.....	149
ANEXO II.....	157
ANEXO III.....	169
ANEXO IV.....	171

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama das isotermas: (a) favorável, (b) linear e (c) desfavorável.....	18
Figura 2 - Classificação das isotermas.....	19
Figura 3 - Representação da dinâmica da coluna de adsorção de leito fixo.....	24
Figura 4 - Diagrama esquemático de uma partícula de adsorvente.....	27
Figura 5 - Etapas de transferência de massa.....	48
Figura 6 - Elemento de discretização na direção axial.....	59
Figura 7 - Elemento interior de discretização.....	60
Figura 8 - Elemento inicial de discretização (entrada da coluna).....	63
Figura 9 - Elemento final de discretização (saída da coluna).....	64
Figura 10 - Matriz de banda.....	66
Figura 11 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Bohart e Adams, $C_0 = 1,04$ meq/L.....	78
Figura 12 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Bohart e Adams, $C_0 = 2,08$ meq/L.....	78
Figura 13 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Bohart e Adams, $C_0 = 3,21$ meq/L.....	79
Figura 14 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Bohart e Adams, $C_0 = 6,36$ meq/L.....	79
Figura 15 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Thomas, $C_0 =$ $1,04$ meq/L.....	81
Figura 16 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Thomas, $C_0 =$ $2,08$ meq/L.....	81
Figura 17 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Thomas, $C_0 =$ $3,21$ meq/L.....	82
Figura 18 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Thomas, $C_0 =$ $6,36$ meq/L.....	82
Figura 19 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 1, $C_0 = 1,04$ meq/L..	85
Figura 20 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 1, $C_0 = 2,08$ meq/L..	85
Figura 21 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 1, $C_0 = 3,21$ meq/L..	86

Figura 22 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 1, $C_0 = 6,36$ meq/L..	86
Figura 23 - Relação linear entre o coeficiente de transferência de massa intrapartícula e a concentração de alimentação.....	87
Figura 24 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 2, $C_0 = 1,04$ meq/L..	89
Figura 25 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 2, $C_0 = 2,08$ meq/L..	90
Figura 26 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 2, $C_0 = 3,21$ meq/L..	90
Figura 27 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 2, $C_0 = 6,36$ meq/L..	91
Figura 28 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 3, $C_0 = 1,04$ meq/L..	93
Figura 29 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 3, $C_0 = 2,08$ meq/L..	93
Figura 30 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 3, $C_0 = 3,21$ meq/L..	94
Figura 31 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 3, $C_0 = 6,36$ meq/L..	94
Figura 32 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Bohart e Adams, vazão volumétrica de 0,002 L/min.....	100
Figura 33 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Bohart e Adams, vazão volumétrica de 0,004 L/min.....	100
Figura 34 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Bohart e Adams, vazão volumétrica de 0,006 L/min.....	101
Figura 35 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Bohart e Adam, vazão volumétrica de 0,008 L/min.....	101
Figura 36 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Thomas, vazão volumétrica de 0,002 L/min.....	103
Figura 37 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Thomas, vazão volumétrica de 0,004 L/min.....	103
Figura 38 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Thomas, vazão volumétrica de 0,006 L/min.....	104
Figura 39 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Thomas, vazão volumétrica de 0,008 L/min.....	104
Figura 40 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 4, vazão volumétrica de 0,002 L/min.....	106

Figura 41 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 4, vazão volumétrica de 0,004 L/min.....	107
Figura 42 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 4, vazão volumétrica de 0,006 L/min.....	107
Figura 43 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 4, vazão volumétrica de 0,008 L/min.....	108
Figura 44 - Comportamento do coeficiente de transferência de massa externo com a vazão volumétrica.....	109
Figura 45 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo 5, vazão volumétrica de 0,002 L/min.....	111
Figura 46 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo 5, vazão volumétrica de 0,004 L/min.....	111
Figura 47 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo 5, vazão volumétrica de 0,006 L/min.....	112
Figura 48 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo 5, vazão volumétrica de 0,008 L/min.....	112
Figura 49 - Comportamento do coeficiente de transferência de massa global com a vazão volumétrica.....	113
Figura 50 - Análise de sensibilidade do coeficiente de transferência de massa intrapartícula no Modelo 1.....	120
Figura 51 - Análise de sensibilidade do coeficiente de transferência de massa no filme externo no Modelo 1.....	120
Figura 52 - Análise de sensibilidade da constante cinética de adsorção no Modelo 3.....	122
Figura 53 - Análise de sensibilidade do coeficiente de transferência de massa global na fase fluida no Modelo 3.....	122
Figura 54 - Comportamento da concentração de alimentação com perturbação máxima de 25% da concentração inicial ($C_0^{t=0} = 1,04 \text{ meq/L}$).....	124
Figura 55 - Curva de ruptura com perturbação máxima na concentração de alimentação de 25% ($C_0^{t=0} = 1,04 \text{ meq/L}$).....	124
Figura 56 - Comportamento da concentração de alimentação com perturbação máxima de 25% da concentração inicial ($C_0^{t=0} = 2,08 \text{ meq/L}$).....	125

Figura 57 - Curva de ruptura com perturbação máxima na concentração de alimentação de 25% ($C_0^{t=0} = 2,08 \text{ meq/L}$).....	125
Figura 58 - Comportamento da concentração de alimentação com perturbação máxima de 25% da concentração inicial ($C_0^{t=0} = 3,21 \text{ meq/L}$).....	126
Figura 59 - Curva de ruptura com perturbação máxima na concentração de alimentação de 25% ($C_0^{t=0} = 3,21 \text{ meq/L}$).....	126
Figura 60 - Comportamento da concentração de alimentação com perturbação máxima de 25% da concentração inicial ($C_0^{t=0} = 6,36 \text{ meq/L}$).....	127
Figura 61 - Curva de ruptura com perturbação máxima na concentração de alimentação de 25% ($C_0^{t=0} = 6,36 \text{ meq/L}$).....	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Características da adsorção física e da adsorção química.....	12
Tabela 2 -	Correlações para o cálculo do coeficiente de transferência de massa externo em leito empacotado.....	33
Tabela 3 -	Capacidade de remoção experimental e calculada pela isoterma de Langmuir ($q_{\max} = 2,17 \text{ meq/g}$; $K = 2,12 \text{ L/meq}$).....	70
Tabela 4 -	Capacidade de remoção experimental e calculada pela isoterma de Langmuir para o cobre ($q_{\max} = 3,57 \text{ meq/g}$; $K = 2,44 \text{ L/meq}$).....	72
Tabela 5 -	Capacidade de remoção experimental e calculada pela isoterma de Langmuir para o níquel ($q_{\max} = 2,49 \text{ meq/g}$; $K = 0,46 \text{ L/meq}$).....	73
Tabela 6 -	Parâmetros da simulação de remoção do cobre em coluna de leito fixo.....	74
Tabela 7 -	Valores ajustados da constante cinética de adsorção para o modelo de Bohart e Adams – Sorção dos íons cobre.....	77
Tabela 8 -	Valores ajustados da constante cinética de adsorção para o modelo de Thomas – Sorção dos íons cobre.....	80
Tabela 9 -	Valores dos parâmetros ajustados no modelo 1.....	84
Tabela 10 -	Valores dos parâmetros ajustados no Modelo 2.....	89
Tabela 11 -	Valores do coeficiente de transferência de massa intrapartícula ajustados para os Modelos (1) e (2).....	92
Tabela 12 -	Valores ajustados da constante cinética de adsorção e do coeficiente de transferência global na fase fluida – Modelo 3.....	92
Tabela 13 -	Condições operacionais e propriedades do leito na sorção do níquel (II) (pH = 3,0; Temperatura = 30 °C).....	96
Tabela 14 -	Parâmetros usados na simulação da remoção dos íons níquel (II) em coluna de leito fixo.....	96
Tabela 15 -	Dispersão axial da remoção de níquel (II) em coluna de leito fixo.....	97
Tabela 16 -	Valores ajustados da constante cinética de adsorção do níquel para o Modelo de Bohart e Adams.....	99
Tabela 17 -	Valores ajustados da constante cinética de adsorção do níquel para o modelo de Thomas.....	102
Tabela 18 -	Valores dos parâmetros ajustados no modelo 4.....	105

Tabela 19 - Coeficiente de transferência de massa no filme externo calculado pela nova correlação e valor médio calculado pelas correlações da literatura – Modelo 4.....	106
Tabela 20 - Valores dos parâmetros ajustados no modelo 5.....	110
Tabela 21 - Análise estatística dos modelos utilizados para representar a sorção do cobre (II).....	116
Tabela 22 - Análise estatística dos modelos utilizados para representar a sorção do níquel (II).....	117

NOMENCLATURA

Latinas

a	Coefficiente angular de uma equação da reta;
a_0	Constante da isoterma de Freundlich;
a_e	Área específica de transferência de massa (cm^{-1});
a_{ext}	Área externa de transferência de massa (cm^{-1});
a_{int}	Área interna de transferência de massa (cm^{-1});
A	Fator de frequência da Equação de Arrhenius;
A_p	Superfície da partícula de adsorvente em (cm^2);
A_s	Área da seção transversal da coluna (cm^2);
b	Coefficiente linear de uma equação da reta;
C	Concentração do metal no seio da fase fluida (meq/L);
C^*	Concentração de equilíbrio na fase fluida (meq/L);
C_0	Concentração inicial do íon metálico na alimentação (meq/L);
C_p	Concentração do íon metálico nos poros do adsorvente (meq/L);
C_{OUT}	Concentração do íon metálico na saída da coluna (meq/L);
D_{ef}	Difusividade efetiva, cm^2/min ;
d_p	Diâmetro equivalente da partícula de adsorvente (cm);
d_L	Diâmetro do leito (cm);
D_L	Coefficiente de dispersão axial da fase fluida (cm^2/min);
D_m	Difusividade molecular do íon metálico (cm^2/min);
E_a	Energia de Ativação;
G	Fluxo de massa ($g/cm^2 min$);
J_D	Fator de Chilton e Colburn (<i>adimensional</i>)
k_a	Constante cinética de adsorção ($L/meq min$);
k_d	Constante cinética de dessorção (meq^{-1});
K	Constante da isoterma Langmuir (L/meq);
K_F	Coefficiente volumétrico de transferência de massa no filme líquido externo (min^{-1});

K_p	Coeficiente de transferência de massa na fase fluida nos poros do adsorvente (min^{-1});
K_s	Coeficiente de transferência de massa intrapartícula (min^{-1});
K_T	Coeficiente de transferência de massa global (min^{-1});
k_f	Coeficiente de transferência de massa no filme líquido externo ($cm\ min^{-1}$);
L	Altura do leito (cm);
L_p	Comprimento da partícula de adsorvente (placa plana) (cm);
m_s	Massa seca do material bioissorvente (g);
n_0	Constante da isoterma de Freundlich;
N_{Re}	Número de Reynolds (<i>adimensional</i>);
N_{Sc}	Número de Schmidt (<i>adimensional</i>);
Pe	Número de Peclet (<i>adimensional</i>);
q	Concentração média do metal no adsorvente (meq/g);
q^*	Concentração de equilíbrio no adsorvente (meq/g);
q_{max}	Capacidade máxima de sorção da coluna (meq/g);
Q	Vazão volumétrica da solução metálica (cm^3/min);
R	Constante dos gases ideais;
R^2	Coeficiente de correlação;
r_p	Raio da partícula de adsorvente (cm);
s^2	Variância;
T	Temperatura;
t	Tempo (min);
t_f	Tempo mínimo de residência da fase fluida na coluna (min);
u_0	Velocidade intersticial da fase fluida (cm/min);
V_L	Volume do leito (cm^3);
V_V	Volume de vazios do leito (cm^3);
x	Variável adimensional do modelo de Thomas;
y	Variável adimensional do modelo de Thomas;
z	Coordenada na direção da altura do leito (cm).

Gregas

ε	Porosidade do leito;
η	Variável de integração do modelo de Thomas;
μ	Viscosidade da fase fluida (<i>g/cm min</i>);
ρ_F	Densidade da fase fluida (<i>g/cm³</i>);
ρ_L	Densidade do leito (<i>g/L</i>);
τ	Coordenada de tempo adimensional;
τ_o	Tortuosidade da partícula de adsorvente;
ξ	Coordenada adimensional na direção da altura do leito.

I. INTRODUÇÃO

O rápido desenvolvimento tecnológico, especialmente no final do século XX, aumentou a capacidade produtora do homem melhorando assim seu padrão de vida, porém este desenvolvimento teve um efeito secundário, a poluição ambiental, que por sua vez, conduz o homem a uma deterioração da sua qualidade de vida (ZAMBON, 2003).

A água é um dos principais componentes do meio ambiente, e também um dos mais afetados pela poluição ambiental. Uma das formas relevantes de contaminação dos recursos hídricos é o despejo de metais pesados presentes em efluentes industriais nos corpos receptores como rios, lagos e solos.

Quando a água é poluída com íons de metais pesados, ela pode ser prejudicial e algumas vezes causar a morte de espécies vivas. Além disso, o despejo destes metais em soluções aquosas sob o solo permite que eles sejam adsorvidos por vários componentes do solo e então re-adsorvidos via ingestão de produtos agrícolas por animais e humanos. Um dos melhores métodos de remoção de poluentes de águas residuárias e soluções aquosas é a adsorção em sólidos adsorventes porosos (CHOY e MCKAY, 2005).

Os efluentes contendo metais podem ser provenientes de muitas indústrias incluindo processamento de metal, polpa e papel, produção de eletrônicos e estão presentes na maioria das indústrias de processos químicos. Os principais processos de tratamento destes efluentes incluem precipitação, oxidação/redução, filtração por membranas/osmose, troca iônica e adsorção. Cada um desses processos tem suas vantagens e desvantagens, mas os métodos de adsorção/troca iônica oferecem o método mais efetivo para o tratamento de águas, (KO *et al.*, 2001), além disso, os outros processos geralmente não conseguem alcançar o limite estabelecido pela legislação para a concentração do efluente.

Na maioria dos países industrializados o descarte de efluentes contendo metais pesados é regulamentado de acordo com a sua legislação específica. No Brasil a resolução nº 357 do CONAMA é que determina a concentração máxima que um efluente industrial deve ter para que seja descartado em corpos d'água.

A alta toxicidade e o caráter cumulativo dos metais pesados têm sido motivo de grande preocupação nos últimos anos. Isto tem proporcionado um aumento significativo de

I. INTRODUÇÃO

trabalhos com intuito de desenvolver tecnologias alternativas para remoção de substâncias provenientes de efluentes industriais potencialmente nocivas ao meio ambiente. Para o tratamento destes efluentes têm-se estudado o emprego de colunas de adsorção que poderiam ser inseridas ao final do processo convencional de tratamento, diminuindo assim, a poluição do corpo receptor (SILVA¹, 2001). Sistemas operacionais que empregam colunas de leito fixo permitem a operação em fluxo contínuo por meio de ciclos de regeneração. Após a saturação da coluna, o adsorvente pode ser regenerado pelo emprego de soluções eluentes apropriadas. A regeneração produz pequenos volumes de soluções concentradas de metais, apropriadas para processos convencionais de recuperação dos mesmos (KRATOCHVIL *et al.*, 1998).

O projeto de uma coluna de leito fixo é um tanto complexo, verificando-se assim a importância dos modelos matemáticos no projeto de processos químicos, pois estes reduzem os custos de implantação de tais operações. A validação dos modelos pode ser realizada por meio de levantamento de dados experimentais em escala laboratorial, e também se podem utilizar modelos fenomenológicos para projeto e otimização de processos em escala industrial (SILVA *et al.*, 2002). Para representar a dinâmica de remoção de metais pesados em coluna de leito fixo, são desenvolvidos modelos matemáticos que representem a curva de ruptura. Uma curva de ruptura típica é dada como a razão entre a concentração do efluente na saída da coluna (C_{OUT}) e a concentração de influente (C_0) versus o tempo. A forma da curva de ruptura é influenciada pela isoterma de equilíbrio e pelos efeitos de transferência de massa. O processo de adsorção terá uma eficiência maior quanto mais inclinada for a curva de ruptura.

A simulação computacional de modelos matemáticos é, portanto, útil para o estudo e o entendimento dos sistemas dinâmicos complexos. Simulações podem fornecer respostas para questões que normalmente consumiriam tempo e seriam difíceis de obter experimentalmente. Essas são benéficas para o desenvolvimento de um projeto e estudos de otimização, reduzindo os custos, o trabalho e até mesmo o perigo de certos experimentos (ERNEST *et al.*, 1997).

Na construção de modelos matemáticos para representar as curvas de ruptura são necessárias as seguintes informações:

I. INTRODUÇÃO

- I. Equações que representem apropriadamente os dados de equilíbrio da adsorção/troca iônica;
- II. Mecanismos de transferência de massa predominante no processo;
- III. Dispersão axial na fase fluida.

A maioria dos modelos utilizados para representar a dinâmica de adsorção em leito fixo considera apenas uma etapa limitante na transferência de massa, isto facilita a resolução do modelo, além de reduzir o número de equações a serem resolvidas.

Contudo, este projeto tem como principal objetivo representar a dinâmica de remoção de metais pesados em colunas de adsorção de leito fixo por meio de modelagem matemática. O modelo empregado tem como base o modelo matemático desenvolvido por (SILVA¹, 2001), cuja principal hipótese é de considerar que a difusão do íon no adsorvente é a etapa controladora na transferência de massa. Neste trabalho foi acrescentado ao modelo desenvolvido por (SILVA¹, 2001) a resistência no filme líquido (dupla resistência). Os resultados obtidos na simulação com este modelo foram comparados com resultados obtidos por modelos convencionais (BOHART e ADAMS (1920), THOMAS (1948)) da dinâmica de adsorção em colunas de leito fixo, e também com outro modelo de dupla resistência que considera uma resistência global na fase fluida e a etapa de adsorção-dessorção na superfície da partícula de adsorvente.

Este trabalho é dividido em cinco capítulos. No capítulo II é apresentada uma breve revisão bibliográfica na qual são abordados temas como metais pesados, adsorção, biossorção, tratamento de dados de equilíbrio, projeto de colunas de leito fixo, coeficiente de transferência de massa e uma sucinta revisão de trabalhos desenvolvidos para representar a dinâmica de uma coluna de leito fixo por meio de modelagem matemática.

No capítulo III, denominado modelagem matemática, são apresentados os modelos utilizados neste trabalho para representar a dinâmica de remoção de metais pesados em coluna de leito fixo, bem como a forma empregada para resolver tais modelos.

No capítulo IV são apresentados os resultados e as discussões referentes a este trabalho. Especificamente, é apresentada a forma empregada para representar os dados de equilíbrio que foi a isoterma de adsorção de Langmuir, a representação da dinâmica da

I. INTRODUÇÃO

adsorção monocomponente do cobre (II) e do níquel (II) em coluna de leito fixo pela alga marinha *Sargassum sp*, bem como uma análise estatística dos modelos matemáticos.

Finalmente, nos capítulos V e VI são apresentadas, respectivamente, as conclusões e as sugestões inerentes a este trabalho.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 METAIS PESADOS

Dependendo do ângulo de interesse e do impacto, os metais podem ser divididos em três categorias: (1) metais pesados tóxicos, (2) metais rádio-nucleares e (3) metais preciosos. Em termos de tratamento ambiental, estas são as principais categorias que podem causar a poluição do ambiente (VOLESKY e HOLAN, 1995). No entanto, neste trabalho serão enfocados apenas os metais pesados.

Águas residuárias industriais freqüentemente contêm uma quantidade considerável de metais pesados que põe em perigo a saúde pública e o ambiente se despejadas sem tratamento adequado no corpo receptor. Metais pesados são elementos tais como *Pb*, *Hg*, *Cr*, *Ni*, *Cd*, *Cu* e *Zn* os quais tem alta densidade atômica associada usualmente com sua toxicidade. Metais pesados não são biodegradáveis e tendem a se acumular nos organismos vivos, causando várias doenças. As maiores fontes antropogênicas de metais pesados no ambiente incluem extração de metais, fabricação de metais, revestimento de superfícies, fabricação de tintas e pigmentos bem como a manufatura de baterias (BARROS *et al.*, 2004).

II.1.1 Metais em Solução Aquosa

O estudo dos metais em solução aquosa é de interesse em várias áreas, tais como ecologia, oceanografia, tratamento de águas e efluentes. O conhecimento das propriedades físico-químicas de uma solução e dos elementos dissolvidos permite que se especifique qualquer metal em solução: como um íon livre, ligado a um ligante num complexo, adsorvido em uma superfície sólida, ou como um precipitado (VOLESKY, 1990). Os metais presentes em solução como íons livres são mais facilmente adsorvidos dos efluentes do que sob a forma de complexos. Os complexos precipitam mais facilmente dificultando a adsorção. Assim, o conhecimento das interações metal-ligante é de essencial importância para o estudo da adsorção.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

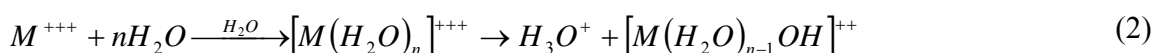
Os metais em solução aquosa não estão sempre presentes como íons livres. Alguns outros, denominados ligantes, são capazes de interagir com os íons metálicos formando compostos complexos. Os ligantes mais importantes, presentes em águas naturais e efluentes industriais, são Cl^- , HS^- , H_2S e OH^- , mas NH_3 , F^- , $S_2O_3^{2-}$, S_x^{2-} , CN^- , SCN^- , PO_4^{3-} e ligantes orgânicos podem ter influência sobre a complexação de metais (COSSICH, 2000; SILVA¹, 2001).

A tendência de um ligante formar um complexo metálico é determinada principalmente por sua atividade na solução. A atividade depende de vários parâmetros como a concentração, temperatura, força iônica, acidez e potencial da solução (SILVA¹, 2001).

Um importante aspecto que deve ser considerado no estudo de processos de adsorção/troca iônica é a ocorrência de reações de hidratação e hidrólise. Uma grande razão carga/tamanho do cátion resulta num aumento da energia de hidratação, se não ocorrer nenhuma reação além da coordenação das moléculas de água com o cátion:



As reações de hidrólise ocorrem quando a razão carga/tamanho do cátion é tão grande que provoca a quebra das ligações $O-H$ com ionização do hidrato, liberando íons hidrônio:



Devido à liberação de íons hidrônio, as soluções de metais são geralmente acidificadas quando preparadas a partir da dissolução de sais metálicos.

Os dados experimentais utilizados para avaliação dos modelos referem-se a remoção dos íons cobre e níquel. A seguir é apresentado uma breve descrição à respeito das propriedades físico-químicas e uso destes metais.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1.2 Cobre

O cobre é essencial à vida e uma pessoa adulta tem no organismo cerca de 100 mg deste metal. Embora pequenas quantidades de cobre sejam essenciais aos seres humanos, quantidades maiores são tóxicas. As necessidades diárias na alimentação humana são da ordem de 4 a 5 mg de cobre, e em animais a deficiência deste metal resulta na incapacidade de aproveitar o ferro armazenado no fígado, provocando, desta forma, anemia (LEE, 1997).

A Absorção do cobre em excesso pelo o homem pode resultar no mal de Wilson, no qual o excesso de cobre é depositado no cérebro, ossos, pâncreas, miocárdio e fígado (VOLESKY, 1990).

Este metal possui propriedades que lhe confere caráter universal em diversas aplicações. Essas propriedades são a maleabilidade, ductibilidade e a resistência à corrosão (SILVA², 2001). Entre as indústrias que usam o cobre têm-se as indústrias elétricas, que o utiliza devido a sua elevada condutividade, indústrias de tubulações de água, por causa da sua inércia química (LEE, 1997). As indústrias de mineração e de metalurgia são as que geram a maior quantidade de efluentes contendo cobre (SILVA¹, 2001).

O cobre é um elemento químico metálico, vermelho-amarelado, e apresenta-se em compostos estáveis com estado de oxidação +1 e +2, denominados cuprosos e cúpricos, respectivamente. O estado de oxidação +2 é mais comumente encontrado.

Segundo a Resolução do CONAMA n° 357, a qual dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, a concentração limite de cobre presente em um efluente industrial para descarte é de 1 mg/L.

II.1.3 Níquel

A ingestão de níquel (II) além dos níveis permissíveis pela legislação causa vários tipos de doenças agudas e crônicas no homem, como danos severos nos pulmões e no intestino, distúrbios gastrointestinais (náusea, vômitos, diarreia, etc.), fibrose pulmonar, edema renal e dermatites na pele (AKHTAR *et al.*, 2004).

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O níquel forma uma grande quantidade de compostos e complexos nos quais apresenta os estados de oxidação -1, 0, +1, +2, +3, +4. O estado de oxidação +2 é o mais encontrado. A maior parte da produção mundial de níquel é destinada a fabricação de ligas: aços inoxidáveis para a indústria de construção metalomecânica, aços especiais para a indústria aeronáutica, cupro-níquel para a cunhagem de moedas, cromo-níquel para cutelaria, ferro-níquel para ímãs, cobre-níquel-zinco (prata alemã) para objetos decorativos e de uso doméstico, etc. Outra fração importante da produção é usada no revestimento de peças metálicas (niquelagem) tanto para fins decorativos quanto para fins de proteção contra a corrosão. Uma outra importante aplicação do níquel é na fabricação de catalisadores.

Águas residuárias provenientes de indústrias de baterias, de galvanoplastia e de eletrônicos freqüentemente contêm altas concentrações de íons níquel (II) que causam uma grave poluição das águas, portanto estes íons devem ser removidos dos efluentes destas indústrias antes do descarte em corpos receptores (AKHTAR *et al.*, 2004).

De acordo com a Resolução do CONAMA nº 357 a concentração limite de níquel presente em um efluente industrial para descarte é de 2 mg/L.

Com esta visão a respeito dos malefícios que podem ser causados pelos metais pesados quando, não evitado o contato com seres humanos, é possível perceber a importância de oferecer processos de remoção de metais pesados presentes em efluentes industriais, os quais são, na maioria das vezes, despejados em rios, lagos, lagoas, etc. sem um tratamento adequado.

II. 2 MÉTODOS UTILIZADOS NA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

A remoção de metais pesados de soluções pode ser realizada por vários processos tais como precipitação química, osmose reversa, ultrafiltração, eletrodialise, troca iônica e a adsorção.

Correntemente, a precipitação química é o processo mais usado para o tratamento de efluentes que contenham metais pesados. Entretanto, a maior desvantagem deste método é a indesejável produção de uma quantidade significativa de lama química. O tratamento

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

através da troca iônica pode minimizar a geração desta lama, mas os altos custos das resinas têm limitado a aplicação deste método (VOLESKY *et al.*, 2001).

A osmose reversa é um processo no qual a água é separada a partir de sais dissolvidos em solução através da filtração por uma membrana semipermeável, a pressões mais altas que a pressão osmótica causada pela dissolução dos sais no efluente líquido. A principal desvantagem deste método está no alto custo (GASPAR, 2003).

A ultrafiltração é um sistema que utiliza membranas porosas para a remoção de material coloidal e dissolvido. Difere do sistema de osmose reversa por trabalhar com pressões baixas. A ultrafiltração é muito utilizada para remoção de materiais coloidais e moléculas de grande peso molecular em torno de 5000. Este processo apresenta a mesma desvantagem da osmose reversa (GASPAR, 2003).

Na eletrodialise os componentes iônicos de uma solução são separados através do uso de uma membrana semipermeável de seletividade iônica. A aplicação de um potencial elétrico entre dois eletrodos causa uma corrente elétrica que passa através da solução, causando migração dos cátions em direção ao eletrodo negativo e dos ânions para o eletrodo positivo. O efluente é bombeado através das membranas, que são separadas por espaçadores. O processo de eletrodialise pode ser operado tanto em batelada quanto de forma contínua. Neste processo existe a possibilidade de haver precipitação química de sais de baixa solubilidade sobre a superfície da membrana ou ainda a obstrução dos poros da membrana. A principal desvantagem deste método de tratamento está no alto custo, além do emprego de produtos para desentupimento das membranas (GASPAR, 2003).

A troca iônica trata-se de um processo através do qual os íons de uma dada espécie são deslocados, a partir de um material insolúvel, por íons de diferentes espécies em solução. Neste método de tratamento, geralmente são utilizadas colunas de leito empacotado para realização do processo. O leito é constituído por resinas trocadoras. O efluente entra na coluna e, por diferença de pressão passa através das resinas. Quando a capacidade máxima das resinas é atingida, a coluna é lavada para remover os sólidos residuais e então regenerada. (GASPAR, 2003). De acordo com KRATOCHVIL *et al.* (1997) resinas de troca iônica nem sempre são seletivas o suficiente para remover

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

efetivamente metais pesados presentes em águas residuárias e, além disso, geralmente estas resinas possuem um alto custo.

Verificando-se as desvantagens dos métodos convencionais apresentados anteriormente a adsorção surge como uma alternativa para o tratamento de águas residuárias contendo metais pesados. Usualmente este processo é realizado em uma coluna empacotada com carvão ativo. No entanto este adsorvente, não raras vezes, tem um alto custo. Contudo, a biossorção que emprega como adsorvente materiais de origem natural como, por exemplo, alga marinha surge como uma alternativa para diminuição do custo do processo. Tanto para a adsorção quanto para a biossorção é dado uma maior ênfase neste trabalho.

II.3 ADSORÇÃO

Atualmente o aumento da preocupação com as questões ambientais, bem como o maior rigor da legislação no despejo de metais pesados em corpos receptores tem incentivado a busca por novas tecnologias para o tratamento de efluentes industriais que contenham tais poluentes. Os íons de metais pesados podem ser provenientes de várias indústrias tais como galvanoplastia, polpa e papel, curtume, produção de produtos eletrônicos e a maioria das indústrias de processos químicos.

Os principais processos de tratamento destes efluentes incluem precipitação, oxidação/redução, filtração por membranas/osmose, troca iônica e adsorção. Cada um desses processos tem suas vantagens e desvantagens, porém os métodos de adsorção/troca iônica oferecem o método mais efetivo para o tratamento de águas, além disso, os outros processos geralmente não conseguem alcançar o limite estabelecido pela resolução n° 357 do CONAMA para a concentração do efluente descartado nos corpos d'água.

A adsorção é uma das técnicas mais efetivas no tratamento de águas e águas residuárias. Este processo é empregado nas indústrias para reduzir os níveis de compostos nocivos ao ambiente dos efluentes das mesmas (AHMARUZZAMAN e SHARMA, 2005). O processo de adsorção também é usado na purificação de gases e como meios de fracionamento de fluidos que são difíceis de separar por outros meios de separação. As

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

indústrias químicas e de óleo fazem uso extensivo da adsorção na limpeza e purificação de águas residuárias e desidratação de gases (HINES e MADDOX, 1985). Verifica-se também a presença deste processo na remoção de corantes de águas residuárias (STEPHEN, 2005).

Adsorção trata-se de um fenômeno físico-químico em que componentes de uma fase fluida, chamado de adsorvato, são transferidos para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Usualmente o adsorvente é composto de micropartículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. Uma vez que 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.

Quando as moléculas de adsorvato presentes na fase fluida 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 força que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que esta molécula de adsorvato fica ligado a 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).

Em alguns casos, a adsorção pode ser resultante da ligação química entre o sólido adsorvente e o adsorvato presente na fase fluida. Essa ligação ocorre pela troca ou compartilhamento de elétrons com elementos químicos como complexos ou íons metálicos, ligados à superfície do material sólido. Este processo denominado quimissorção é exotérmico, ocorre somente como uma monocamada e é irreversível. No caso em que a adsorção envolve as forças de van der Waals o processo é chamado de adsorção física ou fisissorção. Esta é acompanhada por um decréscimo de energia livre e entropia, tratando-se também de um processo exotérmico, porém não ocorre somente em uma monocamada e é reversível uma vez que a energia requerida para a dessorção é pequena (DABROWSKI, 2001; ZAMBON, 2003; HOMEM, 2001). Embora a adsorção física e química sejam caracterizadas por diferentes efeitos térmicos, não existe uma diferença clara entre os dois mecanismos. Uma grande distribuição da nuvem de elétrons perto do adsorvente e o

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

compartilhamento de elétrons é frequentemente resultado do mesmo efeito de calor. Em alguns casos tem-se observado que a quantidade de adsorvato quimissorvida na superfície aumenta com o aumento de temperatura. Considerando a natureza da ligação este efeito pode ser esperado (HINES e MADDOX, 1985).

As principais diferenças entre a adsorção física e química são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 – Características da adsorção física e da adsorção química

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção (< 2 ou 3 vezes que o calor latente de vaporização).	Alto calor de adsorção (> 2 ou 3 vezes que o calor latente de vaporização).
Formação de monocamada ou multicamada. Não há dissociação das espécies adsorvidas. Somente significativa a baixas temperaturas.	Somente formação de monocamada. Pode envolver dissociação das espécies adsorvidas. Possível em uma larga escala de temperatura.
Rápida, não ativada, reversível. Não há transferência de elétron embora possa haver polarização do adsorvato.	Ativada, pode ser lenta e irreversível. Ocorre a transferência de elétrons, formando uma ligação entre o adsorvato e o adsorvente.

Fonte: RUTHVEN (1984)

O termo adsorção se relaciona com processos nos quais moléculas se acumulam na camada interfacial e dessorção denota o processo contrário. Quando o processo de adsorção de uma ou várias espécies iônicas é acompanhado por simultânea dessorção de uma quantidade equivalente de espécies iônicas, este processo é considerado como uma troca iônica (ZAMBON, 2003).

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.3.1 Adsorventes

A seleção de um adsorvente inclui considerações da área superficial bem como o tipo de soluto e solvente envolvido no processo de adsorção, desde relatos dos tipos de ligações que são formados entre o sólido e o fluido (HINES e MADDOX, 1985).

A quantidade de adsorvato que pode ser coletado em uma unidade de área superficial é pequena. Assim, os adsorventes porosos com grande superfície interfacial são selecionados para aplicações industriais. Exemplos de adsorventes que seguem este critério são: carvão ativo, sílica gel, alumina ativada, biomassa de alga marinha, zeólitas entre outros (HINES e MADDOX, 1985).

II.4 BIOSORÇÃO

A necessidade de um processo efetivo e econômico para remover metais pesados de efluentes industriais tem estimulado um aumento de interesse na capacidade de vários microrganismos de reter íons de metais pesados (TEXIER, 2002).

Biossorção de metais pesados de soluções aquosas pode ser considerada como uma tecnologia alternativa no tratamento de águas residuárias para remoção de metais pesados. Devido ao uso de materiais adsorventes de baixo custo, esta técnica pode ser competitiva com relação à outras tecnologias convencionais (BEOLCHINI *et al.*, 2003).

A biossorção tem chamado a atenção de pesquisadores por tratar-se de um processo efetivo no tratamento de efluentes que contenham metais. Entretanto, o mecanismo de retenção do metal no biossorvente não é claramente compreendido, e conseqüentemente, a modelagem da biossorção é ainda alvo de discussão e objeto de pesquisas (VOLESKY *et al.*, 2001).

Recentemente, estudos têm mostrado que vários biossorventes são capazes de remover efetivamente metais pesados de efluentes industriais (KRATOCHVIL *et al.*, 1998; SILVA¹, 2001; SOLISIO *et al.*, 2000; FERRAZ e TEIXEIRA, 1999; DEAN e TOBIN, 1999; MADRID *et al.*, 1998; TOBIN e ROUX, 1998; LOW *et al.*, 1997). Alguns tipos de

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

biomassa têm um desempenho comparável ou até mesmo superior ao das resinas sintéticas (SOLISIO *et al.*, 2000; TOBIN e ROUX, 1998).

O termo biossorção é definido como um processo no qual um adsorvente sólido de origem natural ou seus derivados é usado na retenção de metais pesados de um ambiente aquoso, (MURALEEDHARAN *et al.*, 1991). Este termo é usado para indicar um número de processos independentes do metabolismo (adsorção física e química, troca iônica, complexação, quelação e microprecipitação) que ocorrem essencialmente na parede celular dos microrganismos utilizados como biossorvente (AKSU e GÖNEN, 2003).

Na biossorção ocorre a ligação dos íons metálicos ao biossorvente por um processo que não envolve energia metabólica ou transporte, embora ambos os fenômenos possam ocorrer, pois a biossorção pode ocorrer com biomassa viva ou morta, (TOBIN *et al.*, 1994).

Embora tanto a biomassa viva quanto morta possa ser usada como biossorvente, é muito difícil manter a população de microrganismos durante o processo de adsorção, devido às necessidades de fornecimento contínuo de nutriente e das condições ótimas de biossorção serem distintas das condições necessárias ao crescimento e desenvolvimento dos microrganismos. O uso de biomassa morta é mais vantajoso para o tratamento de águas e águas residuárias, pois organismos mortos não são afetados por resíduos tóxicos, e também não requerem uma contínua fonte de nutrientes. A biomassa morta também pode ser regenerada e reusada por muitos ciclos. Entretanto, o uso de biomassa morta na forma pulverizada tem tido alguns problemas, tais como a dificuldade de separação da biomassa depois da biossorção, perda de massa depois da regeneração e pequenos tamanhos de partículas que dificultam a aplicação em colunas (AKSU e GÖNEN, 2003).

A biossorção de metais pesados pode ser explicada considerando diferentes tipos de interações químicas e físicas entre os grupos funcionais presentes na parede celular do biossorvente e os metais pesados presentes na solução. Os sítios ativos responsáveis pela captura dos íons metálicos na parede celular variam de acordo com a natureza do adsorvente. Os grupos mais comumente encontrados são carboxílico, fosfato, sulfato, amino e grupos hidroxilas (BEOLCHINI *et al.*, 2003).

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A biossorção de metais não envolve apenas um único mecanismo. Esse processo consiste de diversos mecanismos que quantitativamente e qualitativamente diferem de acordo com as espécies usadas, origem e processamento da biomassa. A retenção de metais segue mecanismos complexos, principalmente troca iônica, quelação, adsorção por forças físicas e aprisionamento dos íons metálicos nos capilares inter e intrafibrilares como resultado do gradiente de concentração e difusão através da parede celular e da membrana celular (VOLESKY e HOLAN, 1995).

A biossorção inicia-se com a difusão do íon metálico até a superfície da célula microbiológica. Uma vez que o íon metálico tenha se difundido até a superfície da célula, este deverá ligar-se aos sítios sobre a superfície da célula na qual exibem alguma afinidade com o metal. Esta etapa contém um número passivo de etapas de acumulação podendo incluir: adsorção, troca iônica, ligações covalentes, complexação, quelação e microprecipitação. Os mecanismos de biossorção apesar de diferentes, podem ocorrer de forma simultânea. Geralmente a adsorção do íon metálico é rápida, reversível e não é o fator limitante na cinética de biossorção. A biossorção é freqüentemente acompanhada por um lento processo de ligação do íon metálico, a maioria das vezes irreversível. A etapa lenta de captação de metais pode ser devida a vários tipos de mecanismos incluindo ligações covalentes, precipitação na superfície, reações de redução, cristalização sobre a superfície da célula ou, difusão no interior da célula e ligação com as proteínas e outros sítios intracelulares (ÇETINKAYA, *et al.*, 1999).

Dependendo do metabolismo das células, os mecanismos de biossorção podem ser divididos em (SILVA¹, 2001):

- Dependentes do metabolismo: transporte através das células e precipitação;
- Não dependentes do metabolismo: precipitação, adsorção física, troca iônica e complexação;

A biossorção também pode ser classificada de acordo com o local onde ocorre a captação do metal:

- Acumulação extracelular: precipitação

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- Sorção na superfície celular: troca iônica, complexação, adsorção física e precipitação;
- Acumulação intracelular: transporte através da membrana celular.

II.4.1 Biossorventes

Biossorventes são obtidos em abundância natural e/ou biomassa lavada de alga, musgo, fungo ou bactéria que é inativa e usualmente tratada por lavagem com ácidos e/ou bases antes da secagem final e granulação. Alguns tipos de biomassas têm sido imobilizados em uma matriz polimérica sintética e/ou grafitada sobre um suporte de material inorgânico como a sílica (SILVA², 2001).

A biomassa adsorvente deve possuir algumas características principais, tais como:

- Elevada capacidade de remoção, entre 70 e 100 mg de metal capturado por grama de biomassa seca;
- Tanto o processo de adsorção como o de dessorção deve ser rápido e eficiente;
- Custo baixo;
- Possibilidade de reutilização em novos ciclos;
- A separação metal-alga deve ser fácil e barata.

II.4.1 1 Algas Marinhas

O principal mecanismo de remoção de metais em algas marinhas é a troca iônica, embora a maioria dos pesquisadores tem empregado isotermas de adsorção que tem representado adequadamente o mecanismo de retenção de metais pela biomassa.

A troca iônica realizada por biomassa de algas não é tão simples. A composição química exhibe ao menos dois grupos capazes de realizar a troca iônica: ácidos carboxílicos e sulfatos. Embora os grupos carboxílicos tenham sido identificados como possivelmente

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

os principais seqüestradores dos íons metálicos, eles não são provavelmente o único sítio fortemente ativo (VOLESKY e HOLAN, 1995).

As principais características de uma célula de alga é a parede celular e o interior celular com suas organelas. Os constituintes da parede celular representam um papel importante na ligação e remoção de metais pesados. Eles também indicam diferenças entre as principais classes das algas. As paredes das células das algas são freqüentemente porosas na sua estrutura, permitindo a passagem de moléculas e íons livremente através da parede. É interessante ressaltar que a maioria das membranas celulares é permeável a moléculas neutras, mas não a íons. A porosidade da estrutura da parede celular e os seus constituintes podem promover um arranjo de ligantes químicos e ligações de grupos funcionais, que são capazes de remover íons metálicos. As diferenças nos constituintes da célula e na composição e estrutura da parede celular das várias espécies da alga podem servir como base para a remoção seletiva de muitas espécies metálicas (SILVA², 2001).

As células das algas têm área superficial grande com sítios capazes de promoverem ligações rápidas e reversíveis de cátions. Esta superfície celular consiste num mosaico de sítios trocadores catiônicos e aniônicos nas paredes celulares. A superfície exterior das algas tem uma composição de proteínas e carboidratos com as quais as espécies metálicas podem reagir (SILVA², 2001).

II.5 TRATAMENTO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO

Independente do modelo matemático proposto, uma condição necessária, mas não suficiente para a descrição adequada da dinâmica de sorção em colunas de leito fixo é que a relação matemática utilizada (isotermas de adsorção, isotermas de troca iônica, lei de ação das massas) represente apropriadamente os dados de equilíbrio entre as fases na coluna (ERNEST *et al.*, 1997; SILVA *et al.*, 2002). Além disso, a primeira etapa num projeto de sistemas de remoção de íon consiste na seleção do material adsorvente cuja avaliação é realizada por meio dos dados experimentais ou relações de equilíbrio.

O estudo do equilíbrio de adsorção, que não corresponde à transferência de massa entre as fases, é usado para determinar a distribuição do adsorvato entre o seio da fase

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

fluida e a fase adsorvida na superfície do sólido adsorvente. A distribuição de equilíbrio é geralmente medida a temperatura constante e é referida como isoterma de equilíbrio (HINES e MADDIX, 1985). O estudo do equilíbrio de adsorção dá informação sobre a capacidade do adsorvente ou quantidade requerida para remover uma unidade de massa do poluente sob as condições do sistema (AKSU e GÖNEN, 2003).

A natureza geral da inclinação ou da zona de transferência de massa da curva de ruptura (perfil de concentração do efluente de uma coluna) é influenciada pela isoterma de equilíbrio embora a forma do perfil de concentração possa ser significativamente modificada por efeitos cinéticos (RUTHVEN, 1984).

Para um propósito de avaliar a dinâmica de adsorção as isotermas são classificadas em (a) favoráveis, (b) linear e (c) desfavorável. A Figura 1 mostra estes três tipos de isotermas.

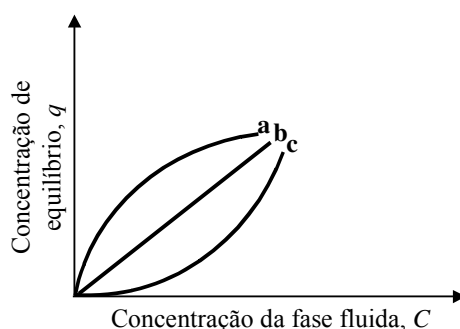


Figura 1 – Diagrama das isotermas: (a) favorável, (b) linear e (c) desfavorável

Na maioria dos processos de adsorção as isotermas são favoráveis e, portanto, a dessorção é desfavorável. Na dessorção a zona de transferência de massa é dispersiva, conduzindo a uma propagação contínua do perfil de concentração enquanto que na adsorção a zona de transferência de massa é compressiva, conduzindo a um comportamento padrão (RUTHVEN, 1984).

Em 1945 BRUNAUER classificou as isotermas de equilíbrio para adsorção de vapor em cinco formas principais (HINES e MADDIX, 1985), como mostra a Figura 2. A

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

isoterma tipo I é classificada como tipo Langmuir e é caracterizada por uma aproximação mono tônica para um limite na capacidade de adsorção que corresponde à formação de uma camada completa. Este tipo é encontrado em sistemas em que o adsorvato é quimissorvido. Este tipo de isoterma tem sido observado para adsorventes microporosos em que os capilares têm uma largura de somente poucos diâmetros moleculares. A isoterma tipo II é caracterizada pela formação de múltiplas camadas de moléculas do adsorvato na superfície do sólido. Este tipo que é conhecido como BET (Brunauer, Emmett e Teller), tem sido encontrada em sistema com sólidos não porosos. Embora tanto a isoterma tipo II quanto a tipo III tenham sido observadas para sólidos não porosos, a isoterma tipo III é uma forma relativamente rara. Ambas indicam a formação de múltiplas camadas. E finalmente, as isotermas do tipo IV e V são encontradas em sistemas com sólidos porosos.

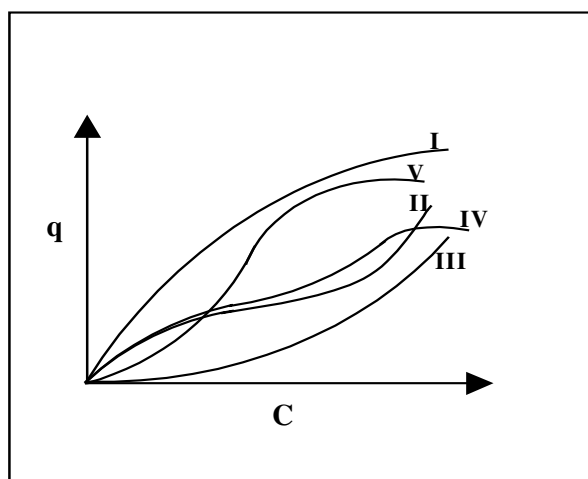


Figura 2 – Classificação das isotermas

Vários modelos matemáticos têm sido propostos para descrever o equilíbrio em um processo de adsorção. Em adição para a adsorção monocamada e múltiplas camadas, modelos têm sido desenvolvidos para descrever situações em que o adsorvato ocorre em sítios específicos ou é móvel sobre a superfície do adsorvente. Considerações também foram feitas para casos em que as moléculas adsorvidas interagem não somente com a superfície, mas também umas com as outras.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As formas empregadas para correlacionar os dados de equilíbrio de sistemas de adsorção/troca iônica são as isothermas de adsorção, isothermas de troca iônica e lei da ação das massas. Uma ênfase maior será dada para as isothermas de adsorção, pois foram empregadas neste trabalho para correlacionar os dados de equilíbrio.

II.5.1 Isothermas de Adsorção

Apesar de a troca iônica ter sido identificado como sendo o principal mecanismo na biossorção de metais, geralmente os dados de equilíbrio deste tipo de sistema têm sido representados pelas isothermas de adsorção.

Nas isothermas de adsorção, considera-se que o componente liberado pela alga não influencia a adsorção dos íons metálicos removidos da solução, portanto a construção do modelo matemático fica reduzida, pois não é necessário conhecer a concentração do íon liberado pela alga para a resolução do modelo (SILVA¹, 2001). As isothermas de adsorção representam adequadamente o mecanismo de remoção de metais pesados por biomassa de alga marinha, quando a afinidade dos íons liberados na solução pelo biossorvente tem baixa afinidade com o íon que está sendo adsorvido.

Os modelos mais comuns usados para representar o equilíbrio nos processos de sorção são as isothermas de Langmuir e Freundlich. A maior vantagem destes modelos é a simplicidade deles; entretanto, ambos falham em predizer diversos fatores importantes, tais como pH e força iônica. Quando os parâmetros dos modelos são obtidos baseados em um determinado experimento sob condições fixadas, os mesmos não podem dar uma predição exata para outras condições. Por exemplo, CHEN e YIACOUMI (1997), têm mostrado que a sorção dos íons metálicos aumenta drasticamente numa pequena faixa de pH. Portanto, os parâmetros das equações empíricas obtidos em experimentos num determinado pH, não podem ser usados para calcular o equilíbrio de sorção em um pH diferente. Equações empíricas falham para predizer exatamente o equilíbrio de sorção sob forças iônicas variáveis. Adicionalmente, os modelos empíricos não podem dar um entendimento fundamental da sorção dos íons (CHEN e YIACOUMI, 1997).

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A isoterma de Langmuir é um modelo teórico cuja expressão matemática fundamenta-se nas seguintes hipóteses:

- I. Todos os sítios do sólido têm a mesma atividade para a adsorção;
- II. Não existe interação entre as moléculas adsorvidas;
- III. Toda adsorção segue o mesmo mecanismo, e cada adsorvente complexo têm a mesma estrutura;
- IV. A extensão da adsorção não é mais que a formação de uma camada monomolecular sobre a superfície do adsorvente.

A expressão matemática para isoterma de Langmuir para um sistema monocomponente é dada por:

$$q^* = \frac{q_{\max} KC^*}{1 + KC^*} \quad (3)$$

Em que q^* é a concentração de equilíbrio na fase estacionária (meq/g), C^* é a concentração de equilíbrio na fase fluida (meq/L), q_{\max} é a capacidade máxima de sorção da coluna (meq/g) e K é a razão entre a constante cinética de adsorção e a constante cinética de dessorção (L/meq).

As constantes da isoterma de Langmuir têm significado físico. O parâmetro K representa a razão entre a taxa de adsorção e dessorção. Portanto, elevados valores deste parâmetro indicam forte afinidade do íon pelos sítios do material, enquanto que o parâmetro q_{\max} representa o número total de sítios disponíveis no material adsorvente.

Embora derivada para explicar situações de adsorção reversíveis, a equação de Langmuir pode refletir adequadamente sistema de adsorção irreversível e está caracterizada pela formação de monocamada que indica a capacidade de saturação (KO *et al.*, 2001).

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico, cuja representação matemática é dada pela seguinte expressão:

$$q^* = a_0(C^*)^{n_0} \quad (4)$$

Em que a_0 e n_0 são constantes da isoterma Freundlich.

A isoterma de Freundlich não prevê a saturação do adsorvente. Assim, o modelo permite a existência de uma cobertura superficial infinita (REED e MATSUMOTO, 1993).

Outras isotermas de adsorção usadas são: isoterma de Radke e Prausnitz (RADKE E PRAUSNITZ, 1972), isoterma de Redlich e Peterson (DONMEZ *et al.*, 1998), isoterma de Sips (AL-ASHEH *et al.*, 2000), isoterma de Toth (KHAN *et al.*, 1997) e isoterma de BET (KHAN *et al.*, 1997).

II.5.2 Isotermas de Troca Iônica

As isotermas de troca iônica diferentemente das isotermas de adsorção levam em conta a interferência dos íons liberados pelo bioissorvente na fase fluida durante o processo de remoção dos íons metálicos da mesma.

Nas isotermas de troca iônica, os íons presentes na solução devem satisfazer as relações de equilíbrio e a equação da eletroneutralidade. A equação de eletroneutralidade é obtida através de um balanço nas cargas dos íons envolvidos na troca iônica e garante que a carga do adsorvente sempre permanece constante. Portanto, neste tipo de isotermas deve-se determinar a concentração dos íons liberados e adsorvidos pelo bioissorvente. A principal dificuldade no emprego de isotermas de troca iônica em bioissorventes *in natura*, está na dificuldade em identificar e determinar todas as espécies químicas liberadas pelo bioissorvente e suas respectivas concentrações, pois cada íon metálico originalmente presente nos sítios do material adsorvente apresenta um tipo de afinidade. Uma maneira de tentar contornar este problema é tratar a biomassa original com soluções concentradas com apenas uma única espécie iônica, desta forma pode-se obter um bioissorvente cujos sítios são ocupados por apenas uma espécie iônica. Existem algumas restrições no emprego desta técnica, uma vez que geralmente o emprego de tratamentos químicos pode causar perda da

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

capacidade de adsorção e de massa do bioissorvente, pois soluções concentradas geralmente atacam o bioissorvente (SILVA¹, 2001).

Alguns pesquisadores (KRATOCHVIL *et al.*, 1997, SILVA¹, 2001) têm usado isoterma de troca iônica para representar o equilíbrio em processos de adsorção em leito fixo.

II.5.3 Lei da Ação das Massas

Uma outra forma de relacionar os dados de equilíbrio de troca iônica é o emprego da lei da ação das massas, a qual se baseia na definição da constante de equilíbrio de reações químicas. A lei da ação das massas leva em conta a não idealidade de ambas as fases por meio do coeficiente de atividade. Neste tipo de tratamento a concentração de todas as espécies iônicas interfere no cálculo da condição de equilíbrio.

Diversos pesquisadores (ERNEST *et al.*, 1997; VAMOS e HAAS, 1994; SMITH e WOODBURN, 1978; MEHABLIA *et al.*, 1996; UÑA *et al.*, 1985; MARTINEZ *et al.*, 1990) têm usado a lei da ação das massas para representar o equilíbrio em processos de troca iônica com resinas em colunas de leito fixo.

II.6 PROJETO DE UMA COLUNA DE LEITO FIXO

As primeiras observações relacionadas ao processo de adsorção foram feitas no século XVIII, contudo é recente o desenvolvimento de tecnologia para aplicação deste fenômeno em processos industriais, como purificação e separação de produtos. O desenvolvimento desta operação foi realizado tomando-se como base a utilização de leitos fixos e fluidizados, colocando-se um sólido adsorvente em contato com uma alimentação fluida (HOMEM, 2001).

Um dos elementos mais importantes associados ao projeto de uma coluna de adsorção de leito fixo é pré-determinar quando esta coluna alcançará o ponto de saturação para um dado conjunto de condições de um influente (WEBER e LIU, 1980).

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O projeto de um equipamento de adsorção requer a seleção de um adsorvente e informações considerando a transferência de massa para a superfície do adsorvente. Como parte da seleção de um adsorvente, deve-se ter informações da capacidade do mesmo no equilíbrio. A descrição da taxa de transferência de massa para o adsorvente pode ser obtida da curva de ruptura. Estas são obtidas passando o fluido que contém o adsorvato através da coluna empacotada com adsorvente monitorando a concentração de saída (HINES e MADDOX, 1985). Uma curva de ruptura típica é dada como a razão entre a concentração do efluente (C_{OUT}) pela concentração de influente (C_0) versus o tempo.

A análise da dinâmica de uma coluna de leito fixo é baseada no desenvolvimento da curva de ruptura que é dependente da geometria da coluna, das condições operacionais e dos dados de equilíbrio (HINES e MADDOX, 1985). Como o fluxo do fluido é contínuo, o leito torna-se saturado em uma dada posição e a distribuição de concentração ou zona de transferência de massa (ZTM) é estabelecida conforme mostrado na Figura 3.

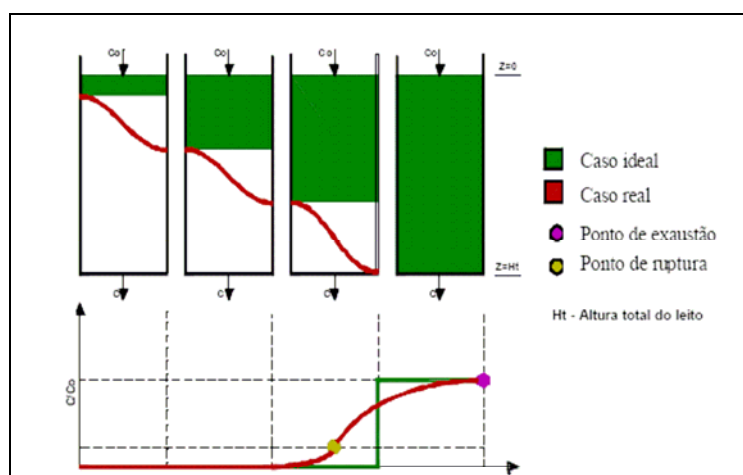


Figura 3 – Representação da dinâmica da coluna de adsorção de leito de fixo

Na adsorção em colunas de leito fixo, as concentrações na fase fluida e sólida variam com o tempo e também com a posição no interior do leito. Inicialmente, a maior parte da transferência de massa ocorre próxima a entrada do leito, onde o fluido entra em contato com o adsorvente. Caso a fase sólida esteja livre do adsorvato no início da operação, a concentração do mesmo na fase fluida decai exponencialmente com a distância para um determinado instante de tempo. Depois de decorrido um intervalo de tempo, o

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

adsorvente próximo à entrada torna-se saturado e a maior parte da transferência de massa ocorre dentro do leito.

Em geral, a posição da curva de ruptura ao longo do eixo do tempo depende da capacidade da coluna com respeito à concentração de alimentação e a taxa de fluxo. 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 (AKSU e GÖNEN, 2003).

A curva de ruptura apresenta a forma de um S. A região onde ocorre a mudança mais acentuada na concentração é denominada de zona de transferência de massa. A zona de transferência de massa desloca-se em direção ao final do leito com o decorrer do tempo, conforme ilustrado na Figura 3.

II.6.1 Cálculo da Capacidade de Adsorção da Coluna

O cálculo da capacidade de sorção em colunas de leito fixo pode ser obtido fazendo-se um balanço de massa na coluna, e monitorando a concentração na saída da coluna em função do tempo. Para efetuar este cálculo é necessário garantir que a coluna esteja saturada, isto é, a concentração na saída da coluna é igual a concentração de alimentação. Logo, a capacidade de sorção da coluna pode ser representada pela Equação (5).

$$q^* = \frac{C_0 Q}{m_s} \int_0^t \left(1 - \frac{C_{OUT}}{C_0} \right) dt - \frac{V_L \varepsilon C_0}{m_s} \quad (5)$$

Em que q^* é a capacidade de adsorção do adsorvente (meq/g), C_{OUT} é a concentração do adsorvato na fase fluida na saída da coluna (meq/L), C_0 é a concentração de alimentação na fase fluida (meq/L), m_s é a massa seca de adsorvente (g), Q é a vazão volumétrica da fase fluida (L/min) e V_L é o volume do leito (L).

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.7 COEFICIENTE DE DISPERSÃO AXIAL EM COLUNAS DE LEITO FIXO

Quando um fluido passa através de um leito empacotado existe a tendência de ocorrer uma mistura axial. Tal mistura é indesejável em processos de separação, pois reduz a eficiência do mesmo (RUTHVEN, 1984).

Geralmente, nos modelos que representam a dinâmica de uma coluna de leito fixo, os efeitos de todos os mecanismos que contribuem para a mistura axial estão concentrados em um único parâmetro, o coeficiente de dispersão axial (D_L). Quando se assume “plug flow” ideal este parâmetro pode ser negligenciado (RUTHVEN, 1984).

Se a adsorção dentro da partícula é suficientemente forte e rápida, o perfil de concentração através da partícula torna-se assimétrico, e isto pode conduzir a uma contribuição adicional significativa para a dispersão axial aumentar diretamente o transporte no adsorvente. Este efeito é somente importante a baixos números de Reynolds, pois em altos valores de Reynolds existe turbulência suficiente para assegurar uma concentração limite uniforme ao redor de cada partícula. A contribuição para o coeficiente de dispersão axial da difusão intrapartícula depende da difusividade efetiva intrapartícula e da magnitude do gradiente de concentração. Os efeitos tornam-se mais significantes quando toda adsorção ocorre do lado de fora da partícula como no estágio inicial de adsorção (RUTHVEN, 1984).

O coeficiente de dispersão axial em sistemas de sorção em colunas de leito fixo pode ser estimado pela seguinte equação (RUTHVEN, 1984):

$$\frac{D_L}{u_0 d_p} = \frac{20}{\varepsilon} \left(\frac{D_m}{u_0 d_p} \right) + \frac{1}{2} \quad (6)$$

Em que u_0 é a velocidade intersticial da fase fluida na coluna (cm/min), D_m é a difusividade molecular do soluto na fase fluida (cm^2/min) e ε é a porosidade do leito.

Segundo HINES e MADDOX (1985) o diâmetro equivalente (d_p) para partículas não esféricas é dado por:

$$d_p = 0,567\sqrt{A_p} \quad (7)$$

em que A_p é a área superficial da partícula.

II.8 TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM COLUNA DE LEITO FIXO

Nos processos de adsorção, a transferência de massa envolve uma fase fluida e uma fase estacionária denominada adsorvente. Na adsorção a transferência de massa ocorre da fase fluida para a fase estacionária.

As partículas de adsorvente geralmente têm uma estrutura de poros bidispersos, como indicado na Figura 4, e podem, portanto, ser consideradas como oferecendo duas resistências difusionais internas para transferência de massa em adição a resistência no filme líquido externo que está em princípio sempre presente nas partículas de adsorvente. Dependendo do sistema e suas condições, alguma das três resistências pode controlar a transferência de massa, ou então, mais do que uma resistência pode ser considerada no processo de transferência de massa (RUTHVEN, 1984).

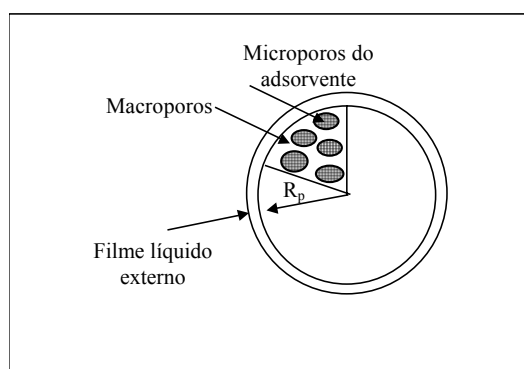


Figura 4 – Diagrama esquemático de uma partícula de adsorvente

Usualmente, as partículas de adsorvente são empacotadas em uma coluna formando um leito adsorvente, onde ocorre a transferência de massa entre as fases fluida e

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

sólida. A distribuição de um componente nas fases fluida e sólida é obtida através do balanço de massa na coluna. Negligenciando a dispersão radial ao longo da coluna, temos apenas duas variáveis independentes, o tempo (t) e o comprimento da coluna (z).

Considerando um elemento de volume do leito $A_s \Delta z$ em uma coluna de adsorção, o balanço de massa é representado pela seguinte equação:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Fluxo de massa que} \\ \text{entra no elemento de} \\ \text{volume } A_s \Delta z \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Fluxo de massa que} \\ \text{sai do elemento de} \\ \text{volume } A_s \Delta z \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Acúmulo de massa no} \\ \text{elemento de volume} \\ A_s \Delta z \end{array} \right] \quad (8)$$

O fluxo de massa que entra no elemento de volume $A_s \Delta z$ é dado pela seguinte equação:

$$N_z = \varepsilon A_s \left(u_0 C - D_L \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Big|_{z,t} \quad (9)$$

O fluxo de massa que sai do elemento de volume $A_s \Delta z$ é dado pela seguinte equação:

$$N_{z+\Delta z} = \varepsilon A_s \left(u_0 C - D_L \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Big|_{z+\Delta z,t} \quad (10)$$

O termo de acúmulo de massa no elemento de volume $A_s \Delta z$ é dado pela seguinte equação:

$$A_s \Delta z \left(\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_L \frac{\partial q}{\partial t} \right) \Big|_{z,t} \quad (11)$$

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Substituindo as Equações (9), (10) e (11) na Equação (8), tem-se:

$$\varepsilon A_s \left(u_0 C - D_L \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Big|_{z,t} - \varepsilon A_s \left(u_0 C - D_L \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Big|_{z+\Delta z,t} = A_s \Delta z \left(\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_L \frac{\partial q}{\partial t} \right) \Big|_{z,t} \quad (12)$$

A Equação (12) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \Big|_z + \frac{\rho_L}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} \Big|_z = \frac{D_L \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z+\Delta z,t} - D_L \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z,t}}{\Delta z} - \frac{u_0 C \Big|_{z+\Delta z,t} - u_0 C \Big|_{z,t}}{\Delta z} \quad (13)$$

Considerando que a velocidade intersticial (u_0) e o coeficiente de dispersão axial (D_L) são constantes ao longo da coluna, e fazendo Δz tendendo a zero, a Equação (13) torna-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C}{\partial z} + \rho_L \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} - D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad (14)$$

A Equação (14) é uma equação diferencial parcial de segunda ordem. O primeiro termo representa o acúmulo do componente na fase fluida, o segundo termo representa a transferência de massa na coluna devido aos efeitos convectivos, o terceiro termo representa o acúmulo do componente na fase sólida e o quarto termo representa a transferência de massa devido aos efeitos de dispersão axial.

Com relação às resistências a transferência de massa em um processo de adsorção em leito fixo, geralmente, tanto a resistência à transferência de massa no filme líquido externo quanto a difusão interna afetam a taxa de adsorção em colunas de leito fixo (STUART E CAMP, 1966).

Na descrição de processos de adsorção, uma exata descrição da taxa de transferência de massa dentro das partículas de adsorvente é freqüentemente requerida.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Contabilizar todos os mecanismos presentes no processo de adsorção requer um grande esforço para resolver as equações resultantes. O caminho mais simples para descrever a taxa de transferência de massa intrapartícula é considerar a partícula como um sólido homogêneo em que o adsorvato difunde de acordo com a segunda lei de Fick, representada pela Equação (15). Quando um perfil de concentração parabólico dentro da partícula é considerado, a integração desta equação conduz a uma força motriz linear (LDF) para transferência de massa (AZEVEDO e RODRIGUES, 1999):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -D_{ef} \nabla^2 q \quad (15)$$

O coeficiente de difusão é definido como a mobilidade do soluto no meio governada pela interação soluto/meio. A primeira lei de Fick associa o coeficiente de difusão ao inverso da resistência a ser vencida pelo soluto e que é governada pela interação soluto/meio (CREMASCO, 1998).

O coeficiente efetivo de difusão (D_{ef}) aparece em razão da natureza tortuosa do sólido poroso. Esse coeficiente depende das variáveis que influenciam a difusão como temperatura, pressão e das propriedades da matriz porosa: porosidade (ε) e tortuosidade (τ_o). O coeficiente efetivo de difusão é representado pela seguinte equação (CREMASCO, 1998):

$$D_{ef} = D_m \frac{\varepsilon}{\tau_o} \quad (16)$$

Em que: τ_o é a tortuosidade da partícula de adsorvente e D_m é a difusividade molecular do soluto em cm^2/min .

Na modelagem matemática de processos de adsorção é necessário conhecer o perfil de concentração no interior da partícula de adsorvente, o qual é obtido pela resolução do conjunto de equações que representa a transferência de massa na fase fluida e pela resolução da Segunda Lei de Fick. A obtenção de soluções destas equações em geral são laboriosas e complexas. Para facilitar a solução matemática do modelo, diversos

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

pesquisadores (OTERO *et al.*, 2005; BARROS *et al.*, 2004; SILVA *et al.*, 2002; BROSILLON *et al.*, 2001; TRUJILLO, 1991, STUART e CAMP, 1966) têm aproximado a segunda lei de Fick por uma expressão cinética mais simples, a qual foi proposta primeiramente por GLUECKAUF e COATES (1947). Um exemplo desta expressão é dado pela Equação (17).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -K_s(q - q^*) \quad (17)$$

Onde K_s é o coeficiente de transferência de massa intrapartícula (min^{-1}).

Nos casos em que a geometria da partícula de adsorvente não seja bem definida, como por exemplo, na biossorção empregando algas marinhas como adsorventes, a utilização do modelo de força motriz linear (LDF) aparece como uma alternativa para modelagem destes processos.

A consideração de LDF foi usada para simular a adsorção de compostos orgânicos, entretanto, esta aplicação na adsorção metais não tem sido muito relatada na literatura (CHEN e WANG, 2004).

Diversos pesquisadores (BROSILLON *et al.*, 2001; DELAGE *et al.*, 2000; MALEK e FAROOQ, 1997) consideram o coeficiente de transferência de massa intrapartícula (K_s) como um parâmetro ajustável.

Segundo proposto por GLUECKAUF e COATES (1947) o coeficiente de transferência de massa intrapartícula é correlacionado com a difusividade efetiva através da Equação (18).

$$K_s = 15 \frac{D_{ef}}{r_p^2} \quad (18)$$

Onde r_p é o raio da partícula de adsorvente (cm).

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos processos de adsorção em leito fixo, a resistência à difusão do adsorvato no filme externo é outra etapa freqüentemente presente. A resistência no filme externo é influenciada por condições hidrodinâmicas do sistema, como por exemplo, a vazão volumétrica (RUTHVEN, 1984; BROSILLON, 2001; KO *et al.*, 2001). Porém, mudanças em variáveis como a concentração de alimentação não deve afetar a resistência no filme líquido externo, mas sim a resistência à difusão intrapartícula.

O coeficiente de transferência de massa no filme externo (k_f) é definido como o inverso da resistência à transferência de massa experimentada pelo soluto para se mover do seio da fase fluida, através da camada limite da superfície (filme externo) para a superfície do adsorvente. Logo, um aumento no valor de k_f promove um decréscimo na resistência à transferência de massa (STEPHEN, 2005).

Usualmente, em sistemas de adsorção de leito fixo, o coeficiente de transferência de massa no filme externo é estimado através de correlações empíricas. Diversas correlações empíricas, como indicado na Tabela 2, têm sido propostas em função do fator de Chilton-Colburn (J_D) que é definido como:

$$J_D = \frac{k_f \rho_F}{G} N_{Sc}^{2/3} \quad (19)$$

Em colunas de adsorção de leito fixo o número de Reynolds (N_{Re}) e o número de Schmidt (N_{Sc}) são definidos pelas seguintes expressões:

$$N_{Re} = \frac{d_p G}{\mu} \quad (20)$$

$$N_{Sc} = \left(\frac{\mu}{\rho_F D_m} \right)^{2/3} \quad (21)$$

Em que: D_m é a difusividade molecular do íon metálico (cm^2/min), ρ_F densidade da fase fluida (g/cm^3), μ é a viscosidade da fase fluida ($g/cm \ min$), d_p é o diâmetro

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

equivalente da partícula de adsorvente (cm) e G é a velocidade mássica da fase fluida (g/min).

Tabela 2 – Correlações para o cálculo do coeficiente de transferência de massa externo em leito empacotado

Autores	Correlação
Wilson e Geankoplis	$J_D = \frac{1,09}{\varepsilon} N_{Re}^{(-2/3)}$
McCune e Wilhelm	$J_D = 1,625 N_{Re}^{(-0,507)}$
Chu <i>et al.</i>	$J_D = 5,7 N_{Re}^{(-0,78)}$
Nath e Chand	$J_D = 5,7 N_{Re}^{(-0,59)}$

Fonte: DURSUN e AKSU (2000)

II.9 REVISÃO DOS MODELOS DE ADSORÇÃO EM COLUNAS DE LEITO FIXO

Em geral, os modelos matemáticos podem ser classificados como: modelos de parâmetros distribuídos e modelos de parâmetros concentrados. A definição destes, bem como a citação de alguns autores que utilizaram estes tipos de modelos para descrever os perfis de concentração no interior das partículas adsorventes é apresentada a seguir.

II.9.1 Modelos de Parâmetros Distribuídos

Os modelos com parâmetros distribuídos representam detalhadamente as variações no comportamento ponto a ponto dentro de um sistema. Todos os sistemas reais são, é claro, distribuídos, mas freqüentemente as variações são relativamente pequenas, e então podem ser ignoradas e o sistema pode ser considerado concentrado (HIMMELBLAU e BISCHOFF, 1967). Os modelos de parâmetros distribuídos, no caso de adsorção em

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

colunas de leito fixo, levam em conta o perfil de concentração do soluto dentro do adsorvente, conforme mostra a Equação (22):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_{ef} r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right] \quad (22)$$

O uso de parâmetros distribuídos na análise de um sistema introduz mais detalhes ao modelo matemático, e como consequência o modelo pode representar mais detalhadamente um determinado sistema. No entanto, este detalhamento dificulta a solução matemática (HIMMELBLAU e BISCHOFF, 1967).

KO *et al* (2001) aplicaram o modelo de difusão filme-poro para a adsorção de dois íons de metais pesados (cobre e cádmio) usando como adsorvente carvão de osso em colunas de adsorção de leito fixo. Esse modelo assume que a fase sólida consiste de um emaranhado de pequenos poros, e assim o adsorvato difunde do seio da fase fluida para dentro dos poros e a adsorção ocorre na superfície interna do adsorvente. As três variáveis ajustadas neste modelo foram: o coeficiente de transferência de massa externo (k_f) difusividade efetiva nos poros (D_{ef}) e a capacidade de sorção do leito (q_{max}). Este modelo foi desenvolvido originalmente por SPAHN e SCHLUNDER (1975) e BRAUCH e SCHLUNDER (1975), e é baseado no modelo de núcleo não reagido, em termos do perfil de concentração na partícula de adsorvente. KO *et al* (2001) estimaram o coeficiente de transferência de massa externo através de correlações presentes na literatura, a difusividade efetiva através do ajuste do modelo aos dados de curva de ruptura experimental e a capacidade de sorção do adsorvente foi determinada a partir de dados de equilíbrio em batelada. KO *et al* (2001) realizaram uma análise de sensibilidade para determinar a influência destes parâmetros no modelo e encontraram que a capacidade de sorção governa o tempo de ruptura na coluna enquanto difusividade efetiva controla a inclinação da curva de ruptura. Entretanto, a curva de ruptura não foi afetada significativamente pelo coeficiente de transferência de massa no filme na análise dos parâmetros.

GOMEZ-SALAZAR (2004) aplicaram o modelo de difusão filme-poro para simular a adsorção de cádmio de soluções aquosas usando como adsorvente a resina SOL-AD-IV em colunas de adsorção de leito fixo. O propósito deste artigo foi mostrar a

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

importância do cálculo do perfil de concentração dentro das partículas de adsorvente predizendo assim o desempenho da coluna. Foram realizados experimentos de adsorção de equilíbrio e cinéticos, em batelada e em colunas de leito fixo, para determinar os seguintes parâmetros: constantes de equilíbrio de adsorção (K) coeficiente de transferência de massa no filme (k_f) e coeficiente de difusão no poro (D_{ef}). O balanço de massa no seio da fase fluida negligenciou a dispersão axial e radial, e considerou a velocidade superficial constante. O balanço de massa na fase sólida considerou significantes as resistências à transferência de massa interfase e intrafase. Os resultados obtidos pelos autores indicaram que a difusão dos íons de cádmio nos poros do adsorvente controla o processo de adsorção.

Recentemente, o processo de adsorção em resinas de troca iônica usando o modelo de núcleo não reagido foi reportado na literatura (JUANG e LIN, 1995; HASNAT e JUVEKAR, 1997), a biossorção do cobre por biomassa imobilizada (VEGLIO *et al.*, 1998) pôde usar também este modelo para determinar a difusividade efetiva. Assim, verifica-se que o modelo de núcleo não reagido tem uma larga escala de aplicação em sistemas de sorção (KO *et al.*, 2001).

ERNEST *et al* (1997) representaram o processo de adsorção em coluna de leito fixo para um sistema multicomponente através de um modelo que foi desenvolvido originalmente para o estudo do comportamento dinâmico de separações cromatográficas e para auxiliar no aumento de escala de certos sistemas. Este modelo é muito versátil e pode ser aplicado para sistemas de leito fixo ou fluidizado/expandido. As maiores considerações deste modelo quando aplicados para leito fixo são: (i) a coluna é empacotada com partículas esféricas homogêneas com tamanho dos poros uniformes, (ii) a coluna tem distribuição de fluxo uniforme, (iii) todos os processos que ocorrem dentro da coluna são isotérmicos, (iv) o gradiente de concentração na direção radial da coluna e o gradiente de concentração na direção angular da partícula são negligenciados e (v) os coeficientes de transferência de massa são constantes e independentes de outros componentes. O modelo usado por ERNEST *et al* (1997) considerou como resistências à transferência de massa a difusão nos micro e macroporos do adsorvente, e utilizou a lei da ação das massas para representar os dados de equilíbrio. Os Resultados obtidos pelos autores indicaram que o modelo dever ser considerado não linear para sistemas com grandes tamanhos de partículas,

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

isto é, deve-se considerar que ambos os processos de difusão (microporos e macroporos) devem ser considerados.

CRITENDEN *et al* (1978) desenvolveram um trabalho com o intuito de refinar o modelo matemático preditivo, MADAM (Michigan Adsorption Design and Applications Model), para o projeto e controle de colunas de adsorção de leito fixo usando como adsorvente carvão ativo. O modelo matemático MADAM tem as seguintes considerações: (i) Resistência à transferência de massa de difusão no filme líquido ao redor da partícula de adsorvente, (ii) equilíbrio local de adsorção na superfície do adsorvente e (iii) difusão na superfície como processo predominante na transferência de massa intrapartícula. Este modelo leva em conta o perfil de concentração dentro da partícula de adsorvente. Outras considerações inerentes ao modelo são as seguintes: (i) o fator de tortuosidade pode ser medido sobre o raio da partícula e incluído na medida do coeficiente de difusão efetivo, (ii) as condições de solução diluídas prevalecem, desta forma nenhum termo de fluxo de massa é necessário na equação de difusão na superfície, (iii) os coeficientes de difusão não dependem da concentração e (iv) existem somente gradientes de concentração na direção longitudinal da fase fluida. O perfil de concentração intrapartícula na fase sólida foi considerado idêntico para todas as partículas em uma altura particular do leito, pois, segundo CRITENDEN *et al* (1978), elas estão expostas às mesmas condições de concentração na solução. Os parâmetros de transferência de massa foram ajustados independentemente para os solutos individuais usando sistema de batelada (difusividade efetiva) e correlações da literatura (coeficiente de transferência de massa no filme). Uma das restrições deste modelo é que ele assume que os solutos difundem independentemente, através do filme líquido que cerca a partícula de adsorvente e para dentro da partícula. Devido a altos números de Sherwood obtidos os autores concluíram que a etapa de difusão intrapartícula governa a transferência de massa.

LIAPIS e RIPPIN (1978) modelaram a remoção de dois componentes (2-butanol, t-amylalcohol) de uma solução diluída, em colunas de leito fixo usando como adsorvente carvão ativo. Os efeitos de transferência de massa incluídos no modelo foram: difusão intrapartícula, difusão no filme líquido e dispersão axial. As considerações essenciais do modelo foram: coeficientes de difusão e dispersão constantes, porosidade constante, não há gradiente radial no leito e as partículas do adsorvente são esféricas de tamanho uniforme e

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

estrutura homogênea. A difusão intrapartícula é assumida ocorrer dentro do líquido contido nos poros do adsorvente. O equilíbrio foi representado pela isoterma de Fritz e Schlünder. Os coeficientes de dispersão axial e os coeficientes de transferência de massa no filme foram estimados a partir de correlações, enquanto que os coeficientes de difusão no poro foram ajustados através de experimentos em batelada.

ABDEL-JABBAR *et al* (2001) empregaram um modelo rigoroso que considera a dispersão axial, resistência do filme líquido e difusão intrapartícula para descrever a biossorção do cobre em coluna de leito fixo usando musgo como biossorvente. Neste trabalho os parâmetros ajustáveis do modelo matemático foram os seguintes: dispersão axial (D_L) coeficiente de transferência de massa no filme líquido externo (k_f) e o coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}).

Devido a complexidade destes modelos e dificuldade de determinar alguns dos parâmetros empregados nestes tipos de modelos rigorosos, algumas simplificações têm sido usadas. A mais comum das simplificações evita a complexidade de resolver equações diferenciais para difusão intrapartícula considerando a aproximação de força motriz à transferência de massa linear. Uma outra simplificação muito usada é a consideração de equilíbrio local que elimina a necessidade de considerar a cinética de adsorção (CHU, 2004).

II.9.2 Modelos de Parâmetros Concentrados

Na representação de modelos de parâmetros concentrados as variações espaciais são ignoradas e as várias propriedades e o estado do sistema (variáveis dependentes) podem ser considerados homogêneos dentro de todo o sistema (HIMMELBLAU e BISCHOFF, 1967).

Estes modelos, para o caso de adsorção em coluna de leito fixo, não levam em conta o perfil de concentração no adsorvente, assim não é necessário resolver as equações diferenciais parciais para obter a concentração em cada partícula. Este procedimento reduz drasticamente o número de equações e a complexidade do problema. Neste caso a concentração da partícula é representada por um modelo de parâmetros concentrados,

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

portanto, as concentrações nas fases sólida e fluida variam apenas com a altura do leito e com o tempo (modelos de parâmetros distribuídos).

Os procedimentos matemáticos aplicados para resolver sistemas com parâmetros concentrados são mais simples do que os sistemas com parâmetros distribuídos. Para modelar a adsorção em colunas de leito fixo considerando modelo de parâmetro distribuído na partícula de adsorvente seria necessário conhecer a geometria do adsorvente, o que às vezes não é possível.

Dentro de uma coluna de adsorção com partículas de adsorventes porosos, o mecanismo de transporte de massa fundamental é geralmente determinado pela resistência no filme externo, resistência no poro ou na etapa de difusão na superfície do adsorvente (KO *et al.*, 2003), ou mesmo pela combinação de duas ou mais destas resistências.

Modelos matemáticos, que usualmente incorporam duas resistências a transferência de massa, podem ser usados para predição da curva de ruptura. Para predição exata, entretanto, tais modelos requerem dados de entrada confiáveis, com respeito às condições da alimentação (temperatura, vazão, concentração, etc.) e com respeito aos parâmetros associados com a resistência a transferência de massa; especialmente, o coeficiente de transferência de massa no filme líquido ao redor da partícula de adsorvente (k_f) e a difusividade efetiva (D_{ef}) na superfície do mesmo (WEBER e LIU, 1980). Estes dois parâmetros são geralmente determinados por correlações (KO *et al.*, 2003) e por estudos cinéticos em sistema batelada, respectivamente (WEBER e LIU, 1980).

A modelagem de processos de adsorção que considera uma força motriz linear para transferência de massa no adsorvente, pode ser denominada de modelo de parâmetro concentrado. Alguns pesquisadores têm usado o modelo LDF para representar a transferência de massa difusional dentro das partículas de adsorvente.

SILVA *et al* (2002) investigou a remoção dos íons cobre (II) em coluna de leito fixo usando como adsorvente biomassa de alga marinha. A dinâmica de sorção em leito fixo foi representada através de um modelo matemático que considerou a etapa de difusão intrapartícula como controladora do processo de transferência de massa. Para representar a transferência de massa dentro da partícula de adsorvente foi usado um modelo de força

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

motriz linear (LDF). Os parâmetros do modelo foram o coeficiente de dispersão axial e o coeficiente de transferência de massa intrapartícula. Ambos os parâmetros foram estimados a partir de dados experimentais de curva de ruptura. O mesmo modelo foi usado por BARROS (2004) para representar a dinâmica de remoção do cromo (III) utilizando como adsorvente a zeólita NaX.

OTERO *et al* (2005) investigou a remoção de compostos fenólicos em coluna de adsorção de leito fixo. O modelo usado para prever a adsorção compreendeu balanço de massa, isoterma de adsorção para representar o equilíbrio na interface sólido/líquido e uma força motriz linear (LDF) para equação da taxa que foi usada para descrever a transferência de massa difusional dentro das partículas de adsorvente. Segundo o autor para este modelo, a taxa de adsorção é proporcional a força motriz que é a diferença entre a concentração na fase adsorvida em equilíbrio com a concentração no seio da fase fluida e a concentração média adsorvida na partícula.

TRUJILLO (1991) usou um modelo simplificado de adsorção em leito fixo que considera “plug flow” na fase líquida e taxa de transferência de massa linear (LDF) para representar a dinâmica de remoção de metais pesados em coluna empacotada com turfa de musgos *sphagnum*. O modelo utilizado por TRUJILLO (1991) fundamentava-se nas seguintes considerações: transferência de massa no biossorvente como mecanismo predominante, dispersão axial no interior do leito desprezível, e para representar o equilíbrio entre as fases foi utilizada isoterma de adsorção.

BROSILLON *et al* (2001) investigaram a adsorção de compostos orgânicos voláteis usando zeólita como adsorvente. A dinâmica de sorção em leito fixo foi representada por um modelo matemático que considerou duas resistências em série, as resistências no filme líquido e na etapa de difusão intrapartícula. Neste modelo foi considerada força motriz linear para descrever a transferência de massa intrapartícula. Os parâmetros do modelo foi o coeficiente de transferência de massa no filme, que foi ajustado a partir de correlações, e o coeficiente de transferência de massa no adsorvente, que foi ajustado a partir de dados experimentais de curva de ruptura.

A consideração de força motriz linear tem sido bastante usada para simular a adsorção de compostos orgânicos, entretanto, esta aplicação na adsorção metais não tem sido muito relatada na literatura (CHEN e WANG, 2004).

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Observando a vasta aplicabilidade dos modelos LDF, juntamente com sua mais fácil resolução, perante aos modelos que consideram o perfil de concentração dentro do adsorvente, foram empregados neste trabalho modelos de parâmetros concentrados para representar a difusão intrapartícula. Esses modelos são apresentados na seção III.

III. MODELAGEM MATEMÁTICA

Os modelos matemáticos são de suma importância no projeto de colunas de leito fixo, bem como de outros equipamentos. Os modelos são usados com a finalidade de diminuir os custos de um projeto, pois os mesmos podem ser validados através apenas da obtenção de dados experimentais em escala laboratorial.

As equações diferenciais de balanço de massa para um elemento de volume na coluna de adsorção na fase fluida e na partícula de adsorvente, que representa a taxa de adsorção, fornecem o ponto de partida para o desenvolvimento de um modelo matemático para descrever o comportamento dinâmico de um sistema de adsorção em leito fixo (RUTHVEN, 1984). Os modelos matemáticos geralmente diferem entre si 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.

III.1. MODELOS COM SOLUÇÃO ANALÍTICA

Quando o objetivo do modelo é determinar apenas o comportamento de ruptura de uma coluna de adsorção, o uso de modelos simplificados que evitam a necessidade de solução numérica parece ser mais adequado e lógico (CHU, 2004).

Os modelos com solução analítica são muito usados para representação da curva de ruptura. No entanto, estes modelos possuem a limitação de serem úteis apenas para sistemas monocomponentes, e além disso, para que seja possível a obtenção de soluções das equações diferenciais parciais são necessárias muitas simplificações na construção do modelo, tais como a consideração de isoterma linear e negligência da dispersão axial.

Os modelos com solução analítica apresentados neste trabalho são os modelos de Bohart e Adams e de Thomas. A resolução destes modelos pode ser encontrada nos artigos originais (BOHART e ADAMS, 1920; AMUNDSON, 1948; THOMAS, 1944; THOMAS, 1948), ou nos anexos I e II, presentes neste trabalho.

III. MODELAGEM MATEMÁTICA

III.1.1 Modelo de Bohart e Adams

BOHART e ADAMS (1920) desenvolveram um dos modelos mais simples para representar a curva de ruptura. Este modelo foi proposto para representar a dinâmica de sorção de cloro gasoso em colunas de leito fixo utilizando carvão como adsorvente. Segundo AMUNDSON (1948) o modelo original de Bohart e Adams não satisfaz a equação da continuidade, como apresentado no anexo I. O modelo de Bohart e Adams assume que a taxa de adsorção é proporcional à capacidade residual do adsorvente e a concentração das espécies adsorvidas. É importante ressaltar também que este modelo não considera a dispersão axial. As taxas de transferência de massa obedecem as seguintes equações:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_L}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (23)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_a C (q^* - q) \quad (24)$$

Em que: k_a é a constante cinética de adsorção ($L / meq \text{ min}$), q^* a capacidade de sorção do adsorvente em equilíbrio com a concentração de alimentação (meq/g), u_0 é a velocidade intersticial (cm/min), q a concentração do íon no adsorvente (meq/g), C é a concentração do íon metálico na solução (meq/L), ρ_L a densidade do leito (g/L) e ε a porosidade do leito. Deve-se ressaltar que o modelo original de Bohart e Adams considera que a capacidade de remoção é constante (isoterma irreversível), isto é, não depende da concentração do metal na fase fluida. Entretanto, esta consideração é muito restritiva, pois a maioria dos adsorventes não tem este comportamento. Assim, para uma melhor representação, neste trabalho foi usada a capacidade de sorção do adsorvente como sendo a quantidade de metal removida quando o sistema está em equilíbrio. As condições iniciais e de contorno são representadas pelas seguintes equações:

$$C(0, z) = 0 \quad \text{e} \quad q(0, z) = 0 \quad (25)$$

III. MODELAGEM MATEMÁTICA

$$C(t,0) = \begin{cases} 0 & t = 0 \\ C_0 & t > 0 \end{cases} \quad (26)$$

A solução analítica do modelo de Bohart e Adams é dada pela seguinte equação (AMUNDSON, 1948):

$$\frac{C}{C_0} = \begin{cases} 0 & t < t_f \\ 1 & t > t_f \\ \frac{1}{(e^A + e^{-B} - 1)e^B} & t > t_f \end{cases} \quad (27)$$

Em que:

$$A = \frac{z\beta}{u_0} \quad (28)$$

$$B = \frac{(-tu_0 + z)\beta}{\alpha u_0} \quad (29)$$

$$\alpha = \frac{\rho_L q^*}{C_0 \varepsilon} \quad (30)$$

$$\beta = k_a C_0 \alpha \quad (31)$$

$$t_f = \frac{z}{u_0}, \text{ sendo } t_f \text{ o tempo mínimo de residência (min)}. \quad (32)$$

No modelo de Bohart e Adams o único parâmetro ajustado a partir de dados experimentais de curva de ruptura foi a constante cinética de adsorção (k_a). Deve-se destacar que outros trabalhos (AKSU e GÖNEN, 2003; SAG e AKTAY, 2001) que empregaram este modelo foram dois os parâmetros ajustados (K e k_a). Também é importante ressaltar que nestes trabalhos o modelo de Bohart e Adams foi utilizado para descrever apenas o tempo de ruptura e não para descrever a curva de ruptura.

III. MODELAGEM MATEMÁTICA

III.1.2 Modelo de Thomas

THOMAS (1948) considera que a taxa de adsorção é representada pela cinética de Langmuir (Eq. 34), isto é, o primeiro termo representa a taxa de adsorção, que é proporcional ao produto das concentrações dos sítios vazios no adsorvente e a concentração do íon na fase fluida, enquanto o segundo termo representa a taxa de dessorção que é de primeira ordem em relação a concentração do íon adsorvido. Assim, as equações que representam o comportamento dinâmico em colunas de leito fixo são:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_L}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (33)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_a (q_{\max} - q)C - k_d q \quad (34)$$

Em que: k_a é a constante cinética de adsorção ($L / meq \text{ min}$), k_d é a constante cinética de dessorção (min^{-1}) e q_{\max} é a capacidade máxima de sorção do adsorvente (meq/g). O parâmetro q_{\max} é obtido do ajuste da isoterma de Langmuir aos dados de equilíbrio experimentais.

As condições iniciais empregadas para a resolução do modelo de Thomas são dadas pelas Equações (25) e (26).

Assim, a solução analítica que é apresentada detalhadamente em THOMAS (1944) e no anexo II presente neste trabalho, é dada pela seguinte equação:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{I_0(2\sqrt{ABxy}) + \varphi(\alpha y, \beta x)}{I_0(2\sqrt{ABxy}) + \varphi(Bx, Ay) + \varphi(\alpha y, \beta x)} \quad (35)$$

Em que:

$$\varphi(Bx, Ay) = \int_0^x B e^{B\xi} I_0(2\sqrt{AB\eta(x-\xi)}) d\xi \quad (36)$$

III. MODELAGEM MATEMÁTICA

$$\varphi(\alpha x, \beta y) = \int_0^y B e^{B\eta} I_0\left(2\sqrt{\alpha\beta x(y-\eta)}\right) d\eta \quad (37)$$

Onde:

$$x = \frac{z}{u_0} \quad e \quad y = \frac{1}{\omega}(t-x) \quad (38)$$

A variável t representa o tempo (min) e η e ξ são as variáveis de integração.

Tem-se também que:

$$A = \omega k_d \quad (39)$$

$$B = \omega k_a C_0 \quad (40)$$

$$\alpha = \omega k_a C_0 + \omega k_d \quad (41)$$

$$\beta = \frac{\omega k_a k_d C_0}{k_a C_0 + k_d} \quad (42)$$

$$\omega = \frac{\rho_L q_{\max}}{\varepsilon C_0} \quad (43)$$

Os parâmetros A , B , α e β têm unidades de [min^{-1}] e ω é uma constante adimensional.

No modelo de Thomas o único parâmetro ajustado foi a constante cinética de adsorção (k_a). Deve-se ressaltar que a constante cinética de dessorção (k_d) é calculada a partir da seguinte equação:

$$k_d = \frac{k_a}{K} \quad (44)$$

Onde K é o parâmetro da isoterma de Langmuir, cujo valor é obtido dos dados de equilíbrio.

III.2 MODELOS COM SOLUÇÃO NUMÉRICA

No caso geral, um modelo matemático considera dispersão axial na direção do fluxo da alimentação, resistência à difusão no filme líquido, resistência à difusão intrapartícula a qual pode incluir difusão no poro e na superfície, e cinética de adsorção na superfície do adsorvente. Devido a não linearidade associada com a expressão do equilíbrio, a solução do sistema de equações diferenciais parciais só pode ser obtida numericamente (CHU, 2004).

III.2.1 Modelos com Solução Numérica Propostos

Os modelos matemáticos usados para representar a remoção de íons metálicos em coluna de leito fixo foram obtidos através de balanços de massa na fase fluida e no adsorvente. Os modelos que representam a dinâmica de adsorção em leito fixo, diferenciam-se entre si mais pelo balanço de massa na fase estacionária, pois na fase fluida usualmente a única alteração que pode ocorrer é a consideração ou não da dispersão axial.

Na construção dos modelos foram feitas as seguintes considerações:

- 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;

III. MODELAGEM MATEMÁTICA

▪ A força motriz para a transferência de massa é linear em relação à concentração em ambas às fases.

Fazendo um balanço de massa na fase fluida, tem-se que:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C}{\partial z} + \rho_L \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} - D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad (45)$$

Em que C é a concentração do metal no seio da fase fluida (meq/L), q é a concentração do metal no adsorvente (meq/g), ε é a porosidade do leito, u_0 é a velocidade intersticial (cm/min), ρ_L é a densidade do leito (g/L) e D_L é o coeficiente de dispersão axial (cm^2/min).

A condição inicial é dada por:

$$C(0, z) = 0 \quad (46)$$

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

$$D_L \frac{\partial C}{\partial z} = u_0 (C(t, 0) - C_0) \text{ em } z = 0 \quad (47)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \text{ em } z = L \quad (48)$$

Os mecanismos de transferência de massa que ocorrem no processo de adsorção num adsorvente microporoso são os seguintes:

- i. Difusão do íon no filme líquido;
- ii. Adsorção superficial (partícula microporosa);
- iii. Difusão do íon no adsorvente.

Estas etapas estão ilustradas na Figura 5.

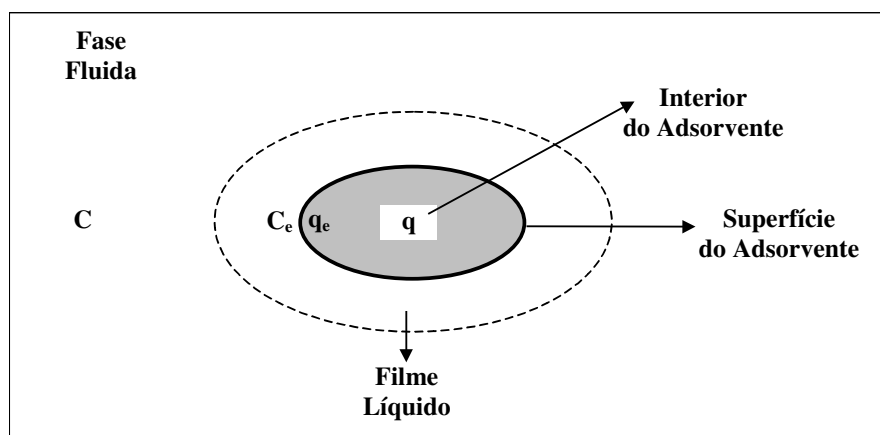


Figura 5 - Etapas da transferência de massa

Como citado anteriormente, 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. Contudo, neste trabalho são consideradas as seguintes etapas controladoras:

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

Assim, dependendo das etapas controladoras podem-se ter diferentes equações da taxa para representar a transferência de massa em um sistema de adsorção. É importante lembrar que a transferência de massa no adsorvente é representada por modelos LDF.

III.2.1.1 – Modelo de Dupla Resistência - K_s Constante (Modelo 1).

Neste modelo de taxa de adsorção considera-se que as etapas controladoras do mecanismo de transferência de massa são as resistências à difusão no filme líquido externo e a difusão do íon no adsorvente.

III. MODELAGEM MATEMÁTICA

Para representar a taxa de adsorção foram considerados: **i)** que na interface o sistema está em equilíbrio, portanto, estas concentrações podem ser correlacionadas utilizando isotermas; **ii)** as resistências em série da transferência de massa no adsorvente e no filme líquido ao redor da partícula.

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, 1966).

A Eq. (50) é uma aproximação da segunda lei de Fick e foi proposta originalmente por GLUECKAUF e COATES (1947). GLUECKAUF (1955) mostrou 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).

Assim, as equações que representam a transferência de massa no filme líquido e a difusão do íon no adsorvente são, respectivamente:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{K_F \varepsilon}{\rho_L} (C - C^*) \quad (49)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -K_s (q - q^*) \quad (50)$$

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

$$q(0, z) = 0 \quad (51)$$

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:

$$q^* = f(C^*) \quad (52)$$

III. MODELAGEM MATEMÁTICA

Os parâmetros ajustados deste modelo empregando os dados experimentais da curva de ruptura são os seguintes: coeficiente de transferência de massa intrapartícula (K_S) e o coeficiente de transferência de massa no filme líquido (K_F).

A formulação matemática deste modelo é constituída pelas seguintes Equações: (43), (49), (50) e (52), condições iniciais Eq. (46) e Eq. (51) e pelas condições de contorno dadas pelas Eq.(47) e Eq. (48). A metodologia empregada na resolução das equações é apresentada na seção III.4.

III.2.1.2 – Modelo de Dupla Resistência – Variação Linear de K_S com a Concentração Local do Metal (Modelo 2).

Este modelo, como o mostrado na seção III.2.1.1, considera como etapas controladoras da transferência de massa, a difusão do íon no filme líquido externo e a difusão do íon no adsorvente. Deve-se ressaltar que este modelo difere-se do Modelo 1 pela forma de ajuste dos parâmetros, pois considera as mesma resistências que o primeiro.

Segundo VERMEULEN e HIESTER (1952) força motriz para transferência de massa é determinada pela diferença entre concentração local em cada fase e a concentração que a fase assumiria se estivesse em equilíbrio com a concentração atual das fases coexistentes.

Assim, neste modelo o valor do coeficiente de transferência de massa intrapartícula (K_S) foi relacionado com a concentração local do soluto na fase fluida (C) através de uma relação linear, isto é:

$$K_S = aC + b \quad (53)$$

Os parâmetros ajustados neste modelo foram os parâmetros a e b da Eq. (53) e o coeficiente de transferência de massa no filme líquido (K_F).

Este modelo é formado pelas seguintes Equações: Eq. (45), Eq. (49) e Eq. (53), pelas condições iniciais Eq. (46) e Eq. (51) e pelas condições de contorno dadas pelas Equações (47) e (48).

III. MODELAGEM MATEMÁTICA

III.2.1.3 – Resistência à Transferência de Massa Global na Fase Fluida e Cinética de Adsorção/Dessorção na Superfície do Adsorvente (Modelo 3)

Este modelo considera uma resistência a transferência de massa global na fase fluida e também considera a cinética de adsorção/dessorção na superfície do adsorvente. A etapa de adsorção/dessorção na superfície do adsorvente é representada por uma cinética de Langmuir.

As equações que descrevem a taxa de transferência de massa global na fase fluida e a cinética de adsorção/dessorção são dadas pelas seguintes equações, respectivamente.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{K_T \varepsilon}{\rho_L} (C - C_p) \quad (54)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_a C_p (q_{\max} - q) - k_d q \quad (55)$$

Onde K_T é o coeficiente de transferência de massa global na fase fluida que engloba as resistências à difusão do íon metálico no filme líquido externo e a difusão do íon nos poros do adsorvente. O coeficiente de transferência de massa global é relacionado aos coeficientes de transferência de massa locais pela seguinte equação:

$$\frac{1}{K_T} = \frac{1}{k_f a_{ext}} + \frac{1}{k_p a_{int}} = \frac{1}{K_F} + \frac{1}{K_P} \quad (56)$$

Em que a_{ext} e a_{int} são a área externa e interna específica de transferência de massa em (cm^{-1}), respectivamente.

A condição inicial para as equações da taxa é dada por:

$$q(0, z) = 0 \quad (57)$$

III. MODELAGEM MATEMÁTICA

Os parâmetros ajustados neste modelo foram a constante cinética de adsorção (k_a) e o coeficiente de transferência de massa global na fase fluida (K_T). Neste modelo o parâmetro k_d foi calculado através da razão: k_a/K , e o valor do parâmetro K foi obtido a partir dos dados de equilíbrio.

Contudo, este modelo é formado pelas seguintes Equações: Eq. (45), Eq. (54) e Eq. (55), pelas condições iniciais Eq. (46) e Eq. (57) e pelas condições de contorno dadas pelas Equações (47) e (48).

III.2.1.4 – Modelo de Dupla Resistência – K_F Correlacionado em Função do Fator de Chilton-Colburn (Modelo 4).

Este modelo, como o mostrado na seção III.2.1.1, considera como etapas controladoras da transferência de massa, a difusão do íon no filme líquido externo e a difusão do íon no adsorvente. No entanto, o que o diferencia do modelo apresentado na seção III.2.1.1 é a forma de ajuste dos parâmetros. Este modelo foi proposto para avaliar os efeitos da vazão de alimentação na coluna, assim foi ajustado um único valor do coeficiente de transferência de massa intrapartícula (K_S) independente da vazão de alimentação, e uma correlação para o coeficiente de transferência de massa no filme líquido (K_F) em função do fator de Chilton-Colburn (J_D).

O coeficiente de transferência de massa no filme líquido externo em colunas de leito fixo pode ser correlacionado em termos de grupos adimensionais que caracterizem as condições de fluxo. Chilton e Colburn em 1934 sugeriram a seguinte correlação (DURSUN e AKSU, 2000):

$$\frac{k_f \rho_F}{G} \left(\frac{\mu}{\rho_F D_m} \right)^{2/3} = f(N_{Re}) \quad (58)$$

Onde:

III. MODELAGEM MATEMÁTICA

$$G = \frac{Q\rho_F}{A_s\varepsilon} \quad (59)$$

$$N_{Re} = \frac{d_p G}{\mu} \quad (60)$$

Em que d_p é o diâmetro equivalente da partícula, que é definido da seguinte forma, para partículas não esféricas:

$$d_p = 0.567\sqrt{A_p} \quad (61)$$

Para uma placa plana de lado L_p , a superfície da mesma é definida como:

$$A_p = 2L_p^2 \quad (62)$$

Na Equação (58) o termo entre parênteses representa o número de Schmidt e o termo do lado direito, $f(Re)$, representa o fator de Chilton e Colburn (J_D). Logo:

$$J_D = \frac{k_f \rho_F}{G} N_{Sc}^{2/3} \quad (63)$$

Diversas correlações, conforme apresentado na Tabela 2, têm sido empregadas para o cálculo do coeficiente de transferência de massa no filme líquido externo em colunas de leito fixo. As correlações em função do fator de Chilton e Colburn têm a seguinte fórmula genérica:

$$J_D = WN_{Re}^{(n-1)} \quad (64)$$

III. MODELAGEM MATEMÁTICA

Onde W e n tem valores diferentes em cada correlação.

Aplicando a Equação (63) na Eq. (64), tem-se:

$$k_f = \frac{G}{\rho_F} W \frac{N_{Re}^{(n-1)}}{N_{Sc}^{2/3}} \quad (65)$$

Aplicando as definições do número de Reynolds e do número de Schmidt na Equação (65), tem-se:

$$k_f = \frac{W(d_p / \mu)^{n-1}}{\rho_F (\mu / \rho_F D_m)^{2/3}} G^n \quad (66)$$

A área específica de transferência de massa (a_e) pode ser definida como:

$$a_e = \frac{6(1-\varepsilon)}{d_p} \quad (67)$$

Multiplicando ambos os lados da Equação (66) pela área específica de transferência de massa, tem-se:

$$K_F = AG^n \quad (68)$$

Onde:

$$A = \frac{a_e W(d_p / \mu)^{n-1}}{\rho_F (\mu / \rho_F D_m)^{2/3}} \quad (69)$$

$$K_F = k_f a_e \quad (70)$$

III. MODELAGEM MATEMÁTICA

O Modelo 4 é formado pelas Equações Eq. (45), Eq. (49), Eq. (50) e Eq. (68), pelas condições iniciais Eq. (46) e Eq. (51) e pelas condições de contorno Eq. (47) e Eq. (48), sendo que os parâmetros ajustáveis deste modelo são K_s , A e n .

III.2.1.5 – Resistência à Transferência de Massa Global na Fase Fluida e Cinética de Adsorção/Dessorção na Superfície do Adsorvente (Modelo 5)

O Modelo 5, assim como o Modelo 3, considera uma resistência de transferência de massa global na fase fluida e a cinética de adsorção/dessorção na superfície do adsorvente, porém segue uma metodologia de ajuste dos parâmetros diferente do Modelo 4. No Modelo 5 os parâmetros ajustados foram os seguintes: k_a e K_T , sendo que foi ajustado um valor da constante cinética de adsorção e um valor do coeficiente de transferência de massa global na fase fluida para cada uma das vazões de alimentação. Este modelo foi usado para avaliar o efeito da vazão de alimentação da coluna.

O Modelo 5 é formado pelas seguintes Equações: Eq. (45), Eq. (54) e Eq. (55) pelas condições iniciais Eq. (46) e Eq. (51) e pelas condições de contorno Eq. (47) e Eq. (48).

No anexo IV é apresentada uma síntese dos modelos matemáticos apresentados neste trabalho para representar a dinâmica de sorção de metais pesados em coluna de leito fixo.

III.3 METODOLOGIA DE RESOLUÇÃO NUMÉRICA DOS MODELOS

Para exemplificar a resolução dos modelos com solução numérica apresentados para representar a dinâmica de sorção em coluna de leito fixo, foi escolhido o Modelo 1 (seção III.2.1.1) que considera as seguintes resistências em série: **i)** resistência à transferência de massa no filme externo; **ii)** resistência à difusão do íon no adsorvente. No balanço de massa na fase fluida foi considerado coeficiente de dispersão axial, visando apresentar uma forma mais completa da resolução do modelo. Deve-se lembrar que neste modelo é considerado equilíbrio na interface líquido-sólido, portanto as concentrações de

III. MODELAGEM MATEMÁTICA

equilíbrio na fase estacionária e na fase fluida foram relacionadas através de isotermas de adsorção. Contudo, as equações usadas para demonstrar a resolução do modelo são as seguintes.

Balço de massa na fase fluida:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C}{\partial z} + \rho_L \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} - D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad (71)$$

Com a seguinte condição inicial:

$$C(0, z) = 0 \quad (72)$$

As condições de contorno usadas são as de DANCKWERTS (1953).

$$D_L \frac{\partial C}{\partial z} = u_0 (C(t, 0) - C_0) \text{ em } z = 0 \quad (73)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \text{ em } z = L \quad (74)$$

As equações que representam a transferência de massa no filme líquido externo e a difusão do íon no adsorvente são, respectivamente:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{K_F \varepsilon}{\rho_L} (C - C^*) \quad (75)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -K_S (q - q^*) \quad (76)$$

Como foi considerado equilíbrio termodinâmico, podem-se relacionar as concentrações na interface (solução/adsorvente) através de uma isoterma, isto é:

III. MODELAGEM MATEMÁTICA

$$q^* = f(C^*) \quad (77)$$

Aplicando a Equação (77) na Eq. (76), obtém-se:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -K_s (q - f(C^*)) \quad (78)$$

Igualando as equações da taxa (Eqs. (75) e (78)), tem-se:

$$\frac{K_F \varepsilon}{\rho_L} (C - C^*) = -K_s (q - f(C^*)) \quad (79)$$

A condição inicial para a equação da taxa é:

$$q(0, z) = 0 \quad (80)$$

O modelo que descreve a dinâmica de remoção de íons metálicos em coluna de adsorção de leito fixo é constituído pelas Equações algébrico-diferenciais Eq. (71), Eq. (78) e Eq. (79) e pelas condições de iniciais e de contorno Eq. (72), Eq. (73), Eq. (74) e Eq. (80).

As Equações Eq. (71) a Eq. (74), Eq. (78) e Eq. (80) foram adimensionalizadas conforme as seguintes variáveis:

$$\tau = \frac{t u_0}{L} \quad (81)$$

$$\xi = \frac{z}{L} \quad (82)$$

O resultado desta adimensionalização fornece as seguintes equações:

III. MODELAGEM MATEMÁTICA

Na fase fluida:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + \frac{\partial C}{\partial \xi} + \rho_L \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial \tau} - \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} = 0 \quad (83)$$

Condição inicial:

$$C(0, \xi) = 0 \quad (84)$$

Condições de contorno:

$$\frac{\partial C}{\partial \xi} = Pe(C(\tau, 0) - C_0) \text{ em } \xi = 0 \quad (85)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \xi} = 0 \text{ em } \xi = 1 \quad (86)$$

Na fase estacionária (Eq. 78):

$$\frac{\partial q}{\partial \tau} = -\alpha_1 (q - f(C^*)) \quad (87)$$

Condição inicial:

$$q(0, \xi) = 0 \quad (88)$$

Em que:

$$Pe = \frac{L u_0}{D_L} \quad (89)$$

$$\alpha_1 = \frac{K_s L}{u_0} \tag{90}$$

A isoterma de adsorção de Langmuir, Eq. (3), foi empregada para representar a relação de equilíbrio $q^* = f(C^*)$, dada pela Equação (77). Na resolução das equações diferenciais foi empregado o método de volumes finitos. A formulação e a fundamentação deste método é apresentada a seguir. Maiores detalhes a respeito deste método são encontrados no livro texto MALISKA (1995).

Neste método o domínio do problema é subdividido em elementos de volume, e as equações diferenciais do modelo são integradas em cada elemento de volume, no tempo e no espaço (SILVA¹, 2001).

O domínio espacial das equações diferenciais é definido pela variável ξ que representa a coordenada adimensional na direção longitudinal do leito (direção axial). Esta variável está definida dentro do intervalo [0,1] e foi discretizada em ne elementos idênticos, conforme mostra a Figura 6.

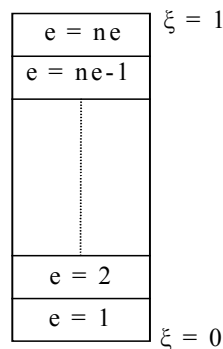


Figura 6 – Elemento de discretização na direção axial

A Figura 7 representa um elemento interior de discretização do leito, no qual a Equação (83) é integrada no elemento de volume $\Delta\xi$, compreendendo os pontos (n, s) .

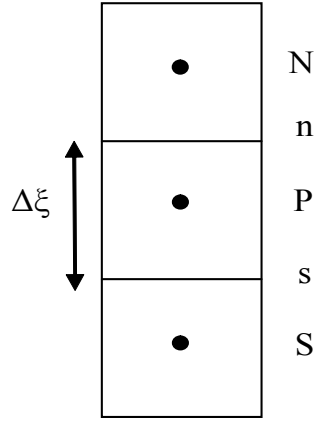


Figura 7 – Elemento interior de discretização

Integrando a Equação (83) dentro do elemento de discretização da Figura 7, tem-se:

$$\int_n^s \frac{\partial C}{\partial \tau} d\xi + \int_n^s \frac{\partial C}{\partial \xi} d\xi + \rho_L \frac{1}{\varepsilon} \int_n^s \frac{\partial q}{\partial \tau} d\xi - \frac{1}{Pe} \int_n^s \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} d\xi = 0 \quad (91)$$

Resolvendo a Equação (91), tem-se:

$$\frac{\partial C_P}{\partial \tau} \Delta \xi + (C_n - C_s) + \rho_L \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial q_P}{\partial \tau} - \frac{1}{Pe} \left(\left. \frac{\partial C}{\partial \xi} \right|_n - \left. \frac{\partial C}{\partial \xi} \right|_s \right) = 0 \quad (92)$$

Para calcular numericamente os valores da concentração (C), bem como de suas derivadas na direção axial nos pontos de fronteira (n, s) foi empregado o esquema de WUDS (Weight Upstream Differencing Scheme) MALISKA (1995). As equações referentes a este esquema são as seguintes:

$$C_n = \left(\frac{1}{2} + \alpha_N \right) C_P + \left(\frac{1}{2} - \alpha_N \right) C_N \quad (93)$$

$$C_s = \left(\frac{1}{2} + \alpha_S \right) C_S + \left(\frac{1}{2} - \alpha_S \right) C_P \quad (94)$$

III. MODELAGEM MATEMÁTICA

$$\left. \frac{\partial C}{\partial \xi} \right|_n = \frac{\beta_N (C_N - C_P)}{\Delta \xi} \quad (95)$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial \xi} \right|_s = \frac{\beta_S (C_P - C_S)}{\Delta \xi} \quad (96)$$

Em que:

$$\alpha_N = \frac{Pe_x^2}{10 + 2Pe_x^2} \quad (97)$$

$$\alpha_S = \frac{Pe_x^2}{10 + 2Pe_x^2} \quad (98)$$

$$\beta_N = \frac{1 + 0,005Pe_x^2}{1 + 0,05Pe_x^2} \quad (99)$$

$$\beta_S = \frac{1 + 0,005Pe_x^2}{1 + 0,05Pe_x^2} \quad (100)$$

$$Pe_x = \frac{Lu_0}{D_L} \Delta \xi = Pe \Delta \xi \quad (101)$$

Aplicando as Equações (93) a (96) na Equação (92) e agrupando os termos comuns, tem-se:

$$\frac{\partial C_P}{\partial \tau} + \rho_L \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial q_P}{\partial \tau} = A_S C_S + A_P C_P + A_N C_N \quad (102)$$

Em que:

$$A_S = \frac{\beta_S}{Pe \Delta \xi^2} + \frac{1}{\Delta \xi} \left(\frac{1}{2} + \alpha_S \right) \quad (103)$$

$$A_P = \frac{-1}{Pe \Delta \xi^2} (\beta_N + \beta_S) - \frac{1}{\Delta \xi} (\alpha_N + \alpha_S) \quad (104)$$

III. MODELAGEM MATEMÁTICA

$$A_N = \frac{\beta_N}{Pe \Delta \xi^2} - \frac{1}{\Delta \xi} \left(\frac{1}{2} - \alpha_N \right) \quad (105)$$

A concentração de equilíbrio entre as fases em cada elemento de volume foi correlacionada pela isoterma de Langmuir que é dada pela seguinte expressão:

$$q_P^* = \frac{q_{\max} K C_P^*}{1 + K C_P^*} \quad (106)$$

Além disso, da equação da continuidade (Eq. 79) tem-se que:

$$\frac{K_F \varepsilon}{\rho_L K_S} (C_P - C_P^*) = -(q_P - q_P^*) \quad (107)$$

Integrando a Equação (87) no elemento de volume $\Delta \xi$ compreendendo os pontos n e s , obtém-se:

$$\frac{\partial q_P}{\partial \tau} = -\alpha_1 (q_P - q_P^*) \quad (108)$$

As Equações (102) e (108) são válidas para todos os elementos de volume que não estejam nas proximidades inferior ou superior da coluna, sendo que para estes casos deve-se incorporar a condição de contorno na formulação do problema.

I) Em $\xi = 0$.

A Figura 8 representa um elemento de fronteira, que corresponde ao primeiro elemento de discretização, ou seja, na entrada da coluna.

III. MODELAGEM MATEMÁTICA

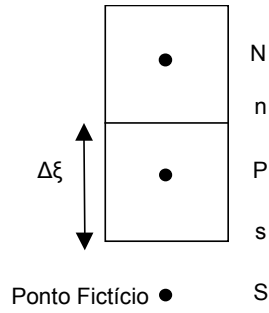


Figura 8 – Elemento inicial de discretização (Entrada da coluna)

Aplicando a Equação (85) neste elemento de volume no ponto s , tem-se:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial \xi} \right|_s = Pe(C_s - C_0) \quad (109)$$

Assim, aplicando as Equações (93), (95) e (109) na Eq. (92), tem-se:

$$\frac{\partial C_P}{\partial \tau} + \rho_L \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial q_P}{\partial \tau} = A_{Pi} C_P + A_{Ni} C_N + \frac{C_0}{\Delta \xi} \quad (110)$$

Em que:

$$A_{Pi} = \frac{-\beta_N}{Pe \Delta \xi^2} - \frac{1}{\Delta \xi} \left(\frac{1}{2} + \alpha_N \right) \quad (111)$$

$$A_{Ni} = \frac{\beta_N}{Pe \Delta \xi^2} - \frac{1}{\Delta \xi} \left(\frac{1}{2} - \alpha_N \right) \quad (112)$$

II) Em $\xi = 1$.

A Figura 9 representa um elemento de fronteira, que corresponde ao último elemento de discretização, ou seja, na saída da coluna.

III. MODELAGEM MATEMÁTICA

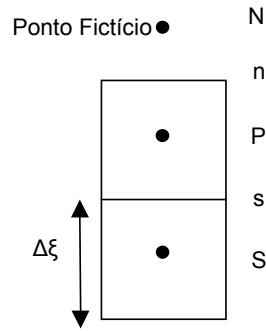


Figura 9 – Elemento final de discretização (Saída da coluna)

Aplicando a Equação (86) no elemento de volume no ponto n , tem-se:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial \xi} \right|_n = 0 \quad (113)$$

Aproximando a Equação (113) por diferenças finitas, tem-se:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial \xi} \right|_n = \frac{C_n - C_P}{\Delta \xi / 2} = 0 \quad (114a)$$

$$C_n = C_P \quad (114b)$$

Assim, aplicando as Equações (94), (96), (113) e (114b) na Eq. (92), tem-se:

$$\frac{\partial C_P}{\partial \tau} + \rho_L \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial q_P}{\partial \tau} = A_{sf} C_S + A_{pf} C_P \quad (115)$$

Em que:

$$A_{sf} = \frac{\beta_S}{Pe \Delta \xi^2} + \frac{1}{\Delta \xi} \left(\frac{1}{2} + \alpha_S \right) \quad (116)$$

$$A_{pf} = \frac{-\beta_S}{Pe \Delta \xi^2} - \frac{1}{\Delta \xi} \left(\frac{1}{2} + \alpha_S \right) \quad (117)$$

III. MODELAGEM MATEMÁTICA

As Equações Eq. (102), Eq. (106), Eq. (107), Eq. (108), Eq. (110), Eq. (115) foram empregadas na solução numérica do modelo de remoção de metais pesados em coluna de leito fixo.

A aplicação do método dos volumes finitos transforma o conjunto de equações diferenciais parciais, obtidas do balanço de massa na fase fluida e na fase estacionária, em um conjunto de equações diferenciais ordinárias. Neste caso, o número total de equações (nt) resultantes da aplicação do método é dado por: $3(ne)$. O conjunto de equações diferenciais ordinárias pode ser escrito de maneira genérica como:

$$b_k \frac{dy_k}{dt} = \sum_{i=1}^{nt} A_{k,i} y_i + f(y_1, y_2, y_3, \dots, y_{nt}), \text{ para } k = 1, nt \quad (118)$$

A escolha dos índices do vetor y_k foi realizada para assegurar que os elementos da matriz A possam ser armazenados na forma de uma matriz de banda, conforme ilustrado na Figura 10. A principal vantagem desta seleção é a drástica redução do espaço de armazenamento das variáveis envolvidas e do tempo computacional, principalmente no que se refere ao cálculo da matriz Jacobiana (SILVA¹, 2001).

A subrotina DASSL (differential/Algebraic equation system solver) desenvolvida por (PETZOLD, 1982), cujo código fonte está em linguagem FORTRAN e utiliza fórmulas de diferenciação para trás, foi utilizada na resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias resultantes. Esta subrotina resolve sistema de equações diferencial-algébrico. Para empregar a subrotina devem-se representar as equações na seguinte forma vetorial:

$$G_k = G_k \left(t, y_1, y_2, \dots, y_{nt}, \frac{dy_1}{dt}, \frac{dy_2}{dt}, \dots, \frac{dy_{nt}}{dt} \right) \quad (119)$$

III. MODELAGEM MATEMÁTICA

	C	q	C^*	
$e=ne$	y_{3ne}	y_{3ne+1}	y_{3ne+2}	$Z=1$
	⋮	⋮	⋮	
$e=k+1$	$y_{3(k+1)+1}$	$y_{3(k+1)+2}$	$y_{3(k+1)+3}$	
$e=k$	y_{3k+1}	y_{3k+2}	y_{3k+3}	
$e=k-1$	$y_{3(k-1)+1}$	$y_{3(k-1)+2}$	$y_{3(k-1)+3}$	
	⋮	⋮	⋮	
$e=1$	y_1	y_2	y_3	$Z=0$

Figura 10 – Matriz de banda

O código DASSL requer um conjunto consistente de valores das variáveis y bem como de suas respectivas derivadas em relação ao tempo, dy/dt . Portanto, torna-se necessário modificar a forma de representar a concentração de alimentação na coluna transformando-a em uma função contínua através da seguinte expressão (MADRAS *et al.*, 1994):

$$C_0 = C^{F0} (1 - e^{-S\tau}) + C_0^i e^{-S\tau} \quad (120)$$

Em que:

$$S = 10^{10};$$

C^{F0} = concentração da solução de alimentação do íon metálico.

Analisando a Equação (120) pode-se perceber que:

i) quando $\tau = 0$, tem-se que $C_0 = C_0^i$, ou seja, a concentração de alimentação tem o mesmo valor que a concentração no interior da coluna.

ii) quando $\tau > 10^{-8}$, tem-se que o termo exponencial é negligenciável, isto é, $C_0 = C^{F0}$.

III. MODELAGEM MATEMÁTICA

Na resolução deste modelo, os parâmetros (K_S, K_F) foram estimados através do método de NELDER e MEAD (1965) a partir de dados experimentais de curva de ruptura do cobre em colunas de leito fixo e da minimização da seguinte função objetivo:

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^{n_{dad}} \left(\frac{C_{OUT}}{C_0} \Big|^{exp} - \frac{C_{OUT}}{C_0} \Big|^{mod} \right)^2 \quad (121)$$

Em que: $\frac{C_{OUT}}{C_0} \Big|^{exp}$ é a fração equivalente do metal na saída da coluna experimentalmente, $\frac{C_{OUT}}{C_0} \Big|^{mod}$ é a fração equivalente do metal na saída da coluna obtida pela resolução do modelo e n_{dad} é o número de dados experimentais.

O coeficiente de dispersão axial (D_L) utilizado na resolução dos modelos com solução numérica foi estimado a partir da Equação (6).

O procedimento utilizado na resolução numérica dos outros modelos é similar ao apresentado para o modelo de dupla resistência com K_S constante. A função objetivo utilizada para o cálculo dos parâmetros dos Modelos (1), (2), (3) e (4) é dada pela Equação (121).

IV RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados referentes a este trabalho são apresentados em dois grupos. No primeiro é apresentado o tratamento dos dados de equilíbrio utilizando a isoterma de adsorção de Langmuir. No segundo grupo, é apresentado o desempenho dos modelos apresentados na seção III (Modelo de Bohart e Adams, Modelo de Thomas, Modelo 1, Modelo 2, Modelo 3, Modelo 4 e Modelo 5) a partir de dados de curva de ruptura experimental em coluna de leito fixo.

Na avaliação dos modelos foram utilizados os dados experimentais obtidos por SILVA¹ (2001) e por VEIT (2006) que investigaram a remoção de íons de metais pesados em colunas de leito fixo utilizando como adsorvente a alga marinha *Sargassum sp.* Foram utilizadas quatro curvas de rupturas experimentais da remoção de cobre (II) em colunas de leito fixo obtidas por SILVA¹ (2001) com as seguintes concentrações de alimentação: 1, 2, 3 e 6 meq/L; e quatro curvas de ruptura experimentais da remoção de níquel (II) em coluna de leito fixo obtidas por VEIT (2006) com as seguintes vazões volumétricas: 2, 4, 6 e 8 mL/min. SILVA¹ (2001) avaliou o efeito da concentração de alimentação na curva de ruptura, enquanto que VEIT (2006) analisou o efeito da vazão.

IV.1 AVALIAÇÃO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO DO COBRE (II)

A capacidade de remoção dos íons na coluna é uma das variáveis mais importantes na predição do tempo de residência do soluto na coluna. A capacidade do leito que é usada pela maioria dos autores para representar a dinâmica de uma coluna de leito fixo é usualmente baseada na isoterma de equilíbrio e obtida em experimentos em batelada (KO *et al.*, 2001).

SILVA¹ (2001) avaliou o desempenho da capacidade de remoção dos íons cobre (II) pela biomassa de alga marinha *Sargassum sp* obtendo dados de equilíbrio na temperatura de 30°C e pH de 3,5 em sistema batelada.

Os dados de equilíbrio foram utilizados para calcular os valores das constantes da isoterma de Langmuir (q_{\max} e K). A estimativa destes parâmetros foi realizada usando o

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

método da Máxima Verossimilhança (VALKÓ e VAJDA, 1987) que minimiza a função objetivo, considerando os erros envolvidos nas medidas das variáveis dependentes e independentes, enquanto que a linearização da equação de Langmuir, normalmente usada para obtenção destes parâmetros, cuja função objetivo a ser minimizada leva em conta apenas o erro relacionado às variáveis dependentes. O programa computacional utilizado na estimativa dos parâmetros foi desenvolvido por (SILVA¹, 2001).

O valor estimado pelo autor para os parâmetros q_{\max} e K da isoterma de Langmuir a partir de dados de equilíbrio em batelada foi respectivamente 2,17 meq/g e 2,12 L/meq. SILVA¹ (2001) também determinou os valores de q^* (quantidade de metal adsorvido em equilíbrio com a concentração de metal contido na fase fluida) utilizando os dados das curvas de ruptura do cobre para cada uma das concentrações de alimentação. Na Tabela 3 são apresentados os valores da concentração de equilíbrio do íon cobre (II) obtida a partir dos dados experimentais da curva de ruptura e calculadas pelo modelo de Langmuir.

Tabela 3 - Capacidade de remoção experimental e calculada pela isoterma de Langmuir

$$(q_{\max} = 2,17 \text{ meq/g} ; K = 2,12 \text{ L/meq})$$

C_0 (meq/L)	q^* (meq/g) Experimental	q^* (meq/g) Isoterma de Langmuir	*Desvio (%)
1,04	2,56	1,49	41,79
2,08	2,91	1,77	39,17
3,21	3,33	1,89	43,24
6,36	3,28	2,02	38,41

$$*Desvio(\%) = \left| \frac{q_{\text{Experimental}}^* - q_{\text{Modelo}}^*}{q_{\text{Experimental}}^*} \right| * 100\%$$

Os desvios mostrados na Tabela 3 foram em torno de 40%. Estes valores foram elevados devido ao fato de que os parâmetros da isoterma de Langmuir foram estimados a partir dos dados de equilíbrio em batelada que não representaram adequadamente o

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

equilíbrio na coluna. Na Tabela 3 a capacidade de remoção experimental diminuiu para concentração de alimentação igual a 6,36 meq/L em relação a capacidade de remoção calculada para a concentração de 3,21 meq/L. Efeito contrário era esperado, pois para um aumento na concentração geralmente fornece maiores capacidades de remoção. Provavelmente este erro está diretamente ligado aos dados experimentais de curva de ruptura para concentração de 3,21 meq/L, pois para estes dados, a curva de ruptura experimental não alcançou a saturação completa da coluna ($C/C_0 < 1$).

Nos sistemas em batelada os íons liberados pelo adsorvente ficam presentes na solução podendo interferir na adsorção dos íons de cobre, e, além disso, durante a obtenção dos dados experimentais, o pH teve o seu valor controlado adicionando soluções ácidas ou básicas. SILVA¹ (2001) durante o estudo de sorção dos íons de cobre adicionou solução ácida, para corrigir o pH, que pode ter causado a destruição de sítios ativos do adsorvente (*Sargassum sp*) causando a perda da capacidade de remoção do mesmo.

Alguns pesquisadores (WEBER e WANG, 1987; YOSHIDA *et al.*, 1994) têm demonstrado as diferenças entre a capacidade de sorção determinada por estudos de equilíbrio em coluna e batelada. Isto pode ser devido ao longo tempo de serviço para alcançar o equilíbrio nas isotermas em batelada comparada com experimentos em coluna. Outro fator que certamente influi para alcançar este efeito é a irreversibilidade potencial do processo de adsorção e as diferentes condições de operação de cada sistema, isto é, a concentração na fase fluida é continuamente decrescente nas isotermas em sistemas em batelada, enquanto que nos sistemas contínuos é continuamente crescente (KO *et al.*, 2001). É importante lembrar também que a condição equilíbrio na fase líquida em colunas corresponde a concentração de alimentação, já no sistema em batelada isto não é sempre verdadeiro.

O equilíbrio de um processo de adsorção é uma etapa bem conhecida no tratamento de águas residuárias. O estudo do equilíbrio de adsorção dá informação sobre a capacidade do adsorvente de remover uma unidade de massa do poluente sob determinadas condições do sistema. Como as isotermas de adsorção obtidas de dados de sorção em batelada não são muitas vezes capazes de representar o equilíbrio na coluna, dados de equilíbrio experimental em coluna são necessários para ajustar o modelo da isoterma (AKSU e GÖNEN, 2003).

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para melhorar a representação do equilíbrio SILVA¹ (2001) estimou os parâmetros da isoterma de Langmuir a partir de dados de equilíbrio em coluna. Esses dados foram calculados a partir da Equação (5), onde a integral representa a área sob a curva de ruptura experimental. Os valores encontrados foram de $3,57 \text{ meq/L}$ para q_{max} e $2,44 \text{ L/meq}$ para K . Na Tabela 4 são apresentados os valores da capacidade de remoção experimental e calculada pelo modelo de Langmuir.

Neste caso os desvios calculados foram baixos, indicando que o modelo de Langmuir com parâmetros ajustados através de dados em equilíbrio em coluna pode representar adequadamente a dinâmica de remoção de íon de cobre em coluna de leito fixo.

Tabela 4 - Capacidade de remoção experimental e calculada pela isoterma de Langmuir para o cobre ($q_{\text{max}} = 3,57 \text{ meq/g}$; $K = 2,44 \text{ L/meq}$)

C_0 (meq/L)	q^* (meq/g) Experimental	q^* (meq/g) Isoterma de Langmuir	*Desvio (%)
1,04	2,56	2,56	0,00
2,08	2,91	2,98	2,40
3,21	3,33	3,16	5,10
6,36	3,28	3,35	2,10

SAG *et al* (2000) estudaram a biossorção simultânea de cromo (VI) e ferro (III) e também de um único metal usando como adsorvente *Rhizopus arrhizus*. Para representar o equilíbrio usou a isoterma de Freundlich. Os parâmetros da isoterma foram determinados a partir de dados em batelada e de processo contínuo em coluna. Para ambos os metais, o valor da constante de Freundlich, a_0 , obtida na coluna foi consideravelmente diferente do valor obtido em sistema batelada.

AKSU e GÖNEN (2003) encontraram valores das constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich diferentes para sistema batelada e para o sistema contínuo. Segundo AKSU e GÖNEN (2003) isto é devido ao sistema batelada ter taxa de fluxo igual à zero, o que implica em tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente tendendo ao infinito.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

SAG e AKTAY (2001) utilizaram para representar o equilíbrio às isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. Para todas elas encontraram valores das constantes das isotermas na coluna diferente dos obtidos em um reator batelada agitado.

IV.2 AVALIAÇÃO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO DO NÍQUEL (II)

Para representar o equilíbrio no sistema de remoção dos íons níquel (II) pela alga marinha *Sargassum sp* foi usado o modelo de Langmuir, representado pela Equação (3). Os valores dos parâmetros usados foram $q_{\max} = 2,49 \text{ meq/g}$ e $K = 0,46 \text{ L/meq}$, os quais foram obtidos a partir dos dados de experimentais de curva de ruptura, utilizando para tanto a Equação (5). Os dados experimentais de curva de ruptura foram obtidos por VEIT (2006).

Na Tabela 5 são apresentados os valores da capacidade de remoção experimental que foram obtidas a partir da Equação (5) e a capacidade de remoção calculada pelo modelo de Langmuir. Em geral, puderam-se observar desvios não muito elevados verificando-se assim que o modelo de Langmuir poderia representar adequadamente o equilíbrio entre as fases na coluna do sistema níquel-*Sargassum sp*. Foi possível observar que o maior desvio foi encontrado para vazão de $0,002 \text{ L/min}$.

Tabela 5 - Capacidade de remoção experimental e calculada pela isoterma de Langmuir para o níquel ($q_{\max} = 2,49 \text{ meq/g}$; $K = 0,46 \text{ L/meq}$)

Q (L/min)	C_0 (meq/L)	q^* (meq/g) experimental	q^* (meq/g) Isoterma de Langmuir	Desvio(%)
0,002	2,140	1,468	1,234	15,97
0,004	2,110	1,350	1,223	9,41
0,006	2,120	1,174	1,225	4,37
0,008	2,270	1,369	1,269	7,28

IV.3 DINÂMICA DE REMOÇÃO DO COBRE (II) EM COLUNA DE LEITO FIXO

Nesta seção foram analisados os efeitos da concentração de alimentação na sorção dos íons cobre em coluna de leito fixo. Esses efeitos foram avaliados através da obtenção

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

das curvas de ruptura por modelos matemáticos. Os modelos avaliados nesta seção foram: Modelo de Bohart e Adams, Modelo de Thomas, Modelo 1, Modelo 2 e o Modelo 3.

Na avaliação dos modelos foram utilizados os dados experimentais obtidos por SILVA¹ (2001) que investigou a remoção de íons cobre em colunas de leito fixo utilizando como adsorvente a alga marinha *Sargassum sp.* Foram utilizadas quatro curvas de ruptura experimentais da remoção de cobre em colunas de leito fixo com as seguintes concentrações de alimentação: 1, 2, 3 e 6 meq/L. Essa foi a única variável que foi alterada nas simulações dos modelos. Os outros parâmetros usados na simulação são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros da simulação de remoção do cobre em coluna de leito fixo

Parâmetros						
Q	L	d_L	ρ_L	ε	q_{\max}	K
(mL/min)	(cm)	(cm)	(g/L)		(meq/g)	(L/meq)
6,00	30,60	2,80	41,56	0,90	3,57	2,44

Fonte: SILVA¹ (2001)

SILVA¹ (2001) ajustou o coeficiente de dispersão axial a partir de dados experimentais de curva de ruptura e observou por meio de análise de sensibilidade que a dispersão axial na sorção dos íons cobre (II) pela alga marinha *Sargassum sp.* pode ser negligenciada. Além disso, o valor obtido por SILVA¹ (2001) para este parâmetro foi pequeno comparado com o desvio padrão, o que implica em dizer que a dispersão axial é estatisticamente igual a zero. No entanto, visando deixar o modelo mais completo a dispersão axial não foi negligenciada. O valor do coeficiente de dispersão axial utilizado para representar a dinâmica de remoção do cobre (II) em coluna leito fixo foi obtido a partir da Equação (6). O diâmetro da partícula de adsorvente de 0,175 cm foi obtido através da Equação (7) considerando a área superficial de uma placa plana igual a 0,097 cm². A velocidade intersticial foi de 1,08 cm/min e a difusividade molecular do íon cobre a

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

diluição infinita foi de $0,000864 \text{ cm}^2/\text{min}$. Desse modo, o valor do coeficiente de dispersão axial foi de $0,19 \text{ cm}^2/\text{min}$.

O efeito da concentração inicial é importante no projeto de um sistema de adsorção desde que uma determinada massa de adsorvente pode somente remover uma quantidade fixa de um determinado soluto contido na alimentação (fase fluida). Portanto, quanto mais concentrada for a alimentação da coluna, menor será o volume de efluente que uma quantidade fixa de adsorvente pode purificar (STEPHEN *et al.*, 2005).

De acordo com AKSU e GÖNEN (2003) a força motriz para a adsorção é a diferença de concentração entre o soluto no adsorvente e o soluto na fase fluida. Altas diferenças de concentração fornecem uma alta força motriz para o processo de adsorção e isto pode explicar porque altas capacidades de adsorção são encontradas na alimentação da coluna com altas concentrações de soluto.

Inicialmente existem muitos sítios disponíveis para a adsorção no adsorvente e uma alta concentração do soluto na fase fluida. Portanto, a força motriz para a adsorção é alta, e o processo de adsorção é rápido. Como o soluto é adsorvido na superfície do adsorvente e poucos sítios ativos estão disponíveis, a força motriz para a transferência de massa decai. Este decaimento na taxa de remoção, particularmente na extremidade, sugere a formação de uma monocamada por parte do soluto no exterior da superfície do adsorvente e uma menor difusão intrapartícula e adsorção na superfície interna (STEPHEN *et al.*, 2005).

AL-RUB *et al* (2004) que investigaram a remoção de níquel em coluna de leito fixo usando como adsorvente alga marinha, verificaram que a capacidade de sorção aumentou com o aumento da concentração de alimentação de níquel. Segundo AL-RUB *et al* (2004) isto se deve ao fato de que a concentração inicial contribui para que a força motriz supere a resistência à transferência de massa encontrada pelos íons para migrar do seio da fase fluida para o adsorvente. Altas concentrações iniciais realçam a força motriz para transferência de massa. De acordo com AKSU (2002) aumentando a concentração inicial do íon, aumenta o número de colisões entre os íons metálicos e o adsorvente, assegurando assim o processo de adsorção.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

AKSU e GÖNEN (2003) estudaram o efeito da concentração de alimentação na sorção de fenol em coluna de leito fixo usando como adsorvente a resina de troca iônica Mowital[®] B30H. Verificaram que o aumento da concentração inicial resultou em tempos de ruptura menores e o volume tratado foi maior para a menor concentração de alimentação. Segundo AKSU e GÖNEN (2003), isso foi devido ao menor gradiente de concentração causar um decréscimo no coeficiente de difusão ou no coeficiente de transferência de massa. O tempo de ruptura decaiu com o aumento da concentração de alimentação do fenol, sendo que os sítios ligantes saturaram mais rapidamente. Resultados similares têm sido encontrados por outros pesquisadores (REED *et al.*, 1996; SMITH e ARMINI, 2000; KO *et al.*, 2001; COSTODES-TATY *et al.*, 2005, IGLESAKIS *et al.*, 2004; SAG e AKTAY, 2001). De acordo com KO *et al* (2001) a mudança no gradiente de concentração afeta a taxa e a capacidade de sorção, ou em outras palavras, o processo de difusão é dependente da concentração.

Segundo HAN *et al* (2005) que investigaram a remoção de cobre e chumbo em coluna de leito utilizando como adsorvente casca de cereais, a concentração de alimentação tem um efeito significativo na curva de ruptura. Para um intervalo de 300 minutos, os valores de C/C_0 na saída da coluna foram 0,45; 0,60 e 0,80 quando as concentrações de alimentação eram 7,21; 9,97 e 14,8 mg/L, respectivamente, para a biossorção do cobre. O mesmo efeito foi encontrado para biossorção do chumbo.

HAN *et al* (2005) observaram um aumento da capacidade de adsorção com o aumento da concentração de alimentação. De acordo com HAN *et al* (2005) a maior concentração de alimentação fornece uma maior inclinação para a curva de ruptura e menores tempos de ruptura.

Os resultados experimentais da concentração do cobre (II) na saída da coluna e as curvas obtidas pela resolução dos modelos de sorção em coluna de leito fixo são apresentados nas seções IV.3.1 a IV.3.5 a seguir.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.3.1 Sorção dos Íons Cobre (II) - Modelo de Bohart e Adams

No modelo de Bohart e Adams foi ajustado apenas o parâmetro da constante cinética de adsorção (k_a) para cada uma das concentrações de alimentação. É importante ressaltar que o modelo original de Bohart e Adams considera que a capacidade de remoção é constante (isoterma irreversível), isto é, não depende da concentração do metal na fase fluida. Entretanto, neste trabalho foi usada a capacidade de sorção do adsorvente como sendo a quantidade de metal removida quando o sistema está em equilíbrio, sendo que esta capacidade foi calculada a partir de dados experimentais de curva de ruptura através da Equação (5). Os valores da constante cinética de adsorção, bem como o seu desvio padrão são apresentados na Tabela 7. Nas Figuras 11 a 14 são apresentadas as curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo de Bohart e Adams.

Tabela 7 – Valores ajustados da constante cinética de adsorção para o modelo de Bohart e Adams – Sorção dos íons cobre

Concentração de alimentação, C_0 (meq/L)	Constante cinética de adsorção, k_a (L/meq min)	Desvio padrão
1,04	0,0014	0,00006
2,08	0,0014	0,00006
3,21	0,0013	0,00021
6,36	0,0012	0,00007

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

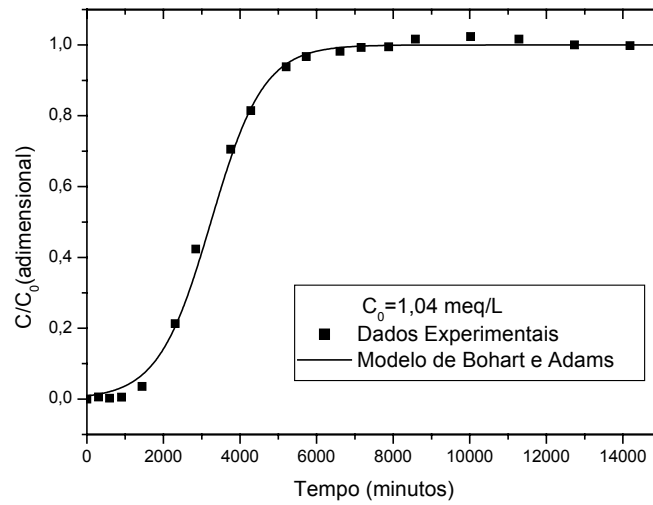


Figura 11 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Bohart e Adams, $C_0 = 1,04$ meq/L

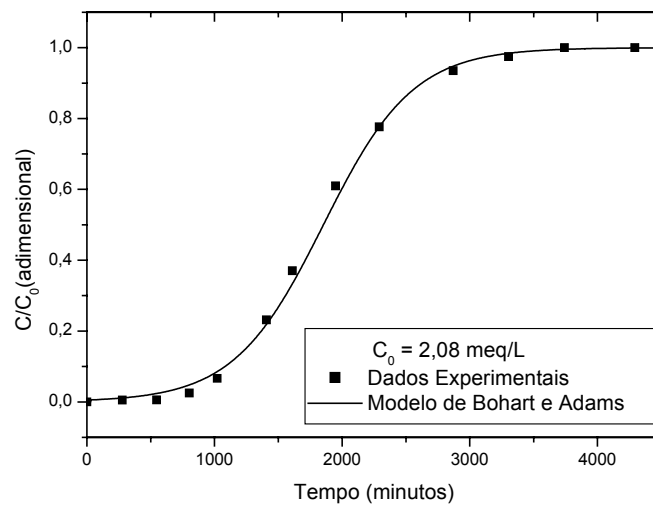


Figura 12 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Bohart e Adams, $C_0 = 2,08$ meq/L

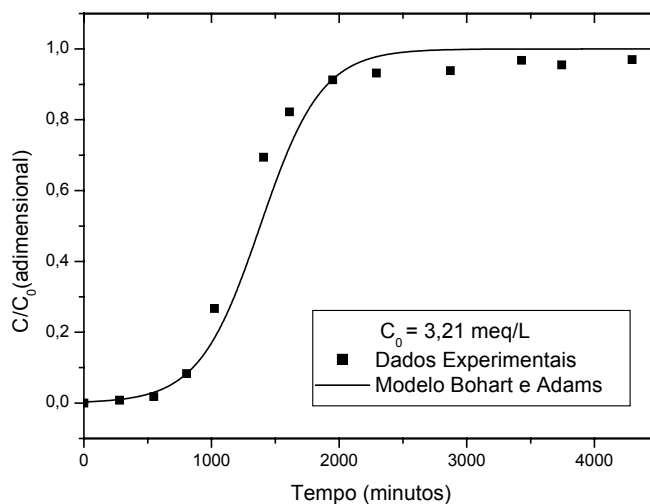


Figura 13 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Bohart e Adams, $C_0 = 3,21$ meq/L

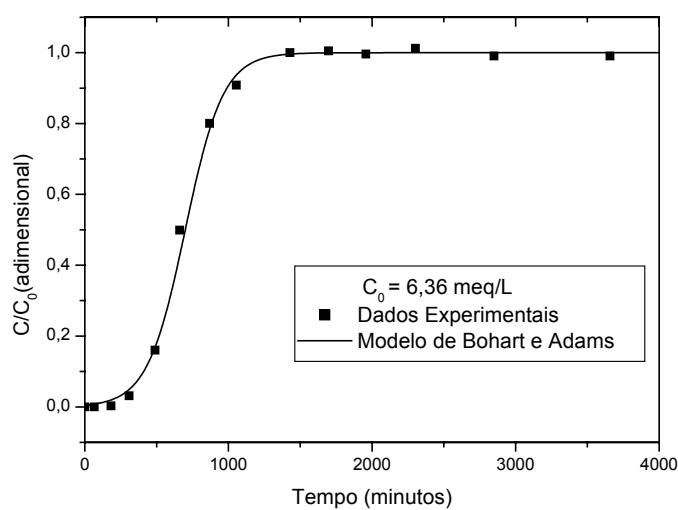


Figura 14 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Bohart e Adams, $C_0 = 6,36$ meq/L

Embora o modelo original de Bohart e Adams tenha sido derivado para o sistema de adsorção gás-carvão, representou adequadamente a adsorção de cobre em coluna de leito fixo. VOLESKY e PRASETYO (1994) já haviam utilizado este modelo com sucesso para

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

representar o desempenho de um novo material adsorvente na remoção de cádmio em coluna de leito fixo.

IV.3.2 Sorção dos Íons Cobre (II) – Modelo de Thomas

No modelo de Thomas, como no modelo de Bohart e Adams, foi ajustado o valor da constante cinética de adsorção (k_a) para cada uma das concentrações de alimentação. Os valores destes parâmetros, bem como o seu desvio padrão são apresentados na Tabela 8. Nesta Tabela também são apresentados os valores da constante cinética de dessorção calculadas a partir do valor da constante da isoterma de Langmuir ($K = 2,44 \text{ L/meq}$) e da constante cinética de adsorção. Nas Figuras 15 a 18 são apresentadas às curvas de ruptura experimental e simuladas pelo Modelo de Thomas.

Tabela 8 – Valores ajustados da constante cinética de adsorção para o modelo de Thomas – Sorção dos íons cobre

Concentração de alimentação, C_0 (meq/L)	Constante cinética de adsorção, k_a (L/meq min)	Constante cinética de dessorção, k_d (min ⁻¹)
1,04	0,0014 ± 0,0001	0,0006
2,08	0,0013 ± 0,0002	0,0005
3,21	0,0014 ± 0,0002	0,0005
6,36	0,0012 ± 0,0001	0,0006

No modelo de Thomas, a força motriz obedece a uma cinética de reação de segunda ordem. De acordo com JUANG *et al* (2005), esta consideração conduz a alguns erros, pois a adsorção é usualmente não limitada pela cinética da adsorção/dessorção. O modelo de Thomas é adequado para representar um processo de adsorção quando a difusão interna e externa não são as etapas limitantes do processo de adsorção (AKSU e GÖNEN, 2003).

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

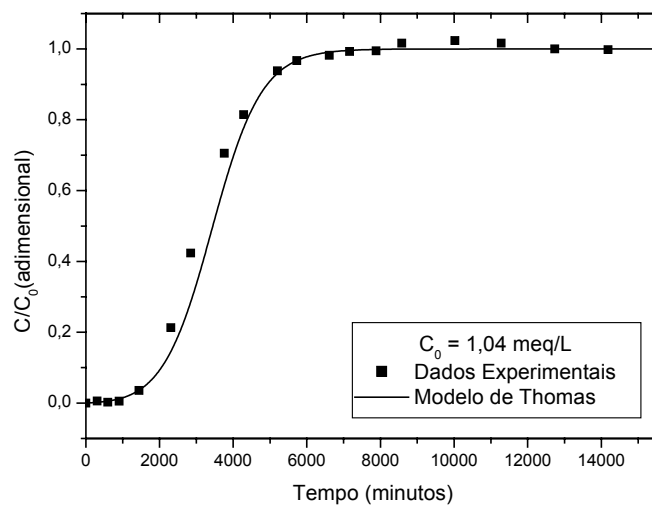


Figura 15 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Thomas, $C_0 = 1,04$ meq/L

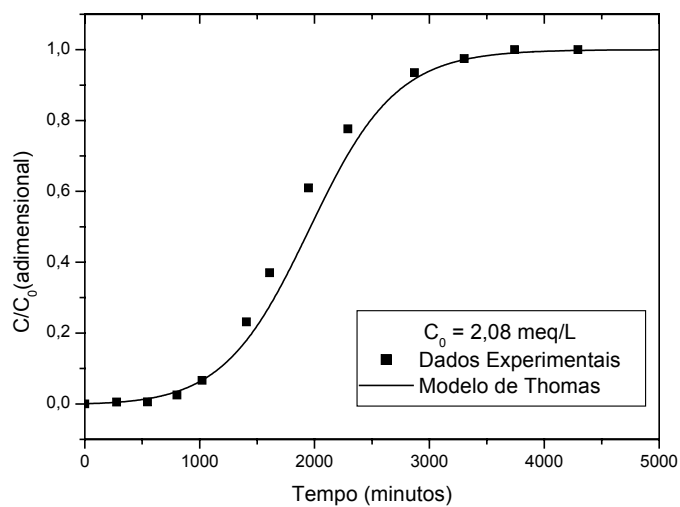


Figura 16 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Thomas, $C_0 = 2,08$ meq/L

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

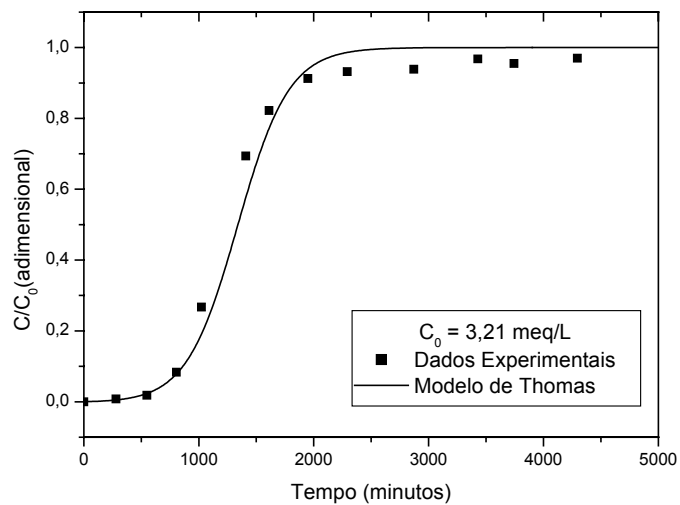


Figura 17 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Thomas, $C_0 = 3,21$ meq/L

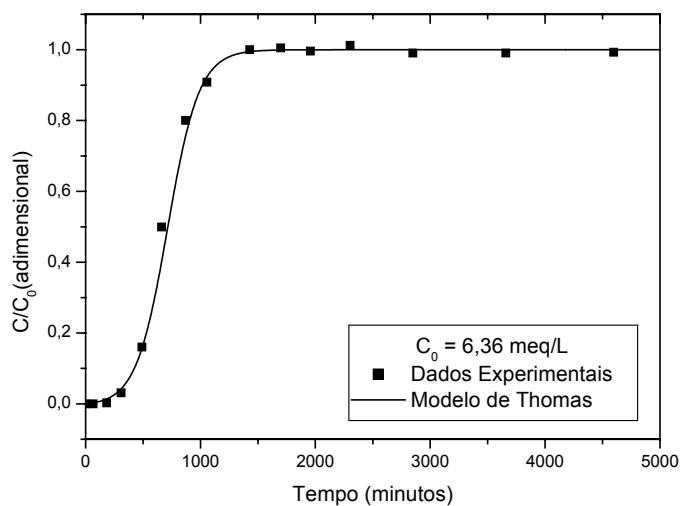


Figura 18 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Thomas, $C_0 = 6,36$ meq/L

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A taxa de adsorção considerada no modelo de Bohart e Adams e no modelo de Thomas representa uma lei de reação. Em geral, a velocidade de uma reação aumenta com a temperatura porque incrementa a energia cinética às moléculas. Com maior energia cinética as moléculas se movem com maior velocidade e se chocam com maior frequência e, com mais energia. O comportamento da constante de velocidade ou coeficiente cinético frente à temperatura pode ser descrito através da equação de Arrhenius, mostrada na Equação (122).

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (122)$$

Em que A é denominado fator de frequência, E_a a energia de ativação, R a constante dos gases ideais e T a temperatura absoluta.

Os valores ajustados da constante cinética de adsorção para ambos os modelos (Bohart&Adams e Thomas), mostrados nas Tabelas 7 e 8, mostram que este parâmetro foi invariável à concentração de alimentação, o que segundo a equação de Arrhenius é fisicamente consistente, pois esta equação supõe que a constante cinética de uma reação é afetada somente pela temperatura.

Para representar a dinâmica da coluna, AKSU e GÖNEN (2003) utilizaram os modelos de Thomas e de Bohart e Adams. Os valores da constante cinética de adsorção foram pouco influenciados pela concentração de alimentação em ambos os modelos. Para o modelo de Thomas AKSU e GÖNEN (2003) encontraram os valores da constante cinética de adsorção de 0,054 e 0,050 $mL/mg \text{ min}$ para as concentrações de alimentação de 251 e 502 mg/L , respectivamente. Para as mesmas concentrações de alimentação, no modelo de Bohart e Adams, os valores encontrados para a constante cinética foram 0,0008 e 0,0001 $L/mg \text{ min}$, respectivamente.

Outro fator que pode afetar a velocidade de uma reação é a superfície de contato. Se numa reação atuam reativos em fases distintas, o aumento da superfície de contato entre eles aumenta a velocidade das reações.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

SAG e AKTAY (2001) investigaram a remoção de íons cromo em coluna de leito fixo, e utilizaram o modelo Bohart e Adams para representar a dinâmica de sorção dos íons cromo. SAG e AKTAY (2001) avaliaram os efeitos do diâmetro da partícula de adsorvente e da concentração de alimentação na constante cinética de adsorção. Os valores da constante cinética de adsorção variaram para cada concentração de alimentação, mas provavelmente isso se deveu ao fato da variação do diâmetro da partícula. Para os maiores diâmetros da partícula de adsorvente o valor da constante cinética de adsorção diminuiu.

IV.3.3 Sorção dos Íons Cobre (II) –Modelo 1

No modelo 1, que considerou como resistências controladoras da transferência de massa a difusão do íon no filme líquido externo e a difusão do íon no adsorvente, foram ajustados um valor do coeficiente de transferência de massa no filme líquido externo (K_F) e um valor do coeficiente de transferência de massa intrapartícula (K_S) para cada uma das concentrações de alimentação. Os valores destes parâmetros, bem como o seu desvio padrão são apresentados na Tabela 9. Nas Figuras 19 a 22 são apresentadas às curvas de ruptura experimental e simuladas por este modelo.

Tabela 9 – Valores dos parâmetros ajustados no modelo 1

Concentração de alimentação, C_0 (meq/L)	K_S (min^{-1})	K_F (min^{-1})
1,04	0,0016 ± 0,0001	0,6792 ± 0,2010
2,08	0,0022 ± 0,0001	0,9797 ± 0,3701
3,21	0,0027 ± 0,0002	1,9425 ± 3,8057
6,36	0,0046 ± 0,0003	0,4855 ± 0,2013

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

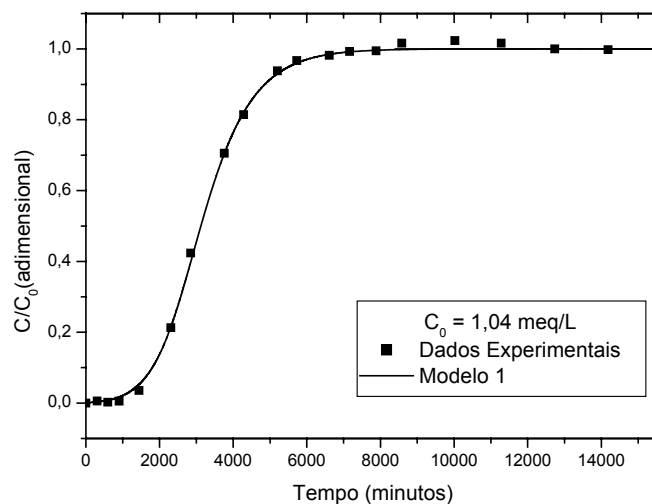


Figura 19 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 1, $C_0 = 1,04$ meq/L

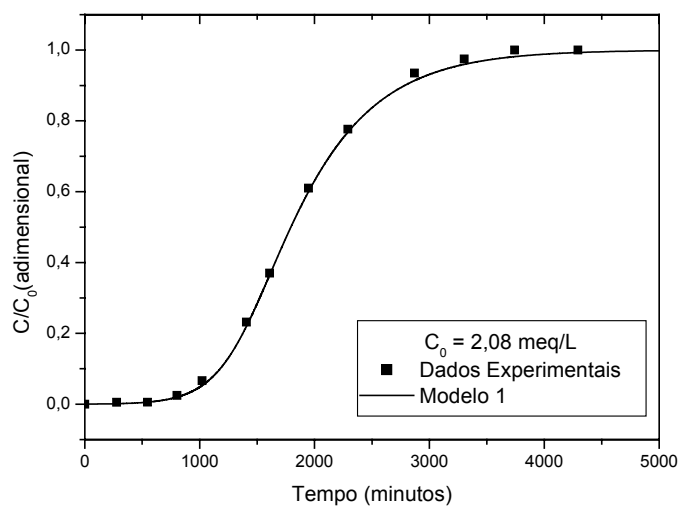


Figura 20 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 1, $C_0 = 2,08$ meq/L

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

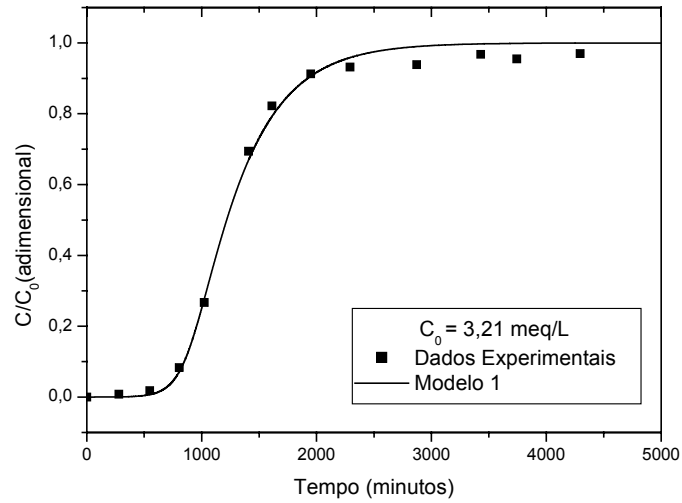


Figura 21 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 1, $C_0 = 3,21$ meq/L

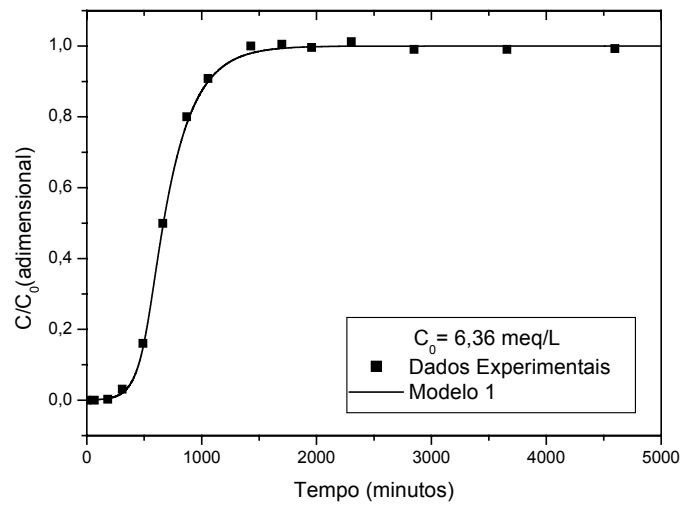


Figura 22 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 1, $C_0 = 6,36$ meq/L

A partir dos valores ajustados, mostrados na Tabela 9, foi observado um comportamento linear do coeficiente de transferência de massa intrapartícula (K_s) com a concentração de alimentação (C_0) dado pela seguinte equação.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

$$K_s = 0,00056C_0 + 0,00099 \quad (123)$$

Alguns pesquisadores (BARROS *et al.*, 2004; SILVA *et al.*, 2002) encontraram o mesmo comportamento do coeficiente de transferência de massa intrapartícula com a concentração de alimentação. Na Figura 23 é apresentada a dependência do coeficiente de transferência de massa intrapartícula com a concentração.

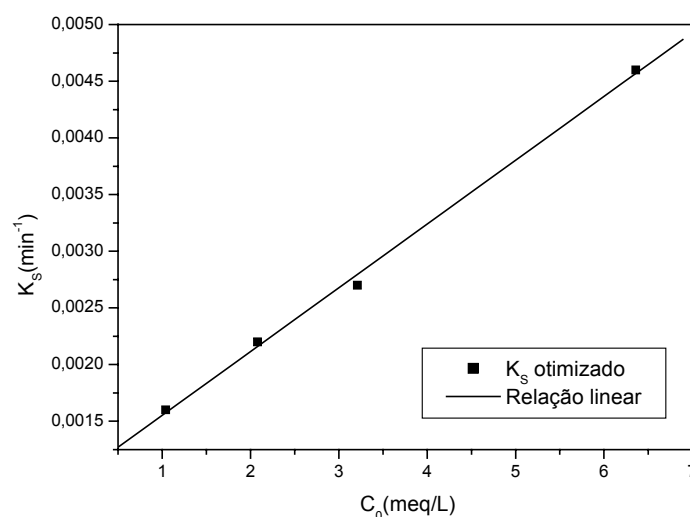


Figura 23 – Relação linear entre o coeficiente de transferência de massa intrapartícula e a concentração de alimentação

Segundo CHEN e WANG (2004) a cinética de adsorção inclui duas fases: estágio de remoção rápido seguido por um estágio mais lento antes de se estabelecer o equilíbrio. Devido a isso, é encontrado que a transferência de massa tem um papel importante no fator de remoção.

CHOY e McKAY (2005) verificaram que a difusividade efetiva, D_{ef} , aumentou com o aumento da concentração inicial e a difusão na superfície pareceu depender da concentração inicial. De acordo com CHOY e McKAY (2005) isto pode ter ocorrido devido a cobertura da superfície ter um efeito na difusão para diferentes concentrações

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

iniciais. Neste trabalho, o mesmo efeito foi encontrado para o coeficiente de transferência de massa intrapartícula (K_s) em relação à concentração de alimentação, mostrando que há uma relação entre a difusividade efetiva e o coeficiente de transferência de massa intrapartícula.

TRUJILLO (1991) observou valores do coeficiente global de transferência de massa, que englobam resistência interna e externa, relativamente baixos. De acordo com TRUJILLO (1991) isso pode ser devido a altas resistências dentro do adsorvente, baixa disponibilidade de área superficial ou ambos.

Os valores dos parâmetros ajustados apresentados na Tabela 9 mostraram que a resistência à transferência de massa intrapartícula é dominante sobre a resistência à transferência de massa no filme externo. Isto porque a resistência à transferência de massa é inversamente proporcional ao coeficiente de transferência de massa. Outros pesquisadores (GOMEZ-SALAZAR, 2004; CRITENDEN *et al.*, 1978) que consideraram as resistências para difusão no filme e difusão no adsorvente como etapas do processo de adsorção também observaram que a etapa de difusão no adsorvente foi a etapa controladora do processo de adsorção.

IV.3.4 Sorção dos Íons Cobre (II) - Modelo 2

No Modelo 2, que também considerou como resistências controladoras da transferência de massa a difusão do íon no filme líquido externo e a difusão do íon no adsorvente, foram ajustados um único valor do coeficiente de transferência de massa no filme líquido externo (K_F) para todo conjunto de dados e uma relação linear para o coeficiente de transferência de massa intrapartícula (K_s) com a concentração local do íon na fase fluida (C) também para todo o conjunto de dados. Os parâmetros ajustados neste modelo foi o coeficiente angular (a) o coeficiente linear (b) além do coeficiente de transferência de massa no filme líquido externo. Os valores destes parâmetros são apresentados na Tabela 10, e a Equação (124) representa a relação linear ajustada. Nas Figuras 24 a 27 são apresentadas às curvas de ruptura experimental e simuladas por este modelo.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 10 - Valores dos parâmetros ajustados no Modelo 2

Parâmetros ajustados no Modelo 2		
a	b	$K_F (min^{-1})$
0,00080	0,00150	0,9991

$$K_s = 0,00080C + 0,00150 \quad (124)$$

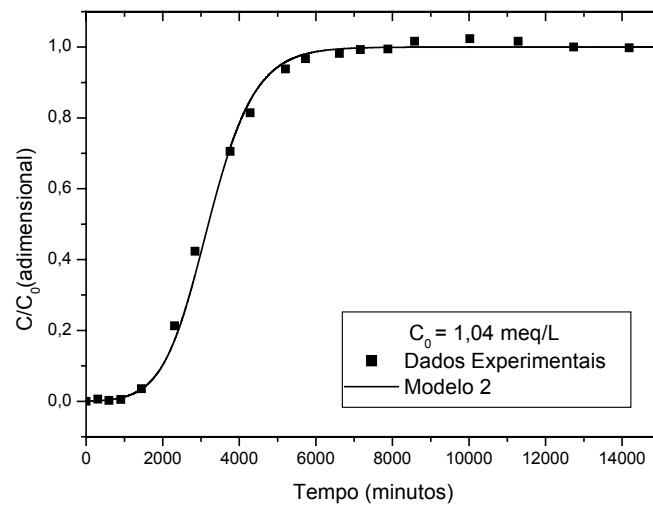


Figura 24 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 2, $C_0 = 1,04$ meq/L

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

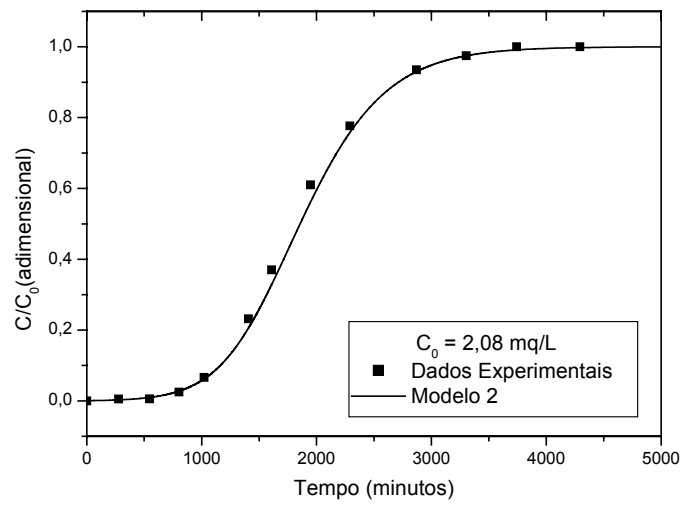


Figura 25 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 2, $C_0 = 2,08$ meq/L

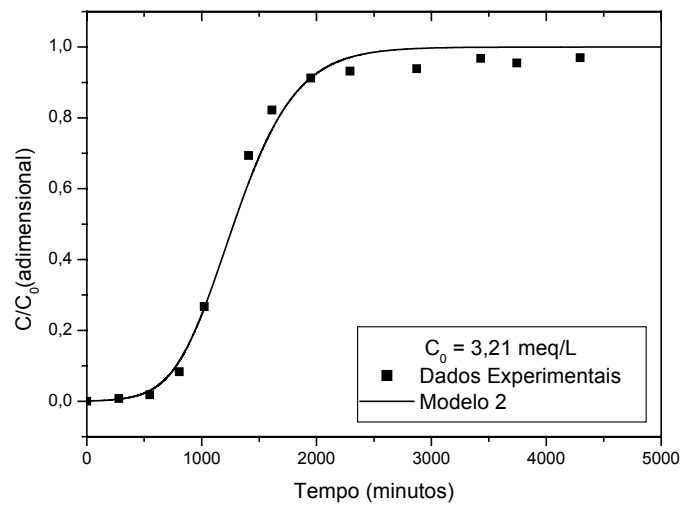


Figura 26 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 2, $C_0 = 3,21$ meq/L

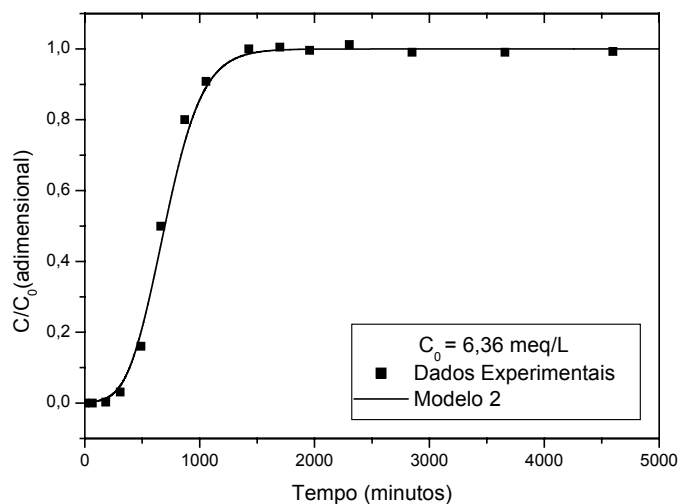


Figura 27 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 2, $C_0 = 6,36$ meq/L

A força motriz para transferência de massa é determinada pela diferença entre concentração local em cada fase e a concentração que a fase assumiria se estivesse em equilíbrio com a concentração atual das fases coexistentes (VERMEULEN e HIESTER, 1953). A partir desta afirmação justifica-se a forma de ajuste dos parâmetros neste modelo. Os resultados mostraram que o coeficiente de transferência de massa intrapartícula teve um comportamento linear com a concentração local, e que os valores calculados a partir da Equação (124) são próximos aos valores calculados pela Equação (123), como mostrado na Tabela 11.

Neste caso foi ajustado um único valor do coeficiente de transferência de massa no filme líquido externo para todo conjunto de dados devido ao fato deste parâmetro ser sensível apenas a mudanças em condições hidrodinâmicas do sistema, como por exemplo, a vazão volumétrica.

A partir dos valores do coeficiente de transferência de massa intrapartícula, mostrados na Tabela 11, e do valor do coeficiente de transferência de massa no filme líquido, mostrado na Tabela 10, verificou-se que a difusão intrapartícula é a etapa controladora do processo de adsorção, pois para o coeficiente de transferência de massa

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

intrapartícula foram encontrados menores valores do que para o coeficiente de transferência de massa no filme externo.

Tabela 11 – Valores do coeficiente de transferência de massa intrapartícula ajustados para os Modelos (1) e (2)

Concentração de alimentação, C_0 (meq/L)	K_s (1/ min)	K_s (1/min)
	Modelo (1)	Modelo (2)
1,04	0,0016	0,0023
2,08	0,0022	0,0032
3,21	0,0027	0,0041
6,36	0,0046	0,0066

IV.3.5 Sorção dos Íons Cobre (II) – Modelo 3

No modelo 3, o qual considerou uma resistência para transferência de massa global na fase fluida e a cinética de adsorção/dessorção do íon na superfície do adsorvente, foram ajustados um único valor do coeficiente de transferência de massa global (K_T) e um único valor da constante cinética de adsorção (k_a) para todo o conjunto de dados. Os valores destes parâmetros, bem como seu desvio padrão são apresentados na Tabela 12. Nas Figuras 28 a 31 são apresentadas às curvas de ruptura experimental e simuladas por este modelo.

Tabela 12 – Valores ajustados da constante cinética de adsorção e do coeficiente de transferência de massa global na fase fluida – Modelo 3

Parâmetros ajustados do modelo	
k_a (L/meq min)	K_T (min^{-1})
$0,0016 \pm 0,0003$	$0,9992 \pm 0,9874$

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O valor obtido para o coeficiente de transferência de massa global na fase fluida (K_T), apresentado na Tabela 12, foi da mesma ordem do desvio padrão. Com isso, o verdadeiro valor deste parâmetro pode estar entre 0,0118 e 1,9866.

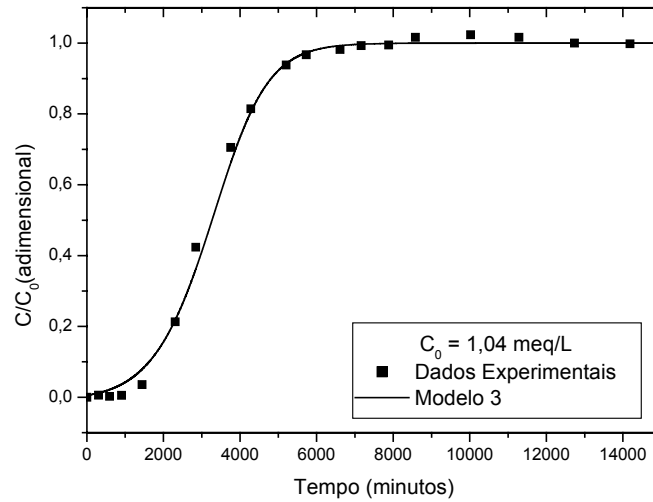


Figura 28 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 3, $C_0 = 1,04$ meq/L

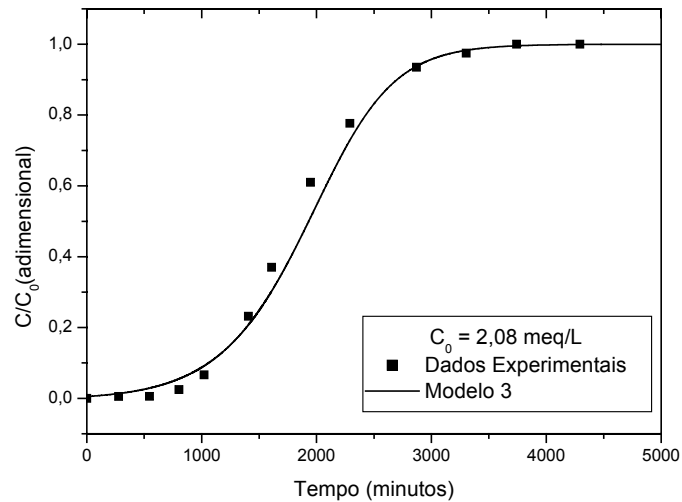


Figura 29 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 3, $C_0 = 2,08$ meq/L

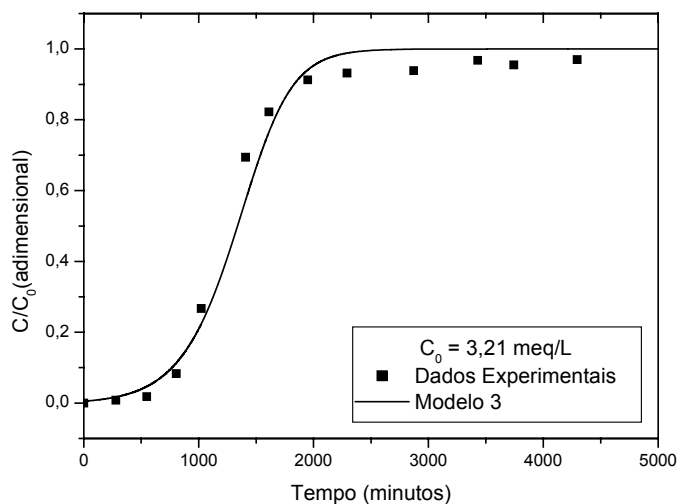


Figura 30 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 3, $C_0 = 3,21$ meq/L

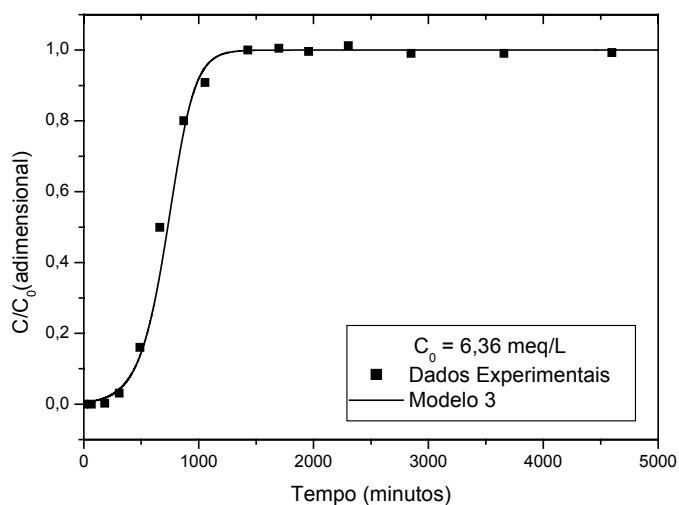


Figura 31 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 3, $C_0 = 6,36$ meq/L

Os modelos utilizados para representar a dinâmica de remoção de cobre (II) em coluna de leito fixo seguiram o comportamento sugerido por diversos pesquisadores (HAN *et al.*, 2005; AKSU e GÖNEN, 2003; KO *et al.*, 2001; TATY-COSTODES *et al.*, 2005), isto é, o aumento da concentração de alimentação gerou menores tempos de ruptura o que

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

indica que menores volumes de efluentes são tratados às maiores concentrações de alimentação.

O aumento da concentração de alimentação na coluna gera maiores forças motrizes para a transferência de massa entre a fase fluida e a fase estacionária. Este aumento da força motriz é observado pela maior inclinação da curva de ruptura às maiores concentrações de alimentação. Este comportamento foi demonstrado por todos os modelos apresentados para representar a dinâmica de remoção de cobre em coluna de leito fixo.

Contudo, analisando as curvas de ruptura geradas pela resolução dos modelos, apresentados nas seções IV.3.1 a IV.3.5, foi possível perceber que todos eles representaram apropriadamente a dinâmica de remoção do cobre (II) em coluna de leito fixo para todos os casos investigados. Os maiores desvios entre a curva de ruptura experimental e a obtida pela resolução do modelo foi observado na concentração de alimentação de 3,21 meq/L, provavelmente devido ao fato de que para esta concentração, a curva de ruptura experimental não alcançou a saturação da coluna, ou seja, C/C_0 foi menor que a unidade.

Uma análise estatística dos modelos utilizados para representar a dinâmica de remoção do cobre em coluna de leito fixo é apresentada na seção IV.5 com o intuito de verificar qual dos modelos se ajustou melhor aos dados experimentais.

IV.4 DINÂMICA DE REMOÇÃO DO NÍQUEL (II) EM COLUNA DE LEITO FIXO

Nesta seção foram analisados os efeitos da vazão de alimentação na modelagem da sorção dos íons níquel (II) em coluna de leito fixo. Esses efeitos foram avaliados através da obtenção das curvas de ruptura pelos modelos matemáticos. Os modelos avaliados nesta seção foram os Modelos de Bohart&Adams, Thomas e os Modelos 4 e 5, que foram apresentados nas seções III.1.1, III.1.2, III.2.1.4 e III.2.1.5, respectivamente.

Na avaliação dos modelos foram utilizados os dados experimentais obtidos por VEIT (2006) que investigou a remoção de íons níquel em colunas de leito fixo utilizando a alga marinha *Sargassum sp.* Foram utilizadas quatro curvas de ruptura experimentais da remoção de níquel em colunas de leito fixo com as seguintes vazões de alimentação: 2, 4, 6

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

e 8 ml/min. Para este conjunto de dados, essa foi a única condição de operação modificada. Na Tabela 13 são apresentadas às condições operacionais e as propriedades do leito. Os outros parâmetros usados na simulação são apresentados na Tabela 14.

Tabela 13 – Condições operacionais e propriedades do leito na sorção do níquel (II) (pH = 3,0; Temperatura = 30 °C)

Q (L/min)	C_0 (meq/L)	ρ_L (g/L)	ε
0,002	2,140	41,359	0,875
0,004	2,110	41,361	0,870
0,006	2,120	41,537	0,876
0,008	2,270	41,791	0,880

Tabela 14 – Parâmetros usados na simulação da remoção dos íons níquel (II) em coluna de leito fixo

Parâmetros						
L_p	L	d_p	d_L	μ	ρ_F	D_m
(cm)	(cm)	(cm)	(cm)	(g/cm min)	(g/cm ³)	(cm ² /min)
0,22	30,50	0,17	2,80	0,51	1,00	0,000397

Fonte: VEIT (2006)

Os valores da viscosidade, μ , e da densidade, ρ_F , da água, bem como da difusividade molecular do níquel (II) foram obtidos no livro LIDE (1996-1997).

Os valores do coeficiente de dispersão axial usado nos Modelos 4 e 5 foram obtidos a partir da Equação (6). Os valores deste parâmetro são apresentados na Tabela 15.

Na Tabela 15, é observado que a dispersão axial aumenta com o aumento da taxa de fluxo. O coeficiente de dispersão axial é afetado pela difusão molecular e a dispersão é relacionada com a taxa de fluxo (CHEN e WANG, 2004). CHEN e WANG (2004) verificaram um aumento significativo do coeficiente de dispersão axial com o aumento da taxa de fluxo.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 15 – Dispersão axial da remoção de níquel (II) em coluna de leito fixo

Q (L/min)	u_0 (cm/min)	D_L (cm ² /min)
0,002	0,371	0,065
0,004	0,747	0,130
0,006	1,112	0,195
0,008	1,476	0,260

O tempo de contato é muito importante no projeto de colunas de adsorção, portanto a vazão volumétrica é um dos principais parâmetros no projeto de uma coluna de adsorção de leito fixo (McKAY e BINNO, 1990). Nos casos em que o processo de adsorção é controlado pela resistência à transferência de massa no interior da partícula, baixas vazões volumétricas resultam em elevados tempos de residência permitindo que ocorra a adsorção, conseqüentemente aumentando a quantidade adsorvida na fase estacionária. Nos casos em que a transferência de massa externa é a etapa controladora, altas vazões volumétricas favorecem o decréscimo da resistência do filme líquido externo e o aumento do coeficiente de transferência de massa. Estes dois efeitos são antagônicos, a resposta do parâmetro vazão deve ser intermediária a estes dois extremos e devem ocorrer ao mesmo tempo (KO *et al.*, 2000).

KO *et al* (2001) sugeriu que macroscopicamente, quando a vazão volumétrica aumenta, o tempo de residência do fluido no leito diminui resultando em uma baixa utilização da capacidade de sorção do leito, e microscopicamente a mudança da vazão volumétrica afeta apenas a difusão no filme externo, mas não a difusão do íon na partícula. Outros pesquisadores (GILLIAND e BADDOUR, 1953; WEBER e LIU, 1981) sugeriram o mesmo comportamento para o coeficiente de transferência de massa no filme externo e para o coeficiente de transferência de massa intrapartícula em relação à mudança na taxa de fluxo. De acordo com (LATHEEF *et al.*, 2000) o coeficiente efetivo de difusão intrapartícula é constante, pois a difusão é uma propriedade intrínseca da partícula de adsorvente e independente da taxa de fluxo. Segundo CHEN e WANG (2004) mudanças na taxa de fluxo não têm impacto sobre a difusividade nos poros do adsorvente. De acordo KO *et al* (2001) elevadas vazões volumétricas resultam em pequenas resistências no filme líquido e elevados valores do coeficiente de transferência de massa externo.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Quando a taxa de fluxo aumenta, a quantidade de soluto na entrada aumenta, resultando em uma redução da superfície do filme e desse modo aumenta a taxa de transferência de massa no filme externo (SHEEJA *et al.*, 2002).

HAN *et al* (2005) que investigaram a remoção de cobre e chumbo em coluna de leito utilizando como adsorvente casca de cereais, avaliaram os efeitos da taxa de fluxo na curva de ruptura e verificaram que para as menores taxas de fluxo, o íon metálico tem mais tempo de contato com o adsorvente o que resulta numa maior eficiência na remoção dos íons na coluna. Resultados obtidos por HAN *et al* (2005) mostraram que o aumento da taxa de fluxo contribuiu para que a capacidade de adsorção da coluna alcançasse o equilíbrio mais rapidamente, o que segundo HAN *et al* (2005) pode causar um efeito negativo na eficiência da transferência de massa.

AKSU e GÖNEN (2003) observaram uma maior inclinação da curva de ruptura na remoção de fenol pela resina de troca iônica Mowital[®]B30H para os maiores valores da taxa de fluxo. O tempo de ruptura e a quantidade total de fenol adsorvido também decresceram com o aumento da taxa de fluxo. Resultados similares têm sido obtidos por diversos pesquisadores (OTERO *et al.*, 2005; COSTODES-TATY *et al.*, 2005; IGLESAKIS *et al.*, 2004) para diferentes sistemas. Segundo AKSU e GÖNEN (2003) este comportamento é justificado pelo tempo de residência insuficiente do soluto na coluna, pela difusão do soluto dentro dos poros do bioadsorvente e pelo número limitado de sítios ativos na biomassa usada para adsorção.

COSTODES-TATY *et al* (2005) que investigaram a remoção de íons metálicos em coluna de leito fixo utilizando como adsorvente resíduos de *Pinus sylvestris*, verificaram um decréscimo da eficiência na remoção dos íons metálicos quando se aumentou a taxa de fluxo. De acordo com COSTODES-TATY *et al* (2005) este comportamento foi devido à diminuição do tempo de contato entre o adsorvente e a fase fluida quando se aumentou a taxa de fluxo. Segundo COSTODES-TATY *et al* (2005) quando o processo é controlado pela difusão intrapartícula, o aumento da taxa de fluxo conduz a uma baixa capacidade de sorção do leito. Quando a taxa de fluxo diminui o tempo de contato na coluna é maior, e a difusão intrapartícula torna-se então efetiva, pois os íons metálicos têm mais tempo para difundir entre as partículas do adsorvente e uma maior capacidade de adsorção é obtida. Segundo alguns pesquisadores (COSTODES-TATY *et al.*, 2005; IGLESAKIS *et al.*, 2004;

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

MILAN *et al.*, 1997) às altas taxas de fluxo, o adsorvente satura mais rapidamente, certamente devido ao baixo de tempo de contato entre o adsorvente e a fase fluida e uma fraca distribuição do líquido dentro da coluna.

IV.4.1 Sorção dos Íons Níquel (II) – Modelo de Bohart e Adams

No modelo de Bohart e Adams foi ajustado apenas o parâmetro da constante cinética de adsorção (k_a) para cada uma das vazões volumétricas. Neste trabalho foi usada a capacidade de sorção do adsorvente como sendo a quantidade de metal removida quando o sistema está em equilíbrio, sendo esta capacidade calculada a partir de dados experimentais de curva de ruptura através da Equação (5). Os valores da constante cinética de adsorção, bem como o seu desvio padrão são apresentados na Tabela 16. Nas Figuras 32 a 35 são apresentadas as curvas de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Bohart e Adams.

Tabela 16 – Valores ajustados da constante cinética de adsorção do níquel para o Modelo de Bohart e Adams

Vazão volumétrica, Q (L/min)	Constante cinética de adsorção, k_a (L/meq min)	Desvio padrão
0,002	0,0010	0,00006
0,004	0,0018	0,00008
0,006	0,0027	0,00035
0,008	0,0030	0,00024

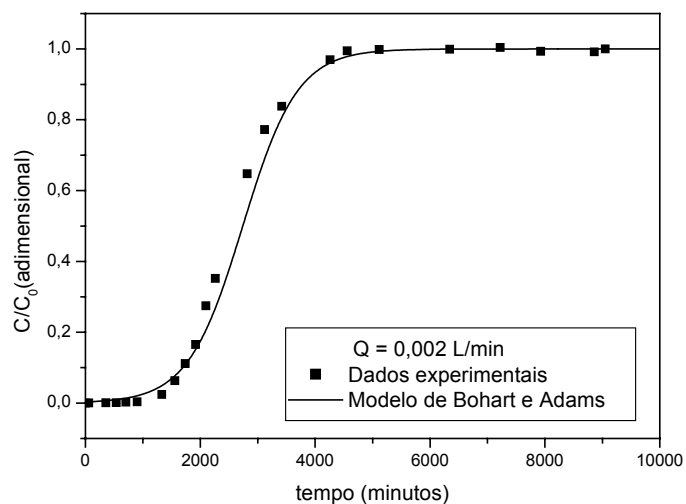


Figura 32 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Bohart e Adams para o níquel (II), vazão volumétrica de 0,002 L/min

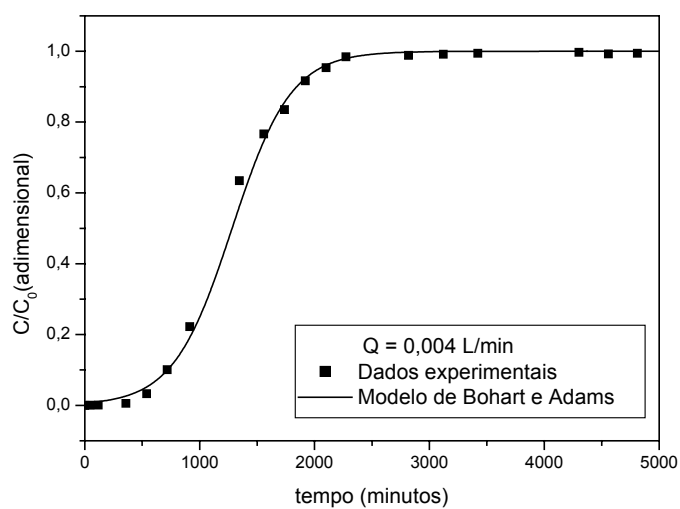


Figura 33 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Bohart e Adams para o níquel (II), vazão volumétrica de 0,004 L/min

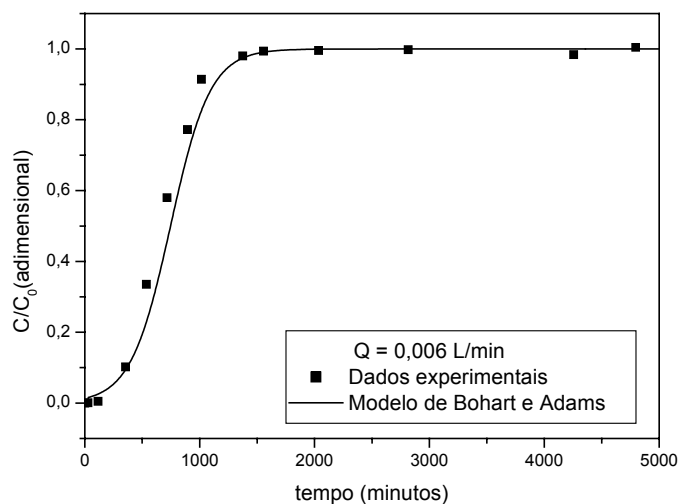


Figura 34 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Bohart e Adams para o níquel (II), vazão volumétrica de 0,006 L/min

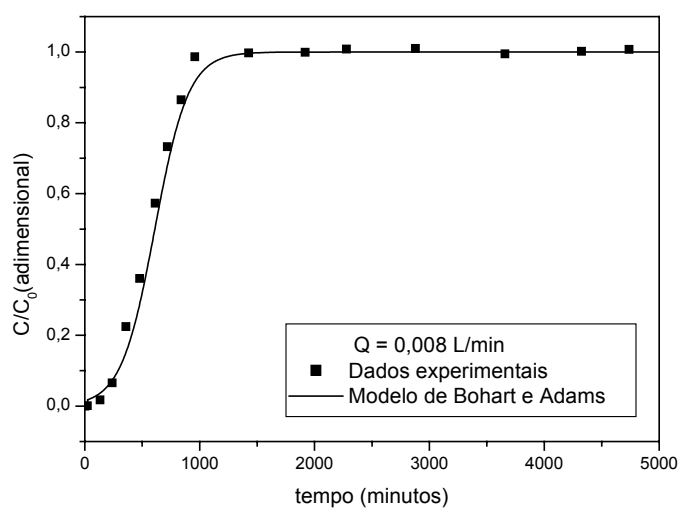


Figura 35 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Bohart e Adams para o níquel (II), vazão volumétrica de 0,008 L/min

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

I.V.2 Sorção dos Íons Níquel (II) – Modelo de Thomas

No modelo de Thomas foi ajustado o valor da constante cinética de adsorção (k_a) para cada uma das vazões volumétricas. Os valores destes parâmetros, bem como o seu desvio padrão são apresentados na Tabela 17. Nesta Tabela também são apresentados os valores da constante cinética de dessorção calculadas a partir do valor da constante da isoterma de Langmuir, K , e da constante cinética de adsorção. Nas Figuras 36 a 39 são apresentadas às curvas de ruptura experimental e simuladas pelo Modelo de Thomas.

Tabela 17 – Valores ajustados da constante cinética de adsorção do níquel para o modelo de Thomas

Vazão volumétrica, Q (L/min)	Constante cinética de adsorção, k_a ($L/meq\ min$)	Constante cinética de dessorção k_d (min^{-1})
0,002	$0,0009 \pm 0,0002$	0,0020
0,004	$0,0017 \pm 0,0084$	0,0038
0,006	$0,0042 \pm 0,0013$	0,0092
0,008	$0,0033 \pm 0,0179$	0,0073

Os valores obtidos para o desvio padrão da constante cinética de adsorção (k_a) na vazão volumétrica de 0,004 e 0,008 L/min , apresentados na Tabela 17, tiveram uma ordem alta comparado ao valor do parâmetro ajustado. Com isso, o verdadeiro valor destes parâmetros pode estar entre $-0,0067$ e $0,0101$ para a vazão volumétrica de 0,004 L/min , e entre $-0,0146$ e $0,0212$ para a vazão volumétrica de 0,008 L/min . Os dois limites tem sinais contrários e, segundo BRUNS *et al* (1996) o valor estatístico verdadeiro destes parâmetros pode ser igual a zero.

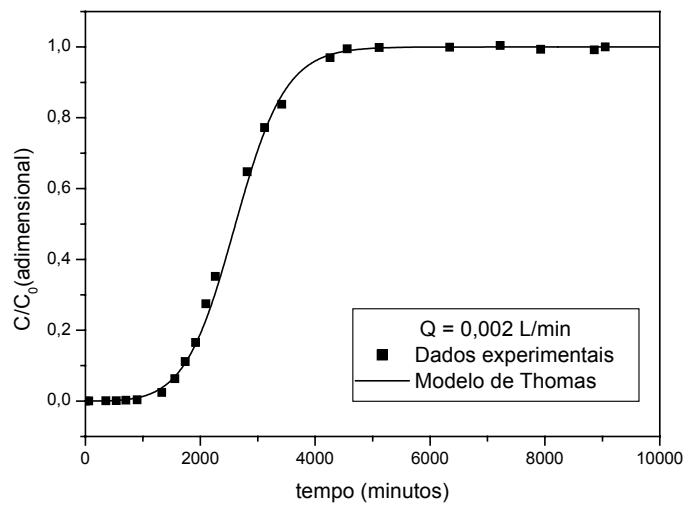


Figura 36 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Thomas, vazão volumétrica de 0,002 L/min

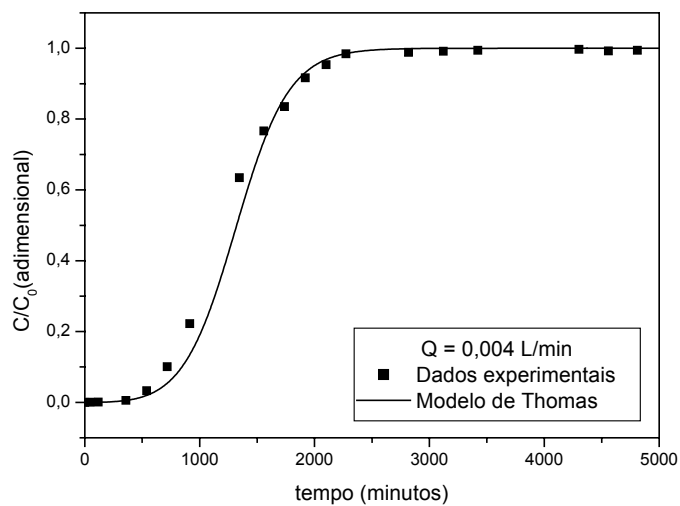


Figura 37 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Thomas, vazão volumétrica de 0,004 L/min

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

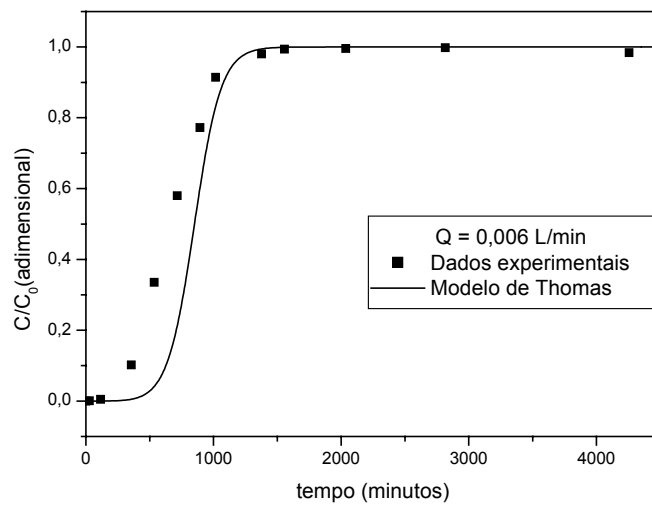


Figura 38 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Thomas, vazão volumétrica de 0,006 L/min

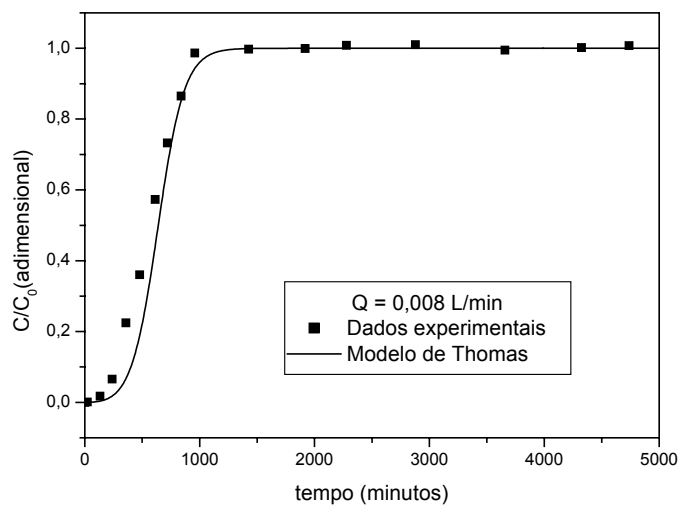


Figura 39 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de Thomas, vazão volumétrica de 0,008 L/min

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.4.3 Sorção dos Íons Níquel (II) – Modelo 4

No modelo 4, foi considerado que as resistências controladoras da transferência de massa são a difusão do íon no filme líquido externo e a difusão do íon no adsorvente. Neste modelo foi ajustado um único coeficiente de transferência de massa intrapartícula (K_s) para todo conjunto de dados, enquanto que para o coeficiente de transferência de massa no filme líquido externo (K_f) foi ajustada uma correlação, representada pela Equação (125), em função do fator de Chilton-Colburn, também, para todo o conjunto de dados.

Neste modelo os parâmetros ajustados foram K_s , A e n . Na Tabela 18 são apresentados os valores dos parâmetros ajustados. A partir do valor do parâmetro A e utilizando a Equação (69) foi determinado o valor de W ($W = 4,25$). Assim, obteve-se a seguinte correlação para o cálculo do coeficiente de transferência de massa externo:

$$J_D = 4,25 N_{Re}^{(-0,318)} \quad (125)$$

Tabela 18 – Valores dos parâmetros ajustados no modelo 4

Parâmetro	Valor
K_s [min^{-1}]	0,030
$A \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \left(\frac{\text{cm}^2 \text{ min}}{\text{g}} \right)^{n-1} \right]$	0,215
n [adimensional]	0,682

Os valores utilizados na Equação (69) para o cálculo de W foram: comprimento da partícula de adsorvente (placa plana) $L_p = 0,220 \text{ cm}$, viscosidade da fase fluida $\mu = 0,510 \text{ g/cm min}$, densidade da fase fluida $\rho_f = 1 \text{ g/cm}^3$, porosidade média $\bar{\varepsilon} = 0,875$. A difusividade molecular do íon níquel a diluição infinita na água é de $D_m = 3,97 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{min}$ (Fonte: LIDE, 1996-1997).

Na Tabela 19 são apresentados os valores do coeficiente de transferência de massa no filme externo obtido a partir da Equação (125) e o valor médio calculado pelas correlações apresentadas nas Equações (13) a (16).

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 19 - Coeficiente de transferência de massa no filme externo calculado pela nova correlação e valor médio calculado pelas correlações da literatura - Modelo 4

Q (L/min)	Nova correlação		Média das correlações da literatura	
	k_f (cm/min)	K_F (min^{-1})	k_f (cm/min)	K_F (min^{-1})
	Eq. 122	Eq. 65		
0,002	0,026	0,110	0,045	0,191
0,004	0,041	0,177	0,056	0,239
0,006	0,054	0,232	0,064	0,272
0,008	0,066	0,281	0,070	0,299

Nas Figuras 40 a 43 são apresentadas às curvas de ruptura experimental e simuladas por este modelo.

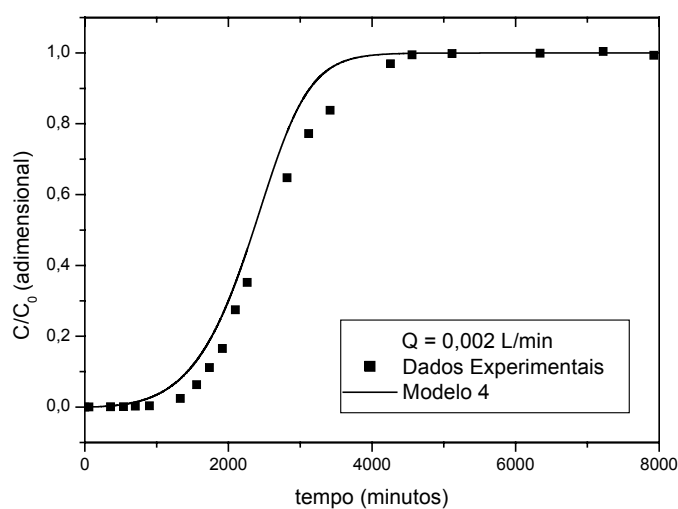


Figura 40 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo 4, vazão volumétrica de 0,002 L/min

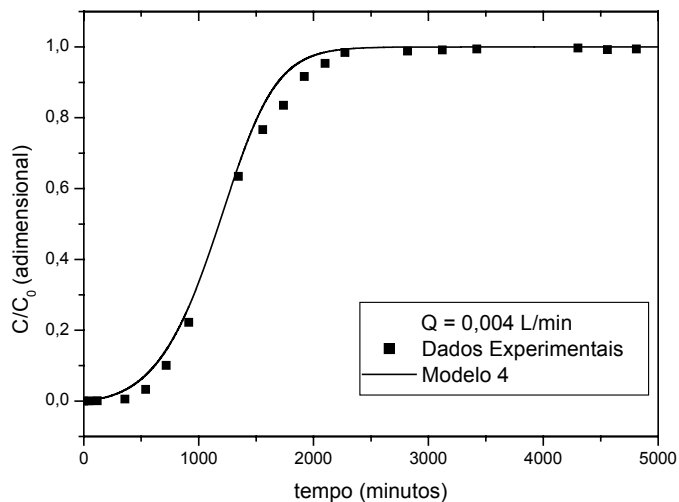


Figura 41 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo 4, vazão volumétrica de 0,004 L/min

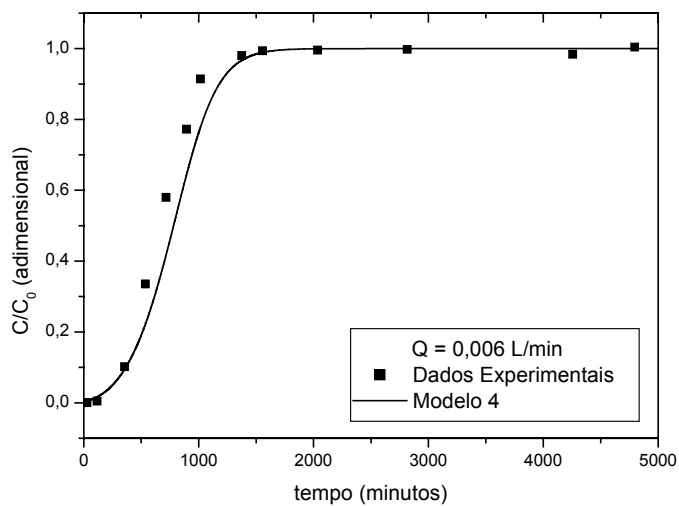


Figura 42 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo 4, vazão volumétrica de 0,006 L/min

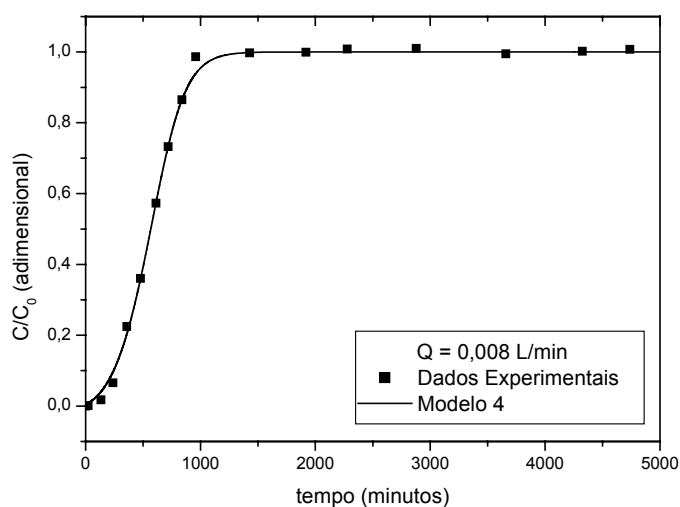


Figura 43 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo 4, vazão volumétrica de 0,008 L/min

Correlações empíricas têm sido usadas para diferentes sistemas e podem prever valores completamente diferentes para o coeficiente de transferência de massa no filme externo. Até mesmo quando aplicadas em colunas de leito fixo contendo o mesmo tipo de material adsorvente, as correlações têm produzido erros de até 20% na estimativa do coeficiente de transferência de massa no filme externo. A topografia e a rugosidade do adsorvente ou da resina de troca iônica tem mostrado ser um fator relativamente importante para estimativa do coeficiente de transferência de massa no filme externo em colunas de leito fixo (WEBER e LIU, 1981). Contudo, verifica-se a importância de uma correlação para estimar o coeficiente de transferência de massa no filme externo para um sistema de leito fixo que utiliza como adsorvente a biomassa de alga marinha *Sargassum sp.*, a qual tem características específicas (geometria, rugosidade, etc.).

KO *et al* (2003) propuseram uma correlação para estimar o coeficiente de transferência de massa no filme líquido externo no sistema metal-carvão, e verificaram que a nova correlação produz um melhor ajuste da curva de ruptura aos dados experimentais do que usando as correlações já existentes na literatura.

PAN *et al* (2005) investigaram a remoção de compostos fenólicos em coluna de leito, e para representar o comportamento dinâmico da coluna utilizaram um modelo que

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

considera como etapa controladora da transferência de massa a resistência do filme líquido externo. Avaliando o efeito da taxa de fluxo sobre o coeficiente de transferência de massa, PAN *et al* (2005), verificaram um comportamento linear do mesmo com a vazão. CHERN e CHIEN (2002) também encontraram o mesmo comportamento para o coeficiente de transferência de massa no filme.

Resultados similares do comportamento do coeficiente de transferência de massa externo com a mudança de vazão foi produzido pela nova correlação proposta neste trabalho, como mostra a Figura 44.

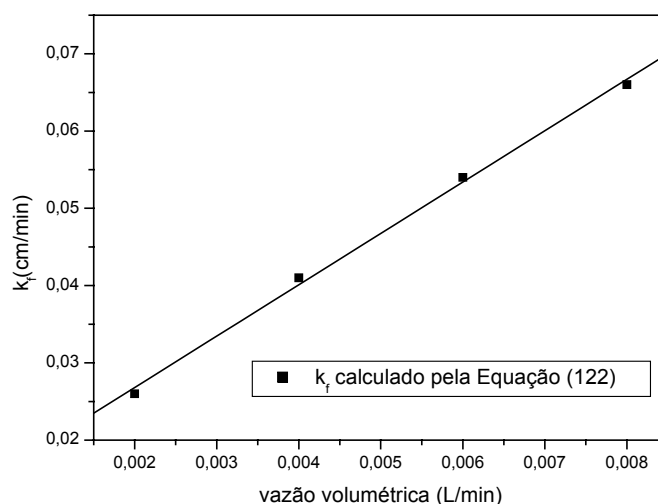


Figura 44 – Comportamento do coeficiente de transferência de massa externo com a vazão volumétrica

O valor do coeficiente de transferência de massa intrapartícula, apresentado na Tabela 18, é inferior aos valores do coeficiente de transferência de massa externo, mostrados na Tabela 19, portanto, isto mostra que a etapa controladora do processo de adsorção do níquel em coluna de leito fixo é a resistência à transferência de massa intrapartícula. Resultados similares foram obtidos na remoção do cobre (II) em coluna de leito fixo utilizando o modelo que considera as etapas de difusão no filme e difusão no interior do adsorvente como etapas controladoras do processo de adsorção.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.4.4 Sorção dos Íons Níquel (II) – Modelo 5

O modelo 5, considerou uma resistência para transferência de massa global na fase fluida e a cinética de adsorção/dessorção do íon na superfície do adsorvente. Neste modelo foi ajustado um valor para a constante cinética de adsorção (k_a) e um valor para o coeficiente de transferência de massa global (K_T) para cada vazão de alimentação.

Na Tabela 20 são apresentados os valores da constante cinética de adsorção e do coeficiente de transferência de massa global na fase fluida ajustados para este modelo à diferentes vazões de alimentação, bem como o seus respectivos desvios padrão.

Tabela 20 – Valores dos parâmetros ajustados no modelo 5

Vazão volumétrica, Q (L/min)	Constante cinética de adsorção, k_a ($L/meq\ min$)	Coeficiente de transferência de massa global na fase fluida, K_T (min^{-1})
0,002	$0,0049 \pm 0,0019$	$0,1250 \pm 0,1415$
0,004	$0,0040 \pm 0,0072$	$0,2187 \pm 0,2320$
0,006	$0,0040 \pm 0,0090$	$0,4047 \pm 0,2500$
0,008	$0,0047 \pm 0,0022$	$0,4827 \pm 0,2495$

Nas Figuras 45 a 48 são apresentadas as curvas de ruptura experimental e simuladas por este modelo.

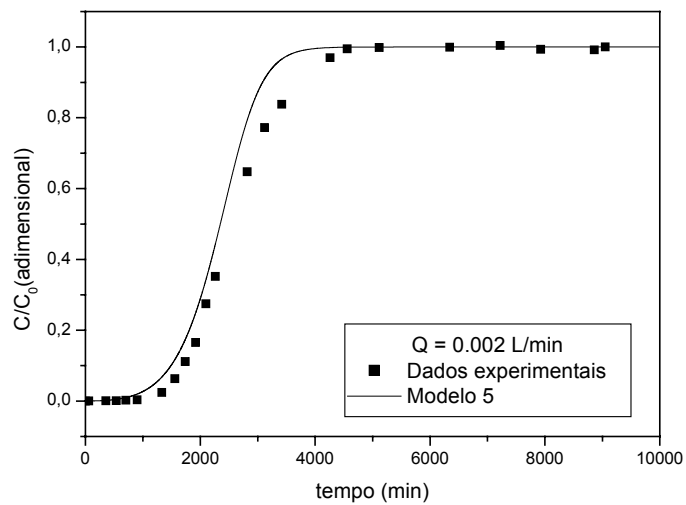


Figura 45 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo 5, vazão volumétrica de 0,002 L/min

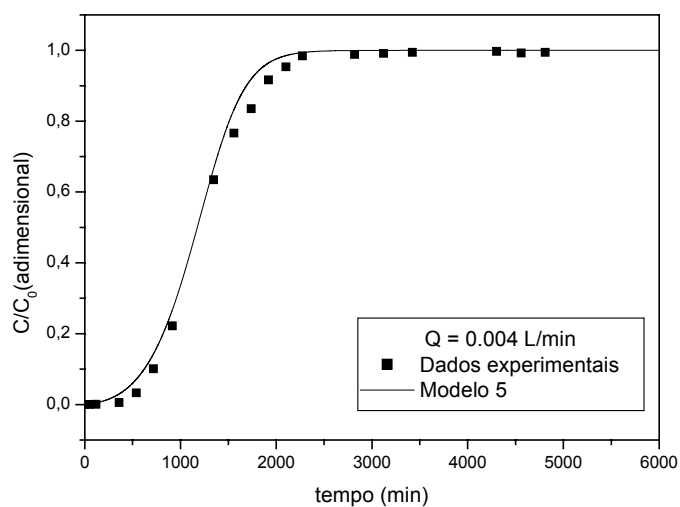


Figura 46 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo 5, vazão volumétrica de 0,004 L/min

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

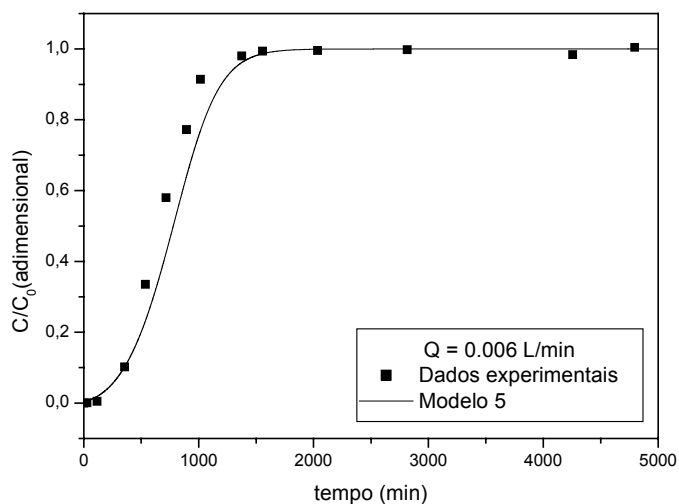


Figura 47 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo 5, vazão volumétrica de 0,006 L/min

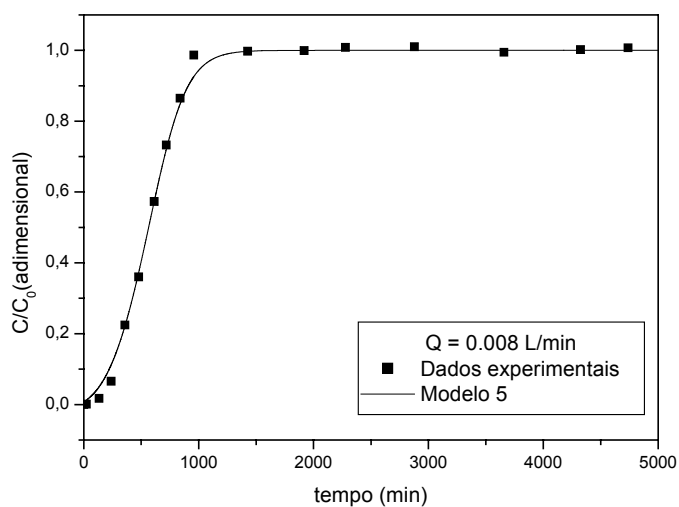


Figura 48 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo 5, vazão volumétrica de 0,008 L/min

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os valores da constante cinética de adsorção, mostrados na Tabela 20, são inferiores aos valores do coeficiente de transferência de massa global, mostrados nesta Tabela, neste caso, a cinética de adsorção/dessorção na superfície do adsorvente é a etapa controladora do processo de adsorção do níquel em coluna de leito fixo em relação a resistência para transferência de massa.

A partir dos valores ajustados para o coeficiente de transferência de massa global na fase fluida, mostrados na Tabela 20, foi observado um comportamento linear do mesmo com a vazão volumétrica, conforme apresentado na Figura 49.

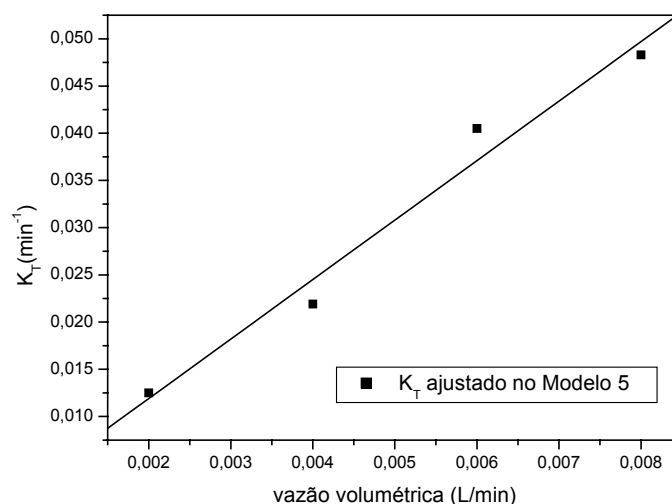


Figura 49 – Comportamento do coeficiente de transferência de massa global com a vazão volumétrica

A partir das curvas de ruptura geradas pela resolução dos Modelos de Bohart&Adams e Thomas e pelos Modelos 4 e 5, verificou-se que todos os modelos representaram apropriadamente a remoção dos íons níquel (II) em coluna de leito fixo nas vazões volumétricas investigadas. No entanto, para os modelos 4 e 5 foi observado uma pequena discrepância entre a curva de ruptura experimental e a obtida pela solução dos modelos na vazão de 0,002 L/min , como mostrado nas Figuras 40 e 45. Esta discrepância

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

pode ser explicada pelo desvio de 15,97 % observado entre a capacidade de remoção experimental e calculada pelo modelo de Langmuir, como mostrado na Tabela 5.

IV.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS MODELOS

Nesta seção é apresentada uma análise estatística que visa avaliar o grau de ajuste dos modelos aos dados experimentais de curva de ruptura. Para tanto, foi calculado a função objetivo, representada pela Equação (121), o coeficiente de correlação, R^2 , e a variância dos modelos, s^2 . Este tópico é dividido em duas etapas: a primeira analisa o ajuste dos Modelos de Bohart e Adams, Thomas e dos Modelos (1), (2) e (3) aos dados de sorção do cobre (II), enquanto a segunda avalia o ajuste dos modelos (4) e (5) e dos Modelos de Thomas e de Bohart&Adams aos dados experimentais de sorção do níquel (II). A metodologia de cálculo do coeficiente de correlação e da variância é apresentada no anexo III.

O exame de resíduos é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. Um modelo que deixe resíduos consideráveis é obviamente um modelo ruim. O modelo ideal não deixaria resíduo algum (BRUNS *et al.*, 1996).

Na teoria da probabilidade e na estatística, a variância de uma variável aleatória é uma medida de sua dispersão estatística, indicando quão longe em geral os seus valores se encontram do valor esperado. O coeficiente de correlação tem como valor máximo 1, e ele só ocorrerá se não houver resíduo algum e portanto toda variação em torno da média for explicada pela regressão (BRUNS *et al.*, 1996). Portanto, valores do coeficiente de correlação próximo da unidade e valores baixos de variância indicam um bom ajuste do modelo.

IV.5.1 Análise Estatística dos Modelos Ajustados aos Dados Experimentais de Curva Ruptura do Cobre (II)

Os Modelos de Bohart e Adams, Thomas e os Modelos (1), (2) e (3) foram analisados estatisticamente a partir dos dados experimentais de curva de ruptura do cobre

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

(II). Foram calculados para cada um dos modelos citados anteriormente o valor da função objetivo, F_{OBJ} , o coeficiente de correlação, R^2 , e a variância, s^2 , para todas as concentrações de alimentação. Estes valores são apresentados na Tabela 21.

Embora para a concentração de alimentação de 3,21 *meq/L* tenha ocorrido uma pequena discrepância entre a curva de ruptura experimental e a obtida pela solução dos modelos apresentados nas seções IV.3.1 a IV.3.5, estes representaram satisfatoriamente a dinâmica de remoção dos íons cobre em coluna de leito fixo pela biomassa de alga marinha *Sargassum sp* nos casos investigados. Conforme os resultados apresentados na Tabela 21, embora a diferença entre os modelos não seja acentuada, o modelo que se ajustou melhor aos dados experimentais de curva de ruptura foi o Modelo 1, pois para este foram encontrados os valores do coeficiente de correlação mais próximo da unidade e os menores valores da função objetivo e da variância.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 21 – Análise estatística dos modelos utilizados para representar a sorção do cobre (II)

C_0 (meq/L)	Modelos														
	Bohart e Adams			Thomas			1			2			3		
	F_{OBJ}	R^2	s^2	F_{OBJ}	R^2	s^2	F_{OBJ}	R^2	s^2	F_{OBJ}	R^2	s^2	F_{OBJ}	R^2	s^2
1,04	0,0083	0,9977	0,0004	0,0348	0,9024	0,0186	0,0025	0,9993	0,0001	0,0093	0,9974	0,0005	0,0103	0,9978	0,0004
2,08	0,0049	0,9978	0,0004	0,0321	0,9099	0,0167	0,0016	0,9993	0,0001	0,0052	0,9977	0,0005	0,0194	0,9934	0,0014
3,21	0,0537	0,9756	0,0045	0,0335	0,8279	0,0316	0,0090	0,9959	0,0008	0,0187	0,9915	0,0019	0,0331	0,9874	0,0025
6,36	0,0072	0,9975	0,0005	0,0123	0,8874	0,0228	0,0017	0,9994	0,0001	0,0099	0,9958	0,0008	0,0219	0,9931	0,0015
Valores médios	0,0185	0,9921	0,0014	0,0282	0,8819	0,0224	0,0037	0,9985	0,0003	0,0108	0,9956	0,0009	0,0212	0,9929	0,0058

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.5.2 Análise Estatística dos Modelos Ajustados aos Dados Experimentais de Curva Ruptura do Níquel (II)

Os Modelo de Thomas, de Bohart&Adams e os Modelos (4) e (5) foram avaliados estatisticamente a partir dos dados experimentais de curva de ruptura do níquel (II). Foram calculados para cada um dos modelos citados anteriormente o valor da função objetivo, F_{OBJ} , do coeficiente de correlação, R^2 , e da variância, s^2 , para todas as vazões de alimentação. Estes valores são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 – Análise estatística dos modelos utilizados para representar a sorção do níquel (II)

Q (L/min)	Modelo de Bohart&Adams			Modelo de Thomas			Modelo 4			Modelo 5		
	F_{OBJ}	R^2	s^2	F_{OBJ}	R^2	s^2	F_{OBJ}	R^2	s^2	F_{OBJ}	R^2	s^2
0,002	0,0330	0,9925	0,0015	0,0065	0,8548	0,0277	0,0852	0,9806	0,0043	0,0853	0,9820	0,0038
0,004	0,0083	0,9976	0,0005	0,0238	0,8575	0,0279	0,0223	0,9937	0,0014	0,0210	0,9945	0,0011
0,006	0,0405	0,9834	0,0031	0,2662	0,9191	0,0148	0,0752	0,9692	0,0068	0,0727	0,9684	0,0064
0,008	0,0252	0,9913	0,0016	0,0799	0,9327	0,0111	0,0045	0,9984	0,0003	0,0038	0,9986	0,0003
Valores médios	0,0267	0,9912	0,0017	0,0941	0,8910	0,0204	0,0468	0,9855	0,0032	0,0457	0,9859	0,0029

A partir dos valores médios mostrados na Tabela 22 é possível perceber que o Modelo de Bohart&Adams foi o que se ajustou melhor aos dados experimentais de curva de ruptura do níquel, pois para este Modelo foram obtidos os menores valores médios da função objetivo e da variância, e o valor do coeficiente de correlação médio mais próximo da unidade. No entanto, esta diferença entre os modelos não foi muito acentuada, e dessa forma pôde-se concluir que todos os modelos produziram bons resultados para a função objetivo, para o coeficiente de correlação e para a variância dos modelos.

IV.6 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DOS PARÂMETROS

Para investigar os efeitos dos parâmetros K_S , K_F , K_T e k_a na curva de ruptura foi realizada uma análise de sensibilidade. Os Modelos (1) e (3) foram selecionados para tal análise. Para gerar as curvas de ruptura foram utilizadas as condições de operação referente à concentração de cobre (II) igual a 1,04 meq/L.

IV.6.1 Análise de Sensibilidade dos Parâmetros do Modelo 1

Os parâmetros do Modelo 1 que foram selecionados para a análise de sensibilidade foram o coeficiente de transferência de massa no filme líquido externo, K_F , e o coeficiente de transferência de massa intrapartícula, K_S .

Na Figura 50 é mostrada a análise de sensibilidade do coeficiente de transferência de massa intrapartícula. Nesta análise o coeficiente de transferência de massa no filme externo foi fixado no valor estimado ($K_F = 0,6792 \text{ min}^{-1}$) e o coeficiente de transferência de massa intrapartícula foi variado tendo como base o valor estimado, conforme ilustrado na Figura 50.

Na Figura 51 é mostrada a análise de sensibilidade do coeficiente de transferência de massa no filme externo. Nesta análise o coeficiente de transferência de massa intrapartícula foi fixado no valor estimado ($K_S = 0,0016 \text{ min}^{-1}$) e o coeficiente de transferência de massa no filme externo foi variado tendo como base o valor estimado, conforme ilustrado na Figura 51.

Nas Figuras 50 e 51 pôde-se notar que ambos os parâmetros tiveram efeito significativo na curva de ruptura que representou a dinâmica de sorção dos íons cobre (II). A variação do parâmetro K_F afetou principalmente o ponto de ruptura e, pôde-se verificar que o decréscimo do coeficiente de transferência de massa no filme externo, ou seja, o aumento da resistência devido ao filme externo fez com que a fase fluida atingisse o ponto de ruptura em intervalos de tempo mais recentes. Segundo STUART e CAMP (1966) tanto a resistência à transferência de massa no filme líquido externo quanto a difusão interna afetam a taxa de adsorção em colunas de leito fixo. STEPHEN *et al* (2005) que

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

investigaram remoção de tinturas básicas de uma solução aquosa em reator batelada usando como adsorvente casca de amendoim, verificaram que o mecanismo que controla a transferência de massa no processo de adsorção de tintas presente em soluções aquosas pode variar com o tempo. De acordo com STEPHEN *et al* (2005) nos primeiros estágios o mecanismo controlador foi resistência no filme líquido externo, enquanto que nos estágios de tempo mais avançados a etapa controladora foi difusão do soluto para dentro da partícula de adsorvente. Contudo, isso pode explicar a influência de ambos os parâmetros na curva de ruptura, simulada para representar a sorção dos íons cobre (II).

CHEN e WANG (2004) aplicaram um modelo matemático para representar a remoção de cobre em coluna de leito fixo usando como adsorvente carvão ativo e, verificaram por meio de análises de sensibilidade que tanto a resistência no filme externo quanto a resistência à difusão intrapartícula afetam o ponto de ruptura. Resultados obtidos por CHEN e WANG (2004), na análise de sensibilidade, mostraram que o aumento do parâmetro de difusão intrapartícula promove uma maior inclinação da curva de ruptura, o que concorda com a análise de sensibilidade do coeficiente de transferência de massa intrapartícula, mostrada na Figura 50. De acordo com os autores a resistência devido ao filme externo controla o estágio inicial de transferência de massa até o ponto de ruptura. Resultados similares foram obtidos por KO *et al* (2003), BROSILLON *et al* (2001) e GOMEZ-SALAZAR *et al* (2004).

KO *et al* (2001) representaram por meio de modelagem matemática a dinâmica de remoção de cobre em coluna de leito fixo utilizando como adsorvente carvão de osso e, verificaram através de análises de sensibilidade que o coeficiente de transferência de massa no filme externo não afetou significativamente a curva de ruptura, enquanto que a transferência de massa intrapartícula afetou a inclinação da curva de ruptura. A pouca influência da resistência à transferência de massa no filme externo verificada por KO *et al* (2001) provavelmente deveu-se ao fato do sistema estar sujeito a uma alta taxa de fluxo.

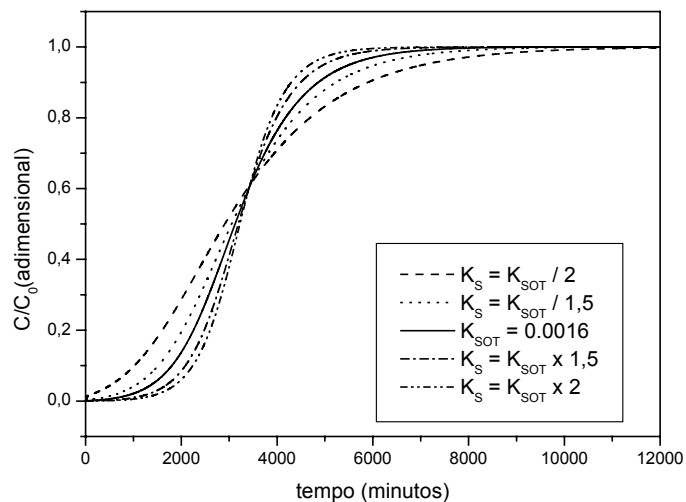


Figura 50 – Análise de sensibilidade do coeficiente de transferência de massa intrapartícula no Modelo 1

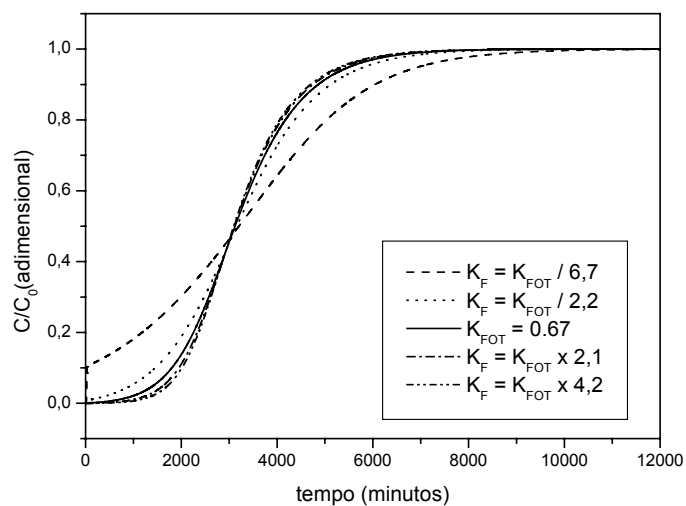


Figura 51 – Análise de sensibilidade do coeficiente de transferência de massa no filme externo no Modelo 1

IV.6.2 Análise de Sensibilidade dos Parâmetros do Modelo 3

Os parâmetros do modelo 3 que foram selecionados para a análise de sensibilidade foram o coeficiente de transferência de massa global na fase fluida, K_T , e a constante cinética de adsorção, k_a .

Na Figura 52 é mostrada a análise de sensibilidade da constante cinética de adsorção. Nesta análise o coeficiente de transferência de massa global foi fixado no valor estimado ($K_T = 0,9991 \text{ min}^{-1}$) e para a constante cinética foram atribuídos diversos valores tendo como base o valor estimado, conforme ilustrado na Figura 52.

Na Figura 53 é mostrada a análise de sensibilidade do coeficiente de transferência de massa global. Nesta análise a constante cinética foi fixada no valor estimado ($k_a = 0,0016 \text{ L/meq min}$) e para o coeficiente de transferência de massa global foram atribuídos diversos valores tendo como base o valor estimado, conforme ilustrado na Figura 53.

Nas Figuras 52 e 53 foi observado que ambos os parâmetros tiveram efeito significativo na curva de ruptura que representa a dinâmica de sorção dos íons cobre em coluna de leito fixo, sendo que o coeficiente de transferência de massa afeta principalmente o tempo de ruptura, o que pode indicar que os primeiros estágios do processo de adsorção são controlados pela resistência à transferência de massa. A variação da constante cinética de adsorção teve um efeito mais significativo na inclinação da curva de ruptura. O aumento do valor deste parâmetro promove uma maior inclinação da curva de ruptura, o que indica uma maior força motriz para o processo de adsorção para os maiores valores da constante cinética.

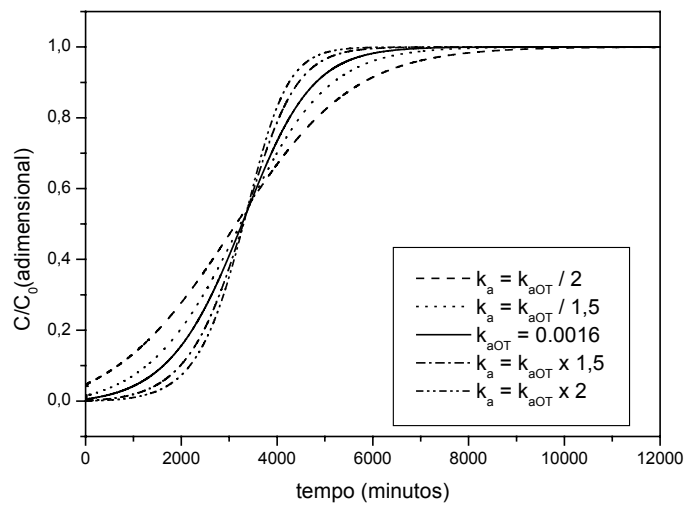


Figura 52 – Análise de sensibilidade da constante cinética de adsorção no Modelo

3

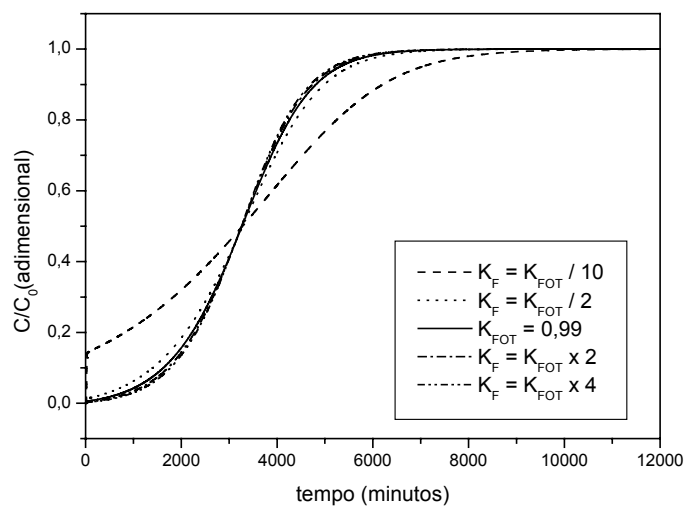


Figura 53 – Análise de sensibilidade do coeficiente de transferência de massa global na fase fluida no Modelo 3

IV.7 SIMULAÇÃO DA DINÂMICA DA COLUNA DE LEITO FIXO COM CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO VARIÁVEL

Visando simular um caso mais próximo da realidade de um processo de adsorção de metais pesados em coluna de leito fixo foi simulado uma concentração de alimentação variável para o sistema, visando verificar o comportamento dinâmico da coluna exposta a um caso simulando a realidade. O modelo que foi utilizado foi àquele que considera a resistência à transferência de massa global na fase fluida e a cinética de adsorção/dessorção na superfície do adsorvente. Neste modelo os parâmetros ajustados foi o coeficiente de transferência de massa global na fase fluida e a constante cinética de adsorção, os quais não dependem da concentração de alimentação, sendo este o motivo da escolha deste modelo para simular uma concentração de alimentação variável.

Para simular uma concentração de alimentação variável na dinâmica de sorção em coluna de leito fixo, foi implantado no programa um gerador aleatório de perturbações, no qual foram estipulados a perturbação máxima (25 % da concentração de alimentação) e o intervalo de tempo em que deveriam ocorrer tais perturbações. Deve-se ressaltar que este tipo de perturbação “sobe e desce” representa um efluente de uma indústria que contém metais pesados. Na Figuras 54, 56, 58 e 60 são apresentadas o comportamento da concentração de alimentação devido as perturbações para as concentrações de alimentação inicial de 1, 2, 3 e 6 meq/L, respectivamente, enquanto nas Figuras 55, 57, 59 e 61 são apresentadas as curvas de ruptura expostas as perturbações na concentração de alimentação.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

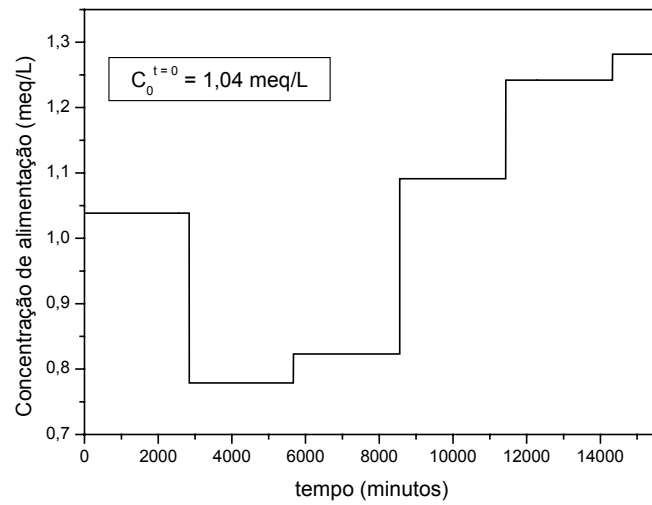


Figura 54 – Comportamento da concentração de alimentação com perturbação máxima de 25% da concentração inicial ($C_0^{t=0} = 1,04 \text{ meq/L}$)

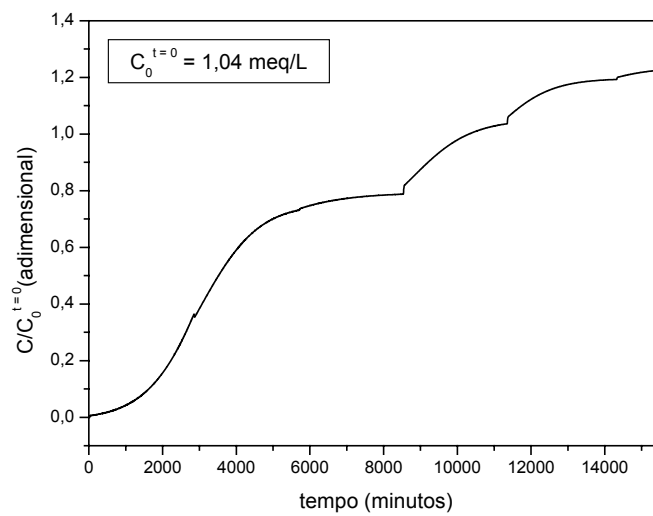


Figura 55 – Curva de ruptura com perturbação máxima na concentração de alimentação de 25% ($C_0^{t=0} = 1,04 \text{ meq/L}$)

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

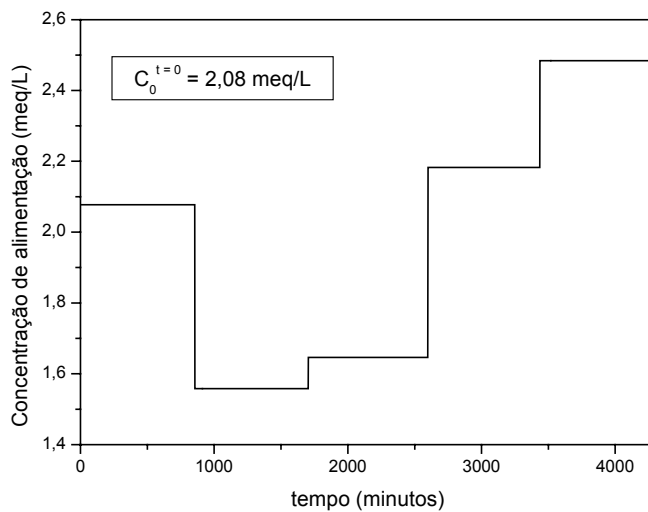


Figura 56 – Comportamento da concentração de alimentação com perturbação máxima de 25% da concentração inicial ($C_0^{t=0} = 2,08 \text{ meq/L}$)

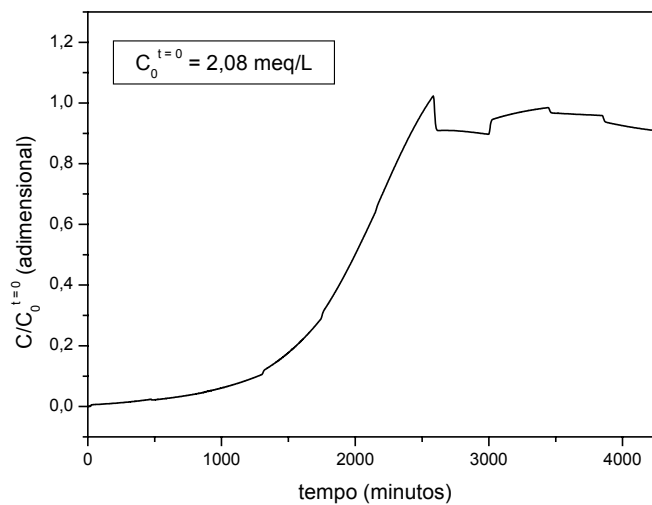


Figura 57 – Curva de ruptura com perturbação máxima na concentração de alimentação de 25% ($C_0^{t=0} = 2,08 \text{ meq/L}$)

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

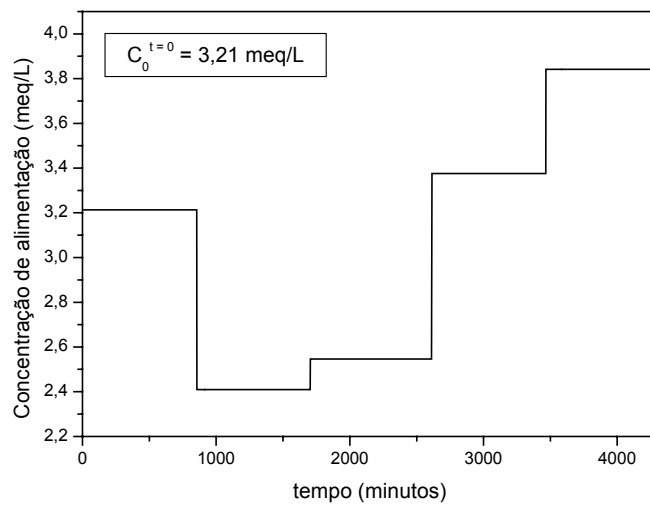


Figura 58 – Comportamento da concentração de alimentação com perturbação máxima de 25% da concentração inicial ($C_0^{t=0} = 3,21$ meq/L)

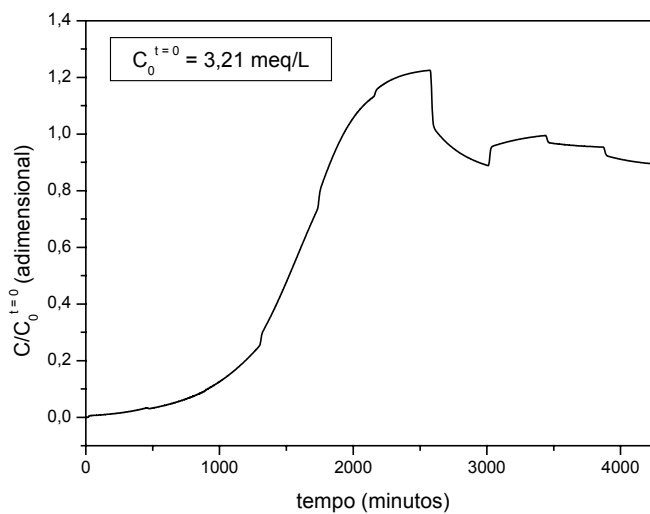


Figura 59 – Curva de ruptura com perturbação máxima na concentração de alimentação de 25% ($C_0^{t=0} = 3,21$ meq/L)

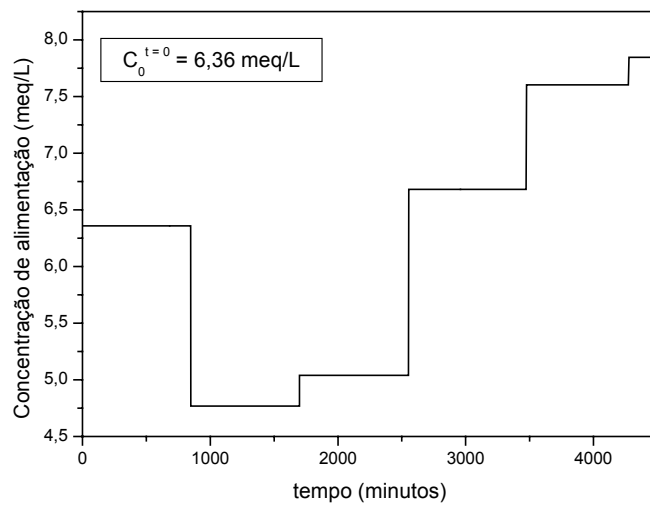


Figura 60 – Comportamento da concentração de alimentação com perturbação máxima de 25% da concentração inicial ($C_0^{t=0} = 6,36 \text{ meq/L}$)

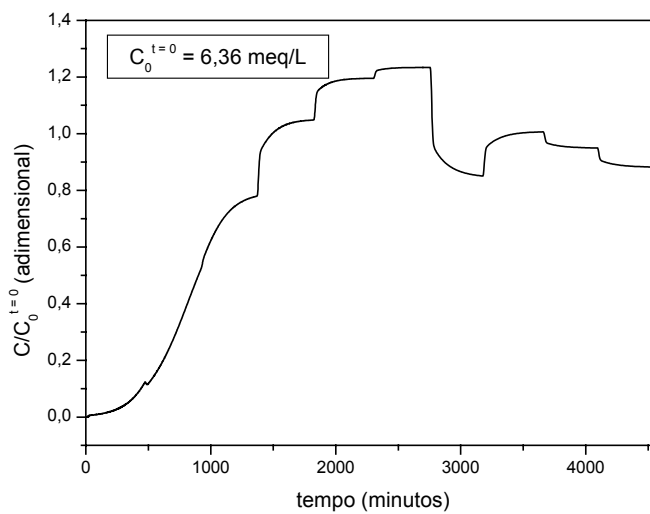


Figura 61 – Curva de ruptura com perturbação máxima na concentração de alimentação de 25% ($C_0^{t=0} = 6,36 \text{ meq/L}$)

V. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliado o desempenho de modelos matemáticos na representação da dinâmica da remoção de metais pesados em coluna de leito fixo. Para validação dos modelos foram utilizados dados experimentais de curva de ruptura obtidos na literatura. Tais dados experimentais foram obtidos por SILVA¹ (2001) e por VEIT (2006) que avaliaram a sorção de metais pesados em coluna de leito pela biomassa de alga marinha *Sargassum sp.* SILVA¹ (2001) avaliou o efeito na concentração de alimentação na sorção do cobre (II), enquanto VEIT (2006) analisou o efeito da vazão volumétrica na sorção do níquel (II). As principais conclusões obtidas a partir dos resultados deste trabalho foram:

- o modelo de isoterma de Langmuir representou adequadamente os dados de equilíbrio de sorção tanto dos íons cobre (II) quanto dos íons níquel (II) pela alga marinha *Sargassum sp.* Os valores dos parâmetros da isoterma de Langmuir obtidos a partir dos dados experimentais de curva de ruptura foram $K = 2,44 \text{ L/meq}$ e $q_{\text{max}} = 3,57 \text{ meq/g}$ para o cobre (II) e $K = 0,46 \text{ L/meq}$ e $q_{\text{max}} = 2,49 \text{ meq/g}$ para o níquel;
- O método dos volumes finitos foi eficiente na resolução dos modelos matemáticos com solução numérica propostos para representar a dinâmica da coluna de adsorção de leito fixo;
- Avaliando o efeito da concentração de alimentação na curva de ruptura obtida através da resolução dos modelos matemáticos pode-se perceber que em todos os modelos em que foram analisados tal efeito o tempo de saturação e o tempo de ruptura diminuem com o aumento da concentração de alimentação. Com relação a vazão de alimentação efeito análogo foi encontrado para o tempo de saturação e para o tempo de ruptura com o aumento da vazão;
- Para a concentração de alimentação de $3,21 \text{ meq/L}$ houve a maior diferença entre a curva de ruptura experimental e a obtida pelos Modelos de Bohart&Adams e Thomas e pelos Modelos 1, 2 e 3, provavelmente devido ao fato de que a curva de ruptura experimental para esta concentração não foi obtida até a saturação da coluna;

V. CONCLUSÕES

- Nos modelos de Bohart e Adams e de Thomas o parâmetro ajustável, k_a , teve pouca variação com o aumento da concentração de alimentação e da vazão volumétrica, pois este parâmetro está relacionado com a cinética de adsorção/dessorção e deve variar apenas com a temperatura;
- No modelo de dupla resistência com K_s constante (Modelo 1) obteve-se uma relação linear para o coeficiente de transferência de massa intrapartícula com a concentração de alimentação. Também se constatou que a etapa controladora é a difusão dos íons no adsorvente;
- O modelo de dupla resistência, com K_s variando conforme a concentração local (Modelo 2), foi apto a representar a dinâmica de remoção do cobre (II) em coluna de leito fixo. Os valores obtidos de K_s empregando o Modelo (2) foram próximos aos obtidos empregando o Modelo (1);
- No Modelo (3) os parâmetros ajustáveis foram a constante cinética de adsorção e o coeficiente de transferência de massa global. Os valores encontrados para estes parâmetros, independente da concentração de alimentação, foram $k_a = 0,0016 \text{ L/meqmin}$ e $K_T = 0,9992 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. A cinética de adsorção/dessorção foi a etapa dominante na transferência de massa;
- Para o Modelo (4) que considerou os mecanismos da transferência de massa de difusão dos íons no filme líquido e no adsorvente foi obtido a seguinte correlação para estimar o coeficiente de transferência de massa no filme líquido externo: $J_D = 4,25(N_{Re})^{-0,318}$. O valor estimado para o coeficiente de transferência de massa intrapartícula do níquel no biossorvente foi de $0,030 \text{ min}^{-1}$. A partir dos valores do coeficiente de transferência de massa externo, calculados a partir desta correlação, foi possível representar a dinâmica de remoção do níquel pela alga marinha *Sargassum sp* em leito fixo a diferentes vazões volumétricas;
- No Modelo (5) que considerou como mecanismos controladores, a transferência de massa global na fase fluida e a cinética de adsorção/dessorção na superfície do adsorvente, foi observado um comportamento linear do coeficiente de transferência de

V. CONCLUSÕES

massa global na fase fluida com a vazão volumétrica, enquanto a constante cinética da bioadsorção do níquel pela biomassa de alga marinha *Sargassum sp.* foi praticamente invariável perante a variação da vazão volumétrica;

- Os modelos que foram avaliados estatisticamente a partir dos dados experimentais de curva de ruptura do cobre (II) foram os Modelos de Bohart e Adams e de Thomas e os Modelos (1), (2) e (3). Embora todos estes modelos tenham se ajustado bem aos dados de curva de ruptura experimental para o cobre (II) em coluna de leito fixo, o Modelo 1 foi o que melhor se ajustou, pois teve a menor função objetivo, maior coeficiente de correlação e menor variância, como mostrado na seção IV.5.1;
- Com relação aos Modelos de Bohart e Adams e Thomas e os Modelos (4) e (5), que foram avaliados a partir de dados experimentais de curva de ruptura do níquel (II) com diferentes vazões volumétricas verificou-se que todos representaram adequadamente a dinâmica de remoção deste metal em leito fixo, no entanto, através das análises estatísticas o Modelo de Bohart&Adams foi o que se ajustou melhor aos dados experimentais;
- A análise de sensibilidade realizada nos parâmetros coeficiente de transferência de massa intrapartícula, K_S , e coeficiente de transferência de massa no filme externo, K_F , referentes ao Modelo (1) mostraram que ambos os parâmetros tem efeito significativo na curva ruptura, sendo que o coeficiente de transferência de massa externo tem uma influência mais significativa no estágio inicial de adsorção (tempo de ruptura);
- A análise de sensibilidade realizada nos parâmetros constante cinética de adsorção, k_a , e no coeficiente de transferência de massa global referentes ao Modelo (3), mostrou que ambos têm efeito significativo na curva ruptura, e que o coeficiente de transferência de massa global influencia principalmente o tempo de ruptura;

VI. SUGESTÕES

A realização de uma pesquisa é usualmente pressuposta por uma continuidade. Desse modo, as seguintes sugestões são dadas para elaboração de novos trabalhos:

- Testar os modelos matemáticos utilizando diferentes materiais adsorventes;
- Testar os modelos matemáticos na remoção de sistemas multicomponentes;
- Testar outras isotermas de adsorção, bem como isoterma de troca iônica e lei da ação das massas para representar os dados de equilíbrio;
- Obter dados experimentais de um efluente real para testar os modelos matemáticos.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-JABBAR, N., AL-ASHEH, S., HADER, B., Modeling parametric estimation and sensitivity analysis for copper adsorption with moss packed bed, *Sep. Sci. Technol.*, v. 36, p. 2811-2833, 2001.

AHMARUZZAMAN, M., SHARMA, D.K., Adsorption of phenols from wastewater, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 287, p. 14–24, 2005.

AKHTAR, N., IQBAL, J., IQBAL, M. Removal and recovery of nickel (II) from aqueous solution by loofa sponge-immobilized biomass of *Chlorella sorokiniana*: characterization studies, *Journal of Hazardous Materials*, B108, p. 85-94, 2004.

AKSU, Z., Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system, *Sep. Pur. Technol.*, v. 21, p. 285-294, 2002.

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.

AL-ASHEH, S., BANAT, F., AL-OMARI, R., DUVNJAK, Z., Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data, *Chemosphere*, v. 41, p. 659-665, 2000.

AL-RUB, F. A. A., EL-NAAS, M. H., BENYAHIA, F., ASHOUR, I., Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells, *Process Biochem.*, v. 39, p. 1767-1773, 2004.

AMUNDSON, N. R., A note on the mathematics of adsorption in beds, *J. Phys. Colloid Chem.*, v.52, p.1153-1157, 1948.

AZEVEDO, D. C. S., RODRIGUES, A. E. Bilinear driving force approximation in the modeling of a simulated moving bed using bidisperse adsorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.38, p. 3519-3529, 1999.

BARROS, M. A. S. D., SILVA, E. A., ARROYO, P. A., TAVARES, C. R. G., SCHNEIDER, R. M., SUSZEK, M., SOUSA-AGUIAR, E. F. Removal of Cr (III) in the

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX, *Chemical Engineering Science*, v.59, p. 5959-5966, 2004.

BEOLCHINI, F., PAGNANELLI, F., REVERBERI, A. P., VEGLIO, F. Copper biosorption onto *Rhizopus Oligosporus*: pH-Edge tests and related kinetic and equilibrium modeling, *Industrial Engineering Chemical Research*, v. 42, p. 4881-4887. 2003.

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.

BRAUCH, V., SCHLUNDER, E. U. The scale up of activated carbon columns for water purification based on results from batch tests II: Theoretical and experimental determination of breakthrough curves in activated carbon columns, *Chem. Eng. Sci.*, v. 30, p. 539-548. 1975.

BROSILLON, S., MANERO, M. H., FOUSSARD, J. N. Mass transfer in VOC adsorption on zeolite: Experimental and Theoretical breakthrough curves, *Environ. Sci. Technol.*, v. 35, p. 3571-3575, 2001.

BRUNS, R. E., SCARMINIO, I. S., NETO, B. B., *Planejamento e otimização de experimentos*, Editora Unicamp, 2º ed, 1996, 299 p.

ÇETINKAYA, G., DONMEZ, Z., AKSU, Z., OZTURK, A., KUTSAL, T. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae, *Process Biochem.*, v. 34, p. 885-892, 1999.

CHEN, J. P., WANG, L. Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed bed reactors, *Chemosphere*, v.54, p. 397-404, 2004.

CHEN, J. P., YIACOUMI, S., Biosorption of metal ions from aqueous solutions, *Separation Science and Technology*, v. 32, p. 51-69, 1997.

CHERN, J. M., CHIEN, Y. W., Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves, *Water Research*, v. 36, p. 647-655, 2002.

CHOY, K. K. H., MCKAY, G. Sorption of metals ions aqueous solution using bone char, *Environmental International*, v.31, p. 845-854, 2005.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHU, K. H., Improved fixed bed models for metal biosorption, *Chem. Eng. Journal*, v. 97, p. 233-239, 2004.

COSSICH, E. S. Biossorção de cromo (III) pela biomassa de alga marinha *Sargassum sp.*, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000, 147 p. Tese (Doutorado).

COSTODES-TATY, V. C., FAUDUET, H., PORTE, C., HO, Y. S., Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed bed column, *J. Harzadous Materials*, B123, p. 135-144, 2005.

CREMASCO, M. A. *Fundamentos de transferência de massa*, Editora Unicamp, 1998.

CRITENDEN, J. C., ASCE, A. M., WEBER Jr., W. J., ASCE, M. Predictive model for design of fixed bed adsorbers: Single component model verification, *The Journal of the Environ. Eng. Division*, v. 104, p. 433-443, 1978.

DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, 2001.

DANCKWERTS, P. V., Continuous flow systems: distribution of residence times, *Chemical Engineering Science*, v. 2, p. 1-13, 1953.

DEAN, S. A., TOBIN, J. M., Uptake of chromium cations and anions by milled peat, *Resource Conserv. Recycl.*, v. 27, p. 151-156, 1999.

DELAGE, F., PRÉ, P., LE CLOIREC, P. Mass transfer and warming during adsorption of high concentrations of VOCs on a activated carbon bed: Experimental and theoretical analysis, *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, 4816-4821, 2000.

DÖNMEZ, G., AKSU Z., Removal of chromium(VI) from saline wastewaters by *unaliella* species. *Process Biochemistry*, v. 38, p. 751-762, 2002.

DURSUN, A. Y., AKSU, Z. Biodegradation kinetics of ferrous (II) cyanide complex ions by immobilized *Pseudomonas fluorescens* in a packed bed column reactor, *Process Biochem.*, v. 35, p. 615-622, 2000.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ERNEST Jr., M. V., WHITLEY, R. D., MA, Z., LINDA WANG, N. H. Effects of mass action equilibria in fixed bed multicomponent ion exchange dynamics, *Industrial Engineering Chemical Research*, v. 36, p. 212-226, 1997.

FAROOQ, S., QINGLIN, H., KARIMI, I. A. Identification of transport mechanism in adsorbent micropores from column dynamics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 1098-1106, 2002.

FERRAZ, A. I., TEIXEIRA, J. A. The use of flocculating brewer's yeast for Cr(III) and Pb(II) removal from residual wastewaters, *bioprocess Eng.*, v. 21, p. 431-437, 1999.

GASPAR, A. T. F. S., Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2003, 125 p. Tese (Mestrado).

GILLIAND, E. R., BADDOUR, R. F., The rate of ion exchange, *Industrial and Engng. Chem.*, p. 330-337, 1953.

GLUECKAUF, E., COATES, J. J. Theory of Chromatography Part IV: The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation, *J. Chem. Soc.*, 1315-1321, 1947.

GLUECKAUF, E., Theory of Chromatography, *Trans Faraday Soc.*, v. 51; p. 1235-1241, 1955.

GOMEZ-SALAZAR, S., HEYDWEILLER, J. C., TAVLARIDES, L. L. Solution of adsorption problems with steep concentration gradients and nonlinear isotherms, *Computers and Chem. Eng.*, v. 28, p. 1913-1917, 2004.

HAN, R., ZHANG, J., ZOU, W., XIAO, H., SHI, J., LIU, H., Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by chaff in a fixed bed column, *J. of Hazardous Materials*, 2005.

HASNAT, A., JUVEKAR, V. A. Ion exchange in weak acid resin: diffusion in shrinking core, *AICHE J.*, v. 43, p. 2605-2608, 1997.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

HIESTER, N. K., VERMEULEN, T., Ion exchange Chromatography of trace components, *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 44; p. 636-651, 1952.

HIMMELBLAU, D. M., BISCHOFF, K. B., *Process analysis and Simulation: Deterministic systems*, John Wiley & Sons, INC, New York London Sydney, 1967, 348 p.

HINES, A. L., MADDOX, R. N., *Mass Transfer: Fundamentals and Applications*, Prentice-Hall PTR, New Jersey, 1985, 542 p.

HOMEM, E. M. Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001, 112 p. Tese (Mestrado).

IGLEZAKIS, V. J., GRIGOROPOULOU, H., Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors, *B112*, p. 37-43, 2004.

JUANG, R. S., KAO, H. C., CHEN, W., Column removal of Ni (II) from synthetic electroplating waste water using a strong acid resin, *Separation and Purification Technol.*, 2005.

JUANG, R. S., LIN, H. C. Metal sorption with extractant-impregnate macroporous resins: Particle diffusion kinetics, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v. 62, p. 132-140, 1995.

KHAN, A. R., ATAULLAH, R., AL-HADDAD, A., Equilibrium Adsorption Studies of Some Aromatic Pollutants from Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon at Different Temperatures, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 194, p. 154–165, 1997

KO, D. C. K., PORTER, J. F., McKAY, G. Film-pore diffusion model for the fixed bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char, *Wat. Res.*, v.35, p. 3876-3886, 2001.

KO, D. C. K., PORTER, J. F., McKAY, G. Mass transport model for the fixed bed sorption of metals ions on bone char, *Wat. Res.*, v.42, p. 3458-3469, 2003.

KO, D. C. K., PORTER, J. F., McKAY, G. Optimised correlations for the fixed bed adsorption of metal ions on bone char, *Chem. Eng. Sci.*, v.55, p. 5819-5829, 2000.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

KRATOCHVIL, D, PIMENTEL, P., VOLESKY, B., Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent, *Environmental Science Technology*, v. 32, p. 2693-2698, 1998.

KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B., DEMOPOULOS, G. Optimizing Cu removal/recovery in a biosorption column, *Water Research*, v. 31, n. 9, p. 2327-2339, 1997.

LATHEEF, I. M., HUCKMAN, M. E., ANTHONY, R. G., Modeling Cesium Ion exchange on fixed bed columns of crystalline silicotitanate granules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 39, p. 1356, 1363, 2000.

LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. São Paulo, Edgard Blucher, 1997, 452 p.

LIAPIS, A. I., RIPPIN, D. W. T., Simulation of binary adsorption in activated carbon columns using estimates of diffusional resistance within carbon particles derived from batch experiments, *Chemical Engineering Science*, v. 33 (5), p. 593-600, 1978

LIDE, D. R., KEHIAIAN, H. V. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 7 ed.* CRC Press, 1996-1997.

LOW, K. S., LEE, C. K., TAN, S. G., Sorption of trivalent chromium from tannery waste by moss, *Environmental Science Technology*, v. 18, p. 449-454, 1997.

MADRAS, G., THIBAUD, C., ERKEY, C., AKGERMAN, A. Modeling of supercritical extraction of organics from solid matrices, *AICHE J.*, v. 40, p. 777-788, 1994.

MADRID, Y., BARRIO-GORDOBA, CAMARA, C., Biosorption of antimony and chromium species by *Spirulina platensis* and *Phaseolus*. Applications to bioextract antimony and chromium from natural and industrial waters, *Analyst*, v. 123, p. 1593-1598, 1998.

MALEK, A., FAROOQ, S., Kinetics of hydrocarbon adsorption on activated carbon and silica gel, *AICHE J.*, v. 43, p. 761-776, 1997.

MALISKA, C. R. *Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional*, LTC – Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1995, 424 p.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MARTINEZ, A. L., DIAZ, J. Z., CAÑIZARES, P. C. Equilibrio de intercambio iónico em mezclas binárias: modelos para su caracterizacion, *Anales de Química*, v. 86, p. 875-885, 1990.

MCKAY G., BINO M. J., Fixed bed adsorption for the removal of pollutants from water, *Environmental Pollution*, v. 66, p. 33-53, 1990.

MEHABLIA, M. A., SHALLCROSS, D. C., STEVENS, G. W. Ternary and quaternary ion exchange equilibria, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, v. 14, n. 2, p. 309-322, 1996.

MILAN, Z., SANCHEZ, E., WEILAND, C., DE LAS POZAS, BORJA, R., MAYARI, R., ROVIROSA, N., Ammonia removal from anaerobically treated piggery manure by ion exchange in columns packed with homoionic zeolite, *Chem. Eng. J.*, v. 66, p. 65-71, 1997.

MURALEEDHARAN, T. R., IYENGAR, L., VENKOBACHAR, C. Biosorption: na attractive alternative for metal removal and recovery, *Current Science*, v. 61, n. 6, p. 379-385, 1991.

NELDER J. A., MEAD R. A simplex method for function minimization, *The Computer Journal*, v.7, p. 308-315, 1965.

OTERO, M., ZABKOVA, M., RODRIGUES, A. E. Comparative study of the adsorption of phenol and salicylic acid from aqueous solution onto nonionic polymeric resins, *Separation Purification Technology*, v.45, p. 86-95, 2005.

PAN, B. C., MENG, F. W., CHEN, B. J., PAN, B. J., LI, X. T., ZHANG, W. M., ZHANG, X., CHEN, J. L., ZHANG, Q. X., SUN, Y., Application of an effective method in predicting breakthrough curves of fixed bed adsorption onto resin adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, B124, p. 74-80, 2005.

PETZOLD, L. R. *A description of DASSL: A differential/algebraic equation system solver*, STR, SAND82-8637, Livermore 1982.

RADKE, C.J., PRAUSNITZ, J.M., Adsorption of organic solutions from dilute aqueous solution on activated carbon. *Ind. Eng. Chem.* v. 11, p. 445-451, 1972.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REED, B. E., MAQBUL, J., THOMAS, B. Effect of pH, empty bed contact time and hydraulic loading rate on lead removal by granular activated carbon columns, *Water Environ. Res.*, v. 68, p. 87-882, 1996.

REED, B. E., MATSUMOTO, M. R., Modeling cadmium adsorption by activated carbon using the Langmuir and Freundlich isotherm expressions, *Separation Science and Technology*, v. 28, n. 13&14, p. 2179-2195, 1993.

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption process*, John Wiley & Sons, New York, 1984, 432 p.

SAG, Y., AKTAY, Y., Application of equilibrium and mass transfer models to dynamic removal of Cr (IV) ions by chitin in packed column reactor, v. 36, p. 1187-1197, 2001.

SAG, Y., ATAÇOĞLU, I., KUTSAL, T., Equilibrium parameters for the single and multicomponent biosorption of Cr (IV) and Fe (III) ions on *R. arrhizus* in a packed column, *Hydrometallurgy*, v. 55, p. 165-179, 2000.

SHEEJA, R. Y., MURUGESAN, T., Mass transfer studies on the biodegradation of phenols in up flow packed bed reactors, *J. Harzadous Materials*, B89, p. 287-301, 2002.

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.

SILVA¹, E. A. Estudo da remoção dos íons cromo (III) e cobre (II) em coluna de leito fixo pela alga marinha *Sargassum* sp., Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001, 165 p. Tese (Doutorado).

SILVA², J. F. Modelagem para remoção de metais pesados através de algas: análise para um componente em processo batelada e contínuo, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001, 130 p. Dissertação (Mestrado).

SMITH, E. H., ARMINI, A., Lead removal in fixed beds by recycled iron metal, *J. Environ. Engng.*, v. 126 (1), p. 58-65, 2000.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SMITH, R. P., WOODBURN, E. T., Prediction of multicomponent ion exchange equilibria for ternary system $\text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{Cl}^-$ from data of binary systems, *AICHE J.*, v. 24, n.4, p. 577-587, 1978.

SOLISIO, C., LODI, C., CONVERTI, A., DEL BORGHI, M., The effect of acid pre-treatment on the biosorption of chromium(III) by *Sphaerotilus natans* from industrial wastewater, *Water Research*, v. 34, p. 3171-3178, 2000.

SPAHN, H., SCHLUNDER, E. U. The scale up of activated carbon columns for water purification based on results from batch tests I: Theoretical and experimental determination of adsorption rates of single organic solutes in batch tests, *Chem. Eng. Sci.*, v. 30, p. 529-538. 1975.

STEPHEN, J. A., GAN, Q., MATTHEWS, R., JOHNSON, A. Mass transfer processes in the adsorption of basic dyes by peanut hulls, *Industrial Engineering Chemical Research*, v. 44, p. 1942-1949, 2005.

STUART, F. X., CAMP, D. T. Comparison of kinetic and diffusional models for packed bed adsorption, *I&EC Fundamentals*, v. 16, n. 1, p. 156-158, 1966.

TEXIER, A.C., ANDRÈS, Y., FAUR-BRASQUET, C., LE CLOIREC, P. Fixed bed study for lanthanide (La, Eu, Yb) ions removal from aqueous solutions by immobilized *Pseudomonas aeruginosa*: experimental data and modelization, *Chemosphere*, v. 47, p. 333-342, 2002.

THOMAS, H. C. Chromatography: A problem in kinetics, *Annals N. York Academy of Sciences*, v.9, p. 161-182, 1948.

THOMAS, H. C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *J. Am. Chem. Soc.*, v.66, p. 1664-1666, 1944.

TOBIN, J. M., ROUX, J. C., Mucor biosorbent for chromium removal from tanning effluent, *Water Research*, v. 32, p. 1407-1416, 1998.

TOBIN, J. M., WHITE, C., GADD, G. M. Metal accumulation by fungus: applications in environmental biotechnology, *Journal of Industrial Microbiology*, v. 13, p. 126-130, 1994.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

TRUJILLO, E. M. Mathematically Modeling the Removal of Heavy Metals from a Wastewater Using Immobilized Biomass, *Environ. Sci. Technol.*, v. 25, p. 1559-1565, 1991.

UÑA, G. V., PAMPIN, R. M., CAEIRO, R. B. Prediction del equilibrio em sistemas de intercambio iônico, *Anales de Química*, v. 81, p. 141-145, 1985.

VALKÓ, P., VAJDA, S. An extended Maquardt-type procedure for fitting error in variables models, *Comput. Chem. Eng.*, v. 11, n.1, p. 37-43, 1987.

VAMOS, R. J., HAAS, C. N. Reduction of ion exchange equilibria data using an error in variables approach, *AICHE J.*, v. 40, n. 3, p. 556-568, 1994.

VEGLIO, F., BEOLCHINI, F., TORO, L. Kinetic modeling of copper biosorption by immobilized biomass, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 37, p. 1107-1111, 1998.

VEIT, M. T., Estimacão de parâmetros de transferência de massa para biosorção de cromo (III) e níquel (II) num sistema contínuo em coluna de leito fixo pela biomassa de alga marinha *Sargassum filipendula*, Maringá: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2006, 194 p. Tese (Doutorado).

VERMEULEN, T., HIESTER, N. K., Ion -Exchange and Adsorption Column Kinetics with Uniform Partial Presaturation, *The Journal of Chemical Physics*, v. 22, p. 96-101, 1953.

VOLESKY, B. *Biosorption of Heavy Metals*. Boston: CRC Press, Inc., 1990, 396 p.

VOLESKY, B., HOLAN, Z. R. Biosorption of heavy metals. *American Chemical Society and American Institute of Chemical Engineers*, p. 235-251, 1995.

VOLESKY, B., PRASETYO, I., Cadmium removal in a biosorption column, *Biotechnology and Bioengineering Adv.*, v. 43, p. 1010-1015, 1994.

VOLESKY, B., YEOUNG-SANG, Y., PARK, D., PARK, J. M. Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass, *Environmental Science Technology*, v. 35, p. 4354-4358, 2001.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

WEBER Jr., W. J., LIU, K. T. Determination of mass transport parameters for fixed bed adsorbers, *Chem. Eng. Commun.*, v. 6, p. 49-60, 1980.

WEBER Jr., W. J., LIU, K. T., Characterization of mass transfer parameters for adsorber modeling and design, *J. WPCF*, v. 53, n. 10, p. 1541-1550, 1981.

WEBER JR., W. J., WANG, C. K. A., Microscale System for Estimation of Model Parameters for Fixed Bed Adsorbers, *Environ. Sci. Technol.*, v.21, p. 1050-1096, 1987.

YOSHIDA, H., YOSHIKAWA, M., KATAOKA, T., Parallel Transport of BSA by Surface and Pore Diffusion in Strongly Basic Chitosan, *AICHE Journal*, v. 40, p. 2034-2044, 1994.

ZAMBON, G. A. Remoção de chumbo (Pb^{+2}) utilizando zeólita natural clinoptilolita, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2003, 97 p. Tese (Mestrado).