

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ENGENHARIA DE PROCESSOS

DEPARTAMENTO DE TERMOFLUIDODINÂMICA

**ESTUDO DE EQUILÍBRIO DOS SISTEMAS BINÁRIOS E TERNÁRIO DE  
TROCA IÔNICA DOS ÍONS COBRE, CÁDMIO E CÁLCIO PELO  
BIOPOLÍMERO ALGINATO**

Autora: Rosilene Andréa Welter

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Meuris Gurgel Carlos da Silva

Co-orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. Edson Antonio da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Março, 2009.

---

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

W467e Welter, Rosilene Andréa  
Estudo de equilíbrio dos sistemas binários e ternário de troca iônica dos íons cobre, cádmio e cálcio pelo biopolímero alginato / Rosilene Andréa Welter. -- Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientadores: Meuris Gurgel Carlos da Silva, Edson Antonio da Silva.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Troca iônica. 2. Metais pesados. 3. Alginato. 4. Modelos matemáticos. I. Silva, Meuris Gurgel Carlos da. II. Silva, Edson Antonio da. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Equilibrium study of binaries and ternary ion exchange systems involving copper, cadmium and calcium ions by alginate biopolymer

Palavras-chave em Inglês: Ion exchange, Heavy metals, Alginate, Mathematical modeling

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

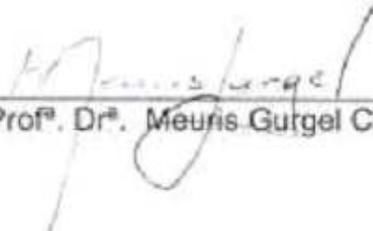
Banca examinadora: Célio Loureiro Cavalcante Junior, Osvaldir Pereira Taranto

Data da defesa: 04/03/2009

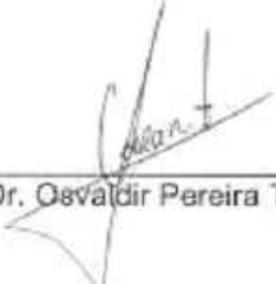
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

---

Dissertação de Mestrado defendida por Rosilene Andréa Welter e aprovada em  
04 de março de 2009 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

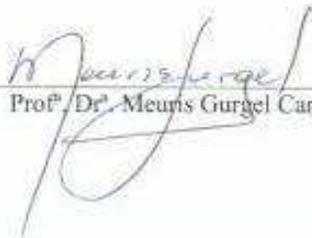
  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Meuris Gurgel Carlos da Silva

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Junior

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

---

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em  
Engenharia Química.



Prof. Dr. Meuris Gurgel Carlos da Silva

---

Dedico especialmente à minha mãe, que me apoiou em todos os momentos, encorajando-me e incentivando-me a lutar por meus sonhos, e acima de tudo, por seu exemplo inigualável.

---

## AGRADECIMENTO

Primeiramente agradeço a Deus por ter me dado força, saúde e providenciado cada um de meus passos.

Aos meus orientadores, Meuris e Edson, por acreditarem em mim, por cada palavra e gesto que contribuíram para minha formação.

Ao meu noivo, Francisco, pelo incentivo, amor e apoio incondicional, por estar ao meu lado, sua presença foi fundamental.

Aos meus pais Roque (em memória) e Asella, minha família, Rose, Dorvai, Fabio, Anderson, Angela, Julio, Julia e Alcides, por terem aceitado e me dado apoio para que eu pudesse concretizar parte de um sonho. Em especial à minha mãe, por me apoiar e incentivar, mesmo que, para isso, abdicando de momentos felizes juntas.

Às famílias Pereira e Gabas, pelo acolhimento e carinho.

Aos amigos de laboratório, Alice, Regina, Fernando, Mônica, Carlos, Carol, Sérgio, Nadia e Vitor.

Aos amigos que fiz em Campinas, Guilherme, Grinia, Rodrigo, Sebá, Lisa, Raquel, Pacheco, Carla, Deivison e tantos outros, que me ajudaram a superar a saudade de casa, minha família e minhas origens. Em especial ao Paulo Henrique.

A todos os amigos que deixei em minha cidade, por me incentivarem, e mesmo longe, ainda permanecerem tão próximos.

Aos amigos Fábio, Juliana, Tiago e Raquel, aos professores Fernando Espinoza e Soraya Palácio, que conheci na Unioeste e contribuíram significativamente na obtenção deste título.

Aos acadêmicos Renata e Rafael, que colaboraram para conclusão deste trabalho.

À Capes, pelo apoio financeiro.

---

*Depois de algum tempo você aprende a diferença entre dar a mão e acorrentar uma alma. E você aprende que amar não significa apoiar-se. E que companhia nem sempre significa segurança. Começa a aceitar suas derrotas com a cabeça erguida e olhos adiante, com a graça de um adulto e não com a tristeza de uma criança. Aprende a construir todas as suas estradas no hoje, porque o terreno do amanhã é incerto demais para os planos, e o futuro tem o costume de cair em meio ao vão. E aprende que, não importa o quanto você se importe, algumas pessoas simplesmente não se importam... E aceita que não importa quão boa seja uma pessoa, ela vai feri-lo de vez em quando e você precisa perdoá-la por isso. Descobre que se levam anos para construir confiança e apenas segundos para destruí-la... E que você pode fazer coisas em um instante das quais se arrependerá pelo resto da vida. Aprende que verdadeiras amizades continuam a crescer mesmo a longas distâncias. E o que importa não é o que você tem na vida, mas quem você tem na vida. E que bons amigos são a família que nos permitiram escolher. Aprende que não temos de mudar de amigos se compreendemos que os amigos mudam. Descobre que as pessoas com quem você mais se importa na vida são tomadas de você muito depressa... por isso sempre devemos deixar as pessoas que amamos com palavras amorosas; pode ser a última vez que as vejamos. Aprende que as circunstâncias e os ambientes têm influência sobre nós, mas nós somos responsáveis por nós mesmos. Descobre que se leva muito tempo para se tornar a pessoa que quer ser, e que o tempo é curto. Aprende que não importa aonde já chegou, mas para onde está indo... mas, se você não sabe para onde está indo, qualquer caminho serve. Aprende que, ou você controla seus atos, ou eles o controlarão... e que ser flexível não significa ser fraco, ou não ter personalidade, pois não importa quão delicada e frágil seja uma situação, sempre existem, pelo menos, dois lados. Aprende que heróis são pessoas que fizeram o que era necessário fazer, enfrentando as conseqüências. Aprende que paciência requer muita prática. Aprende que maturidade tem mais a ver com os tipos de experiência que se teve e o que você aprendeu com elas do que com quantos aniversários você celebrou. Aprende que há mais dos seus pais em você do que você supunha. Aprende que nunca se deve dizer a uma criança que sonhos são bobagens. Poucas coisas são tão humilhantes e seria uma tragédia se ela acreditasse nisso. Aprende que quando está com raiva tem o direito de estar com raiva, mas isso não te dá o direito de ser cruel. Descobre que só porque alguém não o ama do jeito que você quer que ame não significa que esse alguém não o ama com tudo o que pode, pois existem pessoas que nos amam, mas simplesmente não sabem como demonstrar ou viver isso. Aprende que nem sempre é suficiente ser perdoado por alguém... Algumas vezes você tem de aprender a perdoar a si mesmo. Aprende que não importa em quantos pedaços seu coração foi partido, o mundo não pára para que você o conserte. Aprende que o tempo não é algo que possa voltar. Portanto, plante seu jardim e decore sua alma, em vez de esperar que alguém lhe traga flores. E você aprende que realmente pode suportar... que realmente é forte, e que pode ir muito mais longe depois de pensar que não se pode mais. E que realmente a vida tem valor e que você tem valor diante da vida!*

Texto retirado de “O MENESTREL”

**William Shakespeare**

---

## RESUMO

Neste trabalho, estudou-se o processo de troca iônica envolvendo os íons Cobre, Cádmio e Cálcio, sendo que os metais pesados, Cobre e Cádmio, foram avaliados devido a alta toxicidade, à sua presença em efluente industriais e a dificuldade na sua remoção quando em baixas concentrações, entretanto, acima do permitido pela legislação vigente. O trocador iônico utilizado foi o Alginato, que na presença de íons divalentes possui a capacidade de gelificar-se formando partículas aptas à utilização em operações de troca iônica. As partículas foram obtidas por diferentes formas: gotejamento, atomização ou ainda, emulsificação, contudo, cada método apresentou partículas com propriedades físicas distintas. O método de emulsificação resultou em partículas com diâmetro e granulometria satisfatórios para o processo de troca iônica em leito poroso, além de, dentre os métodos analisados, apresentar maior capacidade de troca iônica para o ensaio realizado em banho finito sob as mesmas condições operacionais. Portanto, os ensaios de equilíbrio de troca iônica para os sistemas binários envolvendo os íons Cu-Ca, Cd-Ca e Cu-Cd e para o ensaio ternário Cu-Cd-Ca, foram realizados em leito poroso, utilizando partículas obtidas por emulsificação, a vazão de 3 mL/min e pH de 4,5, sendo estes parâmetros operacionais definidos por estudos prévios. Os dados experimentais para os sistemas binários foram avaliados utilizando Isotermas de Adsorção Monocomponente que apresentaram comportamento satisfatório, entretanto os modelos de Isotermas de Adsorção Binária apresentaram melhor ajuste. O tratamento dos sistemas binários utilizando LAM Ideal e LAM, foram satisfatórios para o comportamento dos dados experimentais, entretanto, houve uma variação considerável do valor de  $K_{eq}$ . Os coeficientes de atividade envolvendo os íons ligados a fase sólida apresentaram-se próximos a 1, ou seja, o sistema Metal-Alginato, está próximo à idealidade. O sistema ternário apresentou resultado insatisfatório para seu tratamento utilizando Isotermas de Adsorção Binária e o modelo Preditivo de LAM, sendo que apenas os modelos de Isotermas de Adsorção Ternária, Langmuir 4 parâmetros, Langmuir 6 parâmetros e Langmuir-Freundlich apresentaram resultados satisfatórios.

**Palavras-Chave:** Troca iônica, alginato, metais pesados, modelagem matemática.

---

## ABSTRACT

In this work, it was studied the ion exchange process involving copper, cadmium and calcium ions. The heavy metals, copper and cadmium, were evaluated due to its high toxicity, its presence in industrial effluent and difficulty in its removal when in low concentrations, however, above permitted levels by law. Alginate was used as ionic exchanger. In the presence of high affinity ions, such as calcium, it has the ability to gelate and form rigid particles which are suitable for ion exchange operations. These particles were obtained from different methods, such as dripping, atomization and emulsification, however, each method resulted in particles with different physical properties. Emulsification method resulted in particles of suitable diameter and size for the ion exchange process in porous bed. Among the considered methods, it showed to be the one with higher ion exchange capacity, under the same operating conditions, for batch system experiments. Therefore, ion exchange equilibrium experiments for binary systems, involving Cu-Ca, Cd-Ca and Cu-Cd ions, and ternary system Cu-Cd-Ca, were conducted in porous bed, using particles obtained by emulsification, at a flow rate of 3 mL/min and pH 4.5. These operational parameters were defined by previous studies. Binary systems experimental data were evaluated using monocomponent adsorption isotherms, which showed good behavior, however, binary adsorption isotherms models showed higher accuracy. Binary systems treatment using Ideal LAM and LAM, were satisfactory for the experimental data behavior, however, there was a considerable variation in  $K_{eq}$  values. Activity coefficients involving ions attached to the solid phase were close to 1, which means that the alginate-metal system is close to ideality. The ternary system showed unsatisfactory results for its treatment using binary adsorption isotherms and LAM predictive model, where just ternary adsorption isotherms, Langmuir 4 parameters, Langmuir 6 parameters and Langmuir-Freundlich models showed satisfactory results.

**Key words:** ion exchange, alginate, heavy metals, mathematical modeling.

---

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b>	<b>xiii</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>xv</b>
<b>SUMÁRIO</b>	<b>xvii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>xxv</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>xxxi</b>
<b>NOMENCLATURA</b>	<b>xxxv</b>
<b>CAPITULO I</b>	
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 OBJETIVOS	4
1.3 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	5
<b>CAPITULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	
2.1 METAIS PESADOS	7
2.1.1 Cobre	8
2.1.2 Cádmio	9
2.1.3 Cálcio	10
2.2 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS	12
2.3 SISTEMAS OPERACIONAIS NA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS: BATELADA x CONTÍNUO	15
2.4 ESTUDO DE EQUILÍBRIO	16

<b>2.4.1</b>	<b>Sistema de Banho Finito</b>	<b>17</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Sistema de Leito Poroso</b>	<b>18</b>
<b>2.4.3</b>	<b>Relações termodinâmicas</b>	<b>21</b>
2.5	ADSORÇÃO	24
2.6	TROCA IÔNICA	26
2.7	LEI DE AÇÃO DAS MASSAS	28
2.8	TROCADORES IÔNICOS	29
<b>2.8.1</b>	<b>Biopolímero Alginato</b>	<b>29</b>
<b>2.8.2</b>	<b>Interação dos Íons Metálicos no Biopolímero Alginato</b>	<b>32</b>
<b>2.8.3</b>	<b>Obtenção de Partículas de Al-Ca</b>	<b>33</b>
<b>2.8.3.1</b>	<b>Gotejamento</b>	<b>33</b>
<b>2.8.3.2</b>	<b>Atomização</b>	<b>35</b>
<b>2.8.3.3</b>	<b>Emulsificação</b>	<b>36</b>
<b>2.8.4</b>	<b>Estudo da Regeneração das Partículas de Al-Ca</b>	<b>37</b>
<b>CAPITULO III – MODELAGEM MATEMÁTICA</b>		
3.1	TRATAMENTO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO	39
<b>3.1.1</b>	<b>Isotermas para Sistemas Binários</b>	<b>39</b>
<b>3.1.1.1</b>	<b>Isotermas de adsorção</b>	<b>39</b>
<i>3.1.1.1.1</i>	<i>Isotermas para sistema monocomponente</i>	<i>40</i>

3.1.1.1.2	<i>Isotermas para sistema binário</i>	43
<b>3.1.1.2</b>	<b>Isotermas de troca iônica</b>	<b>49</b>
<b>3.1.1.3</b>	<b>Lei de ação das massas para sistema binário</b>	<b>52</b>
3.1.1.3.1	<i>Cálculo do coeficiente de atividade na solução aquosa</i>	56
3.1.1.3.2	<i>Cálculo do coeficiente de atividade na fase sólida</i>	58
<b>3.1.2</b>	<b>Isoterma para Sistema Ternário</b>	<b>59</b>
<b>3.1.2.1</b>	<b>Isotermas de adsorção</b>	<b>59</b>
3.1.2.1.1	<i>Desprezando a presença de MMA como interferente</i>	59
3.1.2.1.2	<i>Considerando a presença de MMA como interferente</i>	60
<b>3.1.2.2</b>	<b>Lei de ação das massas</b>	<b>62</b>
3.2	MÉTODOS NUMÉRICOS DE RESOLUÇÃO DE EQUAÇÕES MATEMÁTICAS	65
<b>3.2.1</b>	<b>Solução de Equações Não Lineares</b>	<b>65</b>
<b>3.2.1.1</b>	<b>Método da bissecção</b>	<b>65</b>
<b>3.2.1.2</b>	<b>Método de Newton</b>	<b>66</b>
<b>3.2.1.3</b>	<b>Interpolação</b>	<b>68</b>
3.2.1.3.1	<i>Lagrange</i>	68
3.2.1.3.2	<i>Interpolação quadrática inversa</i>	70
<b>3.2.1.4</b>	<b>Método de Brent</b>	<b>70</b>

<b>3.2.1.5</b>	<b>Algoritmo híbrido de Powell modificado e aproximação Jacobiana por diferenças finitas</b>	<b>73</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Resolução de EDO's – Método das Diferenças Finitas</b>	<b>75</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Métodos de Otimização</b>	<b>76</b>
<b>3.2.3.1</b>	<b>Método simplex</b>	<b>78</b>
<b>3.2.3.2</b>	<b>Método de Powell</b>	<b>79</b>
<b>CAPÍTULO IV – MATERIAIS E MÉTODOS</b>		
<b>4.1</b>	<b>MATERIAIS</b>	<b>81</b>
<b>4.1.1</b>	<b>Obtenção de Partículas de Al-Ca</b>	<b>81</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Caracterização das Partículas</b>	<b>83</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Troca Iônica</b>	<b>84</b>
<b>4.2</b>	<b>MÉTODOS</b>	<b>86</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Preparação de Partículas de Al-Ca</b>	<b>86</b>
<b>4.2.1.1</b>	<b>Gotejamento simples</b>	<b>86</b>
<b>4.2.1.2</b>	<b>Gotejamento com solução de alginato contendo NaOH</b>	<b>87</b>
<b>4.2.1.3</b>	<b>Atomização</b>	<b>88</b>
<b>4.2.1.4</b>	<b>Emulsificação</b>	<b>89</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Caracterização das Partículas de Al-Ca</b>	<b>91</b>
<b>4.2.2.1</b>	<b>Forma e distribuição de tamanho</b>	<b>91</b>

<b>4.2.2.2</b>	<b>Determinação da umidade</b>	<b>91</b>
<b>4.2.2.3</b>	<b>Capacidade de troca iônica (CEC<sub>total</sub>)</b>	<b>92</b>
<b>4.2.2.4</b>	<b>pH<sub>ZPC</sub></b>	<b>92</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Especiação de Metais em Solução</b>	<b>93</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Ensaio Experimentais de Remoção de Metais</b>	<b>93</b>
<b>4.2.4.1</b>	<b>Troca iônica em banho finito</b>	<b>93</b>
<b>4.2.4.2</b>	<b>Troca iônica em leito poroso</b>	<b>94</b>
<i>4.2.4.2.1</i>	<i>Desempenho das partículas obtidas por diferentes métodos</i>	<i>95</i>
<i>4.2.4.2.2</i>	<i>Efeito da vazão</i>	<i>95</i>
<i>4.2.4.2.3</i>	<i>Obtenção dos dados de equilíbrio para sistema binário</i>	<i>96</i>
<i>4.2.4.2.4</i>	<i>Obtenção dos dados de equilíbrio para sistema ternário</i>	<i>99</i>
<b>4.2.5</b>	<b>Tratamento dos Dados Experimentais de Troca Iônica</b>	<b>100</b>
<b>4.2.5.1</b>	<b>Sistemas binários</b>	<b>100</b>
<b>4.2.5.1</b>	<b>Sistema ternário</b>	<b>104</b>
<b>CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>		
<b>5.1</b>	<b>OBTENÇÃO DE PARTÍCULAS DE Al-Ca</b>	<b>107</b>
<b>5.1.1</b>	<b>Gotejamento Simples</b>	<b>107</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Gotejamento com Solução de Alginato Contendo NaOH</b>	<b>109</b>
<b>5.1.3</b>	<b>Atomização</b>	<b>109</b>

<b>5.1.4</b>	<b>Emulsificação</b>	<b>112</b>
5.2	pH <sub>ZPC</sub>	115
5.3	ESTUDO DE ESPECIAÇÃO	116
5.4	REMOÇÃO DE METAIS	128
<b>5.4.1</b>	<b>Troca Iônica em Banho Finito</b>	<b>128</b>
<b>5.4.2</b>	<b>Troca Iônica em Leito Fixo</b>	<b>130</b>
<b>5.4.2.1</b>	<b>Desempenho das partículas obtidas por diferentes métodos</b>	<b>130</b>
<b>5.4.2.2</b>	<b>Estudo da vazão</b>	<b>133</b>
5.5	TRATAMENTO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO	135
<b>5.5.1</b>	<b>Análise do Processo Predominante</b>	<b>135</b>
<b>5.5.2</b>	<b>Sistemas Binários</b>	<b>136</b>
<b>5.5.2.1</b>	<b>Isotermas de adsorção para íon de maior afinidade</b>	<b>139</b>
<b>5.5.2.2</b>	<b>Isotermas de adsorção considerando mistura binária</b>	<b>148</b>
<b>5.5.2.3</b>	<b>Lei de ação das massas</b>	<b>157</b>
<b>5.5.3</b>	<b>Sistema Ternário</b>	<b>167</b>
<b>5.5.3.1</b>	<b>Isotermas de adsorção considerando sistema binário</b>	<b>168</b>
<b>5.5.3.2</b>	<b>Isoterma de adsorção para sistema ternário</b>	<b>171</b>
<b>5.5.3.3</b>	<b>Modelo preditivo de troca iônica pela lei de ação das massas</b>	<b>174</b>

## CAPÍTULO VI

## SUMÁRIO

---

6.1	CONCLUSÃO	177
<b>6.1.1</b>	<b>Desenvolvimento Experimental</b>	<b>177</b>
<b>6.1.2</b>	<b>Ajuste dos Modelos aos Dados Experimentais</b>	<b>178</b>
6.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	180
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>181</b>

---

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Comércio mundial de Cobre.	9
Figura 2.2 – Comércio mundial de Cádmio.	10
Figura 2.3 – Deslocamento da ZTM em troca iônica/adsorção em leito poroso.	18
Figura 2.4 – Isotermas segundo classificação de BDDT.	25
Figura 2.5 – Diagrama de isotermas de troca catiônica.	27
Figura 2.6 - Estruturas monoméricas do alginato.	30
Figura 2.7 – Polímero Alginato.	30
Figura 2.8 – Variação da viscosidade do alginato devido à presença de íons metálicos divalentes.	31
Figura 2.9 – Rearranjo das cadeias de alginato devido à presença de metal divalente.	32
Figura 2.10 - Partícula obtida por gotejamento em diferentes alturas do bico de gotejamento.	34
Figura 2.11 – Microscopia eletrônica de varredura de partículas obtidas por emulsificação.	36
Figura 2.12 – Capacidade de adsorção do alginato em três ciclos sucessivos.	38
Figura 3.1 – Relação de equilíbrio entre espécies para um sistema ternário de troca iônica.	62
Figura 3.2 – Método de Newton para obter raízes de equações não lineares.	67
Figura 3.3 – Polinômio interpolador hipotético.	68

## LISTA DE FIGURAS

---

Figura 3.4 – Malha unidimensional de discretização.	75
Figura 3.5 – Malha bidimensional de discretização.	75
Figura 3.6 – Comportamento de $f$ hipotética.	77
Figura 3.7 – Possíveis resultados de um passo no método simplex.	79
Figura 3.8 – Pontos de minimização do algoritmo de Powell.	80
Figura 4.1 – Atomizador.	82
Figura 4.2 – Reator para emulsificação.	83
Figura 4.3 - Esquema do leito poroso.	85
Figura 4.4 – Estrutura para obtenção de partículas atomizadas.	88
Figura 4.5 – Aparato utilizado no método de emulsificação.	90
Figura 4.6 - Algoritmo para isoterma de troca iônica considerando a Lei de Ação das Massas.	103
Figura 4.7 – Algoritmo para sistemas ternário de troca iônica.	106
Figura 5.1 – Partículas de <i>Alg-Ca</i> obtidas por Microscopia Óptica.	108
Figura 5.2 – Distribuição granulométrica de partículas obtidas por atomização.	111
Figura 5.3 – Partículas de alginato resultantes do Ensaio 9 e obtidas por Microscopia Óptica – aumento de 100 vezes.	111
Figura 5.4 – Partículas obtidas pelo método de emulsificação.	113
Figura 5.5 – Distribuição granulométrica das partículas obtidas por emulsificação.	114

## LISTA DE FIGURAS

---

Figura 5.6 – $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ de partículas de <i>Alg-Ca</i> .	115
Figura 5.7 – Especiação do Cobre – $[\text{Cu}]:1\text{E-}4$ meq/L.	117
Figura 5.8 – Especiação do Cobre – $[\text{Cu}]:1\text{E-}3$ meq/L.	117
Figura 5.9 – Especiação do Cobre – $[\text{Cu}]:1.0$ meq/L.	118
Figura 5.10 – Especiação do Cobre – $[\text{Cu}]:9.44$ meq/L.	118
Figura 5.11 – Especiação do Cobre – $[\text{Cu}]:20$ meq/L.	119
Figura 5.12 – Especiação do Cobre – $[\text{Cu}]:1\text{E}3$ meq/L.	119
Figura 5.13 – Valores máximo de pH em diferentes níveis de concentração de Cobre nas quais tem-se apenas $\text{Cu}^{2+}$ como espécie iônica presente em solução.	120
5.14 – Especiação do Cobre para a mistura iônica: nitrato de cobre e nitrato de cálcio.	121
5.15 – Especiação do Cálcio para a mistura iônica: nitrato de cobre e nitrato de cálcio.	122
Figura 5.16 – Especiação de Cádmio na mistura iônica: nitrato de cádmio, 3 meq/L e nitrato de cálcio, 3 meq/L.	123
Figura 5.17 – Especiação de Cádmio na mistura iônica: nitrato de cádmio, 9,44 meq/L e nitrato de cálcio, 9,44 meq/L.	123
Figura 5.18 – Especiação do Cálcio na mistura iônica: nitrato de cádmio, 9,44 meq/L e nitrato de cálcio, 9,44 meq/L.	124
Figura 5.19 – Especiação do Cobre na mistura iônica: nitrato de cádmio e nitrato de cobre.	125
Figura 5.20 – Especiação do Cádmio na mistura iônica: nitrato de cádmio e	125

nitrato de cobre.

Figura 5.21 – Especificação do Cobre na mistura iônica: nitrato de cobre, nitrato de cádmio e nitrato de cálcio.	126
Figura 5.22 – Especificação do Cádmio na mistura iônica: nitrato de cobre, nitrato de cádmio e nitrato de cálcio.	127
Figura 5.23 – Especificação do Cálcio na mistura iônica: nitrato de cobre, nitrato de cádmio e nitrato de cálcio.	127
Figura 5.24 – Dinâmica de adsorção em leito poroso de íons cobre em concentração inicial de 3,147 meq/L.	131
Figura 5.25 - Ensaio em leito poroso utilizando partículas obtidas por atomização.	132
Figura 5.26 – Dinâmica de adsorção de em leito poroso ( $C_0$ : 3,1472 meq/L).	133
Figura 5.27 – Curva dinâmica para a remoção de cobre, no processo de troca iônica em leito poroso em diferentes vazões.	134
5.28 – Razão entre Cobre adsorvido e Cálcio dessorvido.	136
Figura 5.29 – Isoterma de adsorção de $Cu^{2+}$ em <i>Alg-Ca</i> .	137
Figura 5.30 – Isoterma de adsorção de $Cd^{2+}$ em <i>Alg-Ca</i> .	137
Figura 5.31 – Isoterma de adsorção de $Cu^{2+}$ em <i>Alg-Cd</i> .	138
Figura 5.32 – Isotermas de adsorção de $Cu^{2+}$ em <i>Alg-Ca</i> : sistema monocomponente.	142
Figura 5.33 – Relação entre $q^*$ obtidos por modelos de sistema monocomponente, $q_{mod}$ , e dos dados experimentais, $q_{exp}$ para o $Cu^{2+}$ em <i>Al-Ca</i> .	142

## LISTA DE FIGURAS

---

Figura 5.34 – Isotermas de adsorção de $Cu^{2+}$ em <i>Alg-Cd</i> : sistema monocomponente.	143
Figura 5.35 – Relação entre $q^*$ obtidos por modelos de sistema monocomponente, $q_{mod}$ , e dos dados experimentais, $q_{exp}$ para o $Cu^{2+}$ em <i>Alg-Cd</i> .	145
Figura 5.36 – Isotermas de adsorção de $Cd^{2+}$ em <i>Alg-Ca</i> : sistema monocomponente.	147
Figura 5.37 – Relação entre $q^*$ obtidos por modelos para sistema monocomponente, $q_{mod}$ , e dos dados experimentais, $q_{exp}$ para $Cd^{2+}$ em <i>Al-Ca</i> .	147
Figura 5.38 – Relação entre $q^*$ obtidos por modelos para sistema binário, $q_{mod}$ , e dos dados experimentais, $q_{exp}$ para $Cu^{2+}$ em <i>Alg-Ca</i> .	150
Figura 5.39 – Comportamento de adsorção de $Cu^{2+}$ em <i>Alg-Ca</i> a diferentes concentrações de $Ca^{2+}$ segundo a isoterma de Langmuir.	151
Figura 5.40 - Comportamento de adsorção de $Cu^{2+}$ em <i>Alg-Ca</i> a diferentes concentrações de $Ca^{2+}$ para os diferentes modelos de Isoterma de sistema binário analisados.	153
Figura 5.41 – Relação entre $q^*$ obtidos por modelos para sistema binário, $q_{mod}$ , e dos dados experimentais, $q_{exp}$ para $Cu^{2+}$ em <i>Al-Cd</i> .	153
Figura 5.42 – Relação entre $q^*$ obtidos por modelos para sistema binário, $q_{mod}$ , e dos dados experimentais, $q_{exp}$ para $Cd^{2+}$ em <i>Al-Ca</i> .	157
Figura 5.43 – Lei de Ação das Massas: Cu-Ca 3,147 meq/L.	160
Figura 5.44 – Lei de Ação das Massas: Cu-Ca 6,294 meq/L.	161
Figura 5.45 – Lei de Ação das Massas: Cu-Ca 9,442 meq/L.	161
Figura 5.46 - Lei de Ação das Massas: Cu-Cd 3,147 meq/L.	163

Figura 5.47 - Lei de Ação das Massas: Cu-Cd 6,294 meq/L.	163
Figura 5.48 - Lei de Ação das Massas: Cu-Cd 9,442 meq/L.	164
Figura 5.49 - Lei de Ação das Massas: Cd-Ca 3,147 meq/L.	165
Figura 5.50 - Lei de Ação das Massas: Cd-Ca 6,294 meq/L.	166
Figura 5.51 - Lei de Ação das Massas: Cd-Ca 9,442 meq/L.	166
Figura 5.52 - Relação entre $q^*$ obtidos por modelos para sistema binários aplicados ao sistema ternário, $q_{mod}$ , e dos dados experimentais, $q_{exp}$ para $Cu^{2+}$ em Alg-Ca.	170
Figura 5.53 - Relação entre $q^*$ obtidos por modelos para sistema binários aplicados ao sistema ternário, $q_{mod}$ , e dos dados experimentais, $q_{exp}$ para $Cd^{2+}$ em Alg-Ca.	170
Figura 5.54 - Relação entre $q^*$ obtidos por modelos para sistema, $q_{mod}$ , e dos dados experimentais, $q_{exp}$ para $Cu^{2+}$ em Alg-Ca.	173
Figura 5.55 - Relação entre $q^*$ obtidos por modelos para sistema, $q_{mod}$ , e dos dados experimentais, $q_{exp}$ para $Cd^{2+}$ em Alg-Ca.	173
Figura 5.56 - Relação entre $q^*$ obtidos por modelos para sistema, $q_{mod}$ , e dos dados experimentais, $q_{exp}$ para $Ca^{2+}$ em Alg-Ca.	174
Figura 5.57 – Relação entre frações de metais presentes no alginato, obtidas experimentalmente, $y_{exp}$ , e obtida através do modelo preditivo, $y_{mod}$ .	175

---

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades dos metais analisados.	12
Tabela 2.2 – Quantidade de $Cu^{2+}$ e $Cd^{2+}$ adsorvidas através de diferentes adsorventes.	14
Tabela 4.1 – Ensaio para obtenção de partículas por gotejamento simples.	87
Tabela 4.2 – Ensaio para obtenção de partículas por atomização.	90
Tabela 4.3 – Ensaio para obtenção de partículas por emulsificação.	90
Tabela 4.4 – Composição das soluções de alimentação para os sistemas binários de troca iônica $Cu^{2+} - Ca^{2+}$ , $Cd^{2+} - Ca^{2+}$ e $Cd^{2+} - Ca^{2+}$ .	98
Tabela 4.5 – Composição de alimentação das soluções de alimentação para o sistema ternário de troca iônica $Cu^{2+} - Cd^{2+} - Ca^{2+}$ .	99
Tabela 4.6 – Modelos de Isotermas de adsorção empregados para o sistema binário considerando apenas a presença do íon de maior afinidade.	100
Tabela 4.7 – Modelos de Isotermas de adsorção empregados para o sistema binário considerando a presença de ambos os íons.	100
Tabela 4.8 – Isotermas de adsorção para sistema ternário, considerando apenas a presença de Cobre e Cádmio.	105
Tabela 4.9 – Isotermas de adsorção para sistema ternário, considerando a presença dos três íons: Cobre, Cádmio e Cálcio.	105
Tabela 5.1 – Ensaio para obtenção de partículas por gotejamento simples.	108
Tabela 5.2 – Parâmetros no processo de obtenção de partículas de alginato por atomização.	110

## LISTA DE TABELAS

---

Tabela 5.3 – Parâmetros no processo de obtenção de partículas de alginato por emulsificação.	112
Tabela 5.4 – Granulometria de partículas de alginato obtidas por diferentes métodos.	114
Tabela 5.5– Ensaio em Banho Finito utilizando partículas de <i>Alg-Ca</i> . obtidas por diferentes métodos.	129
Tabela 5.6 – Parâmetros de transferência de massa em diferentes vazões.	135
Tabela 5.7 – Parâmetros obtidos para os modelos de isothermas monocomponentes para o sistema: $Cu^{2+}$ - $Ca^{2+}$ .	141
Tabela 5.8 – Parâmetros obtidos para os modelos de isothermas monocomponentes para o sistema: $Cu^{2+}$ - $Cd^{2+}$ .	144
Tabela 5.9 – Parâmetros obtidos para os modelos de isothermas monocomponentes para o sistema: $Cd^{2+}$ - $Ca^{2+}$ .	146
Tabela 5.10 – Parâmetros obtidos para os modelos de isoterma do sistema binário: $Cu^{2+}$ e $Ca^{2+}$ .	149
Tabela 5.11 – Parâmetros para os modelos de isoterma do sistema binário: $Cu^{2+}$ e $Cd^{2+}$ .	154
Tabela 5.12 – Parâmetros para os modelos de isoterma do sistema binário: $Cd^{2+}$ e $Ca^{2+}$ .	156
Tabela 5.13 – Valores de $CEC_{disponivel}$ .	158
Tabela 5.14 – Coeficiente de Atividade para a fase líquida.	159
Tabela 5.15 – Parâmetros para o modelo de Lei de Ação das Massas para o sistema binário $Cu^{2+}$ - $Ca^{2+}$ .	160

## LISTA DE TABELAS

---

Tabela 5.16 – Parâmetros para o modelo de Lei de Ação das Massas para o sistema binário $Cu^{2+}$ - $Cd^{2+}$ .	162
Tabela 5.17 – Parâmetros para o modelo de Lei de Ação das Massas para o sistema binário $Cd^{2+}$ - $Ca^{2+}$ .	165
Tabela 5.18 – Quantidades removidas para o sistema ternário.	167
Tabela 5.19 – Isotermas de adsorção de sistema binário aplicados em: $Cu^{2+}$ - $Cd^{2+}$ - $Ca^{2+}$ .	169
Tabela 5.20 – Parâmetros obtidos para Isotermas de Adsorção de sistema ternário.	172
Tabela 5.21 – Coeficiente de determinação, $R^2$ , para a relação entre $q_{mod}$ obtido pelo modelo preditivo, e, $q_{exp}$ .	175

---

## NOMENCLATURA

$a_i^\alpha$	- atividade do composto $i$ na fase $\alpha$
$a$	- atividade iônica
$a_i$	- constante de Freundlich do componente $i$ considerando mistura binária (L/meq)
$A$	- constante de Debye Huckel
$A_{ij}$	- parâmetros de interação do modelo de Margules
$b$	- parâmetro relacionado à capacidade de adsorção do bioadsorvente (L/meq)
$B$	- número de sítios vazios
$B_0$	- número total de sítios disponíveis
$B_{ji}$	- parâmetro de Bromley envolvendo o cátion $i$ e o ânion $j$
$C$	- concentração da solução metálica após a adsorção (meq/L)
$C_0$	- concentração inicial da solução metálica (meq/L)
$f$	- Fugacidade
$f^1(f(x^*))$	- inversa da função $f(x^*)$
$f(x)$	- função avaliada por métodos numéricos para resolução de equações numéricas
$f'(x_0)$	- derivada da função $f(x)$

## NOMENCLATURA

---

$F_i$	- soma dos parâmetros de interação
$F_{obj}$	- função objetivo
$\bar{g}$	- energia livre de Gibbs parcial molar (J/mol)
$G$	- energia livre de Gibbs (J)
$G_{ij}$	- parâmetro do modelo NRTL envolvendo o cátion $i$ e o ânion $j$ (J)
$i$	- espaço entre dois nós de uma malha, segundo o método de Diferenças Finitas
$I$	- comprimento iônico (molal)
$k_d$	- parâmetro relacionado à energia livre de bioadsorção (meq/L)
$k_i$	- constante dos modelos de Langmuir Potencia e Langmuir-Freundlich
$K$	- constante de equilíbrio químico
$L$	- altura do leito (cm)
$m_i$	- molalidade do componente $i$ (molal)
$m_s$	- massa seca de trocador iônico (g)
$mt_f$	- massa final das partículas de alginato de cálcio utilizadas na obtenção da massa seca (g)
$mt_i$	- massa inicial das partículas de alginato de cálcio utilizada na obtenção da massa seca (g)
$n$	- parâmetro relacionado ao efeito da concentração de íons metálicos sobre a capacidade de adsorção
$n'$	- direções segundo o método de Powell

## NOMENCLATURA

---

$n_i^\alpha$	-	número de mols do componente $i$ na fase $\alpha$
$P$	-	pressão (Pa)
$P(x)$	-	polinômio de Lagrange
$q$	-	quantidade de íons na fase adsorvida (meq/g)
$q_{max}$	-	quantidade máxima adsorvida (meq/g)
$Q$	-	quantidade total de íons presentes no trocador iônico (meq/g)
$Q_{pH}$	-	carga superficial total do trocador iônico
$\dot{Q}_{\text{Alginato de sódio}}$	-	vazão da solução de alginato de sódio no método de atomização (mL/min)
$r$	-	razão entre quantidade de íons adsorvidos e dessorvidos das partículas de alginato
$R$	-	constante de gases ideais ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$s$	-	valor aproximado de cada passo no método de Brent
$t$	-	tempo (min)
$t^*_{\text{agitação}}$	-	tempo de agitação da emulsão após adição da solução contendo alginato de sódio (min)
$T$	-	temperatura (K)
$v$	-	volume de solução contendo íons metálicos (mL)
$V$	-	vazão de alimentação do sistema em leito poroso (mL/min)
$V_{\text{oleosa}}/V_{\text{aquosa}}$	-	relação entre volume da fase oleosa ( óleo de canola ) e fase aquosa ( solução de alginato de sódio) utilizada no método de emulsificação

## NOMENCLATURA

---

$u$	-	número de pontos de um sistema, segundo o método de Jacobi
$\bar{x}$	-	ponto entre o intervalo $[a,b]$
$x_i$	-	fração do componente $i$ presente na fase líquida
$x_M$	-	valor médio entre os pontos $a$ e $b$ de uma função $f(x)$
$x^*$	-	raiz da função $f(x)$ de acordo com o método de Interpolação Quadrática Inversa
$\tilde{x}$	-	aproximação segundo o método de Powell
$y_i$	-	fração do componente $i$ na fase sólida
$z_i$	-	carga iônica do composto $i$
$z_{ji}$	-	média aritmética entre o cátion $i$ e o ânion $j$
$\alpha_{ij}$	-	parâmetro do modelo NRTL envolvendo o cátion $i$ e o ânion $j$
$\gamma_i^{(\alpha)}$	-	coeficiente de atividade
$\delta$	-	erro aceitável nos métodos de Brent e Jacobi
$\Delta H_o$	-	variação de entalpia no estado padrão (kJ/mol)
$\varepsilon$	-	tolerância relativa
$\eta$	-	tolerância absoluta positiva
$\theta$	-	parâmetro ajustado para cada modelo empregado segundo a função objetivo, $F_{obj}$ , empregada
$\mu_i^{(\alpha)}$	-	potencial químico do componente $i$ na fase $\alpha$
$A_{ij}$	-	parâmetro de Wilson envolvendo os pares de espécies iônicas $i$ e $j$ .

## NOMENCLATURA

---

$\zeta$	- erro aceitável para a aproximação no método da bisseção
$\tau_{ij}$	- parâmetro do modelo NRTL envolvendo o cátion $i$ .
$\Psi$	- magnitude da aproximação adotada no método de Brent
$Al$	- fase sólida – Alginato
$\alpha$	- fase
$E$	- excesso
$ig$	- gás ideal
$is$	- solução ideal
$S$	- fase aquosa – Solução
*	- equilíbrio
$i$	- cátion
$j$	- ânion
$k$	- numero de interações do método de Newton
$n$	- número de componentes presentes
$u$	- ponto de ruptura
$Al-Ca$	- alginato de cálcio
$CEC$	- capacidade de troca iônica (meq/g)
$MMA$	- metal de menor afinidade
$PE$	- ponto de exaustão

## NOMENCLATURA

---

PR - ponto de ruptura

*ZTM* - zona de transferência de massa (cm)

---

## CAPÍTULO I

### 1.1 INTRODUÇÃO

A água no planeta é um bem em abundância, entretanto, apenas 3% da água é doce e apenas 1% encontra-se na superfície, estando mais acessível. É considerado um solvente universal e nunca se apresenta pura. Na maioria das unidades industriais, a água é utilizada em alguma etapa do processo, sendo a quantidade utilizada, em geral, significativa e pode se apresentar com contaminação química, física e/ou biológica.

O descarte de resíduos industriais contendo metais pesados é uma das principais fontes de contaminação dos recursos hídricos. Diversas indústrias utilizam metais pesados em seus processos, lançando parte destes nos cursos de água. A poluição da água com íons de metais pesados ocasiona seu depósito no meio aquífero e também no solo e conseqüentemente, pode ser absorvido por plantas, animais e seres humanos. Devido a sua alta toxicidade e efeito acumulativo, a legislação estabelece limites de descartes para efluentes contendo metais pesados, sendo no Brasil de responsabilidade principalmente do CONAMA.

O desenvolvimento de uma tecnologia competitiva para a recuperação de metais pesados depende de uma série de fatores relacionados às características do adsorvente e ao sistema operacional (VOLESKY e KRATOCHVIL, 1998).

Volesky (1990) sugere vários tipos de configurações de reatores para a remoção de metais usando partículas ou pó de biomassas ativas. Reatores de tanques agitados contínuos são úteis quando se utiliza adsorventes em pó (MURALEEDHARAN *et al.*, 1991). A limitação dos sistemas de tanques agitados é a necessidade de um estágio de separação sólido-líquido, para subsequente regeneração e/ou recuperação do metal, ou ainda, disposição do material adsorvente. Nas aplicações industriais, a sedimentação é o método escolhido; contudo em pequenas unidades experimentais são empregadas geralmente a filtração e a centrifugação, que apresentam custos mais elevados (TOBIN *et al.*, 1994).

Sistemas de leito fluidizado, que operam em modo contínuo, requerem altas

velocidades de escoamento para manter as partículas do adsorvente em suspensão (MURALEEDHARAN *et al.*, 1991).

Sistemas operacionais que empregam colunas de leito fixo apresentam como vantagens o pequeno espaço, a possibilidade de tratamento de grandes volumes de efluentes de forma contínua e variações na concentração de metais na alimentação (COSTA, 1998). Outra vantagem é que 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 de metais (VOLESKY e KRATOCHVIL, 1998).

Para a remoção de metais pesados destes efluentes, vêm sendo utilizados diversos processos. Entretanto, em geral, apresentam alto custo e/ou baixa eficiência no caso de baixas concentrações de metais dissolvidas em soluções.

Atualmente, os processos de adsorção/troca iônica vêm se constituindo em alternativas aos métodos convencionais. Estes apresentam como vantagens os baixos custos operacionais, minimização do volume de lodos químicos e/ou biológicos a serem dispostos, e a alta eficiência em desintoxicação de efluentes muito diluídos (VOLESKY e KRATOCHVIL, 1998), além de serem processos altamente seletivos.

O termo adsorção se relaciona com processo no qual moléculas se acumulam na camada interfacial e dessorção denota o processo contrário. Nos casos em que o processo de adsorção de uma ou várias espécies iônicas é acompanhada por dessorção simultânea de uma quantidade equivalente de espécies iônicas, este processo é considerado como troca iônica.

Para aplicação industrial do processo de troca iônica na remoção de metais, é necessário o conhecimento das condições químicas e físicas do meio aquoso e do material bioadsorvente, além da compressão dos dados de equilíbrio bem como dos efeitos de transferência de massa e da dinâmica do processo (BARROS *et al.*, 2001).

O processo de troca iônica pode ser realizado em diferentes configurações de reatores, entretanto, para o seu projeto é necessário que sejam conhecidos os valores da capacidade de remoção e da seletividade do processo de separação, que são obtidos a partir

dos dados experimentais de equilíbrio do sistema de interesse, entre outras variáveis operacionais e de projeto. A seleção apropriada da isoterma de equilíbrio ou o modelo matemático que caracterize a competição entre os íons é uma das etapas críticas que interferem diretamente na qualidade dos resultados da simulação da dinâmica de colunas de troca iônica a partir das equações de balanços de massa (ERNEST *et al.*, 1997). Desta forma, antes de construir um modelo matemático para descrever os mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de troca iônica/adsorção, deve-se obter um modelo robusto para descrever os dados de equilíbrio.

Um dos fatores que controlam o emprego de processos de separação por troca iônica em colunas de leito fixo é a distribuição de equilíbrio dos íons, entre as fases sólida e fluida (PIERONI e DRANOFF, 1963). Na maior parte das aplicações industriais, a solução a ser tratada apresenta vários íons distintos, com isso o projeto destes sistemas requer uma análise dos coeficientes de seletividade dos íons presentes na solução que determina a preferência de adsorção dos íons nos sítios do material adsorvente. Nos casos em que a espécie metálica de interesse possua valores do fator de seletividade relativamente baixo em relação aos demais íons presentes originalmente na solução, recomenda-se estudar a viabilidade da aplicação de outros tipos de trocadores iônicos.

Nas biomassas que empregam células mortas, a complexação e/ou troca iônica na superfície do bioadsorvente são os mecanismos principais na captação dos metais. O sistema de remoção de metais em colunas de leito empregando biomassa morta é o dispositivo contínuo mais eficiente para a captação de íons metálicos (MURALEEDHARAN *et al.*, 1991).

Vários estudos revelaram que o alginato é um biopolímero com um grande potencial para a bioadsorção de metais pesados, sendo um polissacarídeo linear produzido pelas algas marrons e algumas bactérias. Possui capacidade de produzir géis na presença de cátions divalentes ou trivalentes (PAPAGEORGIOU, *et al.* (2006), DAVIS *et al.*, (2003), AKSU e GONEN (2004)).

O processo de remoção de metais pesados utilizando biopolímero alginato em coluna de leito fixo pode ser operada de forma contínua. Para tanto, pode-se empregar duas colunas em paralelo, sendo uma para o processo de tratamento de efluente e a outra para

regeneração.

Skjak-Braek e Smidsrod (1990) observaram que a estrutura do gel de alginato depende não somente da concentração e estrutura química do material do gel, mas também pela cinética de formação do mesmo, que depende da concentração de cátions, da força iônica e do pH.

Estudos existentes mostram que o processo de bioadsorção é altamente favorável para remoção de íons metálicos de efluentes sintéticos, porém ainda existem lacunas sobre a aplicação em escala industrial dos processos de remoção de metais pesados por troca iônica, principalmente no que se refere a estudos de sistemas multicomponentes, demonstrando a necessidade de informações e modelos matemáticos que descrevam apropriadamente os dados de equilíbrio. Neste sentido, este trabalho apresenta uma contribuição ao estudo deste processo.

### 1.2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho consiste na obtenção dos dados de equilíbrio dos sistemas binários de troca iônica *Cd-Ca*, *Cu-Ca*, *Cd-Cu* e do sistema ternário *Cd-Cu-Ca*, utilizando como trocador iônico o alginato, e na modelagem dos dados de equilíbrio empregando modelos que consideram apenas a adsorção dos íons de maior interesse, ou seja, Isotermas de Adsorção, e os que consideram a troca iônica, ou seja, Lei de Ação das Massa. As constantes termodinâmicas da reação de troca iônica dos sistemas binários são obtidas pelo emprego da Lei da Ação das Massas e utilizadas para prever o comportamento dos dados ternários de equilíbrio.

Para o desenvolvimento do trabalho foram realizadas as seguintes etapas:

- Preparação e caracterização das partículas de alginato de cálcio;
- Determinação da eficiência de troca iônica em Banho Finito e em Leito Poroso para partículas obtidas por diferentes métodos;
- Determinação do pH ideal para o processo de troca iônica, considerando o pH

mais eficiente para a fase sólida ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ) e para a fase fluida (aplicativo HYDRA);

- Determinação das condições operacionais ideais para o leito, com destaque para o estudo de vazão;
- Obtenção dos dados experimentais de equilíbrio dos sistemas binários de troca iônica: Cd-Ca, Cu-Ca, Cd-Cu em sistema de leito poroso;
- Modelagem dos dados experimentais de equilíbrio dos sistemas binários empregando:
  - Isotermas de Adsorção Monocomponente, ou seja, considerando o íon de maior interesse;
  - Isotermas de Adsorção Binária, ou seja, considerando a presença de um segundo íon como interferente,
  - Lei da Ação das Massas, considerando a idealidade de ambas as fases, e
  - Lei de Ação das Massa, considerando a não idealidade das fases.
- Obtenção, em leito poroso, dos dados experimentais do sistema ternário de troca iônica: Cd-Cu-Ca, e
- Modelagem dos dados experimentais de equilíbrio do sistema ternário empregando:
  - Modelos de Isotermas de Adsorção Binária, considerando apenas a presença dos íons de maior interesse;
  - Modelos de Isotermas de Adsorção Ternária, considerando a presença de todos os íons presentes, e
  - Modelo Preditivo de Troca iônica.

### 1.3 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

O trabalho será apresentado através de seis capítulos, conforme descritos a seguir

---

e, ainda, de um Resumo e Referências Bibliográficas.

*Capítulo I – Introdução:* é apresentada uma breve informação sobre a motivação do trabalho e seus objetivos.

*Capítulo II – Revisão Bibliográfica:* são abordadas informações relativas aos metais pesados, os processos e sistemas de remoção e os bioadsorventes.

*Capítulo III – Modelagem Matemática:* apresenta o estudo dos modelos aplicados aos dados de equilíbrio dos sistemas binários e ternário, considerando as Isotermas de adsorção e a Lei de Ação das Massas.

*Capítulo IV – Materiais e Métodos:* são apresentados os materiais, equipamentos, procedimentos de preparação e caracterização do bioadsorvente, o planejamento e ensaios experimentais, e a metodologia para tratamento e análise de dados obtidos.

*Capítulo V – Resultados e Discussão:* são apresentados os resultados e análises relativas aos métodos de obtenção das partículas de alginato de cálcio, a avaliação do efeito do pH, o estudo de remoção dos metais envolvendo a troca iônica e dados de equilíbrio em banho finito e leito poroso, bem como a avaliação do ajuste dos modelos de isotermas de adsorção para diferentes sistemas (mono, binário e ternário) e a Lei de Ação das Massas para os sistemas binários e ternário.

*Capítulo VI – Conclusões e Sugestões:* são apresentadas as conclusões do trabalho e recomendações de trabalhos futuros.

---

## CAPÍTULO II

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentadas informações sobre as questões ambientais decorrentes da contaminação de efluentes com metais pesados, os processos e sistemas de remoção e os bioadsorventes.

#### 2.1 METAIS PESADOS

O termo *metal pesado* embora seja bastante conhecido, não possui uma definição própria, podendo ter diferentes significados de acordo com a área de aplicação. Entretanto, considera-se neste trabalho, como sendo, os metais tóxicos e de alta densidade relativa.

Metais pesados são elementos tais como o Pb, Hg, Cr, Ni, Cd, Cu, e Zn, que não são biodegradáveis e tendem a se acumular na cadeia trófica e/ou alimentar. Além de contaminar o solo, subsolo e lençóis freáticos, são responsáveis por inúmeras doenças, inclusive genéticas, em organismos vivos.

Os principais setores industriais que têm problemas de descarga de efluente contendo metais pesados são: mineração, galvanoplastia, geração de energia elétrica e outros. Essas indústrias mostram-se clientes potenciais para a remoção e recuperação de metais de suas águas residuárias, principalmente, devido à progressiva implantação de legislação mais rigorosa com relação às descargas de efluentes contendo contaminantes (VOLESKY, 2001).

O método de tratamento recomendado para remoção de metais pesados depende do tipo de efluente, volume, concentração, teor de resíduos sólidos valiosos, toxicidade dos elementos, possibilidade de transporte ao local de tratamento, entre outros. E ainda aspectos relacionados ao modo de operação, à reutilização, à disposição e às leis e regulamentos existentes para cada caso (VOLESKY, 1990).

Dentre os metais pesados que oferecem riscos ambientais e à saúde, devido ao seu

descarte em correntes de efluentes, pode-se destacar o cobre e o cádmio.

### 2.1.1 Cobre

O cobre é um elemento químico metálico, apresenta-se em compostos estáveis com estado de oxidação +1 e +2, sendo este último encontrado mais facilmente. Possui alta maleabilidade, ductilidade e resistência à corrosão.

Este metal é largamente utilizado na indústria de materiais elétricos, devido sua alta condutividade, em tubulações de água, em função da sua inércia química e, ainda, na agricultura são usados diversos compostos de cobre. Setores como mineração e metalúrgica e produção de pilhas e baterias são responsáveis pela geração de grandes quantidades de efluente contendo cobre (DEAN, BOSQUI e LANOUILLE, 1972).

Nas plantas, as baixas concentrações de cobre, na ordem de 0,003 – 0,03 ppm, a permeabilidade da célula é alterada provocando a formação de anomalias na absorção de elementos vitais. Em concentrações em torno de 0,1 ppm causam inibição do processo de desenvolvimento da planta. Nos peixes pode ser prejudicial no desenvolvimento e reprodução das espécies (PEDROZO e LIMA, 2001).

De acordo com a Resolução CONAMA – nº 357/2005, a concentração máxima permitida para o despejo de efluentes nos corpos receptores é de 1 ppm.

As maiores reservas mundiais de cobre, encontram-se nos Estados Unidos, Alemanha e Canadá, e os maiores importadores são o Chile e o Peru, como mostrado na Figura 2.1. O Brasil possui uma reserva de 845.991.887 toneladas de cobre, localizadas em Alagoas, Bahia, Ceará, Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso, Rio Grande do Sul, São Paulo e Pará, sendo que neste último encontra-se a maior reserva. A Companhia Vale do Rio Doce é responsável por 75,47% da extração do minério. De todo o cobre extraído no Brasil, 74,32% supre o mercado externo. Os principais setores de consumo são: metalúrgica dos não-ferrosos (82,17%), eletrodos (14,98%) e condicionadores de solo (2,85%) (DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral – Ministério de Minas e Energia, Anuário Mineral Brasileiro, 2006).

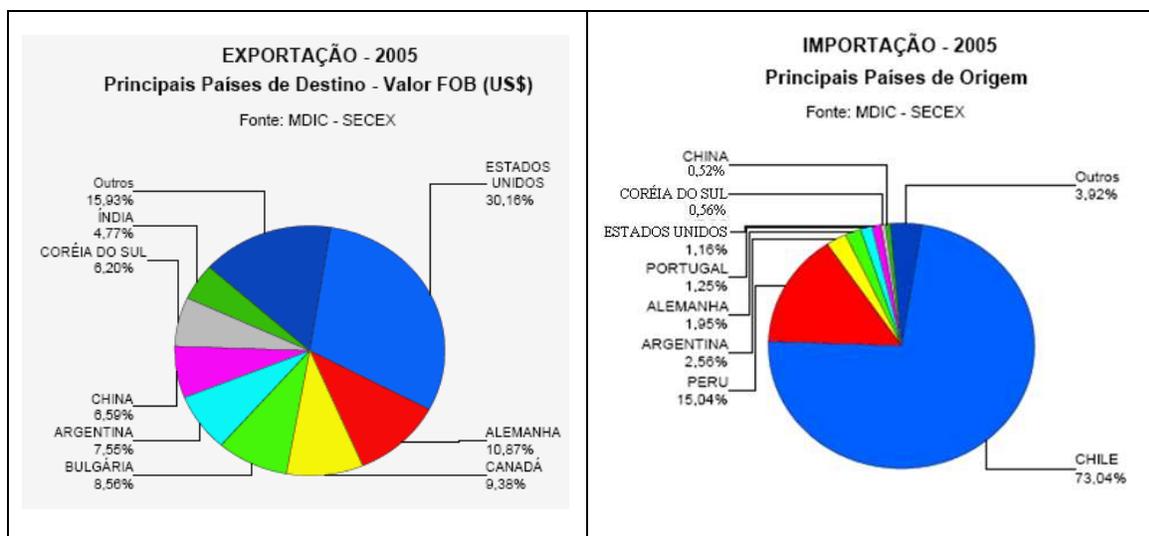


Figura 2.1 – Comércio mundial de Cobre. a) Exportação de Cobre. b) Importação de Cobre.

Fonte: DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral – Ministério de Minas e Energia, Anuário Mineral Brasileiro, 2006.

### 2.1.2 Cádmio

Trata-se de um metal de cor prata-esbranquiçada, azulada ou metálica-lustrosa, de consistência mole que pode ser facilmente cortado, tendo alta resistência a corrosão. Possui oito isótopos estáveis: 106, 108, 110, 111, 112, 113, 114, 116, e dois radioisótopos: 109 e 115, sendo o isótopo 114 o mais abundante (CARDOSO E CHASIN, 2001).

Na natureza encontra-se associado a sulfetos em minérios de zinco, chumbo e cobre. É muito utilizado na fabricação de pilhas e baterias, no recobrimento de aço e ferro. Na forma de sal inorgânico é usado como estabilizador em plásticos de polivinil (PVC). O sulfeto de cádmio é utilizado como pigmento amarelo e vermelho para plásticos e vidros, na fabricação de ligas metálicas, e ainda em menor quantidade como aditivo da indústria têxtil, como fungicida, na solda para alumínio, em vidro e cerâmicas esmaltadas e fios de transmissão de energia (CARDOSO E CHASIN, 2001).

A escolha do cádmio como objeto de estudo foi, a mesma do cobre, ou seja, decorre de seu uso industrial e seu impacto de poluição, gerada pela sua toxicidade elevada (CARDOSO E CHASIN, 2001).

Sua contaminação pode ocorrer por inalação, ingestão, contato com a pele e olhos.

Pode causar queimaduras, edemas pulmonares, câncer de pulmão e próstata, náusea, vômito e diarreia, úlceras, anemia, perda do olfato e até a morte.

De acordo com a Resolução CONAMA – nº 357/2005, a concentração máxima permitida para o despejo de efluentes no meio é de 0,2 ppm.

As reservas mundiais de Cádmio estão concentradas entre Argentina, Holanda e Estados Unidos, como mostrado na Figura 2.2. O Brasil possui uma reserva de 1.471.647 toneladas, localizada em Minas Gerais.

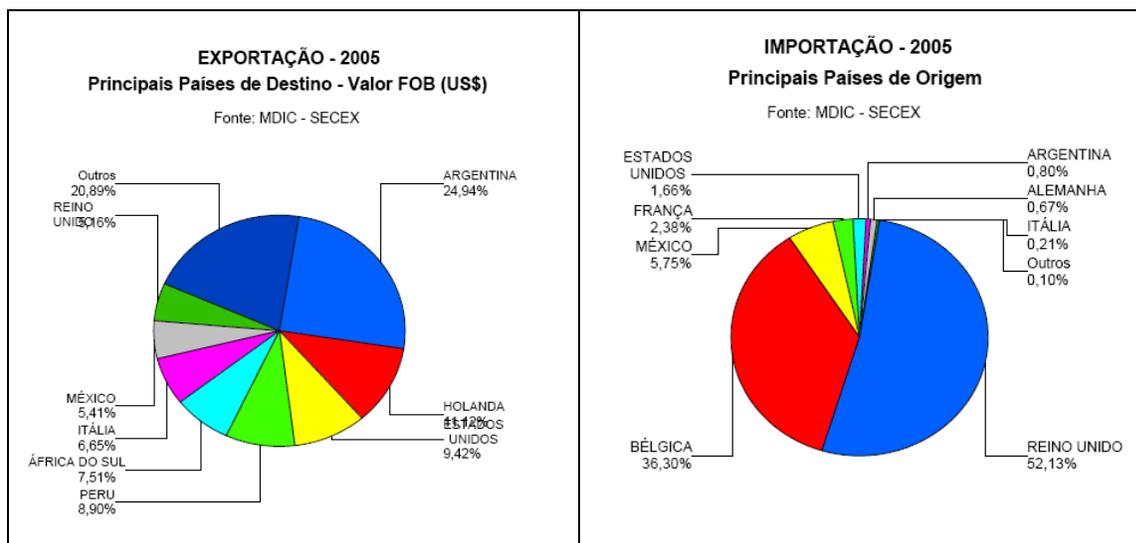


Figura 2.2 – Comércio mundial de Cádmio. a) Exportação de Cádmio. b) Importação de Cádmio. Fonte: DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral – Ministério de Minas e Energia, Anuário Mineral Brasileiro, 2006.

### 2.1.3 Cálcio

O cálcio possui seis isótopos que são estáveis. É um metal de baixa dureza que reage facilmente com o oxigênio do ar e com a água. Trata-se do quinto elemento mais abundante da Terra.

É usado na indústria para eliminar resíduos de gases em dutos e também na indústria de tintas e fertilizantes.

A Resolução CONAMA não estabelece níveis toleráveis para a presença deste material em efluentes industriais. Entretanto, íons polivalentes, como cálcio, magnésio, ferro e outros, são responsáveis por aumentar a dureza da água. Essa dureza pode causar a formação de incrustações em superfícies de trocadores de calor, resultando em baixa transmissão de calor e possíveis danos a equipamentos. A água contendo sais de alta dureza não espuma em presença de uma solução de sabão, pois estes formam precipitados com os ânions da solução de sabão. Ainda não se demonstrou a existência de efeitos adversos ou benéficos de sua dureza sobre a saúde.

De acordo com o estudo a ser apresentado no item 2.8, o cálcio e outros cátions divalentes possuem a capacidade de gelificar o ácido algínico. Neste trabalho, o cálcio irá atuar como coagulante do alginato, que posteriormente será trocado por íons de maior afinidade, como cobre e cádmio, e que possuem baixos níveis toleráveis para seus descartes.

A afinidade do alginato por íons como cobre e cádmio se deve principalmente às propriedades dos cátions analisados, assim como descrito no item 2.8.2. Na Tabela 2.1, são mostradas as características mais relevantes destes metais.

Tabela 2.1 – Propriedades dos metais analisados.

<b>Propriedade</b>	<b>Cobre</b>	<b>Cádmio</b>	<b>Cálcio</b>
Número atômico	29 <sup>2</sup>	48 <sup>2</sup>	20 <sup>2</sup>
Massa Atômica (g mol <sup>-1</sup> )	63,57 <sup>1</sup>	112,41 <sup>1</sup>	40,08 <sup>1</sup>
Eletronegatividade de acordo com Pauling	1,9 <sup>5</sup>	1,7 <sup>5</sup>	1,0 <sup>5</sup>
Densidade (g cm <sup>-3</sup> a 20°C e 1 atm)	8,94 <sup>2</sup>	8,65 <sup>2</sup>	1,6 <sup>2</sup>
Ponto de Fusão (°C)	1083 <sup>1</sup>	320,9 <sup>1</sup>	810 <sup>1</sup>
Ponto de Ebulição (°C)	2595 <sup>2</sup>	767,0 <sup>1</sup>	1200 <sup>1</sup>
Raio Atômico (nm)	0,140 <sup>5</sup>	0,154 <sup>4</sup>	0,197 <sup>5</sup>
Raio Iônico (nm)	0,073 <sup>5</sup>	0,097 <sup>4</sup>	0,099 <sup>5</sup>
Potencial Padrão (V)	0,337 <sup>3</sup>	-0,4025 <sup>3</sup>	- 2,87 <sup>3</sup>

<sup>1</sup>Perry, 1963.

<sup>2</sup>Reinhold Publishing Corporation, 1966.

<sup>3</sup>The Merck Index, 1983.

<sup>4</sup>Kirk e Othmer, 1962.

<sup>5</sup>Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Química, 2008.

## 2.2 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

Grandes quantidades de metais pesados encontrados em efluentes podem ser removidas por diferentes métodos, como precipitação química, osmose reversa, ultrafiltração, eletrodialise, eletroflotação e troca iônica.

A precipitação química é o processo mais usual, entretanto, possui a desvantagem de produzir uma quantidade significativa de lama química (VOLESKY, 2001). Outra desvantagem é sua menor eficiência de remoção em concentrações muito baixas de metais.

Na osmose reversa os íons metálicos ficam retidos em uma membrana semipermeável, entretanto, o método é de alto custo.

A ultrafiltração consiste em uma membrana porosa que retém o material coloidal onde é dissolvido. É um processo similar à osmose reversa, entretanto, pode-se trabalhar a baixas pressões. Sua desvantagem, assim como a osmose reversa, é o alto custo.

Na eletrodialise usa-se uma membrana semipermeável de seletividade iônica para separar os componentes iônicos do efluente a ser tratado. A desvantagem do método é que os poros da membrana são facilmente obstruídos.

A eletroflotação foi utilizada por Belkacem *et al.* (2008) no tratamento de efluentes de indústria têxtil e apresentou eficiência significativa na remoção de cobre e cádmio de aproximadamente 90%, para uma alimentação contendo 100 ppm do metal de interesse. A vantagem deste método, basicamente uma eletrólise, é que não gera resíduos e a energia requerida depende apenas da condutividade do líquido e da distância entre os eletrodos. Contudo, apresenta a desvantagem da necessidade de troca periódica do eletrodo, que aumenta os custos deste processo.

Dentre estes métodos de remoção de metais, a troca iônica apresenta-se como um método promissor com alto potencial de aplicabilidade e passível de estudos mais detalhados.

A troca iônica é um processo seletivo para tratar efluentes contendo íons metálicos, seu custo é função basicamente do trocador iônico a ser utilizado, sendo que podem ser empregados biopolímeros naturais que em geral apresentam baixo custo. O processo pode ser realizado em tanques agitados em sistema batelada ou ainda em sistemas contínuos. Através destes, é possível realizar ciclos de adsorção e dessorção e regeneração do trocador iônico.

Dentre os materiais trocadores iônicos, as resinas naturais e sintéticas vêm sendo bastante utilizadas, sendo o alginato, um biopolímero natural, uma alternativa eficiente para a remoção de metais pesados, que apresenta ainda um baixo custo operacional e de implantação ((PAPAGEORGIOU, KOUVELOU e KATSAROS, 2008), (ARICA *et al.*, 2004), (BAJPAI *et al.*, 2004)). O uso do alginato com outros materiais, como o carvão ativado, também tem apresentado bons resultados para a remoção de metais. Segundo Park

*et al.* (2007), a mistura equimássica entre carvão ativado e alginato resulta em quantidades adsorvidas menores que a do alginato puro, entretanto, maiores que a do carvão ativado puro.

A análise da eficiência dos adsorventes e resinas pode ser feita a partir de dados da capacidade máxima de remoção dos metais. Na tabela 2.2 são apresentados valores deste parâmetro para diferentes tipos de adsorventes e biopolímeros na remoção dos íons Cobre e Cádmio, obtidas por diversos pesquisadores. Observa-se que o alginato apresenta uma capacidade de remoção satisfatória.

Tabela 2.2 – Quantidade de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  adsorvidas através de diferentes adsorventes.

Adsorvente	Autor	$\text{Cu}^{2+}$ (meq/g)	$\text{Cd}^{2+}$ (meq/g)
Macrófita <i>Eichhornia crassipes</i> <sup>1</sup>	Mishra e Tripathi (2008)	5,52	0,62
Macrófita <i>Pistia stratoites</i> <sup>1</sup>	Mishra e Tripathi (2008)	1,75	0,78
Macrófita <i>Spirodela polyrrhiza</i> <sup>1</sup>	Mishra e Tripathi (2008)	0,37	0,50
Amberlite IR-120 <sup>1</sup>	Lee, Kuan e Chern (2006)	3,30	2,70
Biomassa de alga marinha <sup>1</sup>	Sheng <i>et al.</i> (2004)	2,52	2,32
Macrófita <i>Sargassum vulgare</i> <sup>1</sup>	Davis, Volesky e Vieira (2000)	1,86	1,58
Partículas de alginato extraído de <i>Laminaria digitata</i> <sup>2</sup>	Papageorgiou, Kouvelos e Katsaros (2008)	3,00	4,18
Sedimento de pântano do litoral da Louisiana	Seo <i>et al.</i> (2008)	0,42	0,31

<sup>1</sup>Dados obtidos em batelada.

<sup>2</sup> Dados obtidos em leito poroso

### 2.3 SISTEMAS OPERACIONAIS NA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS: BATELADA x CONTÍNUO

O processo em batelada tem alguns inconvenientes, como a necessidade da correção do pH durante o processo de troca iônica, adicionando-se assim interferentes ao meio. Além disso, não permite estabelecer, a priori, as concentrações de equilíbrio. Neste processo, os íons liberados permanecem em solução, podendo atuar como interferentes.

De acordo com Ko, Porter e McKay (2001), Yoshida, Yoshikawa e Kataoka (1994) e Weber e Wang (1987), a capacidade de remoção de íons metálicos em processo batelada e em processo contínuo são diferentes, além de que os resultados obtidos em batelada não podem descrever satisfatoriamente o comportamento do sistema contínuo.

Segundo Preetha e Viruthagiri (2007), que analisaram a capacidade de remoção de cromo em alginato proveniente da alga *Rhizopus arrhizus*, o sistema em batelada removeu até  $1,00 \text{ meq}_{\text{cromo}}/\text{g}_{\text{alginato}}$ , enquanto em leito fixo a capacidade máxima chegou a  $3,45 \text{ meq}_{\text{cromo}}/\text{g}_{\text{alginato}}$ .

Trabalhos encontrados na literatura, como os de Weber e Wang (1987) e Yoshida, Yoshikawa e Kataoka, (1994), demonstraram que os ensaios em batelada e em coluna resultam em diferentes capacidades de remoção de íons metálicos. Esta diferença pode ser decorrente do tempo necessário para atingir o equilíbrio em sistemas do tipo batelada. Os dados de equilíbrio obtidos em reator batelada não representam eficazmente o equilíbrio que ocorre em coluna, portanto é necessário que os modelos utilizados sejam ajustados a dados experimentais obtidos em coluna. Um fator importante para ocasionar esta variação comportamental dos dois sistemas é que em batelada, a concentração decresce ao longo do tempo, enquanto no sistema contínuo a condição de alimentação é constante (KO, PORTE e MCKAY, 2001).

No processo em batelada, a maior resistência à transferência de massa ocorre na difusão intrapartícula. Neste tipo de configuração também ocorre a resistência à transferência de massa no filme externo, ou seja, entre o seio da fase fluida até a superfície da partícula, em menor escala. No processo em leito fixo, a variação da vazão afeta a resistência do filme externo e o tempo de residência afeta a difusão intrapartícula. Segundo

Preetha e Viruthagiri (2007), quanto maior o tempo de residência, ou seja, aumentando a resistência externa quando comparada à resistência intrapartícula, mais facilmente ocorre a remoção dos íons metálicos.

O processo contínuo apresenta a vantagem de ter o pH corrigido apenas no início do processo e a concentração de equilíbrio pode ser definida a priori. Não há presença de interferentes, provenientes do processo de troca iônica, devido ao fluxo convectivo da transferência de massa. Dentre os processos contínuos, têm-se aqueles que operam em sistemas em leito fixo ou fluidizado.

Para o processo em leito fluidizado, as partículas ficam em constante movimento dentro do leito, devido à vazão mais elevada do fluido. As vantagens deste sistema são o aumento da área superficial, pois se pode usar adsorventes com menor diâmetro favorecendo a transferência de massa e calor e maior velocidade de reação se comparado ao leito fixo. Entretanto, suas desvantagens são o maior consumo de energia, devido à maior perda de carga, maior atrito nas partículas, podendo promover sua quebra, e conseqüentemente perda do material, além de alterar sua fluidodinâmica.

O leito fixo tem dentre suas vantagens, quando comparado ao fluidizado, a menor perda de material adsorvente e menor gasto de energia. O leito fixo pode ter fluxo descendente ou ascendente. O de fluxo descendente apresenta a vantagem de ter menor consumo de energia, pois aproveita a força gravitacional para o deslocamento do fluxo. Enquanto, no fluxo ascendente, a probabilidade de caminhos preferenciais é menor e há maior possibilidade de contato do fluido com o adsorvente.

### 2.4 ESTUDO DE EQUILÍBRIO

O estudo do equilíbrio em sistemas de adsorção de íons metálicos realiza-se por meio da análise da isoterma de equilíbrio, que é obtida através dos dados experimentais, observando a distribuição do adsorvato entre o seio da fase fluida e a fase adsorvida na superfície do sólido adsorvente (HINES e MADDOX, 1985). Alguns autores, como Lai *et al.* (2008) e Papageorgiou *et al.* (2006), têm empregado modelos de Isotermas de Adsorção para representar dados de equilíbrio de troca iônica. Nos processos de adsorção o metal

liga-se a sítios ativos livres. Nos processos de troca iônica o metal liga-se a sítios ativos ocupados, ou seja, ocorre a substituição dos íons devido à seletividade do material trocador iônico. Quando a concentração do íon liberado pelo trocador iônico não interfere significativamente no equilíbrio, pode-se desprezar este efeito e modelar os dados de equilíbrio utilizando modelos de isotermas de adsorção. Uma abordagem mais rigorosa na modelagem dos dados de equilíbrio de sistemas de troca iônica é baseada no uso de modelos de isotermas de troca iônica e Lei da Ação das Massas.

Dependendo do formato da curva, as isotermas podem ser classificadas segundo a capacidade do adsorvente passar de uma fase a outra. O comportamento das isotermas de equilíbrio depende de fatores como a temperatura do sistema, que deve ser constante, da concentração inicial da solução metálica, pH e tipo de sistema adotado para obtenção dos dados de equilíbrio, como citado no item 2.3, podendo-se utilizar um sistema em batelada, item 2.4.1, ou ainda sistema contínuo, item 2.4.2.

### 2.4.1 Sistema de Banho finito

Os dados experimentais de equilíbrio podem ser obtidos por meio de ensaios em sistema em batelada. Neste caso, a massa de trocador iônico,  $m_s$ , e o volume de solução,  $v$ , estão fixos e mantidos em agitação. O pH deve ser monitorado e corrigido constantemente. A quantidade adsorvida,  $q^*$ , é obtida pela Equação (2.1).

$$q^* = \frac{v(C_0 - C^*)}{m_s} \quad (2.1)$$

No processo em batelada, é necessário realizar testes preliminares para obter o tempo de contato necessário para se alcançar a condição de equilíbrio, ou seja, quando o menor valor de concentração da solução,  $C^*$ , é obtido. Este valor de  $C^*$  não tem como ser definido inicialmente, pois depende da concentração inicial,  $C_0$ , volume da solução e massa de trocador iônico.

## 2.4.2 Sistema de Leito Poroso

A representação dos dados experimentais de ensaios de troca-iônica e/ou adsorção na forma de curva de ruptura (*breakthrough curves*) é característica de sistemas que operam em leito poroso. O comportamento desta curva conforme mostrado na Figura 2.3, delinea uma região do leito na qual está ocorrendo adsorção/troca-iônica. Esta região é definida como Zona de Transferência de Massa (ZTM), que é a superfície ativa do sólido onde ocorre a adsorção dos íons que inicialmente estavam no seio da fase fluida. A cinética de formação da ZTM é realizada por meio do acompanhamento da concentração do efluente na saída do leito. A curva de ruptura é representada graficamente por  $C_{\text{saída}}/C_0$  versus  $t$ .

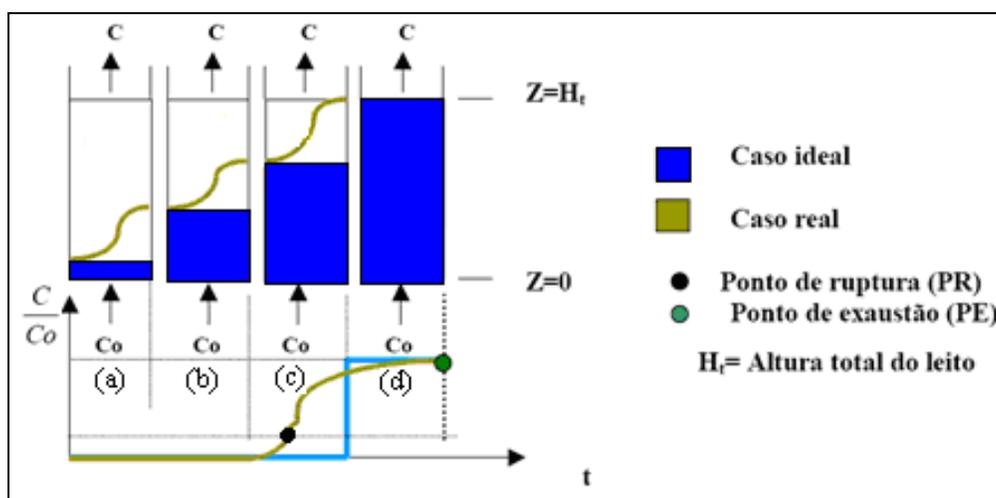


Figura 2.3 – Deslocamento da ZTM em troca iônica/adsorção em leito poroso (modificada por BARROS, ARROYO e SOUZA-AGUIAR, 2001).

A Figura 2.3 exemplifica um caso de fluxo ascendente, no início do processo as partículas sólidas estão livres do soluto e o adsorvente remove rapidamente o adsorvato no primeiro contato, Figura 2.3.a. Durante o processo, a ZTM vai se descolando para as regiões superiores do leito, fazendo com que esta região tenha um aumento gradativo no decorrer do tempo. Após um período, caracterizado pela Figura 2.3.b, praticamente metade do leito está saturado com o soluto, porém a concentração do efluente é ainda praticamente

igual a zero. Quando a ZTM atingir a parte superior do leito, e a concentração do soluto na saída da coluna aumentar sensivelmente, sendo a concentração na saída igual a 5% da concentração de alimentação, considera-se que o sistema atingiu o ponto de ruptura, PR, (*breakthrough*), conforme mostrado na Figura 2.3.c. O ponto de exaustão, PE, representado na Figura 2.3.d, ocorre quando a ZTM atinge o topo do leito e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta rapidamente, neste ponto a concentração é igual a 95% da concentração de alimentação. A partir deste ponto, o processo ocorre lentamente até total saturação do leito, ou seja, quando igualar-se praticamente o valor da concentração inicial da solução à concentração final.

O formato “S” da curva de ruptura indica a resistência à transferência de massa. A ZTM se move à velocidade constante quando a taxa de alimentação da carga no sistema é constante. Quanto menor o comprimento da ZTM, mais próxima da idealidade, função degrau, o sistema se encontra. Indicando uma maior eficiência de remoção.

A curva de ruptura, o PR, o PE e a saturação do leito, dependem das propriedades do trocador iônico, da composição da solução alimentada e das condições de operação.

A distribuição de tamanho do grão e a densidade de empacotamento precisam assumir valores que permitam o sistema operar corretamente. Tamanho de grão muito pequeno e densidade de empacotamento elevada, resulta em excessiva perda de carga, bem como tamanho de grão muito grande, em conjunto com densidade de empacotamento muito baixo, resultam na formação de caminhos preferenciais (PANSINI *et al.*, 1996).

A ZTM depende da isoterma de equilíbrio, pois sofre influência da temperatura e da concentração dos componentes, da vazão volumétrica e das taxas de transferência de massa intra e interpartícula (McCABE, SMITH e HARRIOT, 1985). Macroscopicamente, o aumento da vazão resulta em uma diminuição do tempo de residência do fluido no leito, e conseqüentemente em uma baixa utilização da capacidade do leito. Microscopicamente, é esperado que o aumento da vazão diminua a resistência à difusão no filme externo, sem alterar a difusão dos íons no interior da partícula.

Isotermas muito favoráveis originam pequenos comprimentos de ZTM, quando a coluna é operada com resistências difusionais mínimas. Para esse tipo de isoterma, um comportamento de remoção quase como um degrau é esperado. O processo de troca iônica

envolve uma série de mecanismos de transportes ativos e passivos, que ocorrem segundo as seguintes etapas:

- Difusão dos íons da fase líquida para a superfície do sólido;
- Difusão dos íons da superfície para o interior do sólido até o sítio de troca;
- Adsorção dos íons no sítio ativo;
- Difusão dos íons substituídos do interior do sólido para sua superfície, e
- Difusão dos íons substituídos da superfície do sólido para o interior da fase líquida.

Estas contêm etapas possíveis de acumulação como adsorção, troca iônica, ligações covalentes, complexação e quelação. Estes mecanismos também podem ocorrer simultaneamente, sendo que a velocidade de captação de íons metálicos é influenciada diretamente por estes (ÇETINKAYA *et al.*, 1999).

A quantidade de íons metálicos que podem ser removidos até o ponto de ruptura, ou seja, a quantidade útil,  $q_u$ , é obtida pela Equação (2.2).

$$q_u = \frac{C_0 V}{1000 \cdot m_s} \int_0^{t_u} \left( 1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0} \right) dt \quad (2.2)$$

A capacidade total de adsorção/troca iônica,  $q^*$ , pode ser avaliada segundo a Equação (2.3), que considera que o leito já está saturado.

$$q^* = \frac{C_0 V}{1000 \cdot m_s} \int_0^t \left( 1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0} \right) dt \quad (2.3)$$

A partir do conjunto de valores de  $q^*$ , considerando diferentes concentrações do soluto a ser removido na alimentação, é possível obter uma isoterma que permite avaliar se o processo é favorável. Pela distribuição dos íons de interesse entre as fases presentes, é

possível obter os parâmetros termodinâmicos como  $K$ , que é o parâmetro relacionado à afinidade do adsorvato pelo adsorvente, e os coeficientes de atividade, que refletem as interações iônicas.

Para um determinado ensaio em leito, correlacionando as equações (2.2) e (2.3) e a altura do Leito,  $L$ , é possível obter o valor da ZTM, mostrada na Equação (2.4).

$$ZTM = \left(1 - \frac{q_u}{q^*}\right) \cdot L \quad (2.4)$$

### 2.4.3 Relações Termodinâmicas

Uma abordagem rigorosa no estudo de equilíbrio para quaisquer fases (sólida, líquida, gasosa) deve considerar o desvio da não idealidade dos componentes em solução cuja análise é realizada por meio do coeficiente de atividade que é obtida por meio da relação de modelos da Energia Livre de Gibbs (CALLEN, 1960).

Considerando um sistema monofásico,  $\alpha$  e multicomponente,  $n$ , neste caso a relação fundamental de Energia Livre de Gibbs é dada por:  $G = G(T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, n_i^{(\alpha)})$ , com  $i = 1, 2, \dots, n$  ao número de componentes, desta forma tem-se a Equação (2.5):

$$dG^{(\alpha)} = \left(\frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial T^{(\alpha)}}\right)_{P^{(\alpha)}, n_i^{(\alpha)}} dT^{(\alpha)} + \left(\frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial P^{(\alpha)}}\right)_{T^{(\alpha)}, n_i^{(\alpha)}} dP^{(\alpha)} + \left(\frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial n_i^{(\alpha)}}\right)_{T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, n_{j \neq i}^{(\alpha)}} dn_i^{(\alpha)} \quad (2.5)$$

Da definição de grandeza parcial molar para uma propriedade extensiva em uma dada fase, é possível chegar à Equação (2.6).

$$\left(\frac{\partial M^{(\alpha)}}{\partial n_i^{(\alpha)}}\right)_{T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, n_{j \neq i}^{(\alpha)}} = \bar{m}_i^{(\alpha)} \quad (2.6)$$

Portanto a Energia Livre de Gibbs parcial molar, obtida através da equação (2.6), pode ser escrita como a Equação (2.7).

$$\left( \frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial n_i^{(\alpha)}} \right)_{T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, n_{j \neq i}^{(\alpha)}} = \bar{g}_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\alpha)} \quad (2.7)$$

Da definição de fugacidade, para qualquer substância real, tem-se a relação monotonicamente crescente, dada pela Equação (2.8).

$$d\mu_i^{(\alpha)} = R \cdot T \cdot d \ln f_i^{(\alpha)} \quad (2.8)$$

Para diferentes fases em equilíbrio a temperatura constante, tem-se  $f^{\alpha_1} = f^{\alpha_2}$ . Integrando a Equação (2.8), considerando  $T^{(\alpha)}$  e  $n^{(\alpha)}$  constantes e tendo como limites as propriedades da solução e o de solução ideal, como mostrado na Equação (2.9), chega-se a Equação (2.10).

$$\int_{\mu^{ig}}^{\mu} d\mu = R \cdot T \cdot \int_{\ln f^{is}}^{\ln f} d \ln f \quad (2.9)$$

$$\mu - \mu^{ig} = R \cdot T \cdot \ln \frac{f}{f^{is}} \quad (2.10)$$

Sendo o coeficiente de atividade relacionado pela fugacidade da solução em condições reais e condições ideais, tem-se a Equação (2.11).

$$\gamma_i^{(\alpha)} = \frac{f^{(\alpha)}}{f^{is(\alpha)}} \quad (2.11)$$

Propriedades extensivas, como Energia Livre de Gibbs, podem ser correlacionadas a fim de obter a propriedade em excesso, definida pela diferença das propriedades termodinâmicas da solução em relação ao modelo de solução ideal, ambas na mesma temperatura, pressão e composição. Assim, a Energia Livre de Gibbs parcial molar em excesso pode ser apresentada na forma da Equação (2.12).

$$g_i^{E(\alpha)} = g_i^{(\alpha)} - g_i^{id(\alpha)} = \mu_i^{(\alpha)} - \mu_i^{id(\alpha)} \quad (2.12)$$

Portanto, através das Equações (2.7), (2.10), (2.11) e (2.12), é possível chegar à Equação (2.13).

$$R \cdot T \cdot \gamma_i^{(\alpha)} = \left. \frac{\partial G^E}{\partial n_i^{(\alpha)}} \right|_{T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, n_{j \neq i}^{(\alpha)}} \quad (2.13)$$

A partir de modelos matemáticos para  $g^E$  pode-se calcular o coeficiente de atividade, como por exemplo para uma mistura binária, utilizando Margules de dois parâmetros, descrito pela Equação (2.14):

$$\frac{g^E}{RT} = (A_{21} \cdot x_1 + A_{12} x_2) \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (2.14)$$

onde  $x_1$  e  $x_2$  correspondem às frações parciais dos compostos presentes e  $A_{12}$  e  $A_{21}$  os parâmetros de interação. Neste caso, os coeficientes de atividade são apresentados pelas Equações (2.15) e (2.16).

$$\ln \gamma_{12} = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \quad (2.15)$$

$$\ln \gamma_{21} = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \quad (2.16)$$

Embora não existam modelos específicos para a fase sólida, geralmente empregam-se os modelos da fase líquida, assim como os modelos de NRTL e Wilson. Já para a fase líquida de soluções eletrolíticas os modelos de Pitzer e Bromley geralmente são utilizados. Os modelos devem ser escolhidos segundo o estudo prévio da literatura, considerando as fases envolvidas.

### 2.5 ADSORÇÃO

É um processo em que uma espécie química presente na fase fluída (líquida ou gasosa), liga-se, espontaneamente, à fase sólida. A adsorção é classificada segundo as forças responsáveis pelo processo, podendo ser adsorção química e/ou adsorção física.

Muitos autores, como Lai *et al.* (2008) e Papageorgiou *et al.* (2006), têm empregados modelos de adsorção para descrever dados de equilíbrio de troca iônica. Nestes casos, considera-se que a concentração dos íons liberados pela resina não interfere na remoção, sendo, portanto, desconsiderados na modelagem matemática.

*Adsorção química* ou *quimiossorção*: ocorre troca de elétrons entre as fases levando a formação de uma única camada sobre a superfície sólida e liberação de uma quantidade de energia comparada a uma reação química.

*Adsorção física* ou *fisiossorção*: é um processo reversível, observando-se a deposição de mais de uma camada de íons adsorvidos sobre a superfície do sólido adsorvente. As forças que atuam neste processo são fracas, sendo do tipo Van der Waals e a energia liberada é relativamente baixa. A isoterma neste caso pode ser expressa pela Lei de Henry dada pela Equação (2.17). A Lei de Henry é muito empregada para baixas concentrações, entretanto, com o aumento destes, as interações entre as espécies tornam-se mais complexas e conseqüentemente, as isotermas passam a ter um comportamento não linear.

(2.17)

$$q = K.C$$

A energia envolvida nos processos de adsorção e/ou troca iônica, bem como das demais reações químicas é dado por entalpia,  $H$ , segundo a Lei de van't Hoff, dada pela Equação (2.18) que relaciona a constante de equilíbrio químico da reação,  $K^*$ , a temperatura,  $T$ , e a constante de gases ideais,  $R$ .

$$\frac{d \ln K'}{dT} = \frac{\Delta H_o}{RT^2} \quad (2.18)$$

A energia envolvida em cada processo resulta em diferentes comportamentos de adsorção/troca iônica. As diferentes formas das curvas das isotermas de equilíbrio para adsorção foram classificadas por Brunauer, Deming, Deming e Teller, conforme ilustrado na Figura 2.4 (BRUNAUER *et al.*, 1940).

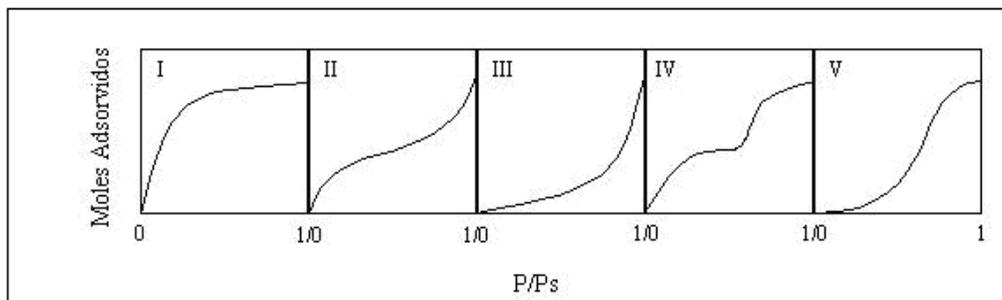


Figura 2.4 – Isotermas segundo classificação de BDDT (BRUNAUER *et al.*, 1940).

A isoterma do tipo I é característica da isoterma de Langmuir onde a adsorção ocorre apenas em monocamada. É encontrado em sistemas onde ocorre principalmente a quimiossorção e o adsorvente é microporoso. Na isoterma do tipo II ocorre adsorção em multicamada, é conhecida como Isoterma BET e é observada em sistemas com sólidos não porosos. A isoterma tipo III também indica adsorção em multicamada em sólidos não porosos. As isotermas do tipo IV e V são observadas em sistemas de sólidos porosos (HINES e MADDOX, 1985).

Alguns dos modelos mais empregados para representar os dados de equilíbrio de

adsorção são: Langmuir, Freundlich, Henry, BET ( Brunauer, Emmett e Teller). Liu e Liu (2008) utilizaram outros modelos como Redlich-Peterson, Khan, Tóth e Radke-Prausnitz, Dubinin-Radushkevich, Frumkin, Flory-Huggins, entretanto, a maioria destes modelos, baseia-se nos modelos de Langmuir e/ou Freundlich. Grande parte dos modelos pode ser estendida para sistemas binários ou ternários, pelo acréscimo e/ou modificações de parâmetros, como será apresentado no Capítulo III.

### 2.6 TROCA IÔNICA

A troca iônica é um processo de adsorção de espécies iônicas acompanhado simultaneamente pelo processo de dessorção de outras espécies iônicas em quantidades equivalentes. No decorrer dos processos, ocorre a competição entre os íons, sendo que a espécie ligante é a de maior afinidade ao trocador iônico. Em alguns casos a reação de equilíbrio ocorre tornando a troca iônica irreversível. Na modelagem dos dados de equilíbrio deve-se considerar o efeito do íon liberado, com isso podem-se empregar modelos binários de isoterma de adsorção para representar dados de equilíbrio destes sistemas.

A troca iônica pode ocorrer em colunas de leito fixo empacotadas com material trocador de íons. Quando o trocador é saturado, a coluna é tratada com solução eluente a fim de remover os íons adsorvidos. Neste sistema a troca iônica é uma forma de separação altamente seletiva e eficiente, que pode remover até traços de componentes iônicos, de grandes volumes de soluções diluídas. A compreensão dos efeitos de transferência de massa e da dinâmica destes processos é de fundamental importância, principalmente, em aplicações em grande escala, quando é necessário manter níveis muito baixos de metais poluidores em efluentes industriais.

As isotermas de troca iônica, segundo Breck (1974) para as zeólitas, por exemplo, podem ser classificadas em cinco tipos, como mostrado na Figura 2.5. Verifica-se o seguinte comportamento: isoterma indicando seletividade para o cátion que entra (a), o cátion entra com uma seletividade reversa com o aumento da fração equivalente no material adsorvente (b), apresenta seletividade para o cátion que sai (c), a troca catiônica não é

completa (d), ocorre histerese (e).

A partir das isotermas de troca iônica, obtidas através de dados experimentais, é possível determinar a seletividade de um determinado íon de um dado material adsorvente, como também calcular as propriedades termodinâmicas, como coeficiente de seletividade e número de sítios ativos. Os sítios ativos livres para a troca, mesmo que tenham diferentes energias de ativação, podem ter seu comportamento predito pelo diagrama de Kielland que correlaciona  $\log$  de  $K_B^A$  (constante de equilíbrio entre os íons A e B) e  $x_{A(z)}$  (fração de A no adsorvente). Os gráficos com formatos lineares indicam um único tipo de sítio atuando na troca, com formatos curvilíneos indicam a presença de diversos sítios e diferentes cavidades, e fazem com que os cátions trocados ocupem sítios de diferentes posições na estrutura (BRECK, 1974).

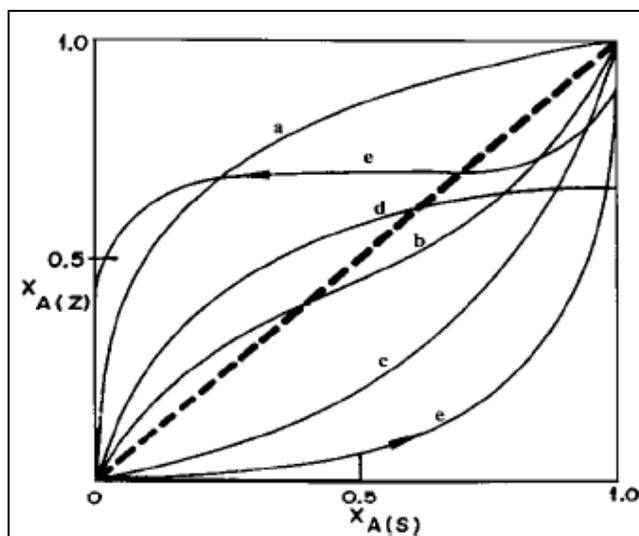
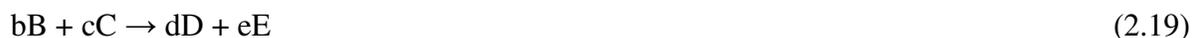


Figura 2.5 – Diagrama de isotermas de troca catiônica.  $x_{a(z)}$ : fração de íon presente no adsorvente,  $x_{a(s)}$ : fração de íon presente na solução (BRECK, 1974).

### 2.7 LEI DE AÇÃO DAS MASSAS

A Lei de Ação das Massas baseia-se na definição de equilíbrio químico de reações químicas, proposta por Cato Guldberg e Peter Waage em 1864 (GULDBERG e WAAGE, 1864), onde foi definida a *constante de equilíbrio*,  $K$ , que corresponde à relação entre a atividade dos reagentes e produtos quando atingido o equilíbrio a uma dada temperatura.

Considerando a reação química (2.19), pode-se descrever o equilíbrio pela Equação (2.20):



$$K = \frac{[a_D]^d \cdot [a_E]^e}{[a_B]^b \cdot [a_C]^c} \quad (2.20)$$

em que  $a$  refere-se à atividade iônica dos íons presentes e descritos na reação (2.19).

Quando os reagentes e produtos são íons, é necessário utilizar a Equação (2.20), correlacionando a atividade dos íons, pois através da mesma, analisa-se o processo considerando a não idealidade das fases.

Para o caso de uma reação envolvendo espécies inertes, pode-se considerar o processo ideal; assim a atividade iônica pode ser substituída pelas concentrações, como descrito pela Equação (2.21). Os coeficientes estequiométricos desta equação são as cargas das espécies iônicas.

$$K = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[B]^b \cdot [C]^c} \quad (2.21)$$

### 2.8 TROCADORES IÔNICOS

Um trocador iônico é constituído por um material poroso inerte, podendo ser natural, como o alginato, alga, argila ou sintético como a zeólita. É necessário que seja um material praticamente insolúvel em água e em solventes orgânicos. Dentre os trocadores iônicos destacam-se as resinas que apresentam alta densidade de carga, sendo necessariamente, contrárias às dos íons presentes na solução aquosa a ser tratada (CLAAS e MAIA, 1994).

Estes materiais podem ser classificados como aniônicos, se o caráter do grupo iônico for básico, ou catiônico, se o caráter for ácido. A classificação também se baseia no grau de dissociação, ou seja, completo ou incompleto. Esta classificação está condicionada à faixa de pH em que a resina é eficiente (KAWASAKI, 1991).

A escolha da resina, como o alginato, material deste estudo, deve ser baseada na seletividade em relação aos íons a serem tratados, bem como na capacidade de troca, no tamanho das partículas e na capacidade de regeneração.

#### 2.8.1 Biopolímero Alginato

O ácido algínico, também conhecido como alginato, é encontrado em bactérias, está presente no interior das células, e nas algas pardas, podendo representar de 10 a 40% do peso seco. De acordo com Davis, Volesky e Mucci (2003), trata-se de um polímero linear de alto peso molecular constituído pelos ácido  $\alpha$ -L-gulurônico e ácido  $\beta$ -D-manurônico como mostrado na Figura 2.6 (KIMICA, 2007).

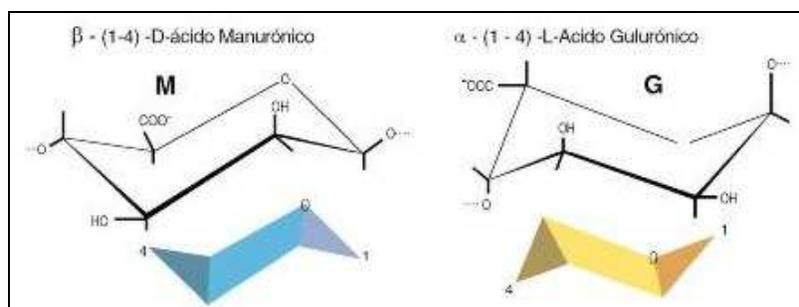


Figura 2.6 - Estruturas monoméricas do alginato (KIMICA, 2007).

Os resíduos ácidos possuem arranjos em seqüências não regulares, onde os possíveis são: *M:M*, *M:G* e *G:G*, como dispostos na Figura 2.7.

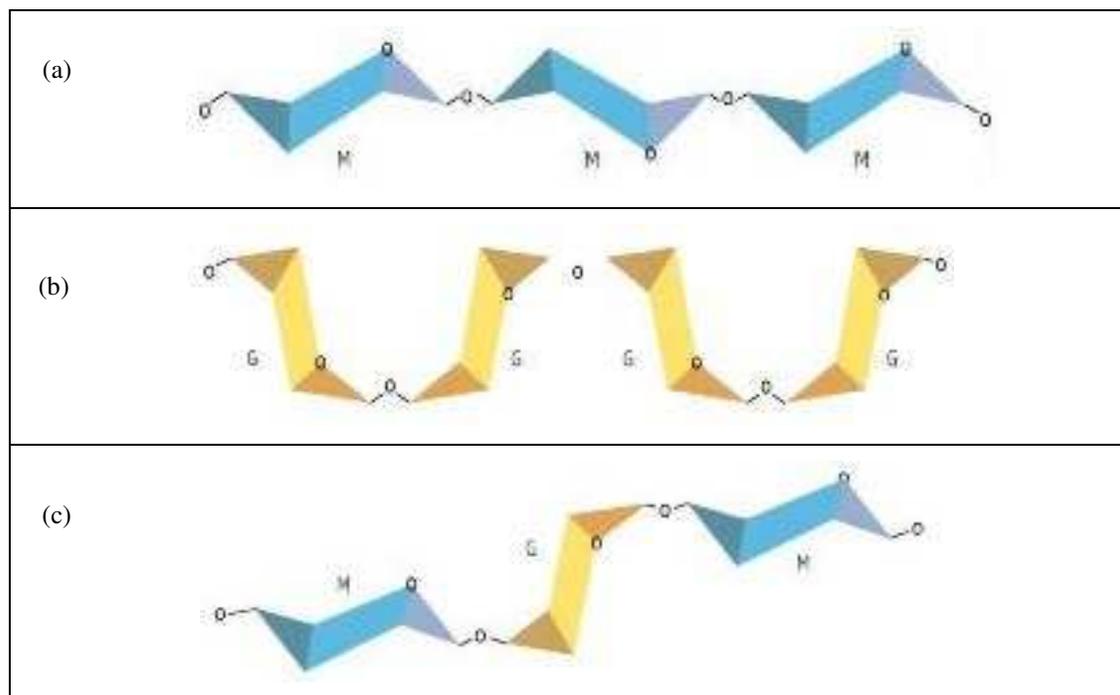


Figura 2.7 – Polímero Alginato. *M*: ácido manurônico e *G*: ácido gulurônico. a) Ligações *M:M*, b) Ligações *G:G*, c) Ligações aleatórias de *G* e *M* (KIMICA, 2007).

O arranjo do alginato varia segundo a matéria prima da qual ele foi extraído. A capacidade do alginato em adsorver metais pesados varia com a seqüência de monômeros que formam o polímero. Quanto menor a relação *M:G*, maior será a capacidade de adsorver

metais, isto ocorre devido à variação na conformação molecular *trans* e *cis* entre os ácidos  $\alpha$ -L-gulurônico e ácido  $\beta$ -D-manurônico, respectivamente (DAVIS, VOLESKY e MUCCI, 2003).

Os grupos carboxílicos do alginato têm afinidade por uma vasta variedade de cátions. Quando em contato com soluções aquosas de metais divalentes, suas características mudam significativamente. As cadeias do polímero rearranjam-se de forma organizada, alterando sua viscosidade, conforme ilustrado na Figura 2.8 (KIMICA, 2007). Os diferentes tipos de alginato de cátions monovalentes, como sódio e potássio, não são formas estáveis, recomendando-se o uso de formas protonadas ou saturadas com cálcio, por exemplo, para a remoção de metais pesados de águas (KRATOCHVIL, PIMENTEL e VOLESKY, 1997).

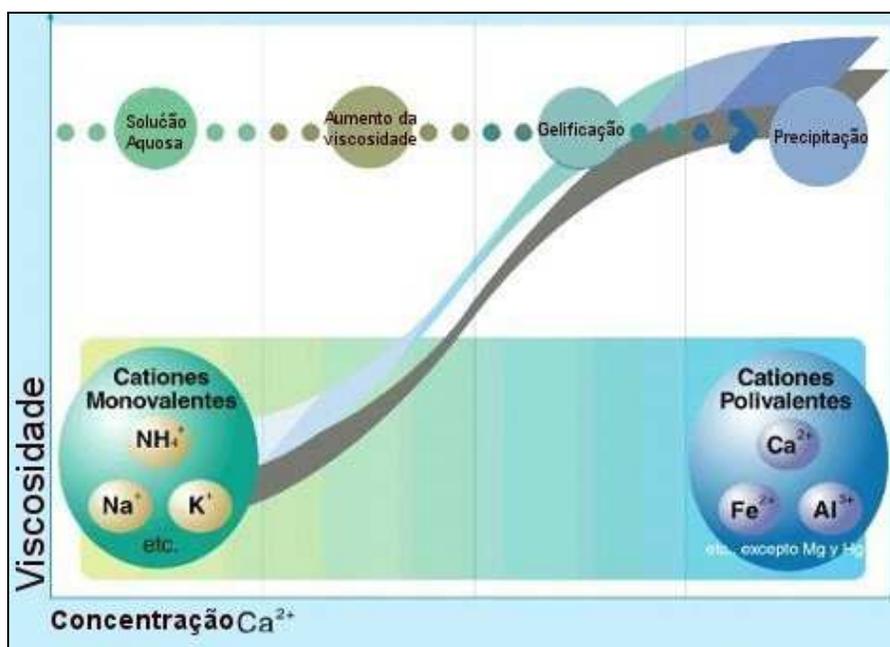


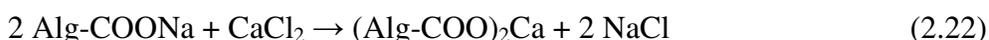
Figura 2.8 – Variação da viscosidade do alginato devido à presença de íons metálicos divalentes (KIMICA, 2007).

A solução aquosa de alginato de sódio possui uma alta viscosidade, sendo esta uma função exponencial crescente da concentração do alginato presente. Entretanto, a presença de um eletrólito monovalente faz com que a força iônica da solução aumente e conseqüentemente a viscosidade diminua.

### 2.8.2 Interação dos Íons Metálicos no Biopolímero Alginato

Um modelo utilizado para descrever a formação de gel de *Alg-Ca* é o modelo “caixa de ovo” (“egg-box model”), o qual considera a associação de duas ou mais cadeias. Esta união resulta em uma estrutura bidimensional, como descrita na Figura 2.9, similar a uma caixa de ovo, onde nos interstícios encontram-se os íons de cálcio (McHUGH, 1987).

A reação (2.22) corresponde à formação de *Alg-Ca* através de alginato de sódio:



A capacidade de interagir com íons metálicos faz com que o alginato seja utilizado para tratar efluentes contaminados. Após sua gelificação, o alginato é utilizado em corpos de água onde realiza a troca iônica entre os íons divalentes, que estão ligados às moléculas de ácido, pelos íons que se encontram na solução aquosa e possuem maior afinidade pelo alginato. Segundo Haug (1961), a seletividade do alginato é da forma apresentada a seguir:

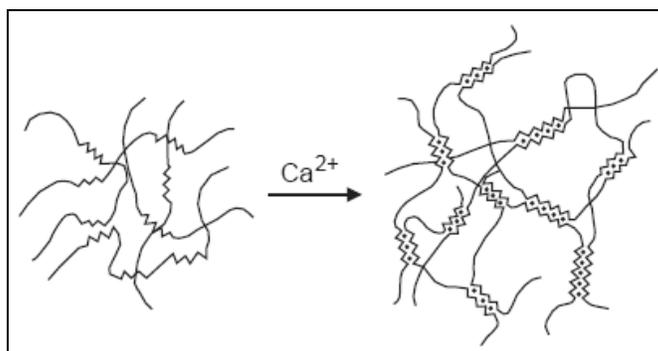
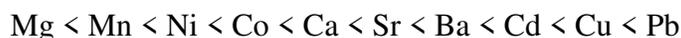
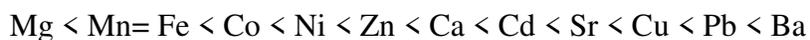


Figura 2.9 – Rearranjo das cadeias de alginato devido à presença de metal divalente (ZAMBON *et al.* 2002).

A afinidade entre íons metálicos e o alginato varia de acordo com as propriedades dos íons, como o raio iônico, efeitos estéricos, força iônica, eletronegatividade, e as propriedades do alginato, como força iônica e relação *M:G*. A seletividade do alginato por

íons metálicos divalentes, segundo Davis, Volesky e Mucci (2003) é apresentada a seguir, onde difere da ordem de Haug (1961) para os metais como Ni, Co e na sequência após o Ca:



Essas diferenças podem ser atribuídas a dependência da seletividade de fatores intrínsecos ao alginato, aspectos como o método utilizado para a obtenção das partículas, sua porosidade, quantidade de água presente, elasticidade e a esfericidade devem ser considerados.

### 2.8.3 Obtenção de Partículas de Alg-Ca

Existem diferentes métodos para a obtenção de partículas de alginato, entretanto, a grande maioria baseia-se na troca iônica de sódio, presente inicialmente no alginato, por cálcio ou ainda outros cátions divalentes de maior afinidade, que são os responsáveis pela sua gelificação.

#### 2.8.3.1 Gotejamento

Neste caso, as partículas são obtidas pelo gotejamento de solução aquosa de alginato de sódio em solução, contendo cátions di ou trivalentes de maior afinidade, mantida em agitação. Após um período de agitação e contato, a difusão de cálcio nos interstícios das gotas de alginato forma partículas de alta viscosidade e insolúveis em água ((DÍAZ *et al.*, 2007), (PAPAGEORGIOU *et al.*, 2006), (FUNDUEANU *et al.*, 1999), (BRANDENBERGER e WIDMER, 1998), (SAG, *et al.*, 1995), (LEE *et al.*, 1994)).

Fundueanu *et al.* (1999) obtiveram partículas de diâmetro entre 1000 e 1400 µm e de boa esfericidade. Entretanto, o resultado satisfatório, mostrado na Figura 2.10.a, apenas foi possível após inúmeras tentativas. Através de seu trabalho verifica-se que a altura do

bico de gotejamento é um dos critérios importantes para a obtenção de partículas de boa esfericidade, pois, para baixas alturas, as partículas apresentaram uma “calda” acentuada, Figura 2.10.b, e para grandes alturas, houve a formação de partículas achatadas, Figura 2.10.c.

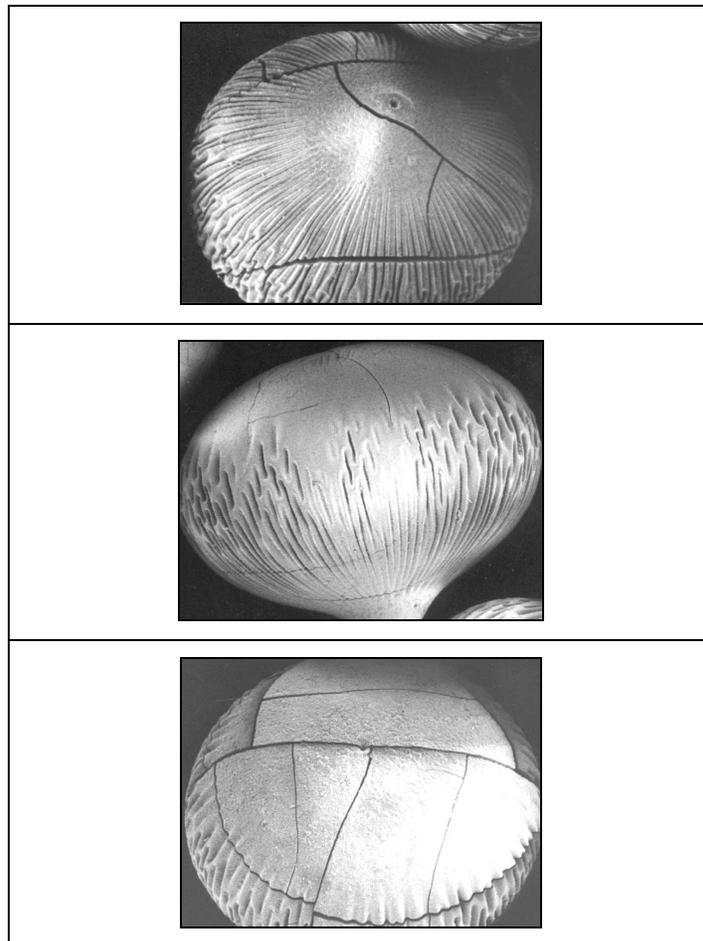


Figura 2.10 - Partícula obtida por gotejamento em diferentes alturas do bico de gotejamento. a) adequada, b) muito baixa, c) muito alta (FUNDUEANU *et al.*, 1999).

Banerjee, Nayak e Lahiri (2007) analisaram a formação de partículas utilizando gotejamento. Entretanto, o alginato de sódio esteve em contato com soluções contendo diferentes frações de cálcio e ferro, o que resultou em formas mais resistentes mecanicamente, porém com as seguintes desvantagens:

- Formação de partículas ligadas a íons de ferro, que possui afinidade pelo alginato maior que o cálcio, o que conseqüentemente dificulta o subsequente de processo de

troca iônica, e

- Mesmo que a troca iônica seja realizada, o ferro liberado em solução, estaria em concentrações elevadas o que também causaria toxicidade no efluente. No Brasil, seu descarte pode chegar a 15 ppm para efluentes industriais, segundo a Resolução CONAMA 357/2005.

Gaudio *et al.* (2005), Serp *et al.* (2000), Brandenberg e Widmer (1998) e Lee *et al.* (1996) aplicaram o método de *gotejamento por desmembramento de jato laminar*. Este método propicia a formação de partículas pelo método de gotejamento, entretanto sua produção é acelerada devido ao emprego de fluxo laminar submetido à vibração. Brandenberg e Widmer (1998) basearam-se nos trabalhos de Seifert e Philips (1997), Gotoh *et al.* (1993) e Hulst *et al.* (1985) para produzir partículas, associado à sua esterilização. Para uma solução de alginato de sódio 1,3% em massa e uma solução de  $\text{CaCl}_2$  0,1M, obtiveram partículas de boa esfericidade, menores que 340  $\mu\text{m}$ , e distribuição granulométrica satisfatória.

### 2.8.3.2 Atomização

Torres (2006) e Arruda (1999) utilizaram satisfatoriamente este método para obter partículas de quitosana. Tu *et al.* (2005) e Fundueanu *et al.* (1999) preparam partículas de *Alg-Ca* baseando-se no método de atomização. Tu *et al.* (2005) avaliaram a influencia da composição do ácido algínico, efeito da concentração das soluções de ácido algínico e  $\text{CaCl}_2$ . Segundo Torres (2006), os principais parâmetros a serem avaliados são:

- Pressão do gás inerte;
- Viscosidade da solução de alginato de sódio;
- Diâmetro de abertura do bico atomizador;
- Temperatura da solução de alginato de sódio, e
- Altura entre o bico de atomização e a solução de  $\text{CaCl}_2$ .

### 2.8.3.3 Emulsificação

Este método foi utilizado por Mofidi *et al.* (2000), Poncelet *et al.* (1999) e Fundueanu *et al.* (1998) e baseia-se na interação e miscibilidade entre fases líquidas. Segundo Fundueanu *et al.* (1999) e Fundueanu *et al.* (1998), este método resulta em partículas de boa esfericidade, como mostrado na Figura 2.11, boa distribuição granulométrica, estrutura interna densa e homogênea e poros pequenos.

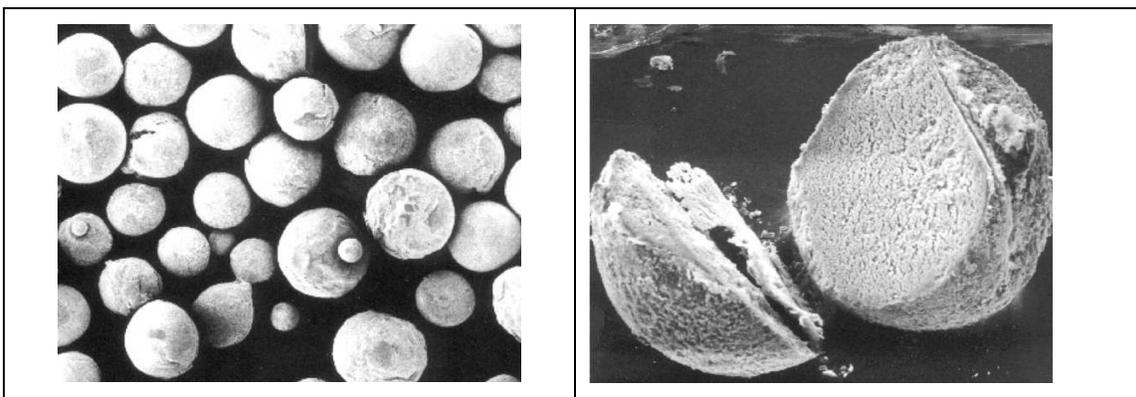


Figura 2.11 – Microscopia eletrônica de varredura de partículas obtidas por emulsificação (FUNDUEANU *et al.*, 1999).

De acordo com Poncelet *et al.* (1999), que utilizaram satisfatoriamente a emulsificação para encapsulamento, os parâmetros críticos deste processo são a concentração de ácido manurônico e gulurônico, presentes do alginato, e o volume de fase aquosa utilizada. Fundueanu *et al.* (1998) analisaram a influência da temperatura, concentração da solução de  $\text{CaCl}_2$  e tempo de reação. Segundo Mofidi *et al.* (2000), os parâmetros relevantes são: concentração da solução de alginato de sódio, natureza e concentração do coagulante, agitação, formato e dimensões do reator.

### 2.8.4 Regeneração das Partículas de Alg-Ca

O Alg-Ca, após ser utilizado para a remoção de íons de metais pesados, pode ser

regenerado e reutilizado em diversos ciclos. Esta capacidade de regeneração faz com que o custo do processo de troca iônica, utilizando este material, seja reduzido. Normalmente são realizados ciclos consecutivos de adsorção/dessorção. A adsorção ocorre quando o metal pesado, que será removido do efluente, entra em contato com o biopolímero, que libera os íons de menor afinidade (neste caso os íons de Cálcio) e os íons de maior afinidade, íons de metal pesado, são adsorvidos. A dessorção é o processo inverso, em que uma solução eluente, contendo uma alta concentração de cálcio, por exemplo, entra em contato com o biopolímero saturado de metal pesado. Então os íons de cálcio ocupam novamente os sítios ativos e os íons de metal pesado são dessorvidos. A vantagem da regeneração do biopolímero é que ao final do processo de adsorção/dessorção tem-se um efluente com concentração elevada de metal pesado, o que facilita o uso de processos convencionais para a remoção dos metais, ou ainda seu estoque ocupando um volume reduzido, ou mais ainda, o reaproveitamento do metal em processo que o utiliza.

Díaz *et al.* (2007) investigaram a remoção dos íons de  $Pb^{2+}$  e  $Co^{2+}$  usando *Alg-Ca* e também a capacidade de regeneração do biopolímero. Para este estudo, três ciclos de adsorção/dessorção foram realizados utilizando com eluente uma solução aquosa de  $CaCl_2$ . Segundo a Figura 2.12, pode-se observar que após o primeiro ciclo de adsorção, 90% do metal pesado retido do biopolímero foi removido, ou seja, 90% dos sítios ativos foram regenerados. Para o segundo e terceiro ciclos, praticamente todo o metal pesado adsorvido foi também dessorvido, ou seja, nestes ciclos os sítios ativos que sofreram a troca iônica do cálcio por metal pesado, puderam também sofrer a troca iônica dos íons de metal pesado por íons de cálcio.

Lai *et al.* (2008), analisaram a capacidade de remoção de zinco em *Alg-Ca* e também sua capacidade de regeneração e reutilização. Após três ciclos consecutivos de adsorção e regeneração, chegaram a dessorver 84% do metal adsorvido.

Papageorgiou, Kouvelos e Katsaros (2008), estudaram a capacidade de regeneração de *Alg-Ca* após a remoção de cobre e cádmio de soluções aquosas, utilizando como solução eluente HCl 0.1 M. A quantidade de metal pesado que chegou a ser dessorvido foi de 97%, considerando três ciclos consecutivos.

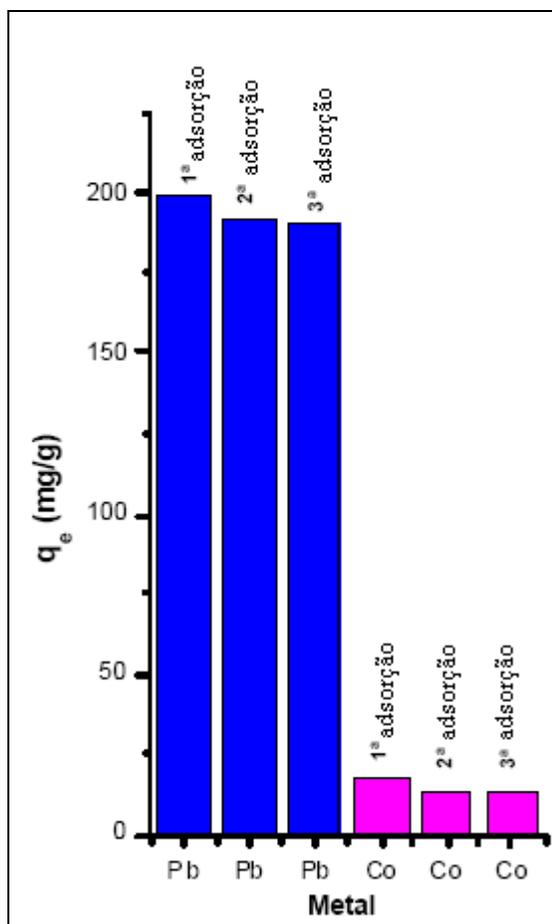


Figura 2.12 – Capacidade de adsorção do alginato em três ciclos sucessivos (DIAZ *et al.*, 2007).

Portanto, a utilização de partículas de alginato de cálcio, mostra-se como uma alternativa satisfatória para a remoção de metais pesados como cobre e cádmio. Estas partículas podem ser obtidas por diferentes métodos de gelificação, apresentando variações em suas características físicas e químicas, entretanto, independente do método de preparação, apresenta capacidade de troca iônica, que é o mecanismo preponderante no tratamento de efluentes contaminados com metais pesados. A troca iônica pode ser realizada em diferentes configurações de reatores, porém o leito poroso fixo, quando comparado ao método em batelada ou ainda leito poroso fluidizado, destaca-se por uma boa relação entre eficiência e complexidade do processo.

---

## CAPÍTULO III

### MODELAGEM MATEMÁTICA

Este capítulo apresenta o estudo dos modelos aplicados aos dados de equilíbrio dos sistemas binários e ternário, considerando as Isotermas de adsorção e a Lei de Ação das Massas.

#### 3.1 TRATAMENTO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO

##### 3.1.1 Isotermas para Sistemas Binários

Os dados de equilíbrio de misturas binárias, como *Cu-Ca*, *Cd-Ca* ou *Cu-Cd*, podem ser analisados segundo isotermas de adsorção, ou ainda por isotermas de troca iônica, segundo a Lei de Ação das Massas.

##### 3.1.1.1 Isotermas de adsorção

Diversos autores como Lai *et al.* (2008), Papageorgiou *et al.* (2006) e Veglio *et al.* (2002) utilizaram modelos de isotermas de adsorção para o tratamento dos dados de equilíbrio do sistema envolvendo íons metálicos e alginato. Embora o processo seja de troca iônica, é comum o uso de isotermas de adsorção. Nestes modelos assume-se que o efeito do íon liberado pelo alginato não interfere na remoção das espécies em solução.

A remoção de uma única espécie de íon metálico é afetada por diversos fatores como parâmetros físico-químicos do adsorvente, os efeitos combinados da retenção de dois ou mais metais nos sítios ativos (que também depende do número de metais que competem pelos sítios de ligações), de associação dos íons metálicos e do nível de concentração do metal (SAG *et al.*, 1995).

### 3.1.1.1.1 Isotermas para sistema monocomponente

Considerando que o único processo é o de adsorção dos íons de maior afinidade, como mostrado na reação (3.1), e desconsiderando a interferência dos íons de menor afinidade, pode-se utilizar isotermas para sistema monocomponente em que a simplicidade dos modelos é a principal vantagem. Neste caso, as concentrações dos íons que são liberados não precisam ser conhecidas, entretanto, após o tratamento matemático dos dados e a obtenção de seus parâmetros, é possível expandir a aplicação e prever o comportamento para sistemas que estejam em outras concentrações de ambos os íons.



Dentre estes modelos, destacam-se os clássicos e usuais como de Langmuir e Freundlich.

O modelo de isoterma de **Langmuir** é muito utilizado devido a sua simplicidade e é fundamentado nas seguintes considerações:

- Todos os sítios ativos do sólido possuem a mesma energia de ativação para promover a adsorção;
- As moléculas adsorvidas não interagem entre si;
- A adsorção está limitada à monocamada, e
- As espécies a serem adsorvidas interagem com apenas um sítio ativo.

A expressão matemática que representa a isoterma de Langmuir é dada pela Equação (3.2).

$$q^* = \frac{q_{\max} \cdot b \cdot C^*}{1 + b \cdot C^*} \quad (3.2)$$

O parâmetro  $b$  representa a razão entre a taxa de adsorção e dessorção e está

diretamente relacionado à constante de Henry. Valores elevados de  $b$  indicam grande afinidade dos íons pelos sítios ativos do material. O parâmetro  $q_{max}$  indica o número total de sítios ativos disponíveis. Para valores de  $b \cdot C^* \gg 1$ , a adsorção é muito favorável, entretanto se,  $b \cdot C^* < 1$  a isoterma é quase linear. Lai *et al.* (2008) e Papageorgiou *et al.* (2006) utilizaram este modelo satisfatoriamente para descrever o processo de remoção de metais utilizando alginato de cálcio, *Alg-Ca*.

A isoterma de **Freundlich** é um modelo empírico, que considera que a energia dos sítios ativos do material adsorvente é heterogênea e que o processo de adsorção é reversível. Corresponde à distribuição exponencial de calores de adsorção e é expressa pela Equação (3.3).

$$q^* = k_d \cdot C^{*n} \quad (3.3)$$

Quando  $n < 1$ , trata-se normalmente de adsorção de líquidos (CIOLA, 1981). Este modelo não prevê a saturação do adsorvente, permitindo que grande número camadas iônicas recubram o adsorvente (REED e MATSUMOTO, 1993). Lai *et al.* (2008) e Papageorgiou *et al.* (2006) utilizaram também este modelo satisfatoriamente para descrever o processo de remoção de metais através de *Alg-Ca*.

Outro modelo que pode ser utilizado é o de **Langmuir-Freundlich**, dado pela Equação (3.4). Neste, quando em baixas concentrações, segue o comportamento da Isoterma de Freundlich, e em altas concentrações, segue a Isoterma de Langmuir. Nesta isoterma, considera-se a adsorção em multicamadas, como o modelo de Freundlich, e seguindo o modelo de Langmuir, considera que há um ponto de saturação.

$$q^* = \frac{q_{max} \cdot K_d \cdot C^{*n}}{1 + K_d \cdot C^{*n}} \quad (3.4)$$

O modelo **Redlich-Peterson** foi utilizado satisfatoriamente por Chern e Chien

(2001). Trata-se de um modelo empírico com três parâmetros ajustáveis, como mostrado na Equação (3.5). Sendo  $0 \leq n \leq 1$ , para  $n=1$ , o modelo reduz-se ao de Langmuir. Quando os valores de concentração são baixos, o modelo se aproxima da Lei de Henry e a altas concentrações o seu comportamento assemelha-se ao de Freundlich.

$$q^* = \frac{q_{\max} b C^*}{1 + b C^{*n}} \quad (3.5)$$

O modelo de **Toth**, correlaciona mais adequadamente adsorventes heterogêneos e para adsorção multicomponente e gasosa, entretanto, pode ser utilizado para líquidos e foi aplicado por Chern e Chien (2002), Chern e Chien (2001), Hindarso *et al.* (2001) e Cooney (1999). O modelo é descrito pela Equação (3.6) e correlaciona a capacidade máxima de adsorção,  $q_{\max}$ , a constante de equilíbrio de adsorção,  $b$ , a concentração da espécie de maior afinidade no equilíbrio,  $C^*$  e a constante do modelo de Toth,  $n$  (quando este é igual a 1 o modelo se reduz ao de Langmuir).

$$q^* = \frac{q_{\max} C^* b^{1/n}}{\left(1 + b C^{*n}\right)^{1/n}} \quad (3.6)$$

O modelo de **Radke-Prausnitz** normalmente é utilizado para adsorção de compostos orgânicos quando em soluções diluídas (RADKE e PRAUSNITZ, 1972). É dado pela Equação (3.7) e correlaciona a quantidade máxima adsorvida,  $q_{\max}$ , a concentração de equilíbrio,  $C^*$ , os parâmetros  $b$  e  $n$ , sendo que para  $n$  igual a 1 o modelo se reduz ao de Langmuir. Para baixas concentrações seu comportamento é descrito como o modelo da Lei de Henry e para altas concentrações como o modelo de Freundlich.

$$q^* = \frac{q_{\max} C^* b}{(1 + BC^*)^n} \quad (3.7)$$

O modelo de **Sips** geralmente é utilizado para adsorvente heterogêneo e é descrito pela Equação (3.8) que relaciona a quantidade máxima adsorvida,  $q_{\max}$ , a concentração do íon de maior afinidade no equilíbrio,  $C^*$ , e os parâmetros  $b$  e  $n$ , sendo que para  $n$  igual a 1 o modelo remete-se ao de Langmuir, a baixas concentrações obedece à Lei de Henry e à Freundlich quando em altas concentrações (SIPS, 1948).

$$q^* = \frac{q_{\max} b C^{*n}}{1 + b C^{*n}} \quad (3.8)$$

#### 3.1.1.1.2 Isotermas para sistema binário

Neste caso, considera-se a presença dos íons  $Cu^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  que resulta em um sistema binário, em que ambos os íons são adsorvidos ou ainda, que um íon é fortemente adsorvido e o segundo age como interferente do processo. Portanto, assumindo que os sítos ativos estão vazios, B, desconsiderando a carga dos íons, que o processo é o de adsorção e o sistema está em equilíbrio, a taxa de variação em relação ao tempo das espécies químicas  $[B - Cu]$  e  $[B - Ca]$  é nula, desta forma têm-se as reações (3.9) e (3.10):



As constantes de equilíbrio para as reações (3.9) e (3.10) são mostradas nas

Equações (3.11) e (3.12).

$$K_{Cu} = \frac{[B - Cu]}{[Cu][B]} \quad (3.11)$$

$$K_{Ca} = \frac{[B - Ca]}{[Ca][B]} \quad (3.12)$$

Fazendo um balanço dos sítios livres,  $[B]$ , e ocupados,  $[B-Cu]$  e  $[B-Ca]$ , tem-se a Equação (3.13), que resulta em um balanço total dos sítios,  $[B_0]$ .

$$[B_0] = [B - Ca] + [B - Cu] + [B] \quad (3.13)$$

Combinando as Equações (3.11) a (3.13), é possível obter a Equação (3.14):

$$[B] = \frac{[B_0]}{K_{Ca}[Ca] + K_{Cu}[Cu] + 1} \quad (3.14)$$

Aplicando a Equação (3.14) em (3.11) e (3.12), se obtém, respectivamente, as Equações (3.15) e (3.16):

$$[B - Cu] = \frac{[B_0]K_{Cu}[Cu]}{K_{Ca}[Ca] + K_{Cu}[Cu] + 1} \quad (3.15)$$

$$[B - Ca] = \frac{[B_0]K_{Ca}[Ca]}{K_{Ca}[Ca] + K_{Cu}[Cu] + 1} \quad (3.16)$$

Os termos  $[B - Cu]$  e  $[B - Ca]$  representam os números de sítios ocupados pelas respectivas espécies por massa molecular do bioadsorvente e  $[B_0]$  o número total de sítios por grama do bioadsorvente. Dividindo a Equação (3.15) pelo peso molecular da espécie química  $Cu^{2+}$ , a expressão resultante é descrita pela Equação (3.17), que se trata do **Modelo de Langmuir**. De forma análoga, trata-se a Equação (3.16) e se obtém a Equação (3.18). Nestas equações relacionam-se, a quantidade de sítios livres e aptos à adsorção,  $q_{max}$ , as constantes de reação,  $b_{Cu}$  e  $b_{Ca}$ , e as concentrações no equilíbrio,  $C_{Cu}^*$  e  $C_{Ca}^*$ .

$$q_{Cu}^* = \frac{q_{max} C_{Cu}^* b_{Cu}}{1 + b_{Ca} C_{Ca}^* + b_{Cu} C_{Cu}^*} \quad (3.17)$$

$$q_{Ca}^* = \frac{q_{max} C_{Ca}^* b_{Ca}}{1 + b_{Ca} C_{Ca}^* + b_{Cu} C_{Cu}^*} \quad (3.18)$$

Na Equação (3.17) os parâmetros  $q_{max}$ ,  $b_{Cu}=1/K_{Cu}$  e  $b_{Ca}=1/K_{Ca}$  são as constantes da isoterma binária de Langmuir para o primeiro íon considerado, ou seja,  $Cu^{2+}$ . Através da Equação (3.18) se obtém os respectivos parâmetros para o segundo íon considerado, ou seja,  $Ca^{2+}$ .

Existe outra representação do modelo de isoterma de Langmuir que tem sido utilizada para descrever os dados de equilíbrio em sistemas binários (SILVA, 2001), na qual o parâmetro  $q_{max}$  é diferente para cada um dos componentes, entretanto, a restrição deste tipo de representação é da inconsistência termodinâmica, causada pelas diferentes capacidades de saturação prevista para cada um dos componentes (ANTIA e HORVÁTH, 1989).

Silva (2001), Sánchez *et al.* (1999) e Chong e Volesky (1995) empregaram um modelo desenvolvido por Bailey e Ollis (1986) para representar os dados binários de equilíbrio de bioadsorção. O modelo original foi desenvolvido para descrever a inibição não competitiva em estudos cinéticos enzimáticos. Este modelo considera a ocorrência das reações cinéticas (3.19), (3.21), (3.23) e (3.25), e suas respectivas equações, mostradas

pelas Equações (3.20), (3.22), (3.24) e (3.26):

$$B + Cu \leftrightarrow B - Cu \quad (3.19)$$

$$K_{Cu} = k_{-Cu} / k_{Cu} \quad (3.20)$$

$$B + Ca \leftrightarrow B - Ca \quad (3.21)$$

$$K_{Ca} = k_{-Ca} / k_{Ca} \quad (3.22)$$

$$B - Cu + Ca \leftrightarrow B - Cu - Ca \quad (3.23)$$

$$K_{Cu-Ca} = k_{-Cu-Ca} / k_{Cu-Ca} \quad (3.24)$$

$$B - Ca + Cu \leftrightarrow B - Ca - Cu \quad (3.25)$$

$$K_{Ca-Cu} = k_{-Ca-Cu} / k_{Ca-Cu} \quad (3.26)$$

Fazendo um balanço dos sítios livres e ocupados, é possível obter a Equação (3.27), que considera não apenas os íons adsorvidos nos sítios vazios, mas também os íons adsorvidos em sítios já ocupados:

$$[B_0] = [B - Ca] + [B - Cu] + [B - Ca - Cu] + [B] \quad (3.27)$$

Aplicando a condição de equilíbrio nas reações cinéticas (3.19), (3.21), (3.23) e (3.25) e combinando com a Equação (3.27), pode-se obter a expressão mostrada na Equação (3.28), para a espécie  $[Cu]$  que se refere ao modelo de **Langmuir com Inibição**:

$$q_{Cu}^* = \frac{q_{max} C_{Cu} b_{Cu} [1 + (K / b_{Cu}) C_{Ca}^*]}{1 + b_{Ca} C_{Ca}^* + b_{Cu} C_{Cu}^* + 2K C_{Ca}^* C_{Cu}^*} \quad (3.28)$$

em que  $q_{max}$ ,  $b_{Cu}=1/K_{Cu}$ ,  $b_{Ca}=1/K_{Ca}$  e  $K$  são as constantes do modelo. O parâmetro  $K$  está correlacionado com as constantes de equilíbrio através das expressões:  $K=K_{Ca}K_{Ca-Cu}$  e  $K=K_{Cu}K_{Cu-Ca}$ . De forma análoga à descrita para a obtenção da Equação (3.28), faz-se para a relação para  $q_{Ca}^*$ .

Os parâmetros  $q_{max}$ ,  $b_{Ca}$  e  $b_{Cu}$  têm o mesmo significado da isoterma de Langmuir, sendo que altos valores do parâmetro  $K$  indicam o favorecimento da formação do complexo  $[B - Ca - Cu]$ .

Sánchez *et al.* (1999) e Chong e Volesky (1995) empregaram modelos modificados da isoterma de Langmuir para representar os dados de equilíbrio de bioadsorção de misturas binárias. Estes modelos são obtidos através da incorporação de novos parâmetros ao modelo original da isoterma de Langmuir.

Incorporando novas constantes, como  $k_{Ca}$ ,  $k_{Cu}$ , na forma de potência ao denominador da isoterma de Langmuir, obtém-se a Equação (3.29), que é o modelo de **Langmuir-Potência**:

$$q_{Cu}^* = \frac{q_m C_{Cu}^* b_{Cu}}{1 + b_{Ca} (C_{Ca}^*)^{k_{Ca}} + b_{Cu} (C_{Cu}^*)^{k_{Cu}}} \quad (3.29)$$

Adicionando-se as constantes  $k_{Ca}$ ,  $k_{Cu}$  na forma de potência ao numerador e ao denominador da isoterma de Langmuir, obtém-se a isoterma de **Langmuir-Freundlich**

(RUTHVEN, 1984), representada pela Equação (3.30):

$$q_{Cu}^* = \frac{q_m b_{Cu} (C_{Cu}^*)^{k_{Cu}}}{1 + b_{Ca} (C_{Ca}^*)^{k_{Ca}} + b_{Cu} (C_{Cu}^*)^{k_{Cu}}} \quad (3.30)$$

Silva (2001) e Sag, Kaya e Kutsal (1998) empregaram o modelo empírico de **Freundlich** para descrever dados de equilíbrio de bioadsorção em sistemas binários, cuja representação matemática é dada pelas Equações (3.31) e (3.32):

$$q_{Cu}^* = \frac{a_{Cu} (C_{Cu}^*)^{n_{Cu} + \alpha_{11}}}{(C_{Cu}^*)^{\alpha_{11}} + a_{Cu-Ca} (C_{Ca}^*)^{\alpha_{12}}} \quad (3.31)$$

$$q_{Ca}^* = \frac{a_{Ca} (C_{Ca}^*)^{n_{Ca} + \alpha_{22}}}{a_{Ca-Cu} (C_{Cu}^*)^{\alpha_{21}} + (C_{Ca}^*)^{\alpha_{22}}} \quad (3.32)$$

em que,  $(a_{Ca}, n_{Ca})$  e  $(a_{Cu}, n_{Cu})$  são as constantes da isoterma de Freundlich obtidas a partir dos dados de equilíbrio dos componentes individuais. As outras constantes  $(\alpha_{11}, \alpha_{12}, \alpha_{21}, \alpha_{22}, a_{12}, a_{21})$  são determinadas empregando os dados binários de equilíbrio.

No modelo original da Isoterma de Langmuir, as espécies químicas  $Ca^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  competem pela ocupação do mesmo sítio. Silva (2001) utilizou um modelo proposto por **Jain e Snoeyink** (1973), que se trata de um modelo de adsorção para misturas binárias baseado na hipótese de que parte da adsorção ocorre sem competição, quando  $q_{Ca} \neq q_{Cu}$ . Para  $q_{Ca} > q_{Cu}$ , o número de sítios na qual não existe competição é expressa pela diferença  $(q_{Ca} - q_{Cu})$ . A representação matemática do modelo proposto por Jain e Snoeyink é dada pelas Equações (3.33), que se refere a adsorção dos íons de Cálcio, e (3.34), que se refere a adsorção dos íons de Cobre e que possui a maior afinidade pelo material adsorvente, alginato. O primeiro termo da Equação (3.33) representa a adsorção competitiva dos íons

$Cu^{2+}$ , baseado no modelo de adsorção competitiva de Langmuir. O segundo termo do lado direito da Equação (3.33) representa o modelo de isoterma monocomponente de Langmuir. Neste caso não existe competição entre as espécies, o termo  $(q_{Ca} - q_{Cu})$  representa a quantidade de sítios disponíveis, que podem ser ocupados exclusivamente pela espécie química  $Ca^{2+}$ . O número de moléculas da espécie  $Cu^{2+}$  que adsorve sobre os sítios  $q_{Cu}$  com a competição da espécie  $Ca^{2+}$ , pode ser calculada pela Equação (3.34).

$$q_{Ca}^* = \frac{q_{Cu} b_{Ca} C_{Ca}^*}{1 + b_{Ca} C_{Ca}^* + b_{Cu} C_{Cu}^*} + \frac{(q_{Ca} - q_{Cu}) b_{Ca} C_{Ca}^*}{1 + b_{Ca} C_{Ca}^*} \quad (3.33)$$

$$q_{Cu}^* = \frac{q_{Cu} C_{Cu}^* b_{Cu}}{1 + b_{Ca} C_{Ca}^* + b_{Cu} C_{Cu}^*} \quad (3.34)$$

### 3.1.1.2 Isoterma de troca iônica

Na modelagem das Isotermas de troca iônica assume-se que o biossorvente tem sítios aniônicos e que existem sítios livres e sítios ocupados pelas espécies metálicas  $Cu^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ . Portanto, considerando que o biossorvente tem carga (-1), pode-se escrever as reações estequiométricas (3.35) e (3.36):



Através das reações (3.35) e (3.36) é possível obter as constantes de equilíbrio, descritas pelas Equações (3.37) e (3.38), que considera a carga dos íons, o que não ocorre

no modelo de isotermas de adsorção.

$$k_{Cu} = \frac{[B_2 - Cu]}{[2B]^2 [Cu^{2+}]} = \frac{q_{Cu}}{[2q_u]^2 [Cu^{2+}]} \quad (3.37)$$

$$k_{Ca} = \frac{[B_2 - Ca]}{[2B]^2 [Ca^{2+}]} = \frac{q_{Ca}}{[2q_u]^2 [Ca^{2+}]} \quad (3.38)$$

A quantidade total de sítios,  $B_0$ , é relacionada pela quantidade de sítios vazios,  $B$ , e a quantidade de sítios ocupados pelos íons Cobre e Cálcio,  $B-Cu$  e  $B-Ca$ , respectivamente. Esta relação é mostrada na Equação (3.39):

$$B_0 = B + B-Cu + B-Ca \quad (3.39)$$

A quantidade de íons de Cobre e Cálcio retidos no trocador iônico é descrita pelas Equações (3.40) e (3.41), respectivamente, que é o rearranjo das Equações (3.38) e (3.39), respectivamente.

$$B-Cu = K_{Cu} \cdot [2B]^2 \cdot [Cu] \quad (3.40)$$

$$B-Ca = K_{Ca} \cdot [2B]^2 \cdot [Ca] \quad (3.41)$$

Substituindo a Equação (3.40) na Equação (3.39), tem-se a Equação (3.42):

$$B_0 = B + K_{Cu} \cdot [2B]^2 \cdot [Cu] + K_{Ca} \cdot [2B]^2 \cdot [Ca] \quad (3.42)$$

Isolando o parâmetro  $q_u$  da Equação (3.42), que se refere à quantidade de sítios livres, é possível obter a Equação (3.43):

$$B = \frac{1}{8} \cdot \frac{-1 + \sqrt{1 + 16 \cdot K_{Cu} \cdot [Ca^{2+}] + 16 \cdot B_0 \cdot [Ca^{2+}]}}{K_{Cu} \cdot [Cu^{2+}] + K_{Ca} \cdot [Ca^{2+}]} \quad (3.43)$$

Substituindo a Equação (3.43) na relação (3.37) é possível obter a Equação (3.44), que relaciona a concentração dos íons presentes, a quantidade de íons disponíveis para a troca iônica e as constantes  $b_{Cu}$  e  $b_{Ca}$ :

$$q_{Cu}^* = \frac{q_{\max} [b_{Cu} C_{Cu}^*]^{1/2}}{1 + [b_{Ca} C_{Ca}]^{1/2} + [b_{Cu} C_{Cu}^*]^{1/2}} \quad (3.44)$$

Para a obtenção do valor de  $q_{Ca}^*$ , faz-se de forma análoga a descrita para a obtenção da relação (3.44), e assim é possível chegar a Equação (3.45):

$$q_{Ca}^* = \frac{q_{\max} [b_{Ca} C_{Ca}]^{1/2}}{1 + [b_{Ca} C_{Ca}]^{1/2} + [b_{Cu} C_{Cu}^*]^{1/2}} \quad (3.45)$$

Na abordagem das isotermas de troca iônica o efeito das cargas das espécies em solução é considerado. Estes termos são representados pelos expoentes descritos nas Equações (3.44) e (3.45). Outra consideração que pode ser feita é a de que não existem sítios livres, desta forma a Equação (3.41) pode ser reescrita na forma da Equação (3.46):

$$B_0 = B-Cu + B-Ca \quad (3.46)$$

Fazendo o arranjo matemático análoga ao descrito para a obtenção das Equações (3.44) e (3.45), se obtém as isotermas representadas pelas Equações (3.47) e (3.48):

$$q_{Cu}^* = \frac{q_{max} [b_{Cu} C_{Cu}^*]^{1/2}}{[b_{Ca} C_{Ca}]^{1/2} + [b_{Cu} C_{Cu}^*]^{1/2}} \quad (3.47)$$

$$q_{Ca}^* = \frac{q_{max} [b_{Ca} C_{Ca}]^{1/2}}{[b_{Ca} C_{Ca}]^{1/2} + [b_{Cu} C_{Cu}^*]^{1/2}} \quad (3.48)$$

### 3.1.1.3 Lei de ação das massas para sistema binário

A troca iônica de um sistema binário constituído pelo par de íons  $Cu^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ , pode ser expressa pela reação estequiométrica, mostrada na reação (3.49):



$z_{Cu}$  e  $z_{Ca}$  são as cargas dos íons  $Cu^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  e os índices  $Alg$  e  $S$  representam, respectivamente, a fase sólida, adsorvente, e a fase líquida, solução.

Da definição da constante termodinâmica de equilíbrio de uma reação química, reação (3.49), é possível obter a constante de equilíbrio,  $K_{Ca}^{Cu}$ , através da relação (3.50), que relaciona as atividades dos íons presentes em ambas as fases e suas respectivas cargas:

$$K_{Ca}^{Cu} = \left( \frac{a_{Cu}^{Alg}}{a_{Cu}^S} \right)^{z_{Ca}} \left( \frac{a_{Ca}^S}{a_{Ca}^{Alg}} \right)^{z_{Cu}} \quad (3.50)$$

Para o cálculo da constante de equilíbrio utilizando a Equação (3.50), é necessário conhecer as relações entre os coeficientes de atividade e a composição em cada uma das fases. Na fase líquida, estão disponíveis na literatura vários métodos de cálculo do coeficiente de atividade em soluções iônicas para concentrações de sais até a ordem de 6 Molar. Zemaitis *et al.* (1986) apresentaram uma revisão dos métodos de cálculo do coeficiente de atividade em sistemas iônicos. Na fase sólida, em princípio, não se dispõe de métodos preditivos para o cálculo do coeficiente de atividade.

A partir da Equação (3.50) é possível realizar algumas hipóteses simplificadoras para o cálculo da constante de equilíbrio. Klein e Tondeur (1967) empregaram a hipótese de comportamento ideal em ambas as fases, portanto o coeficiente de atividade é igual à unidade. Neste caso, a constante termodinâmica de equilíbrio fica relacionada diretamente com as concentrações das fases sólida e líquida na forma de potências, como apresentado na Equação (3.51), e é denominada de Lei de Ação das Massas Ideal.

$$K_{Ca}^{Cu} = \left( \frac{q_{Cu}}{C_{Cu}} \right)^{z_{Ca}} \left( \frac{C_{Ca}}{q_{Ca}} \right)^{z_{Cu}} \quad (3.51)$$

Da equação da eletroneutralidade para a fase sólida têm-se a Equação (3.52), que relaciona a quantidade de íons  $Cu^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ , presentes nos sítios ativos:

$$Q = q_{Cu} + q_{Ca} \quad (3.52)$$

Da equação da eletroneutralidade para a fase líquida tem-se a Equação (3.53), que relaciona a concentração dos íons  $Cu^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  na fase líquida:

$$C_0 = C_{Cu} + C_{Ca} \quad (3.53)$$

A constante de equilíbrio pode ser escrita em termos das variáveis normalizadas  $x_i$  e  $y_i$  que são definidas pela Equações (3.54) e (3.55), respectivamente:

$$x_i = \frac{C_i}{C_o} \quad (3.54)$$

$$y_i = \frac{q_i}{Q} \quad (3.55)$$

onde  $i$  é o subíndice referente ao íon analisado.

Se a hipótese que o valor do coeficiente de atividade igual é à unidade for válida,  $K_{Ca}^{Cu}$  deverá ser constante numa temperatura fixa. Este valor pode ser determinado, medindo as concentrações de equilíbrio em ambas as fases. Contudo, o valor de  $K_{Ca}^{Cu}$  varia com o tipo de adsorvente empregado ou concentração da solução, dependendo do sistema considerado. Isto tem sido atribuído principalmente aos desvios da unidade dos valores dos coeficientes de atividade, alteração do volume da resina e adsorção física da solução (DRANOFF e LAPIDUS, 1957).

Klein (1984), a partir da Lei de Ações das Massas, propõe um método empírico para o cálculo do coeficiente de seletividade. Neste método as valências dos íons  $z_{Cu}$  e  $z_{Ca}$ , presentes na forma de potência na Lei de Ações das Massas, são substituídas por valores empíricos.

Através da Equação (3.51) pode-se observar que o valor da concentração inicial da solução  $C_o$  influencia o formato da curva de equilíbrio para íons heterovalentes. Este comportamento da curva de equilíbrio não é observado quando se emprega isotermas de adsorção no tratamento de dados de equilíbrio.

A principal restrição do emprego da Equação (3.51) está na consideração de tratar a fase líquida como solução ideal, pois nas soluções iônicas as cargas atômicas das espécies químicas interagem com as forças coulômbicas e as distâncias de separação dos íons diminuem devido à formação de aglomeração dos íons ao redor de cada íon. Estas forças

são muito maiores do que as interações envolvidas nas moléculas neutras, portanto as soluções iônicas interagem em concentrações muito baixas. Conseqüentemente, soluções eletrolíticas apresentam um comportamento não ideal acentuado e o emprego da lei de Henry, no cálculo do coeficiente de atividade, causa desvios significativos em relação à unidade, mesmo que as concentrações sejam extremamente baixas (SANDLER, 1999).

Além disso, diversos estudos em sistemas binários de troca iônica demonstram que a fase sólida apresenta um comportamento não ideal e que o coeficiente de atividade é função da composição da resina (VAMOS e HAAS, 1994).

Nos casos que se considera a não idealidade da fase sólida (trocador iônico) e dos íons em solução no cálculo da constante de equilíbrio empregando a Equação (3.50), torna-se necessário especificar os estados padrões para o cálculo do coeficiente de atividade. Em soluções eletrolíticas é conveniente adotar o seguinte estado de referência: solução ideal hipotética do componente  $i$  no solvente, na temperatura e pressão do sistema e na concentração de 1 molal (PRAUSNITZ *et al.*, 1999). Neste caso tem-se que a atividade,  $a_i^S$ , é função do coeficiente de atividade,  $\gamma_i^S$ , e da molalidade,  $m_j$ , como mostrado na Equação (3.56):

$$a_i^S = (\gamma_i^S m_i) \quad (3.56)$$

Sendo que:  $\gamma_i^S \rightarrow 1$  quando  $m_i \rightarrow 0$ .

Para a fase sólida, o estado padrão do componente puro é selecionado, neste caso tem-se que a atividade,  $a_i^A$ , é função do coeficiente de atividade,  $\gamma_i^A$ , e da fração do íon na fase resina,  $y_i$ , como mostrado na Equação (3.57):

$$a_i^{Alg} = (\gamma_i^{Alg} y_i) \quad (3.57)$$

Sendo que:  $\gamma_i^{Alg} \rightarrow 1$  quando  $y_i \rightarrow 1$

Aplicando as Equações (3.56) e (3.57) na Equação (3.50), é possível obter a Equação (3.58), que se refere à Lei de Ação das Massas utilizando os coeficientes de

atividade e considerando a não idealidade das fases:

$$K_{Ca}^{Cu} = \left( \frac{y_{Cu} \gamma_{Cu}^{Alg}}{m_{Cu} \gamma_{Cu}^S} \right)^{z_{Ca}} \left( \frac{m_{Ca} \gamma_{Ca}^S}{y_{Ca} \gamma_{Ca}^{Alg}} \right)^{z_{Cu}} \quad (3.58)$$

Para o cálculo da constante de equilíbrio, empregando a Equação (3.58), é necessário especificar os modelos empregados no cálculo dos coeficientes de atividade na solução e na fase sólida.

#### 3.1.1.3.1 Cálculo do coeficiente de atividade na solução aquosa

O cálculo do coeficiente de atividade para soluções iônicas pode ser calculado por diferentes modelos, tais como: Debye-Huckel, Bromley, Pitzer e Helgeson e Meissner.

O modelo de Debye-Huckel considera que as forças coulômbicas prevalecem sobre as demais forças iônicas. Esta consideração também pode ser feita em todas as demais teorias citadas (DEBYE e HUCKEL, 1923).

Dentre os métodos mencionados, aplicar-se-á o método de Bromley (BROMLEY, 1973) que foi selecionado em função de sua simplicidade e disponibilidade na literatura dos parâmetros necessários para vários tipos de íons. No cálculo do coeficiente de atividade na solução será empregada a Equação (3.59), que relaciona a constante de Debye Huckel,  $A$ , carga do íon,  $z_i$ , o comprimento iônico,  $I$ , e  $F_i$ .

$$\log \gamma_i^S = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_i \quad (3.59)$$

O termo  $F_i$  é a soma dos parâmetros de interações e é mostrado na Equação (3.60). Para um cátion  $i$ , em uma solução multicomponente, ele é dado pela relação entre o

parâmetro de Bromley,  $B_{ji}$ , o número de cargas,  $z_{ji}$ , e pela molalidade,  $m_i$ :

$$F_i = \sum_j B_{ji} z_{ji}^2 m_i \quad (3.60)$$

O parâmetro  $z_{ji}$ , trata-se da média aritmética as cargas do cátion,  $z_j$ , e do ânion,  $z_i$ , e é dado pela Equação (3.61):

$$z_{ji} = \frac{z_j + z_i}{2} \quad (3.61)$$

O valor de  $B_{ij}$ , ou seja, o parâmetro de Bromley para o sal, dado pela Equação (3.62), é obtido pela relação entre o valor das cargas iônicas, do comprimento iônico,  $I$ , Equação (3.63), e do parâmetro de Bromley do eletrólito formado a partir do cátion  $i$  e do ânion  $j$ ,  $B$ , sendo que para os sais utilizados, é possível obter estes valores através de Bromley (1973). O comprimento iônico,  $I$ , é uma relação entre a molalidade,  $m_i$ , e a carga do íon,  $z_i$ , dada pela Equação (3.63).

$$B_{ji} = -\frac{(0.06 + 0.6B) |z_j z_i|}{\left(1 + \frac{1.5}{|z_j z_i|} I\right)^2} + B \quad (3.62)$$

$$I = \sum_i m_i z_i^2 \quad (3.63)$$

Para o cálculo do coeficiente de atividade do cátion, o subscrito  $i$  indica os cátions na solução e o subscrito  $j$  indica os ânions na solução.

3.1.1.3.2 Cálculo do coeficiente de atividade na fase sólida

Na literatura não existem modelos específicos para o cálculo do coeficiente de atividade de íons retirados da fase sólida, geralmente adota-se o emprego de modelos desenvolvidos para a fase líquida, tais como: Wilson e NRTL. Vários autores ((PETRUS e WARCHOL, 2003 e 2005), (SMITH e WOODBURN, 1978)) utilizaram o modelo de Wilson para o cálculo do coeficiente de atividade da fase sólida em sistemas de troca iônica.

O modelo de Wilson para o cálculo do coeficiente de atividade em uma solução multicomponente é representado pela Equação (3.64) e relaciona os parâmetros de Wilson,  $\Lambda_{kj}$ , e a fração de íons de interesse presente na fase sólida,  $y_i$ .

$$\ln \gamma_i^{\text{Alg}} = 1 - \sum_{j=1}^n y_j \Lambda_{ij} - \sum_{j=1}^n \left[ y_j \Lambda_{ji} / \sum_{k=1}^n y_k \Lambda_{ji} \right] \quad (3.64)$$

O número de íons presentes na fase sólida, e que participam da reação de troca iônica, é dado por  $n$ . Este modelo tem a vantagem de poder ser utilizado para  $n$  componentes e ser ajustados a  $n.(n-1)$  parâmetros binários.

A aplicação deste modelo em solução binária requer a determinação de dois parâmetros de interação  $\Lambda_{ij}$  e  $\Lambda_{ji}$ , cujos valores podem ser determinados a partir de dados experimentais e referem-se à interação entre íons diferentes. O valor dos parâmetros de interação binária para íons iguais é igual a 1, ou seja,  $\Lambda_{ii} = 1$  e  $\Lambda_{jj} = 1$ .

O modelo NRTL, *Non-Randon Two Liquid model*, também foi utilizado no cálculo do coeficiente de atividade dos íons na fase sólido por permitir sua aplicação em sistemas multicomponentes, desde que sejam conhecidos os parâmetros de interação binária de todas as espécies presentes em solução. Os valores dos parâmetros deste modelo podem ser obtidos através de medidas experimentais para cada par de íons participante da troca. Esta característica também é apresentada pelo modelo de Wilson. O modelo NRTL para o

cálculo do coeficiente de atividade em uma solução multicomponente é representado pela Equação (3.65) e trata-se de um modelo de três parâmetros,  $\tau_{ij}$ ,  $\tau_{ji}$  e  $\alpha_{ij}$ , para cada par de componentes em uma mistura binária.

$$\ln \gamma_i^{Alg} = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} y_j}{\sum_{j=1}^n G_{ji} y_j} + \sum_{j=1}^n \frac{y_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n y_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^n y_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^n y_k G_{kj}} \right) \quad (3.65)$$

Este modelo relaciona a fração de íon presente na fase sólida,  $y_j$ , os parâmetros  $\tau_{ij}$ ,  $\tau_{ji}$ , e  $G_{ij}$ , sendo este dado pela Equação (3.66).

$$\ln G_{ij} = -\alpha_{ij} \tau_{ij} \quad (3.66)$$

Sendo que  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$  e  $\tau_{ii} = 0$

### 3.1.2 Isotermas para Sistema Ternário

#### 3.1.2.1 Isotermas de adsorção

##### 3.1.2.1.1 Desprezando a presença de MMA como interferente

Neste caso, é possível aplicar modelos para mistura binária, descritos no item 3.1.1.1.1, considerando apenas a adsorção dos íons Cobre e Cádmio, que possuem maior afinidade e desconsiderando a presença de Cálcio que age como interferente.

3.1.2.1.2 Considerando a presença de MMA

Para um sistema ternário, considerando que os sítios ativos presentes são ocupados por um único íon, o balanço de sítios é descrito pela Equação (3.67) que relaciona os sítios ativos ligados aos íons  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  ou ainda os sítios vazios.

$$[B_0] = [B - Ca] + [B - Cu] + [B - Cd] + [B] \quad (3.67)$$

Portanto, considerando o processo similar à obtenção das Equações (3.17) e (3.18), obtém-se as Equações (3.68) a (3.70), que se referem à expressão matemática da Isoterma de **Langmuir** para a adsorção das espécies  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ , respectivamente. Entretanto, pode-se considerar que  $q_{max}$  é a soma de todos as quantidades removidas, neste caso, tem-se um modelo de Langmuir de 4 parâmetros, como mostrado pelas Equações (3.68) a (3.70).

$$q_{Cu}^* = \frac{q_{max} C_{Cu}^* b_{Cu}}{1 + b_{Cu} C_{Cu}^* + b_{Cd} C_{Cd}^* + b_{Ca} C_{Ca}^*} \quad (3.68)$$

$$q_{Cd}^* = \frac{q_{max} C_{Cd}^* b_{Cd}}{1 + b_{Cu} C_{Cu}^* + b_{Cd} C_{Cd}^* + b_{Ca} C_{Ca}^*} \quad (3.69)$$

$$q_{Ca}^* = \frac{q_{max} C_{Ca}^* b_{Ca}}{1 + b_{Cu} C_{Cu}^* + b_{Cd} C_{Cd}^* + b_{Ca} C_{Ca}^*} \quad (3.70)$$

Outra forma de avaliar os dados segundo o modelo de Langmuir é considerar a quantidade removida de cada íon presente, ou seja, ao invés de um único valor de  $q_{max}$ , como apresentado anteriormente, faz-se um balanço de massa considerando a ocupação dos

sítios ativos por íons específicos, desta forma, o modelo de Langmuir passa a ter 6 parâmetros como mostrado nas Equações (3.71) a (3.73).

$$q_{Cu}^* = \frac{q_{Cu} C_{Cu}^* b_{Cu}}{1 + b_{Cu} C_{Cu}^* + b_{Cd} C_{Cd}^* + b_{Ca} C_{Ca}^*} \quad (3.71)$$

$$q_{Cd}^* = \frac{q_{Cd} C_{Cd}^* b_{Cd}}{1 + b_{Cu} C_{Cu}^* + b_{Cd} C_{Cd}^* + b_{Ca} C_{Ca}^*} \quad (3.72)$$

$$q_{Ca}^* = \frac{q_{Ca} C_{Ca}^* b_{Ca}}{1 + b_{Cu} C_{Cu}^* + b_{Cd} C_{Cd}^* + b_{Ca} C_{Ca}^*} \quad (3.73)$$

A expressão matemática da Isoterma de **Langmuir-Freundlich** para a adsorção das espécies  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ , num sistema ternário é dada pelas Equações (3.74) a (3.76):

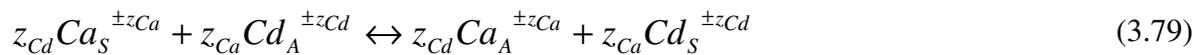
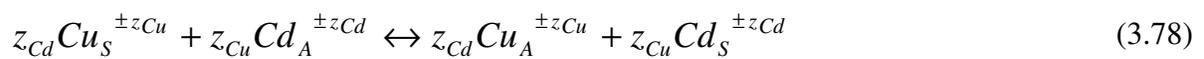
$$q_{Cu}^* = \frac{q_{Cu} b_{Cu} (C_{Cu}^*)^{k_{Cu}}}{1 + b_{Cu} (C_{Cu}^*)^{k_{Cu}} + b_{Cd} (C_{Cd}^*)^{k_{Cd}} + b_{Ca} (C_{Ca}^*)^{k_{Ca}}} \quad (3.74)$$

$$q_{Cd}^* = \frac{q_{Cd} b_{Cd} (C_{Cd}^*)^{k_{Cd}}}{1 + b_{Cu} (C_{Cu}^*)^{k_{Cu}} + b_{Cd} (C_{Cd}^*)^{k_{Cd}} + b_{Ca} (C_{Ca}^*)^{k_{Ca}}} \quad (3.75)$$

$$q_{Ca}^* = \frac{q_{Ca} b_{Ca} (C_{Ca}^*)^{k_{Ca}}}{1 + b_{Cu} (C_{Cu}^*)^{k_{Cu}} + b_{Cd} (C_{Cd}^*)^{k_{Cd}} + b_{Ca} (C_{Ca}^*)^{k_{Ca}}} \quad (3.76)$$

### 3.1.2.2 Lei de ação das massas

Para um sistema ternário de troca iônica entre as espécies catiônicas:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , tem-se as seguintes relações estequiométricas de troca iônica, mostradas pelas reações (3.77) a (3.79). Estas equações correspondem às reações binárias entre todos os íons envolvidos, a partir das quais, utiliza-se o método preditivo para a obtenção dos dados de equilíbrio para o sistema ternário:



Neste caso, a troca iônica do sistema ternário, mostrada pelas Equações (3.77) a (3.79), pode ser representada graficamente pela Figura (3.1).

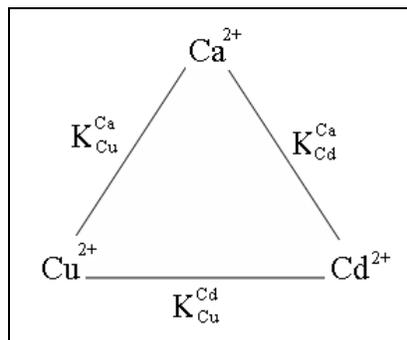


Figura 3.1 – Relação de equilíbrio entre espécies para um sistema ternário de troca iônica.

Partindo da definição da constante de equilíbrio e das reações estequiométricas

dadas pelas reações (3.77) a (3.79), podem-se obter as Equações (3.80) a (3.82), que são análogas à equação obtida para o sistema binário, descrito anteriormente pela Equação (3.58).

$$K_{Ca}^{Cu} = \left( \frac{y_{Cu} \gamma_{Alg_{Cu}}}{m_{Cu} \gamma_{SCu}} \right)^{z_{Ca}} \left( \frac{m_{Ca} \gamma_{SCa}}{y_{Ca} \gamma_{Alg_{Ca}}} \right)^{z_{Cu}} \quad (3.80)$$

$$K_{Cd}^{Cu} = \left( \frac{y_{Cu} \gamma_{Alg_{Cu}}}{m_{Cu} \gamma_{SCu}} \right)^{z_{Cd}} \left( \frac{m_{Cd} \gamma_{SCd}}{y_{Cd} \gamma_{Alg_{Cd}}} \right)^{z_{Cu}} \quad (3.81)$$

$$K_{Cd}^{Ca} = \left( \frac{y_{Ca} \gamma_{Alg_{Ca}}}{m_{Ca} \gamma_{SCa}} \right)^{z_{Cd}} \left( \frac{m_{Cd} \gamma_{SCd}}{y_{Cd} \gamma_{Alg_{Cd}}} \right)^{z_{Ca}} \quad (3.82)$$

As Equações (3.80) a (3.82) podem ser relacionadas pela expressão (3.83), que é dada pelas constantes de equilíbrio dos sistemas binários apresentados e também as cargas iônicas.

$$K_{Cd}^{Ca} = \left( K_{Cd}^{Ca} \right)^{\frac{z_{Ca}}{z_{Cu}}} \left( K_{Cd}^{Ca} \right)^{\frac{z_{Cd}}{z_{Ca}}} \quad (3.83)$$

Outra forma de relacionar as constantes de equilíbrio é pela Equação (3.84), em que uma constante de equilíbrio é função das demais. Neste caso, apenas aplicam-se relações trigonométricas baseando-se na Figura 3.1. Esta relação pode ser empregada para  $n$  componentes.

$$K_{Cd}^{Ca} = \frac{\left(K_{Cu}^{Ca}\right)}{\left(K_{Cd}^{Cu}\right)} \quad (3.84)$$

No caso em que os valores das constantes termodinâmicas de equilíbrio das reações iônicas e os parâmetros binários dos modelos, utilizados para descrever o comportamento não ideal do coeficiente de atividade da resina sejam conhecidos, pode-se prever a composição de equilíbrio da fase sólida resolvendo um sistema de equações não lineares. Desta forma, as Equações (3.80) e (3.82) podem ser reescritas respectivamente na forma das Equações (3.85) e (3.86):

$$\left(\frac{x_{Cu} \gamma_{Alg_{Cu}}}{m_{Cu} \gamma_{SCu}}\right)^{z_{Ca}} \left(\frac{m_{Ca} \gamma_{SCa}}{x_{Ca} \gamma_{Alg_{Ca}}}\right)^{z_{Cu}} - K_{Ca}^{Cu} = 0 \quad (3.85)$$

$$\left(\frac{x_{Cd} \gamma_{Alg_{Cd}}}{m_{Cd} \gamma_{SCd}}\right)^{z_{Ca}} \left(\frac{m_{Ca} \gamma_{SCa}}{x_{Ca} \gamma_{Alg_{Ca}}}\right)^{z_{Cd}} - K_{Ca}^{Cd} = 0 \quad (3.86)$$

Além disso, considera-se que a soma das frações dos íons presentes na fase líquida é igual a zero, ou seja, considera-se que todos os íons presentes estão na fase sólida. Esta relação é dada pela Equação (3.87).

$$x_{Cu} + x_{Ca} + x_{Cd} = 0 \quad (3.87)$$

O sistema de Equações não lineares (3.85) a (3.87) será empregado para determinar a composição no adsorvente, pois fixados os valores da composição na fase líquida, pode-se calcular os coeficientes de atividade dos íons na solução. Além disso, a constante de

equilíbrio e os parâmetros do modelo empregado no cálculo do coeficiente de atividade na fase sólida são conhecidos, portanto as únicas incógnitas deste sistema de equações são as variáveis  $y_{Cu}$ ,  $y_{Ca}$  e  $y_{Cd}$ , que se referem às frações dos íons na fase sólida.

### 3.2 MÉTODOS NUMÉRICOS DE RESOLUÇÃO DE EQUAÇÕES MATEMÁTICAS

Os métodos numéricos foram utilizados implicitamente por rotinas do FORTRAN, para a resolução de sistemas de equações e sistemas de equações não lineares. Entretanto, foram estudadas para averiguar a lógica utilizada pelo programa e conseqüentemente, e um entendimento mais aprofundado da metodologia.

#### 3.2.1 Solução de Equações Não Lineares

Existem inúmeros métodos para obter raízes de equações não lineares como o método da Bissecção, o método de Newton e o método da Secante, sendo estes dois últimos os mais utilizados. Tratam-se de métodos iterativos, ou seja, tem-se uma função de iteração, que é aplicada inúmeras vezes, a partir de uma aproximação inicial, dentro de um determinado intervalo conhecido. Partindo deste ponto, a função de iteração é aplicada, gerando inúmeros pontos que são analisados na função original, neste caso não linear, até o ponto de convergência, ou em outras palavras, à solução do problema (CUNHA, 2003).

##### 3.2.1.1 Método da bissecção

É um método simples, utilizado para resolução de equações de 1 variável, entretanto, tem como desvantagem o fato de ser muito lento (BRENT, 1971). Segundo Cunha (2003), para ser utilizado, é necessário considerar as condições descritas pelas Equações (3.88) e (3.89), para uma  $f(x)$ , analisada entre os pontos  $[a,b]$ :

$$f(a) \cdot f(b) \leq 0 \text{ para que } \forall \bar{x} \in [a, b] \quad (3.88)$$

$$x_M = \frac{a+b}{2} \rightarrow f(x_M) \quad (3.89)$$

Considerando que  $f(a) < 0$  então  $\bar{x}$  é pertencente a um grupo segundo o valor de  $f(x_M)$  como mostrado nas Equações (3.90) e (3.91):

$$\text{Se } 0 < f(x_M) < f(b) \rightarrow f(b) = f(x_M) \rightarrow \bar{x} \in [a, x_M] \quad (3.90)$$

$$\text{Se } f(a) < f(x_M) < 0 \rightarrow f(a) = f(x_M) \rightarrow \bar{x} \in [x_M, b] \quad (3.91)$$

Considerando que para que o método atenda a resposta desejada, a condição mostrada na Equação (3.92) seja acatada.

$$\text{Se } |a-b| < \varsigma \rightarrow x_M = \frac{a-b}{2} \quad (3.92)$$

Onde  $\varsigma$  é o erro aceitável e a aproximação é realizada utilizando uma média de  $\log_2((b-a)/\varsigma)$  iterações.

### 3.2.1.2 Método de Newton

Newton em 1687 desenvolveu um método para obter raízes de equações não lineares, utilizando a idéia de sistematização, apresentado por Raphson em 1690. Este método, que se baseia nos princípios de linearização e iteração, é também conhecido como método de Newton-Raphson (CUNHA, 2003).

Neste método, a curva de comportamento descrito pela equação não linear,  $f(x)$ , é substituída por uma função linear de comportamento tangente a um ponto  $(x_0, f(x_0))$ . A partir deste ponto é possível obter sua intercessão com o ponto  $(x^*, 0)$ , e obter um novo ponto  $(x_1, f(x_1))$ , como mostrado na Figura (3.2).

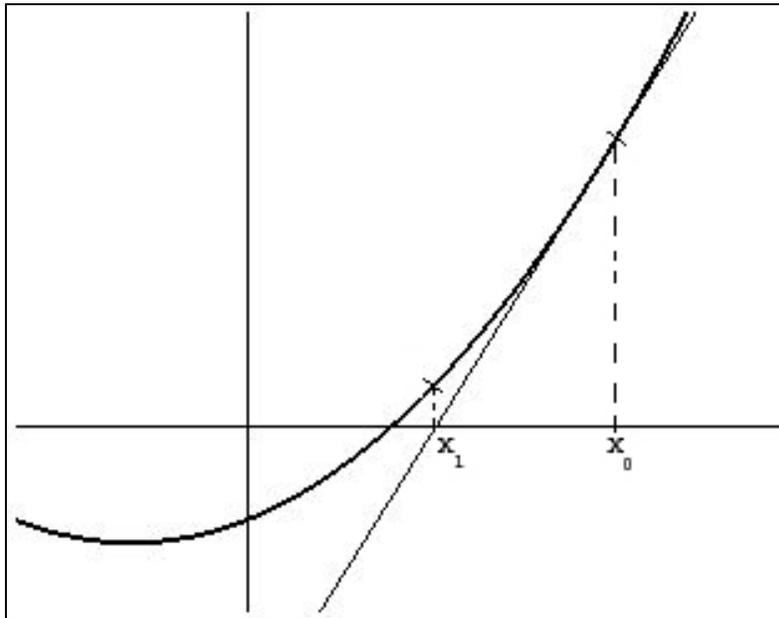


Figura 3.2 – Método de Newton para obter raízes de equações não lineares.

De acordo com a Figura (3.2), é necessário considerar a tangente do ponto  $(x_0, f(x_0))$ , como mostrado na Equação (3.93).

$$\tan \theta = \frac{f(x_0)}{x_0 - x_1} = f'(x_0) \quad (3.93)$$

Sendo, de forma genérica, os pontos subseqüentes obtidos pela Equação (3.94):

$$x_{k+1} = x_k - \frac{f(x_k)}{f'(x_k)} \quad \text{onde } k = 0, 1, 2, \dots, n \quad (3.94)$$

### 3.2.1.3 Interpolação

Trata-se de uma forma de aproximar dados, considerando que estes possuem boa precisão. Quando os dados apresentam erros significativos, não se utiliza a interpolação e sim, o método dos Mínimos Quadrados. Dentre os métodos de interpolação polinomial, os métodos de Lagrange e Newton, são os mais usuais. Graficamente, considera-se que para uma função não linear, os pontos  $x_k$  são obtidos considerando um determinado  $\Delta x$ , como mostrado na Figura (3.3) (CUNHA, 2003).

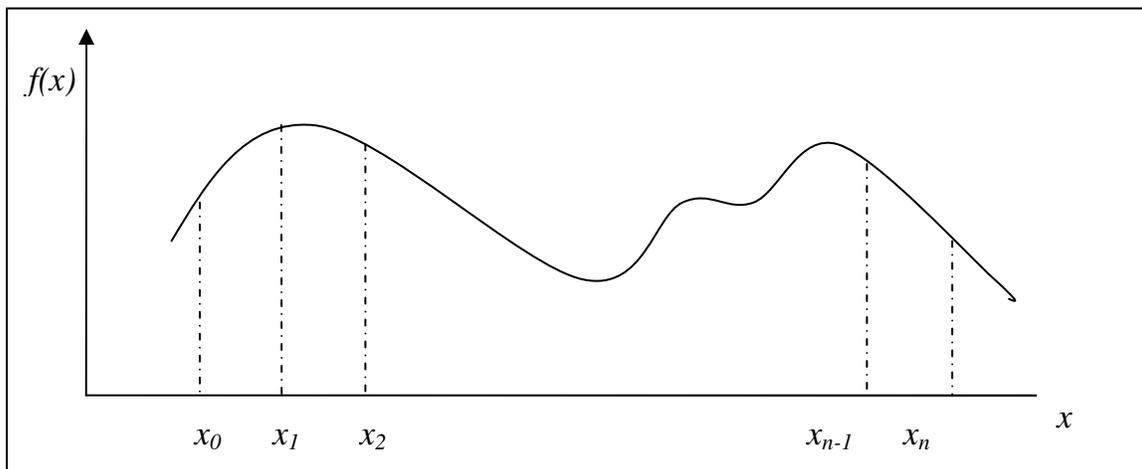


Figura 3.3 – Polinômio interpolador hipotético.

#### 3.2.1.3.1 Lagrange

Para encontrar as raízes de um polinômio de grau até  $n$ , é necessário, que haja  $n+1$  pontos conhecidos. Segundo o teorema desenvolvido por Lagrange em 1794, é necessário encontrar um polinômio interpolador de  $f(x)$ , denominado  $p(x)$ , que satisfaça a condição mostrada pela Equação (3.95):

$$p(x_0)=f(x_0), p(x_1)=f(x_1), p(x_2)=f(x_2), \dots, p(x_n)=f(x_n) \quad (3.95)$$

No caso de Lagrange, este polinômio é dado pela Equação (3.96):

$$p(x) = f(x_0) \cdot a_0^n(x) + f(x_1) \cdot a_1^n(x) + \dots + f(x_n) \cdot a_n^n(x) = \sum_{k=0}^n f(x_k) \cdot a_k^n(x) \quad (3.96)$$

Onde  $a_1^n(x), a_2^n(x), \dots, a_n^n(x)$ , os polinômios de Lagrange e definidos pela Equação (3.97):

$$a_k^n(x) = \frac{(x - x_0) \cdot (x - x_1) \cdot \dots \cdot (x - x_n)}{(x_k - x_0) \cdot (x_k - x_1) \cdot \dots \cdot (x_k - x_n)} = \prod_{i=0, i \neq k}^n \frac{(x - x_i)}{(x_k - x_i)} \quad (3.97)$$

Sendo a condição final mostrada pela Equação (3.98):

$$a_k^n(x_k) = 1 \quad e \quad a_k^n(x_i) = 0 \quad \text{para } i \neq k \quad (3.98)$$

A interpolação linear e a interpolação quadrática são casos particulares da interpolação de Lagrange. No caso de Interpolação Linear é necessário conhecer dois pontos distintos:  $[x_0, f(x_0)], [x_1, f(x_1)]$ , e o polinômio é dado pela Equação (3.99):

$$p_1(x) = a_0 + a_1 \cdot x \quad (3.99)$$

No caso de Interpolação quadrática, 3 pontos distintos são necessário:  $[x_0, f(x_0)], [x_1, f(x_1)], [x_2, f(x_2)]$ , sendo  $f$  aproximado por um polinômio de segundo grau, como mostrado na Equação (3.100).

$$p_2(x) = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 \quad (3.100)$$

3.2.1.3.2 *Interpolação Quadrática Inversa*

É um método numérico, utilizado para obter raízes de equações não lineares. Baseia-se na interpolação quadrática, entretanto, utiliza a forma inversa de  $f(x)$ . Para execução do método são necessários 3 pontos iniciais,  $[a, b, c]$ , como mostrado na Equação (3.101). Normalmente, a convergência é rápida, entretanto, é um método pouco utilizado, sendo mais conhecido como parte integrante de um algoritmo maior, como o modelo de Brent (1971).

$$x^* = \frac{f(b) \cdot f(c)}{(f(c) - f(b)) \cdot (f(c) - f(a))} \cdot c + \frac{f(c) \cdot f(a)}{(f(b) - f(c)) \cdot (f(b) - f(a))} \cdot b + \frac{f(c) \cdot f(b)}{(f(a) - f(c)) \cdot (f(a) - f(b))} \cdot a \quad (3.101)$$

Aplicando a inversa, obtém-se a Equação (3.102):

$$f^{-1}(f(x^*)) = \frac{(f(x^*) - f(b)) \cdot (f(x^*) - f(a))}{(f(c) - f(b)) \cdot (f(c) - f(a))} \cdot c + \frac{(f(x^*) - f(c)) \cdot (f(x^*) - f(a))}{(f(b) - f(c)) \cdot (f(b) - f(a))} \cdot b + \frac{(f(x^*) - f(c)) \cdot (f(x^*) - f(b))}{(f(a) - f(c)) \cdot (f(a) - f(b))} \cdot a \quad (3.102)$$

**3.2.1.4 Método de Brent**

Trata-se de um algoritmo bastante complexo utilizado para convergir funções não lineares, baseado em Dekker (1969) e desenvolvido por Brent (1971). Este método tem com princípio o monitoramento da função, e segundo seu comportamento, adota o método da interpolação linear, método da bisseção ou ainda da interpolação quadrática inversa. Quanto à convergência das raízes, utiliza o método da bisseção, entretanto, com velocidade

de métodos superlineares. Para trechos em que a função é bem comportada, o modelo utiliza o método da interpolação quadrática inversa. Tem a vantagem de encontrar a raiz mais rapidamente que o método da Bisseção, sendo necessário  $2 \cdot \log_2(|b-a|) / \delta$  iterações. Entretanto, exige que a função possa ser avaliada em todo o intervalo inicial. Este método necessita de 3 pontos iniciais distintos:  $[a, f(a)]$ ,  $[b, f(b)]$ ,  $[c, f(c)]$ .

As condições necessárias para uma  $f(x)$  são apresentadas pelas Equações (3.103) e (3.104):

$$f(b) \cdot f(c) \leq 0 \tag{3.103}$$

$$|f(b)| < |f(a)| \leq |f(c)| \tag{3.104}$$

Assumindo que  $b$  é a melhor aproximação, e  $a$  é o valor anterior a  $b$  então a raiz deve estar entre  $b$  e  $c$ , sendo  $a$  descartado. Neste caso  $x_m$  é obtido pela Equação (3.105), sendo este também o método da Bisseção:

$$x_m = \frac{c-b}{2} \tag{3.105}$$

Se  $x_m$  é menor que a tolerância, então  $b$  representa o valor da raiz, do contrário, é necessário interpolar ou extrapolar  $f(x)$  entre os pontos  $b$  e  $c$ , gerando um novo ponto  $i$  mostrado na Equação (3.106).

$$i = b + \frac{p}{q} \tag{3.106}$$

Sendo  $q$  obtido pela Equação (3.107) e  $p$  pela Equação (3.108):

$$q = \mp(\lambda_1 - 1) \cdot (\lambda_2 - 1) \cdot (\lambda_3 - 1) \quad (3.107)$$

$$p = \pm \lambda_3 \cdot [(b - c) \cdot \lambda_1 \cdot (\lambda_1 - \lambda_2) - (c - a) \cdot (\lambda_2 - 1)] \quad (3.108)$$

Para que o método da Bisseção seja aplicado, é necessário que a Equação (3.109) seja atendida.

$$2|p| \geq 3|m \cdot q| \quad (3.109)$$

Para o caso de  $f(x)$  ser bem comportada, a convergência pode ser feita como convergência superlinear, neste caso é necessário satisfazer a condição da Equação (3.110):

$$\lim_{n \rightarrow \infty} |p_n - p|^{1/n} = 0 \quad (3.110)$$

Utilizando este conceito, é possível aumentar a convergência em até  $\frac{(1 + \sqrt{5})}{2}$  quando comparado ao método de interpolação linear.

Após obter a nova aproximação  $i$ , é necessário analisar  $\Psi$ , que se refere à magnitude da aproximação adotada e dada pela Equação (3.111).

$$\Psi = \left( \frac{p}{q} \right)_{i-1} \quad (3.111)$$

De acordo com o resultado obtido pela Equação (3.111), sabe-se qual é o melhor método a ser adotado para que ocorra a convergência, segundo considerações mostradas nas Equações (3.112) e (3.113).

$$|\Psi| < \delta \quad \rightarrow \quad \text{Bisseção} \quad (3.112)$$

$$|p/q|_{i \geq 1/2} |\Psi| \quad \rightarrow \quad \text{Interpolação Quadrática Inversa.} \quad (3.113)$$

Sendo a igualdade obtida em cada passo determinada pela Equação (3.114):

$$\delta = 2 \cdot \varepsilon \cdot |b| + \eta \quad (3.114)$$

onde relaciona-se a tolerância relativa,  $2 \cdot \varepsilon$ , a tolerância absoluta positiva,  $\eta$ , que possui valor constante, e  $s$ , tomando valor de  $b$ , é o valor aproximado de cada passo.

### **3.2.1.5 Algoritmo híbrido de Powell modificado e aproximação Jacobiana por diferenças finitas**

O método híbrido de Powell é uma variação do método de Newton para resolver equações não lineares que usa o método de diferenças finitas para garantir que o passo não será muito grande ou ainda que não haja grandes incrementos residuais.

Devido ao fato de um método de diferenças finitas ser utilizado para estimar o jacobiano para o cálculo de precisão simples, o jacobiano pode estar tão incorreto que o algoritmo encerra longe de uma raiz. Nestes casos devem-se usar métodos aritméticos mais avançados e de maior precisão.

**Método de Jacobi**

É um método iterativo para resolver sistemas de equações lineares, desenvolvido por Carl Gustav Jacobi (1845). Assim como em outros métodos iterativos para resolver sistemas lineares, como o método de Gauss e SOR, baseia-se num processo de convergência realizada através de inúmeras iterações buscando a aproximação de uma resposta satisfatória, sendo este caminho desenvolvido através da aplicação de matrizes. Neste método, a Equação (3.115) é utilizada para os  $u$  pontos de um sistema  $a \cdot x_n = b$  (CUNHA, 2003).

$$x_u = \frac{\left( b_u - \sum_{j \neq u}^u a_{uj} \cdot x_j \right)}{a_u} \quad (3.115)$$

$$\text{Se: } \left| x_i^{(k+1)} - x_i^{(k)} \right| \leq \delta \quad \rightarrow \quad x = x^{(k+1)}$$

É dada uma aproximação inicial,  $k=0$ , a qual é usada para definir a próxima aproximação, através da Equação (3.115).

**3.2.2 Resolução de EDO's - Método das Diferenças Finitas**

Para a resolução de Equações Diferenciais Ordinárias, tem-se como incógnitas funções  $f(x)$ , e através da discretização numérica, tem-se uma malha formada por inúmeros pontos, denominados *nós da malha*, sendo então possível obter a resolução da equação desejada (CUNHA, 2003).

A discretização, para obtenção da malha, normalmente é realizada utilizando Série de Taylor, entretanto, pode-se usar aproximação de Padé ou ainda outras aproximações

polinomiais.

Considerando um intervalo de pontos  $[a,b]$ , em que  $\forall x_i \in [a, b]$  e que  $i=0, 1, 2, \dots, n$ , o espaço entre dois nós de uma malha, como mostrado nas Figuras (3.4) e (3.5), é dada por  $x_{i-1} - x_i$ , e considerando que a malha é uniforme, esta variação pode ser dada por  $\Delta x$  e conseqüentemente,  $\forall x_i = \Delta + x_{i-1}$ .

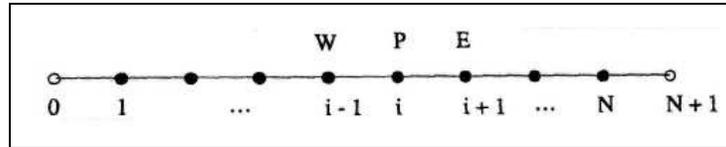


Figura 3.4 – Malha unidimensional de discretização.

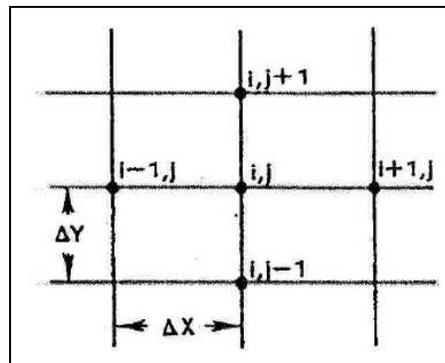


Figura 3.5 – Malha bidimensional de discretização.

Utilizando a *Série de Taylor*, é possível analisar a função  $f(x)$  no ponto  $x_i$  e avaliar a função nas vizinhanças  $x_i + \Delta x$ . Considerando que a  $f(x)$  possui  $n+1$  derivadas em  $x$ , a expansão em série de Taylor fica relacionada pela Equação (3.116) (CUNHA, 2003).

$$\begin{aligned}
 y(x + \Delta x) &= y(x) + \Delta x \cdot \frac{\partial y(x)}{\partial x} + \frac{\Delta x^2}{2} \cdot \frac{\partial^2 y(x)}{\partial x^2} + \\
 &\dots + \frac{\Delta x^n}{n!} \cdot \frac{\partial^n y(x)}{\partial x^n} + \frac{\Delta x^{n+1}}{(n+1)!} \cdot \frac{\partial^{n+1} y(x)}{\partial x^{n+1}}(\xi)
 \end{aligned}
 \tag{3.116}$$

O último termo da expressão representa o erro da aproximação da série. As frações que representam as derivadas de primeira ordem são obtidas pela Equação (3.117):

$$\frac{\partial y(x)}{\partial x} \cong \frac{y_{i+1} - y_i}{\Delta x}, \quad \frac{\partial y(x)}{\partial x} \cong \frac{y_i - y_{i-1}}{\Delta x} \quad \text{ou ainda,} \quad \frac{\partial y(x)}{\partial x} \cong \frac{y_{i+1} - y_{i-1}}{2 \cdot \Delta x} \quad (3.117)$$

No caso de derivadas de segunda ordem, a Equação (3.118) representa uma forma de aproximação.

$$\frac{\partial^2 y(x)}{\partial x^2} \cong \frac{y_{i+1} - 2 \cdot y_i + y_{i-1}}{\Delta x^2} \quad (3.118)$$

### 3.2.3 Métodos de Otimização

O termo *otimização* refere-se à solução de problemas através de uma ou mais variáveis e uma função objetivo da qual deve ser encontrado o seu mínimo ou máximo, segundo análise do problema em questão. Estes máximos ou mínimos podem ser locais, que expressam apenas uma parte da função referente ao problema, como mostrado na Figura (3.6), os pontos *E* e *F* respectivamente, ou ainda, um máximo ou mínimo global, correspondentes aos pontos *G* e *D*, respectivamente.

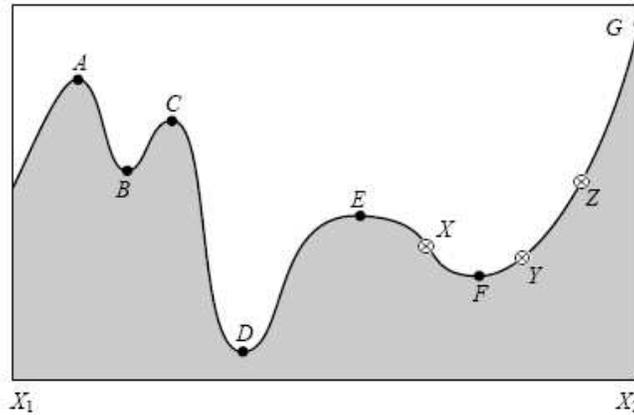


Figura 3.6 – Comportamento de  $f$  hipotética (PRESS, 1992).

Existem diferentes algoritmos para tratar funções polinomiais como: Simplex, Lagrangeana, Greedy Randomized Adaptive Search Procedures, Redes Neurais e Simulated annealing.

Estes algoritmos são separados em grupos segundo os parâmetros:

1) Quanto à relação entre as variáveis de decisão na função objetivo e nas restrições:

- Programação linear
- Programação não-linear

2) Quanto ao valor que podem assumir as variáveis:

- Programação real (nome não-utilizado, apenas posto para diferenciação)
- Programação inteira
- Programação 0-1 (variáveis inteiras, com apenas dois valores possíveis)
- Programação mista (algumas variáveis reais e outras inteiras)

3) Quanto à natureza da função objetivo:

- Função convexa - Ótimo local é global (método simples)

- Função côncava - Ótimo local não necessariamente Global (método complexo)

### 3.2.3.1 Método simplex

Trata-se de um método para minimizar funções, desenvolvido por Nelder e Mead (1965) que utiliza um algoritmo efetivo e compacto. É um método matricial de otimização matemática, utilizado para resolver problemas numéricos utilizando programação linear.

A proposta principal do método é resolver um sistema linear de equações inúmeras vezes até obter uma variação entre um resultado  $n$  e o anterior  $n-1$  com um desvio  $\delta$  considerado aceitável. Para isso, ocorre a formação de um polítopo de  $n+1$  vértices em  $n$  dimensões, formando assim um ponto sobre outro, conseqüentemente, a formação de uma linha, uma linha sobre a outra, a formação de um plano e assim sucessivamente (NELDER e MEAD, 1967).

A escolha destes pontos e formação da figura geométrica ocorrem de forma determinística, partindo de uma solução *não ótima*, localizando outras soluções admissíveis e mais próximas a solução ótima. Nesta busca, o polítopo toma diferentes formas, como mostrado na Figura (3.7), partindo de um tetraedro (PRESS *et al*, 1992).

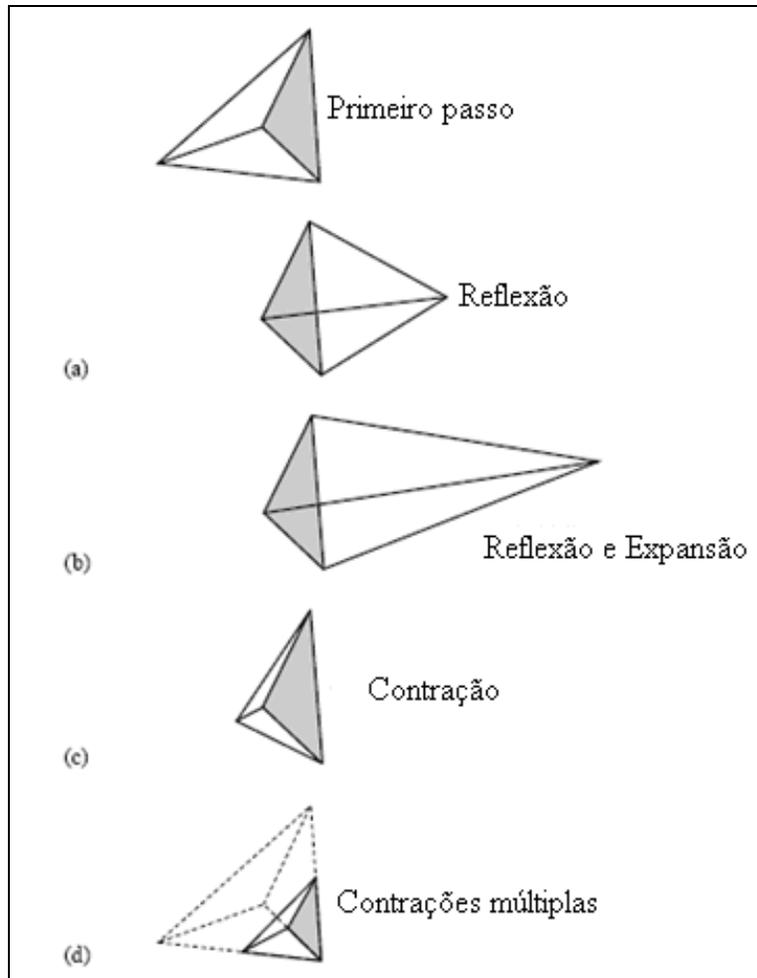


Figura 3.7 – Possíveis resultados de um passo no método simplex. a) reflexão para longe do maior ponto, b) reflexão e expansão para longe do maior ponto, c) contração ao longo da dimensão do maior ponto, d) contração em todas as dimensões em direção ao menor ponto (PRESS *et al.*, 1992).

### 3.2.3.2 Método de Powell

Trata-se de um método de minimização que utiliza funções quadráticas para aproximar o passo do resultado desejado, formado em  $n'$  direções, sendo todas linearmente independentes. Neste método considera-se que as funções tangentes não são viáveis. Uma aproximação  $\vec{x}$ , sendo  $\vec{x} = f(x_1, x_2, \dots, x_n, \dots)$ , feita inicialmente intuitivamente, passa a ser

$\bar{x}_1$ , devido a minimização que ocorre em cada ponto do vetor, como mostrado na Figura (3.8).

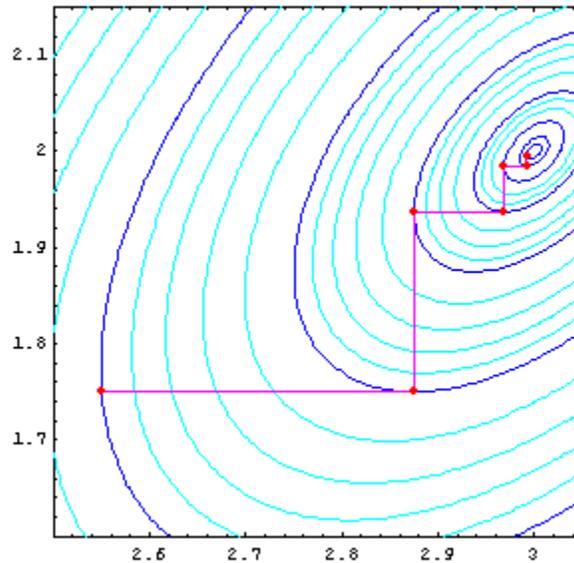


Figura 3.8 – Pontos de minimização do algoritmo de Powell.

De forma geral, a utilização dos métodos supracitados para resolução de equações matemáticas é necessária quando se tem modelos matemáticos robustos e de difícil resolução, como por exemplo, o modelo de Lei de Ação das Massas que considera a não idealidade das fases. A utilização de modelos matemáticos para resolução de isotermas de adsorção e troca iônica apresenta a vantagem de poderem ser aplicados a diferentes condições operacionais, adsorventes/trocadores iônicos e adsorbatos. Todas as isotermas de adsorção e as diferentes considerações feitas para o modelo de Lei de Ação das Massas foram tratados utilizando o programa FORTRAN que de forma direta ou indireta, utiliza métodos de resolução de equações matemáticas.

---

## CAPÍTULO IV

### MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, equipamentos, procedimentos de preparação e caracterização do bioadsorvente, o planejamento e ensaios experimentais, e a metodologia para tratamento e análise de dados obtidos.

#### 4.1 MATERIAIS

##### 4.1.1 Obtenção de Partículas de *Alg-Ca*

Os reagentes, equipamentos e acessórios utilizados na preparação das partículas de alginato com cálcio incorporado foram:

Reagentes:

- Ácido Algínico proveniente de Algas Marrons, marca: SIGMA-Aldrich, composto basicamente de ácido (1 → 4)  $\beta$  - D - ácido manurônico (SIGMA-Aldrich, 2008);
- Cloreto de Cálcio ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) marca: SYNTH;
- Hidróxido de Sódio (NaOH) marca: SYNTH;
- Gás Nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) marca: White Martins;
- Etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) marca: Synth;
- Ácido Acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) marca: Ecibra;
- Acetona ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) marca: Vetec; e
- Óleo de Canola comercial.

Equipamentos e acessórios:

- Agitador magnético, marca: Fisatom;
- Balança analítica, marca: Ohaus;
- Banho termostático, marca: Fisatom;
- Bomba peristáltica, marca: Masterflex, modelo: 7518-10;
- Bico atomizador, Figura 4.1. marca: Spraying System, especificação: JBC, abertura 1 mm, SS-Br/JBC, em Inox;



Figura 4.1 – Bico Atomizador.

- Impelidor com hélice do tipo Naval, marca: Fisatom, modelo: 712; e
- Reator como esquematizado na Figura 4.2.

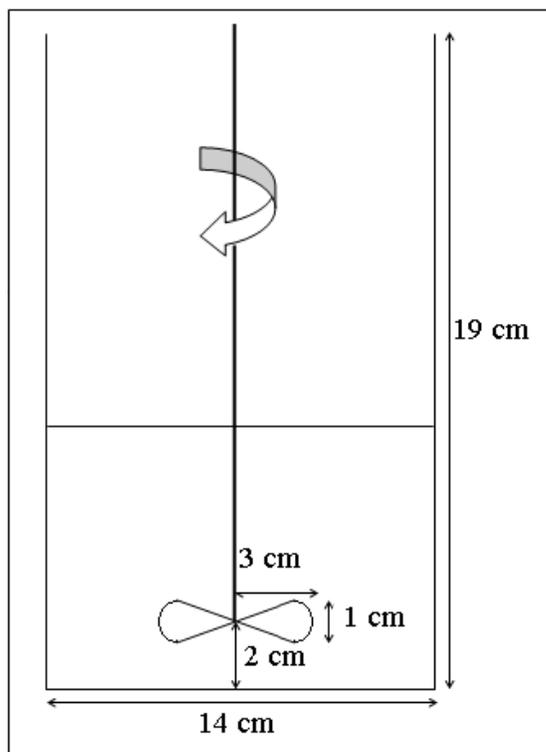


Figura 4.2 – Reator para emulsificação.

#### 4.1.2 Caracterização das Partículas

Para caracterização das partículas de alginato foram utilizados os seguintes reagentes e materiais:

Reagentes:

- Hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), marca: Synth;
- Ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), marca: Synth;
- Ácido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), marca: Vetec;
- Padrão Cálcio 1000 ppm, marca: Merk;
- Padrão Cádmiio 1000 ppm, marca: Merk; e
- Padrão Cobre 1000 ppm, marca: Merk.

Materiais e acessórios:

- Microscópio Óptico;
- Espectrofotômetro de energia dispersiva;
- Estufa com circulação e renovação de ar, marca: Tecnal, modelo: Te 394/1;
- Balança analítica, marca: Ohaus;
- Erlenmeyer de 250 mL;
- Pipeta automática, marca: Nichipet Ex, 100 – 1000 µL;
- Espectrofotômetro de Absorção Atômica – EAA; marca: Perkin Elmer, modelo: AAnalyst 100;
- pHmetro, marca: Oakton com ajuste de temperatura; e
- Banho termostatizado, marca: Fisatom.

### 4.1.3 Troca Iônica

No estudo da troca iônica dos metais pesados com o alginato foram preparadas soluções de metais e padrões para as análises utilizando os reagentes, equipamentos e acessórios descritos a seguir:

Reagentes:

- Nitrato de Cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), marca: Vetec;
- Nitrato de cádmio ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), marca: Vetec;
- Nitrato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), marca: Vetec;
- Padrão de Cálcio 1000 ppm, marca: Merk;
- Padrão de Cádmio 1000 ppm, marca: Merk;
- Padrão de Cobre 1000 ppm, marca: Merk;
- Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), marca: Synth; e

- Hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), marca: Synth.

Equipamento e acessórios:

- Pipeta automática, marca: Nichipet Ex, 100 – 1000  $\mu\text{L}$ ;
- Espectrofotometria de Absorção Atômica – EAA; marca: Perkin Elmer, modelo: AAnalyst 100;
- Banho termostatizado, marca: Fisatom, para os ensaios em banho finito;
- Erlenmeyer de 250 mL, para ensaios em banho finito;
- Bomba peristáltica, marca: Masterflex, modelo 7518-10, para os ensaios em leito poroso; e
- Leito poroso, esquematizado na Figura 4.3.



Figura 4.3 - Esquema do leito poroso.

### 4.2 MÉTODOS

#### 4.2.1 Preparação de Partículas de *Alg-Ca*

Para este trabalho, foi empregada uma análise metodológica para a obtenção de partículas com distribuição granulométrica satisfatória compatível com as dimensões do leito poroso para troca-iônica, desta forma, pode-se evitar eventuais problemas de arraste das partículas e grandes zonas de transferência de massa, com formação de canais preferenciais.

Os métodos utilizados para obtenção de partículas de *Alg-Ca* neste trabalho foram:

- Gotejamento simples;
- Gotejamento com solução contendo NaOH;
- Atomização, e
- Emulsificação.

A análise baseou-se em métodos já descritos por outros autores, como citado no item 2.8.3. Existe um significativo número de parâmetros que influenciam a obtenção de partículas para cada um dos métodos avaliados. Com isso, foram selecionados alguns parâmetros considerando inicialmente seu grau de relevância.

##### 4.2.1.1 Gotejamento simples

O preparo das partículas foi realizado, seguindo a metodologia descrita no item 2.8.3.1, pelo gotejamento de uma solução aquosa de alginato de sódio em uma solução aquosa de Cloreto de Cálcio 3% (em massa), mantida em agitação constante, utilizando agitador magnético.

O gotejamento foi realizado testando-se diferentes concentrações para a solução de alginato de sódio e diferentes alturas referentes à distância percorrida pela gota, como

mostrado na Tabela 4.1. Estas variações ocorreram, pois a esfericidade das partículas é diretamente associada à sua tensão superficial, sendo esta função da viscosidade da solução de alginato de sódio e da velocidade no tempo  $t$ , sendo  $t$  o momento de impacto da partícula com a superfície da solução aquosa de Cloreto de Cálcio.

Tabela 4.1 – Ensaio para obtenção de partículas por gotejamento simples.

<b>Ensaio</b>	<b>C<sub>Alginato de Sódio</sub> (% mássica)</b>	<b>Altura do bico de gotejamento* (cm)</b>
1	1%	30
2	2%	30
3	2%	20
4	2%	40
5	3%	30

\* Altura aproximada do trajeto percorrido pela gota.

Após a obtenção das partículas, estas permaneceram em agitação por 12 horas e posteriormente foram refrigeradas entre 4 e 8°C, aproximadamente, em solução aquosa contendo 2% (em massa) de CaCl<sub>2</sub>.

### 4.2.1.2 Gotejamento com solução de alginato contendo NaOH

Trata-se da metodologia descrita na seção 4.2.1.1, entretanto, a solução aquosa de alginato de sódio foi preparada acrescentando-se hidróxido de sódio e mantida a 60°C. Estas medidas foram tomadas a fim de diminuir a viscosidade da solução inicial e, conseqüentemente, minimizar a tensão superficial da gota formada. Este método foi analisado com o intuito de obter partículas menores que o método anterior, mantendo contudo, a concentração original de alginato de sódio, para que suas propriedades mecânicas não fossem alteradas significativamente.

Preparou-se uma solução de alginato de sódio 2% (em massa) utilizando uma solução de hidróxido de sódio 2% (em massa), que foi gotejada, à temperatura de 60°C, em uma solução de cloreto de cálcio 3%, e mantida em agitação. Após o preparo, as partículas foram mantidas em agitação por 12 horas à temperatura ambiente, e posteriormente, levada à refrigeração entre 4 e 8°C, aproximadamente, em solução aquosa contendo 2% (em massa) de CaCl<sub>2</sub>.

### 4.2.1.3 Atomização

Neste método, cuja descrição encontra-se na seção 2.8.3.2, a solução concentrada de alginato de sódio foi bombeada até o bico atomizador, onde entrou em contato com uma corrente de gás nitrogênio, a alta pressão, resultando em um borrifio disperso, que foi direcionado à solução de cloreto de cálcio 2% (em massa), que se encontrava em agitação em de agitador magnético. As partículas permaneceram em agitação na solução aquosa de cloreto de cálcio por 12 horas. Posteriormente, fez-se a filtração e a lavagem das partículas com água destilada, que foram então conservadas em solução aquosa de cloreto de cálcio 2% (em massa) sob refrigeração de 4 – 8°C, aproximadamente. A Figura 4.4 representa o esquema utilizado neste procedimento.

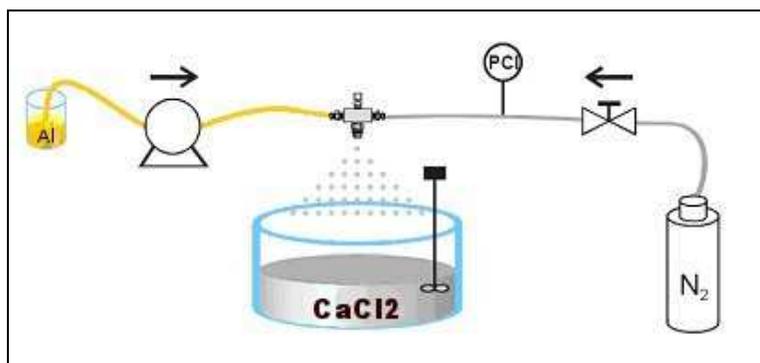


Figura 4.4 – Estrutura para obtenção de partículas atomizadas (modificado de ARRUDA, 1999).

Para a obtenção das partículas e sua homogeneidade, segundo seu aspecto físico, variou-se os parâmetros; concentração do alginato, pressão de N<sub>2</sub> no bico atomizador e vazão da solução de alginato; mostrados na Tabela 4.2, mantendo-se a altura do bico atomizador constante em 30 cm.

Tabela 4.2 – Ensaio para obtenção de partículas por atomização.

Ensaio	C <sub>Alginato de Sódio</sub> (% mássica)	P <sub>N<sub>2</sub></sub> (kgf/cm <sup>2</sup> )	Q̇ <sub>Alginato de sódio</sub> (mL/min)
1	2	0,2	9
2	3	0,2	9
3	3	0,8	9
4	3	1,2	9
5	3	0,4	10
6	3	1,2	10
7	3	1,2	11
8	4	0,4	10
9	4	1,2	10

#### 4.2.1.4 Emulsificação

Mofidi *et al.* (2000), Poncelet *et al.* (1999) e Fundueanu *et al.* (1998) utilizaram este método, descrito no item 2.8.3.3. Neste procedimento uma solução aquosa de alginato de sódio foi despejada em uma solução não aquosa (óleo) sob agitação, conforme Figura 4.5.a, e após a obtenção de uma emulsão adicionou-se uma solução aquosa contendo cloreto de cálcio, mantendo-se o sistema em agitação (Figura 4.5.b). Após o contato da mistura entre as fases aquosas, ocorreu a formação de partículas.

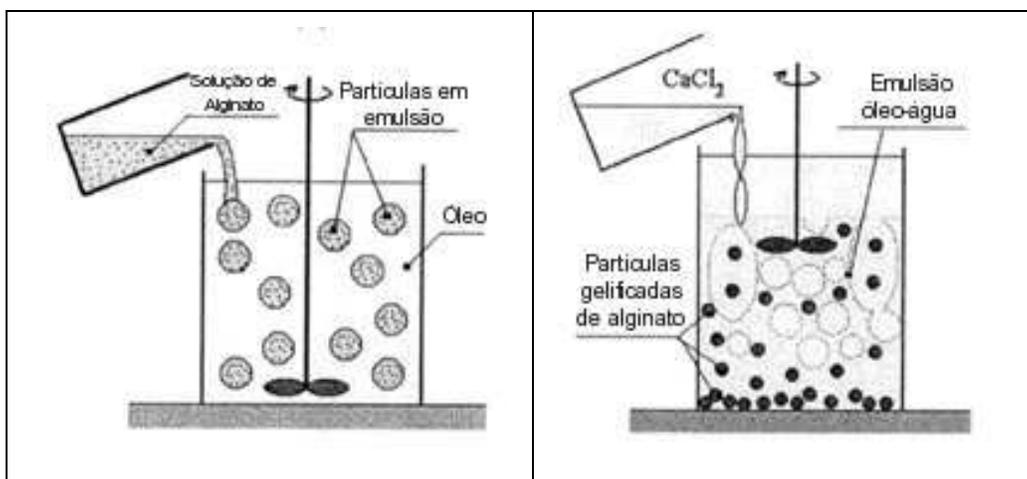


Figura 4.5 – Aparato utilizado no método de emulsificação, a) Adição da solução de Alginato de Sódio, b) Adição da solução de Cloreto de Cálcio (PONCELET *et al.*, 1999).

Para este trabalho, diversos ensaios foram realizados, variando-se os seguintes parâmetros: concentração da solução de alginato de sódio, agitação, temperatura, proporção de volume de fase oleosa/volume de solução aquosa de alginato de sódio,  $V_{oleosa}/V_{aquosa}$  e tempo de agitação antes da adição de  $CaCl_2$ ,  $t^*_{agitação}$ , conforme descritos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Ensaios para obtenção de partículas por emulsificação.

Ensaio	$C_{Alginato\ de\ S\acute{o}dio}$ (% mássica)	Agitação (RPM)	T (°C)	$V_{oleosa}/V_{aquosa}$	$t^*_{agitação}$ (min)
1	2	1200	23	33,33	10
2	2	700	23	33,33	13
4	4	800	23	8,33	12
5	4	1200	23	8,33	12
6	4	1100	60	5,00	10

O desenvolvimento dos ensaios ocorreu em um reator, como mostrado na Figura 4.2, pela adição de 100 mL de solução de alginato de sódio em óleo de canola, em agitação,

proporcionada por um impelidor. Posteriormente, acrescentou-se uma solução contendo 4 g Cloreto de Cálcio, 30 mL de Etanol, 2 mL de Ácido Acético e 30 mL de Água Destilada. Após a adição desta solução, o sistema foi mantido em agitação durante 15 minutos (MOFIDI *et al.*, 2000), transcorrido este tempo, as partículas foram filtradas e lavadas de duas diferentes formas:

- a. Apenas com água destilada; como utilizado por Mofidi *et al.* (2000);
- b. Três lavagens consecutivas, utilizando a sequência:
  1. água destilada;
  2. acetona, e
  3. água destilada.

### **4.2.2 Caracterização das Partículas de Alg-Ca**

#### **4.2.2.1 Forma e distribuição de tamanho**

Através de Microscopia Óptica avaliou-se a morfologia das partículas obtidas e realizou-se a contagem para determinação da distribuição granulométrica. Os dados foram analisados estatisticamente, utilizando-se histogramas de distribuição.

#### **4.2.2.2 Determinação da umidade**

Os ensaios para obtenção da umidade foram realizados em estufa com circulação de ar onde a temperatura de secagem foi mantida constante em 40°C e o tempo de permanência das partículas para o processo foi de 12 horas para a primeira secagem e de 2 horas para as secagens consecutivas. Este processo foi realizado até a massa manter-se constante. O cálculo da umidade em base úmida foi efetuado através da Equação (4.1), que relaciona a massa inicial e final das partículas de alginato de cálcio.

$$\%Umidade = \frac{mt_i - mt_f}{mt_i} \cdot 100\% \quad (4.1)$$

### 4.2.2.3 Capacidade de troca iônica ( $CEC_{Total}$ )

Avaliou-se a capacidade de troca iônica,  $CEC_{Total}$ , das partículas de alginato considerando que esta é equivalente à quantidade de cálcio total presente nas partículas de *Alg-Ca*. O método empregado foi o de digestão, realizado através do acréscimo de 50 mL de ácido sulfúrico em 2 g de partículas de *Alg-Ca* hidratadas. A mistura foi deixada em agitação durante 90 minutos, quando foi observada a completa dissolução das partículas. Para avaliar a confiabilidade do resultado, o mesmo procedimento foi utilizado para um alíquota de 1mL de solução padrão de Cálcio em 50 mL de ácido sulfúrico. Ambas as amostras foram realizadas em triplicata. Após o tratamento das amostras, estas foram submetidas à análise por Espectrofotometria de Absorção Atômica, para leitura da concentração.

### 4.2.2.4 $pH_{ZPC}$

Trata-se do pH onde as cargas superficiais de um sólido em suspensão são iguais a zero. A metodologia, baseada na titulação potenciométrica e na Lei de Ação das Massas, foi apresentada por Kummert e Stumm (1980). O  $pH_{ZPC}$  é determinado de acordo com a complexação superficial, as cargas superficiais dos sólidos são decorrentes da reação quando estes são submetidos ao contato com soluções ácidas ou alcalinas e são semelhantes às reações que ocorrem em solução com uma combinação anfótera. Portanto, de acordo com o pH da solução, a superfície dos sólidos é carregada diferentemente e pode se comportar como um trocador aniônico ou catiônico.

Para a obtenção do  $pH_{ZPC}$  de partículas de alginato, duas amostras, de massa conhecida, foram colocadas em contato com uma com solução de hidróxido de amônio 0,1 M e outra com solução de ácido acético 0,1 M, e o valor do pH foi obtido para diferentes

volumes de solução adicionados. A carga superficial total,  $Q_{pH}$ , foi calculada utilizando a equação 4.2, que relaciona a concentração das soluções catiônica,  $C_A$ , e aniônica,  $C_B$ , as concentrações de equilíbrio,  $[H^+]$  e  $[OH^-]$ , e a concentração da solução devido à presença de partículas sólidas,  $m_s$ .

$$Q_{pH} = \frac{C_A - C_B + [OH^-] - [H^+]}{m_s} \quad (4.2)$$

Construindo a curva de carga superficial total,  $Q_{pH}$ , em função do pH, obtém-se o ponto de carga igual a zero, ou seja, o  $pH_{ZPC}$ .

### 4.2.3 Especificação dos Metais em Solução

Fez-se um estudo das espécies iônicas presentes na solução de acordo com a variação de pH do meio, utilizando o “SOFTWARE Hydra”, plug-in do aplicativo Make Equilibrium Diagrams Usin Sophisticated Algorithms (MEDUSA), ambos desenvolvidos pelo Royal Institute of Technology - Suécia. Este programa computacional fornece o diagrama de especificação das espécies iônica do sistema e seu estado físico (sólido e/ou líquido), considerando a concentração dos elementos presentes e seus comportamentos devido à variação ácida ou básica do meio.

### 4.2.4 Ensaios Experimentais de Remoção de Metais

#### 4.2.4.1 Ensaios em banho finito

A capacidade de remoção de cobre foi avaliada através de ensaios a uma concentração de 3,147 meq/L, utilizando-se partículas formadas por diferentes método,

sendo eles:

- Ensaio 1: Gotejamento simples;
- Ensaio 2: Atomização;
- Ensaio 3: Emulsificação com partículas lavadas com água destilada, e
- Ensaio 4: Emulsificação com partículas lavadas com acetona e água destilada.

Todos os ensaios descritos foram realizados a temperatura constante de 25°C e utilizando 1 g de partículas de *Alg-Ca* em 100 mL de solução. A solução metálica teve seu pH corrigido para o pH ótimo, que foi obtido através da análise do  $pH_{ZPC}$ , descrito no item 4.2.2.4. e pelo estudo de especiação, item 4.2.3. Esta correção foi feita previamente à adição das partículas e durante os ensaios, em tempos pré definidos, adicionando-se solução de ácido nítrico 0,1M ou solução de hidróxido de amônio 0,1M. Alíquotas de 500  $\mu$ L foram retiradas para análise da concentração de íons metálicos. Um número máximo de 16 alíquotas, totalizando 8% do volume inicial da solução, foram retiradas por ensaio. As amostras foram diluídas utilizando pipeta automática e através de espectroscopia de absorção atômica, obteve-se a concentração dos íons metálicos.

#### 4.2.4.2 Ensaio em leito poroso

A Figura 4.3, apresenta o esquema do sistema experimental utilizado nos experimentos de troca iônica. Na parte inferior da coluna encontra-se uma placa distribuidora, que tem como finalidade garantir uma distribuição uniforme de solução pelo leito. Na parte superior há uma tela de contenção para evitar o arraste das partículas pela solução. A coleta da amostra era realizada no topo da coluna. A solução aquosa de metal era bombeada a uma dada vazão, para a coluna, em fluxo ascendente. As amostras eram coletadas em intervalos de tempos pré-determinados. Com os dados obtidos eram elaboradas as curvas de ruptura ( $C/C_0$  versus  $t$ ) para cada ensaio.

Para todos os ensaios realizados, a massa de trocador iônico fixou-se em 19,238 g de partículas de *Alg-Ca*, esta massa foi definida após ensaios preliminares de fluidodinâmica no leito poroso. A temperatura manteve-se em aproximadamente 25°C e o pH de

todas as soluções foi corrigido, previamente ao ensaio, para o pH ótimo, adicionando-se solução de ácido nítrico 0,1M ou solução de hidróxido de amônio, 0,1M. Diversas alíquotas foram retiradas ao longo dos experimentos e, diluídas utilizando pipeta automática para leitura da concentração da espécie metálica em Espectrofotometria de Absorção Atômica - EAA.

### *4.2.4.2.1 Avaliação do tamanho das partículas*

Um parâmetro importante a ser determinado para o processo de adsorção e/ou troca iônica em leito é o tamanho das partículas. Se estas forem muito grandes, haverá a formação de inúmeros caminhos preferenciais e a área de troca será minimizada. Se forem muito pequenas, a perda de carga será muito grande e com isso, mesmo que o sistema opere, é necessário avaliar o gasto energético para mantê-lo.

Portanto, mantendo-se a concentração de cobre em 3,147 meq/L e vazão de 3 mL/min, avaliou-se a eficiência do processo de troca iônica utilizando partículas de diferentes diâmetros, obtidas pelos métodos:

- Ensaio 1: Gotejamento simples;
- Ensaio 2: Atomização, e
- Ensaio 3: Emulsificação com partículas lavadas com acetona e água destilada.

### *4.2.4.2.2 Avaliação do efeito da vazão*

Após avaliar a capacidade de remoção de íons metálicos em banho finito das partículas obtidas pelos diferentes métodos, e definir o tamanho adequado das partículas a serem utilizadas no leito, foram realizados ensaios em coluna com o intuito de avaliar o efeito da vazão volumétrica na ZTM para a remoção de íons metálicos.

Os ensaios foram realizados com solução de Cobre 3,147 meq/g para as seguintes vazões volumétricas: 1 mL/s, 2 mL/s, 3 mL/s e 4 mL/s.

A partir da curva de ruptura experimental foi determinado o ponto de ruptura (PR), que corresponde a concentração do metal na saída do leito é igual a 5% da concentração de entrada, e ponto de estagnação (PE), em que a concentração do metal na saída do leito é igual a 95% da concentração de entrada. A partir destes pontos, obteve-se a quantidade útil do leito calculada pela Equação (2.2), e a quantidade removida até o ponto de estagnação, calculada pela Equação (2.3), entretanto, este ponto não correspondente ao ponto de equilíbrio do sistema.

### 4.2.4.2.3 Dados de equilíbrio para sistema binário

As soluções de metal foram preparadas a partir da dissolução dos sais: nitrato de cobre, nitrato de cádmio e nitrato de cálcio em água destilada.

Para os ensaios de mistura binária, é necessário que as partículas de alginato atendam a duas premissas:

- Estejam saturadas com íons metálicos presentes na mistura binária; e
- O íon metálico deve ser o de menor afinidade pelos sítios ativos do ácido algínico.

Portanto, para os ensaios envolvendo  $Cu^{2+}-Ca^{2+}$  e  $Cd^{2+}-Ca^{2+}$  as partículas estavam carregadas inicialmente com íons de cálcio, que para ambos os sistemas é o íon de menor afinidade pelos sítios ativos.

Para os ensaios envolvendo a mistura binária  $Cu^{2+}-Cd^{2+}$ , avaliou-se o metal de menor afinidade que foi definido como o metal que apresentou menor quantidade adsorvida nos ensaios descritos na Tabela 4.4 entre  $Cu^{2+}-Ca^{2+}$  e  $Cd^{2+}-Ca^{2+}$ . Este metal, MMA, foi utilizado no pré-tratamento das partículas de Alg-Ca que seriam utilizadas nos ensaios de troca iônica envolvendo os íons  $Cu^{2+}-Cd^{2+}$ . Este pré-tratamento consistiu na troca do cálcio, presente inicialmente nas partículas, pelo novo metal, MMA, até a saturação dos sítios ativos. A troca iônica realizou-se em leito, utilizando 1,23 g (base seca) de Alg-Ca hidratado e solução eluente contendo MMA a uma concentração de 9,44 meq/L à vazão constante idêntica, à utilizada nos ensaios para obtenção dos dados de equilíbrio. Os

ensaios foram realizados até a saturação dos sítios pela solução de alimentação.

As concentrações e composição empregadas no estudo do equilíbrio dos sistemas binários de troca iônica em coluna de leito fixo estão apresentadas na Tabela 4.4. As misturas foram preparadas mantendo a concentração total da solução constante e variando a composição dos íons na solução na faixa entre 20% e 100% para o metal de maior afinidade e entre 0% e 80% para *MMA*.

Alem dos dados de equilíbrio, os dados cinéticos do sistema  $Cu^{2+}$ - $Ca^{2+}$  para as concentrações, destacadas na Tabela 4.4, foram avaliados para determinar o processo predominante, se troca iônica ou adsorção. Para isso, foi utilizada a Equação (4.3), que relaciona as concentrações de  $Cu^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  na saída do leito e a concentração total inicial de entrada,  $C_0$ .

$$r = \frac{C^{Cu^{2+}}|_{Z=L} + C^{Ca^{2+}}|_{Z=L}}{C_0} \quad (4.3)$$

Tabela 4.4 – Composição das soluções de alimentação para os sistemas binários de troca iônica  $Cu^{2+} - Ca^{2+}$ ,  $Cd^{2+} - Ca^{2+}$  e  $Cd^{2+} - Ca^{2+}$ .

Concentração da solução (meq/L)	Fração					
	$Cu^{+2}$	$Ca^{+2}$	$Cd^{+2}$	$Ca^{+2}$	$Cu^{+2}$	$Cd^{+2}$
3,147	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
3,147	0,9	0,1	0,9	0,1	0,9	0,1
3,147	0,8	0,2	0,8	0,2	0,8	0,2
3,147	0,6	0,4	0,6	0,4	0,6	0,4
3,147	0,4	0,6	0,4	0,6	0,4	0,6
3,147	0,2	0,8	0,2	0,8	0,2	0,8
3,147	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
6,295	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
6,295	0,9*	0,1*	0,9	0,1	0,9	0,1
6,295	0,8	0,2	0,8	0,2	0,8	0,2
6,295	0,6	0,4	0,6	0,4	0,6	0,4
6,295	0,4*	0,6*	0,4	0,6	0,4	0,6
6,295	0,2*	0,8*	0,2	0,8	0,2	0,8
6,295	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
9,442	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
9,442	0,9	0,1	0,9	0,1	0,9	0,1
9,442	0,8*	0,2*	0,8	0,2	0,8	0,2
9,442	0,6*	0,4*	0,6	0,4	0,6	0,4
9,442	0,4	0,6	0,4	0,6	0,4	0,6
9,442	0,2*	0,8*	0,2	0,8	0,2	0,8
9,442	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0

\* Ensaios em que a cinética do processo foi avaliada para averiguar o processo predominante.

4.2.4.2.4 Dados de equilíbrio para sistema ternário

Partículas de alginato saturadas com cálcio, *MMA*, foram utilizadas para a troca iônica envolvendo o sistema ternário  $Cu^{2+}$ - $Cd^{2+}$ - $Ca^{2+}$ . Realizou-se 15 ensaios a uma concentração total constante de 6,295 meq/L e variou-se as frações dos metais presentes, como mostrado na Tabela 4.5. Os experimentos foram realizados em coluna de leito poroso, numa vazão fixada segundo descrito no item 4.2.4.2.2, a temperatura de 25° e pH ótimo, sendo este obtido pela análise de  $pH_{ZPC}$  e no estudo de Especificação.

Tabela 4.5 – Composição de alimentação das soluções de alimentação para o sistema ternário de troca iônica  $Cu^{2+}$  -  $Cd^{2+}$  -  $Ca^{2+}$ .

Fração		
$Cu^{+2}$	$Cd^{+2}$	$Ca^{+2}$
0,80	0,10	0,10
0,50	0,40	0,10
0,20	0,70	0,10
0,60	0,20	0,20
0,40	0,40	0,20
0,10	0,70	0,20
0,40	0,20	0,40
0,20	0,40	0,40
0,10	0,50	0,40
0,10	0,40	0,50
0,20	0,30	0,50
0,40	0,10	0,50

## 4.2.5 Tratamento dos Dados Experimentais de Troca Iônica

### 4.2.5.1 Sistemas binários

A capacidade de remoção de íons metálicos foi avaliada a partir da determinação dos dados de equilíbrio obtidos em leito poroso os quais foram analisados utilizando os modelos de adsorção e a troca iônica através da Lei de Ação das Massas. Para a adsorção, considerou-se que houve a remoção de íons metálicos do material adsorvente e sem a dessorção de quaisquer íons. No mecanismo de troca iônica considerou-se que houve a dessorção dos íons *MMA* ligados às cadeias de ácido manurônico e gulurônico do alginato e a adsorção dos íons metálicos,  $Cu^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ .

Os modelos de adsorção, descritos no item 3.1.1.1 foram utilizados para avaliar os dados experimentais dos sistemas considerando apenas a adsorção do íon de maior interesse, item 3.1.1.1.a, ou ainda a interferência do segundo íon presente, item 3.1.1.1.b.

$$F_{obj} = \sum_{j=1}^{n_{exp}} \left[ \left( (y_A)_j^{EXP} - (y_A(\theta))_j^{MOD} \right)^2 \right] \quad (4.4)$$

onde  $\theta$  refere-se ao parâmetro analisado pela função objetivo.

As Tabelas 4.6 e 4.7 apresentam, respectivamente, os modelos de Isotermas testados e os parâmetros ajustados de cada modelo. O algoritmo utilizado para estimar os parâmetros foi o método Simplex de otimização, item 3.2.3.1 e a tolerância adotada foi de  $\xi \leq 10^{-6}$ , a função objetivo utilizada é apresentada pela Equação (4.4).

Tabela 4.6 – Modelos de Isotermas de adsorção empregados para o sistema binário considerando apenas a presença do íon de maior afinidade.

<b>Modelo</b>	<b>Parâmetros analisados</b>	<b>Equação</b>
Langmuir Monocomponente	$q_{max}, b$	3.2
Freundlich Monocomponente	$q_{max}, n$	3.3
Redlich-Peterson	$q_{max}, b, n$	3.5
Toth	$q_{max}, b, n$	3.6
Radke-Prauniz	$q_{max}, b, n$	3.7
Sips	$q_{max}, b, n$	3.8

Tabela 4.7 – Modelos de Isotermas de adsorção empregados para o sistema binário considerando a presença de ambos os íons.

<b>Modelo</b>	<b>Parâmetros analisados</b>	<b>Equação</b>
Langmuir – sistema binário	$q_{max}, b_{Cu}, b_{Ca}$	(3.17)
Langmuir com inibição	$q_{max}, b_{Cu}, b_{Ca}, K$	(3.28)
Langmuir-Potência	$q_{max}, b_{Cu}, b_{Ca}, K_{Cu}, K_{Ca}$	(3.29)
Langmuir – Freundlich - sistema binário	$q_{max}, b_{Cu}, b_{Ca}, K_{Cu}, K_{Ca}$	(3.30)
Freundlich	$a_{Ca}, n_{Ca}, a_{Cu}, n_{Cu}$	(3.31)
Jain e Snoeyink	$q_{Cu}, q_{Ca}, b_{Cu}, b_{Ca}$	(3.33) e (3.34)

Os dados experimentais de equilíbrio de troca iônica para o sistema binário foram tratados utilizando a Lei de Ação das Massas, item 3.1.1.3. Inicialmente foi admitida a idealidade, e seu resultado foi utilizado para tratar os dados segundo a Lei de Ação das Massas considerando a não idealidade de ambas as fases. O procedimento utilizado para o tratamento dos dados nesta metodologia está ilustrado no algoritmo apresentado na Figura

4.6. Na modelagem da Lei da Ação das Massas é necessário determinar a composição da espécie iônica no alginato, que foi calculada pela Equação (4.5):

$$y_1 = \frac{q_1(C_0, x_1, x_2)}{q_1(C_0, x_1 = 1, x_2 = 0)}, \quad (4.5)$$

em que:  $q_1(C_0, x_1, x_2)$  é a quantidade da espécie 1 no alginato (meq/g) no sistema binário e  $q_1(C_0, x_1 = 1, x_2 = 0)$  é a concentração da espécie 1 no alginato em equilíbrio com a concentração  $C_0$  no sistema monocomponente. O valor dos parâmetros  $K$ ,  $\gamma_{Cu-Ca}^{Alg}$ ,  $\gamma_{Cd-Ca}^{Alg}$ ,  $\gamma_{Cu-Cd}^{Alg}$ ,  $\gamma_{Cu-Ca}^S$ ,  $\gamma_{Cd-Ca}^S$  e  $\gamma_{Cu-Cd}^S$ , foram determinados pela resolução de um sistema de equações não lineares, resolvido utilizando o método de Brent (item 3.2.1.4).

O modelo de troca iônica utilizando a Lei de ação das Massas, que considera a não idealidade de ambas as fases, baseia-se na relação descrita pela Equação (3.58). Nesta abordagem, consideram-se todos os íons presentes nas fases sólida e fluida. Os coeficientes de atividade para a fase líquida e fase sólida foram calculados segundo mostrado nos itens 3.1.1.3.1 e 3.1.1.3.2, respectivamente. O método de Bromley, descrito pela Equação (3.59) foi empregado para calcular o coeficiente de atividade do íon em solução. O parâmetro de Bromley, segundo Bromley (1973), para os sais dos eletrólitos envolvidos formados a partir dos cátions  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  são:

$Ca(NO_3)_2$ : 0,0410

$Cu(NO_3)_2$ : 0,0797

$Cd(NO_3)_2$ : 0,0719

O método de Bromley correlaciona o número de íons presentes, a força iônica, a carga dos íons presentes e a relação devido à interação iônica. Para a fase sólida, o coeficiente de atividade foi calculado utilizando os modelos de Wilson, descrito pela Equação (3.65) e pelo modelo NRTL, descrito pela Equação (3.65). As reações de troca iônica binária envolvendo os seguintes sistemas:  $Cu^{2+}-Ca^{2+}$ ,  $Cd^{2+}-Ca^{2+}$  e  $Cu^{2+}-Cd^{2+}$  foram correlacionadas, tendo como base a reação de troca iônica descrita pela reação (3.49).

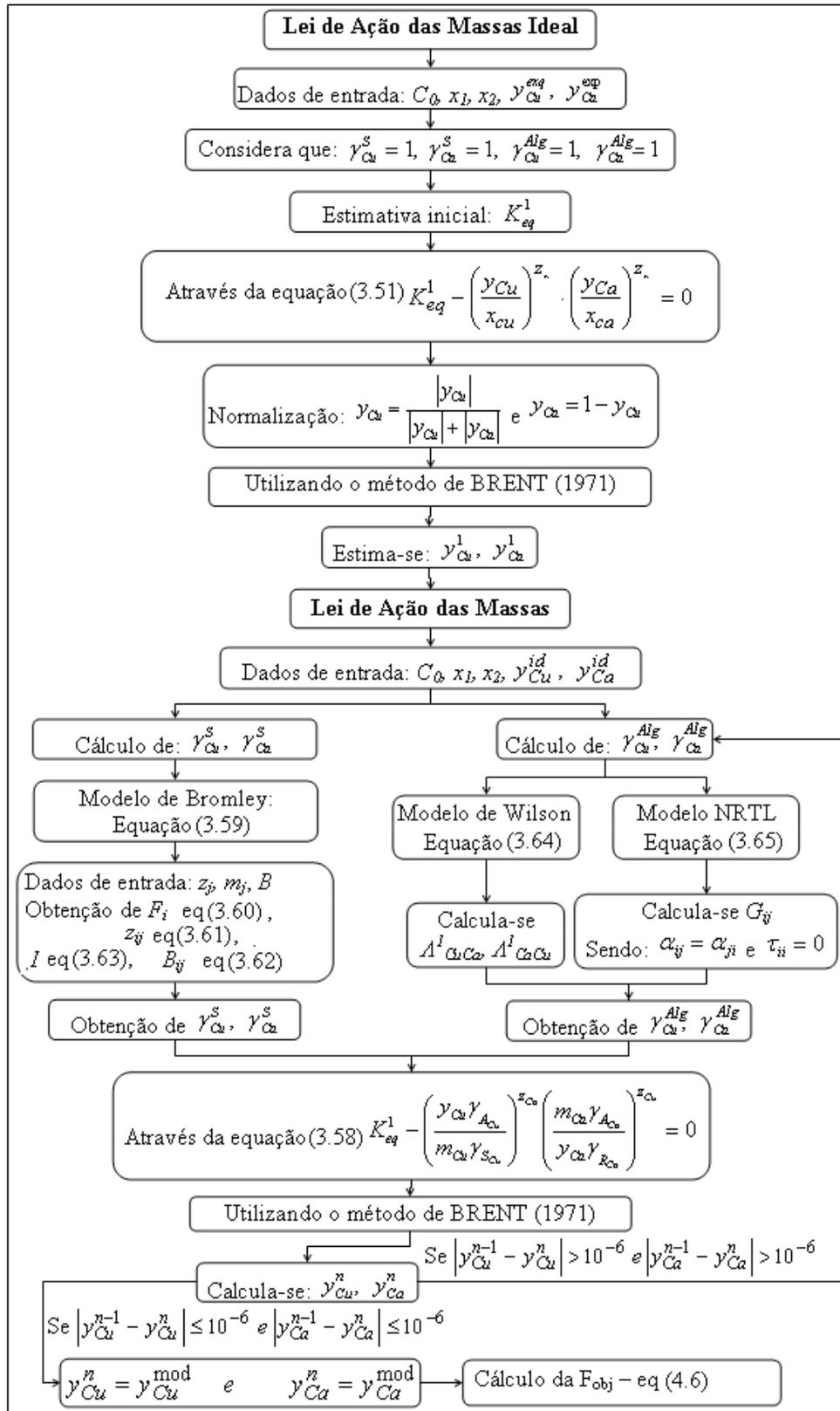


Figura 4.6 - Algoritmo para isoterma de troca iônica considerando a Lei de Ação das Massas.

Para estimar os parâmetros da modelagem dos dados de equilíbrio dos sistemas binários de troca iônica pela Lei da Ação das Massas e pelas isotermas de adsorção binária, que consideram a presença do íon de maior afinidade e também do íon interferente, empregou-se a função objetivo dada pela Equação (4.6):

$$F_{obj} = \sum_{j=1}^{n_{exp}} \left[ \left( (y_A)_j^{EXP} - (y_A(\theta))_j^{MOD} \right)^2 + \left( (y_B)_j^{EXP} - (y_B(\theta))_j^{MOD} \right)^2 \right]. \quad (4.6)$$

$\theta$  representa os parâmetros ajustados para cada modelo empregado. Estes parâmetros para os sistemas binários, considerando adsorção, são mostrados nas Tabelas 4.7, para o modelo de Lei de Ação das massas ideal, assume  $K_{eq}$ , para o modelo de Lei de Ação das Massas considerando a não idealidade das fases, tem-se os parâmetros  $K_{eq}$ ,  $\gamma_{Cu-Ca}^{Alg}$ ,  $\gamma_{Cd-Ca}^{Alg}$ ,  $\gamma_{Cu-Cd}^{Alg}$ ,  $\gamma_{Cu-Ca}^S$ ,  $\gamma_{Cd-Ca}^S$  e  $\gamma_{Cu-Cd}^S$ .

#### 4.2.5.2 Sistema ternário

Para o sistema ternário, os dados de equilíbrio foram representados pelos modelos de isotermas de adsorção, considerando apenas a presença dos íons Cobre e Cádmio que, apresentam afinidade maior que o cálcio, e neste caso utilizou-se isotermas para sistema binário, como mostrado no item 3.1.1.1.2. A Tabela 4.8 apresenta os modelos e os parâmetros analisados. O algoritmo utiliza o método Simplex de otimização, a tolerância adotado é de  $\xi \leq 10^{-6}$ . A função objetivo utilizada é descrita pela Equação (4.6). Foram empregadas também isotermas para sistema ternário, mostrado no item 3.1.2.1.b, neste caso considerando a presença do cálcio como interferente do processo, sendo a função objetiva dada pela Equação (4.7).

$$F_{obj} = \sum_{j=1}^{n_{exp}} \left[ \left( (y_A)_j^{EXP} - (y_A(\theta))_j^{MOD} \right)^2 + \left( (y_B)_j^{EXP} - (y_B(\theta))_j^{MOD} \right)^2 + \left( (y_C)_j^{EXP} - (y_C(\theta))_j^{MOD} \right)^2 \right] \quad (4.7)$$

A Tabela 4.8 apresenta os modelos e os parâmetros analisados. O algoritmo utiliza o método Simplex de otimização, a tolerância adotado é de  $\xi \leq 10^{-6}$ .

Tabela 4.8 – Isotermas de adsorção para sistema ternário, considerando apenas a presença de Cobre e Cádmio.

<b>Modelo</b>	<b>Parâmetros analisados</b>	<b>Equação</b>
Langmuir – sistema binário	$q_{max}, b_{Cu}, b_{Ca}$	(3.17)
Langmuir com inibição	$q_{max}, b_{Cu}, b_{Ca}, K$	(3.28)
Langmuir-Potência	$q_{max}, b_{Cu}, b_{Ca}, K_{Cu}, K_{Ca}$	(3.29)
Langmuir – Freundlich – sistema binário	$q_{max}, b_{Cu}, b_{Ca}, K_{Cu}, K_{Ca}$	(3.30)
Freundlich	$a_{Ca}, n_{Ca}, a_{Cu}, n_{Cu}$	(3.31)
Jain e Snoeyink	$q_{Cu}, q_{Ca}, b_{Cu}, b_{Ca}$	(3.33) e (3.34)

Tabela 4.9 – Isotermas de adsorção para sistema ternário, considerando a presença dos três íons: Cobre, Cádmio e Cálcio.

<b>Modelo</b>	<b>Parâmetros analisados</b>	<b>Equação</b>
Langmuir 4 parâmetros	$q_{max}, b_{Cu}, b_{Ca}, b_{Cd}$	(3.68) a (3.70)
Langmuir 6 parâmetros	$q_{Cu}, q_{Cd}, q_{Ca}, b_{Cu}, b_{Ca}, b_{Cd}$	(3.71) a (3.73)
Langmuir-Freundlich	$q_{Cu}, k_{Cu}, k_{Ca}, k_{Cd}, b_{Cu}, b_{Ca}, b_{Cd}$	(3.74) a (3.76)

Os mecanismos envolvendo troca iônica de sistema ternário foram avaliados

segundo as reações (3.77) a (3.79), sendo que todos os íons presentes são relacionados considerando trocas binárias. A Figura 4.7 apresenta o algoritmo utilizado neste modelo preditivo. As Equações (3.85) a (3.87) foram utilizadas para prever o comportamento do sistema ternário, através de um sistema de equações não lineares, cujas incógnitas são:  $y_{Cu}$ ,  $y_{Cd}$  e  $y_{Ca}$ .

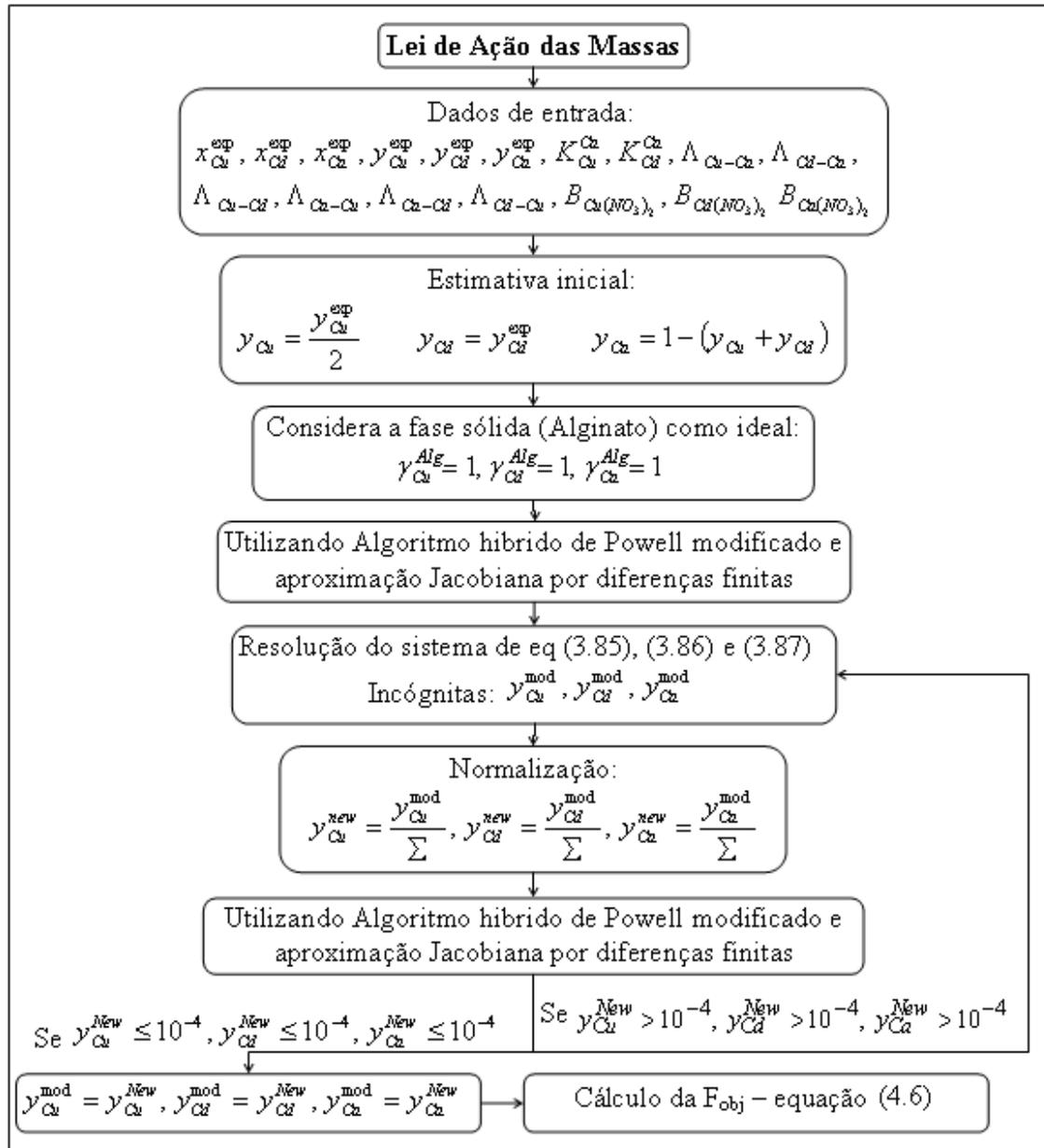


Figura 4.7 – Algoritmo para sistemas ternário de troca iônica.

---

## CAPÍTULO V

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados e análises relativas aos métodos de obtenção das partículas de alginato de cálcio, à avaliação do efeito do pH, ao estudo de remoção dos metais envolvendo a troca iônica e dados de equilíbrio em banho finito e leito poroso, bem como a avaliação do ajuste dos modelos de isotermas de adsorção para diferentes sistemas (mono, binário e ternário), e à Lei de Ação das Massas para os sistemas binários e ternário.

#### 5.1 OBTENÇÃO DE PARTÍCULAS DE *Alg-Ca*

Os diferentes métodos aplicados foram analisados de acordo com sua eficiência e capacidade de remoção de metais pesados na obtenção de partículas e considerando sua forma, distribuição granulométrica, umidade, através de ensaios de troca iônica em banho finito e em leito poroso, a fim de averiguar o desempenho do processo devido ao tamanho das partículas em relação ao leito. Se as partículas forem muito pequenas, a perda de carga é grande; entretanto, se forem muito grandes, há formação de muitos caminhos preferenciais e baixo aproveitamento da área total do leito. A relação entre o diâmetro da partícula e o diâmetro do leito é fator preponderante para a escolha do método de obtenção de partículas visando os ensaios experimentais de determinação de dados de equilíbrio em leito poroso.

##### 5.1.1 Gotejamento Simples

Neste procedimento foram avaliados os seguintes parâmetros: porcentagem mássica da solução de alginato de sódio e trajeto percorrido pela gota, conforme apresentado na Tabela 5.1, bem como a geometria das partículas, que variou segundo as condições operacionais. Para todas as condições analisadas, o ensaio 2, no qual foi utilizado

concentração mássica de 2% e altura do bico de gotejamento de 30 cm, foi o mais adequado. O diâmetro médio foi de aproximadamente 1700  $\mu\text{m}$ , sendo este valor obtido utilizando-se peneiras de diferentes aberturas e por análise visual, a esfericidade da partícula pode ser observada através da Figura 5.1. A umidade das partículas, obtida através do método mostrado no item 4.2.2.2, foi de 95%.

Tabela 5.1 – Ensaio para obtenção de partículas por gotejamento simples.

Ensaio	C <sub>Alginato de Sódio</sub> (% mássica)	Altura do bico de gotejamento* (cm)	Forma
1	1%	30	Achatada
2	2%	30	Esférica
3	2%	20	Com formação de cauda
4	2%	40	Achatada
5	3%	30	Com formação de cauda

\* Altura aproximada do trajeto percorrido pela gota.

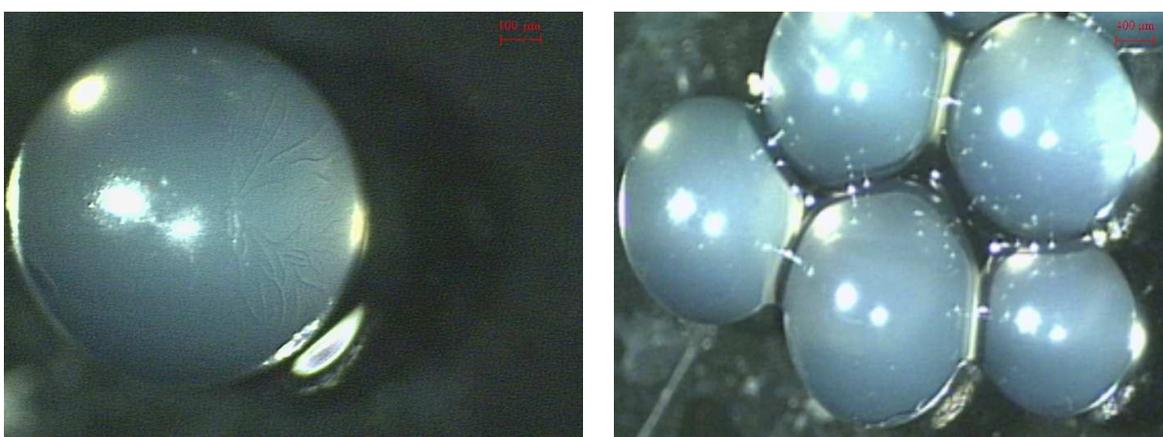


Figura 5.1 – Partículas de *Alg-Ca* obtidas por gotejamento - Microscopia Óptica. a) Aumento de 40 vezes. b) Aumento de 20 vezes.

### **5.1.2 Gotejamento com Solução de Alginato Contendo NaOH**

Este método foi testado aplicando-se as melhores condições obtidas para o gotejamento simples, descrito no item 5.1.1, ou seja, concentração mássica de 2% e altura do bico de gotejamento de 30 cm. Entretanto, apresentou resultado semelhante ao do item 5.1.1 relativo à esfericidade, diâmetro de partícula e umidade.

### **5.1.3 Atomização**

O método é simples, e a produção é rápida, entretanto, o custo é maior, devido à necessidade de materiais, como o bico atomizador e pela elevada quantidade de gás nitrogênio utilizado durante o processo de obtenção de partículas, além da necessidade de limpeza do bico atomizador. Os resultados, bem como os parâmetros avaliados, estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Parâmetros no processo de obtenção de partículas de alginato por atomização.

<b>Ensaio</b>	<b>C<sub>Alginato de Sódio</sub></b> (% mássica)	<b>P<sub>N<sub>2</sub></sub></b> (kgf/cm <sup>2</sup> )	<b><math>\dot{Q}</math><sub>Alginato de sódio</sub></b> (mL/min)	<b>Observações</b>
1	2	0,2	9	Formação de uma pasta
2	3	0,2	9	Partículas heterogêneas
3	3	0,8	9	Partículas rígidas e tamanho homogêneo
4	3	1,2	9	Partículas rígidas e tamanho homogêneo
5	3	0,4	10	Partículas rígidas e tamanho heterogêneo
6	3	1,2	10	Partículas rígidas e tamanho homogêneo
7	3	1,2	11	Partículas rígidas e tamanho homogêneo
8	4	0,4	10	Partículas rígidas e tamanho heterogêneo
9	4	1,2	10	Partículas rígidas e tamanho homogêneo

Embora variando parâmetros que influenciam diretamente na forma e tamanho das partículas, como observados na Tabela 5.2, a esfericidade foi insatisfatória para todos os ensaios realizados pois resultaram em micropartículas com diâmetro médio muito menor do que os resultados apresentados pelos demais métodos. Entretanto, as micropartículas obtidas pelo ensaio 9, quando comparada, visualmente com as demais, estas se apresentaram bem maiores, tendo diâmetro médio, obtido por microscopia óptica, igual a 40µm, e ainda, mais rígidas e com distribuição granulométrica homogênea, como

verificado na Figura 5.2. A Figura 5.3 apresenta a forma das partículas obtidas pelo ensaio 9, contudo, mesmo tendo apresentado o melhor resultado, a esfericidade foi insatisfatória. A umidade obtida, assim como para os métodos citados anteriormente, foi de 95%.

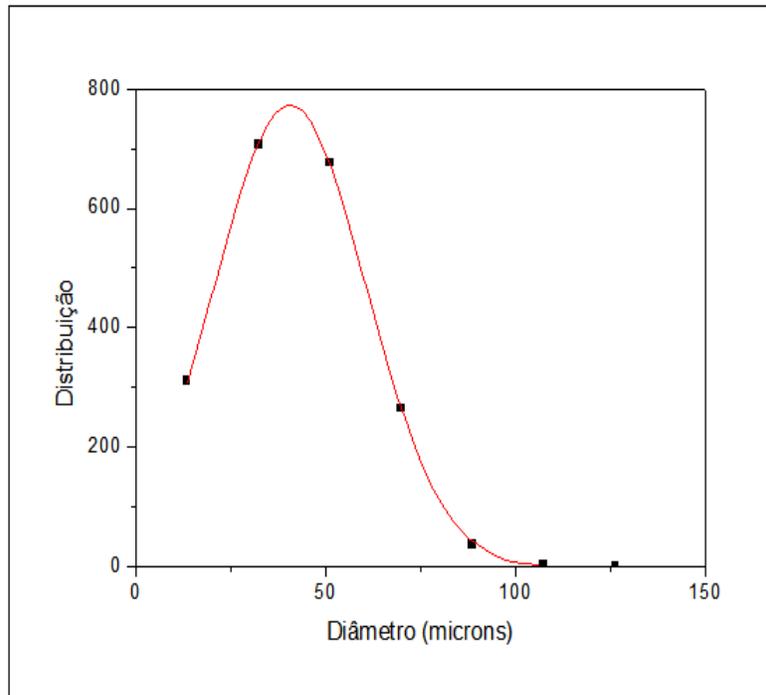


Figura 5.2 – Distribuição granulométrica de partículas obtidas por atomização.

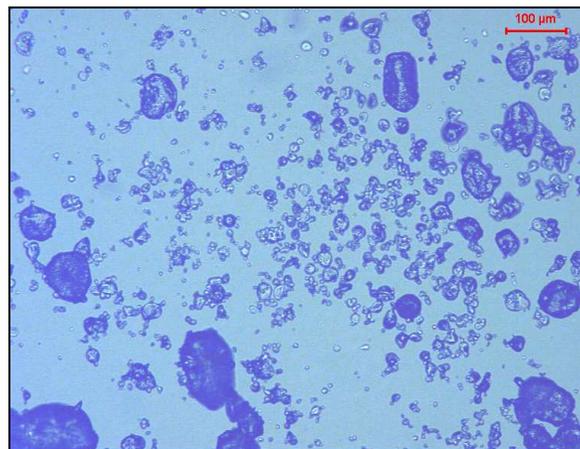


Figura 5.3 – Partículas de alginato obtidas pelo Ensaio 9 - Microscopia Óptica com aumento de 100 vezes.

### 5.1.4 Emulsificação

Este método, quando comparado ao gotejamento e à atomização, é mais trabalhoso e está mais suscetível à presença de interferentes, entretanto é um método rápido e de alto rendimento. A vantagem deste método é que, variando os parâmetros de preparação, é possível obter partículas de diferentes diâmetros médios, como mostrado na Tabela 5.3. Comparado ao método de atomização, o método de emulsificação apresenta menor custo.

Tabela 5.3 – Parâmetros no processo de obtenção de partículas de alginato por emulsificação.

<b>Ensaio</b>	<b>C<sub>Alginato de Sódio</sub></b> (% mássica)	<b>Agitação</b> (RPM)	<b>T</b> (°C)	<b>V<sub>oleosa</sub>/V<sub>aquosa</sub></b>	<b>t*<sub>agitação</sub></b> (min)	<b>Φ<sub>medio</sub></b> (μm)
1	2	1200	23	33,33	10	Micropartículas
2	2	700	23	33,33	13	Micropartículas
3	4	800	23	8,33	12	5000
4	4	1200	23	8,33	12	1619
5	4	1100	60	5,00	10	1083

De acordo com os resultados obtidos para os diferentes testes, a faixa de diâmetro obtida foi ampla, e variou entre micropartículas a partículas de até 5000 μm. Considerando que o resultado obtido pelos ensaios 1, 2 e 4 são próximos ao obtidos pelos demais métodos, e que o diâmetro resultante do ensaio 3 é inviável para as dimensões do leito utilizado, foi então selecionada a condição do ensaio 5 para caracterização e estudos posteriores. A esfericidade da partícula foi satisfatória, como apresentado na Figura 5.4, a umidade foi de 95%, e a distribuição granulométrica satisfatória, como mostrado na Figura 5.5.

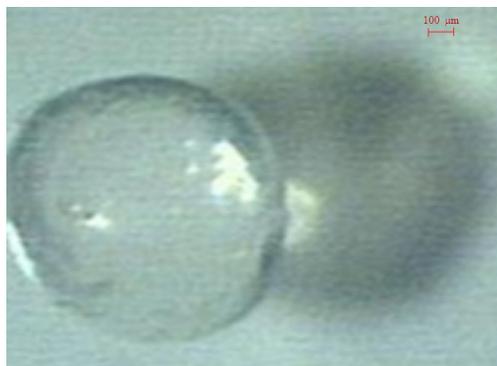


Figura 5.4 – Partículas obtidas pelo método de emulsificação.

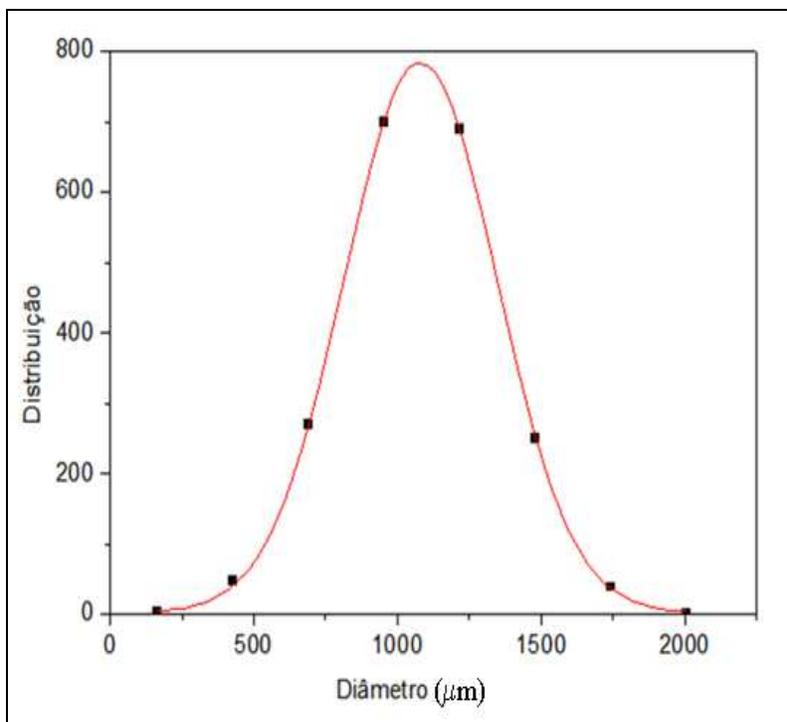


Figura 5.5 – Distribuição granulométrica das partículas obtidas por emulsificação.

Outro parâmetro avaliado, conforme descrito na secção 4.2.1.4 foi a lavagem das partículas, realizada de duas formas distintas. A primeira, com água destilada em abundância: embora a quantidade de água utilizada fosse grande, as partículas apresentaram quantidade significativa de óleo retida em sua superfície. A umidade da partícula foi de 96%. Após a secagem, o recipiente contendo as partículas apresentou traço de óleo.

No segundo processo foram realizadas três lavagens consecutivas, ou seja, em água destilada, acetona e água destilada. Neste caso, a quantidade de água utilizada foi extremamente menor que o método descrito anteriormente, pois, a acetona apresentou-se como um bom solvente. A umidade foi de 95%, assim como descrita para os métodos de gotejamento e atomização. Após a secagem, o recipiente contendo as partículas não apresentou traços de óleo.

As partículas obtidas por emulsificação e lavadas pelo segundo método, também foram submetidas à análise para obtenção de capacidade de troca iônica (*CEC*), descritas no item 4.2.2.3, tendo como resultado uma quantidade de 12,893 meq/g de cálcio presente no alginato que corresponderia a quantidade máxima de íons trocáveis, caso todo o cálcio presente no alginato estivesse disponível à troca iônica.

As faixas de tamanho das partículas *Alg-Ca* obtidas por diferentes metodologias estão apresentadas na Tabela 5.4. A escolha do método a ser empregado para a obtenção dos dados de equilíbrio em leito poroso realizou-se após análise da capacidade de remoção de metais pesados para cada uma das partículas, item 5.4.1.1 e do diâmetro ótimo de partícula, ou seja, da melhor relação *diâmetro de partícula:diâmetro do leito*, obtida pelo item 5.4.2.1.

Tabela 5.4 – Faixa de diâmetro de partículas de alginato por diferentes métodos.

<b>Método</b>	<b><math>\Phi_{\text{mínimo}}^*</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>\Phi_{\text{médio}}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>\Phi_{\text{máximo}}^{**}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Gotejamento simples	1400	1700	1900
Atomização	34	40	47
Emulsificação	992	1083	1162

\* Considerando uma frequência de 5% do diâmetro correspondente ao diâmetro médio.

\*\* Considerando uma frequência de 5% do diâmetro correspondente ao diâmetro médio.

5.2  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ 

O método de titulação potenciométrica foi utilizado para a determinação do  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ . O comportamento do *Alg-Ca*, obtido por gotejamento simples e também por emulsificação, são mostrados na Figura 5.6. Foi verificado que as duas amostras apresentaram esfericidade, diâmetro de partícula, rugosidade superficial e umidade, muito similares. Entretanto, houve uma diferença significativa pois no método de emulsificação a quantidade de reagentes adicionados é muito maior quando comparado ao método de gotejamento.

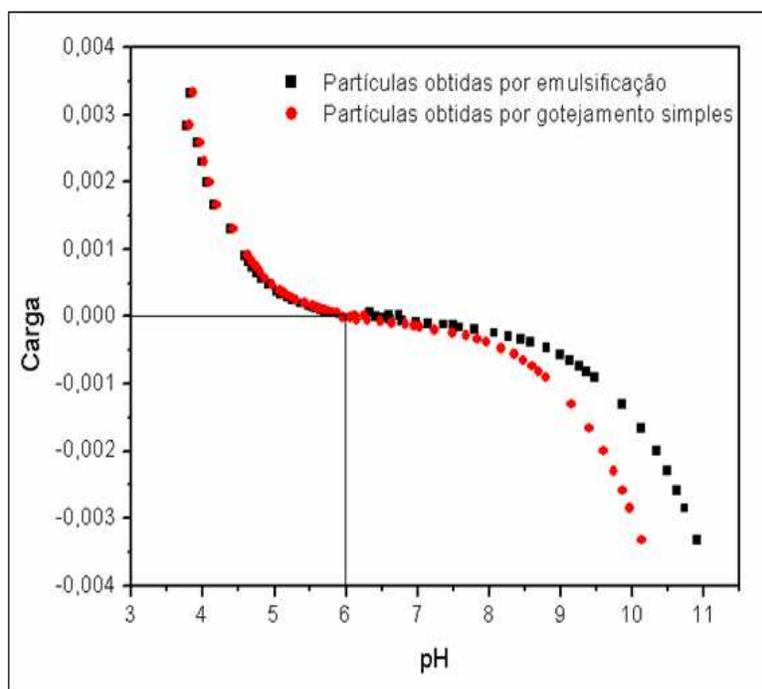


Figura 5.6 –  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  de partículas de *Alg-Ca*.

Os resultados apresentados na Figura 5.6 mostram que o  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  em ambas as amostras ficou em torno de 6,0. Em meio ácido, as amostras apresentaram comportamento muito semelhantes. Entretanto, em meio básico, verificou-se uma pequena diferença. Para valores de pH entre 4,5 e 8,5, embora ocorra variação da carga superficial, esta varia entre 0,001 e -0,001, para valores mais ácidos ou mais básicos essa variação de carga em função

do pH é mais acentuada. De acordo com Skjak-Braek e Smidsrod (1990) a estrutura gelificada de alginato depende não somente da concentração e estrutura química do material do gel, mas também da sua cinética de formação, que está associada à concentração de cátions, da força iônica e do pH.

### 5.3 ESTUDO DE ESPECIAÇÃO

Para análise do comportamento dos cátions presentes, devido a variação do pH, foram elaborados gráficos pelo *plug-in* HYDRA, como mostrado no item 4.2.3.

As Figuras 5.7 a 5.12 referem-se ao comportamento do Cobre em diferentes concentrações. A Figura 5.7 mostra o comportamento do Cobre à concentração de 1E-4 meq/L, no qual até o pH de 5,5 verificou-se apenas a forma  $Cu^{2+}$ , a partir deste pH, ocorre a formação de outras espécies:  $CuOH$ ,  $CuO(cr)$ ,  $Cu(OH)^{-}_3$ ,  $Cu(OH)^{2-}_4$ ,  $Cu(OH)_2$ . Com o aumento da concentração de 1E-4 meq/L para 1E-3 meq/L (Figura 5.8), o número de espécies presentes com a mudança do pH diminui para  $Cu^{2+}$  até o pH de 5,5; entre os valores de pH entre 5,5 e 8,5 há formação da espécie  $Cu(OH)^{+}$ , a partir do pH 6,9 forma-se  $CuO(cr)$  e para pH acima de 10,0 a espécie  $Cu(OH)^{-}_3$  encontra-se no sistema. Com o aumento da concentração a forma predominante é  $Cu^{2+}$ , como pode ser observado nas Figuras 5.9 e 5.10, até pH de 5,5 e após, ocorre formação de  $CuO(cr)$ . Entretanto, para a concentração de 20 meq/L, ocorre em paralelo à presença de  $Cu^{2+}$ , a presença de  $Cu(NO_3)^{+}$  como mostrado na Figura 5.11 e, para a concentração de 100 meq/L, ocorre a formação de várias espécies em paralelo à presença da forma  $Cu^{2+}$  como  $Cu(NO_3)^{+}$ , assim como observado na concentração de 20 meq/L e também das espécies:  $Cu(NO_3)_2:3Cu(OH)_2(c)$  e  $CuO(cr)$ , para pH abaixo de 5,0.

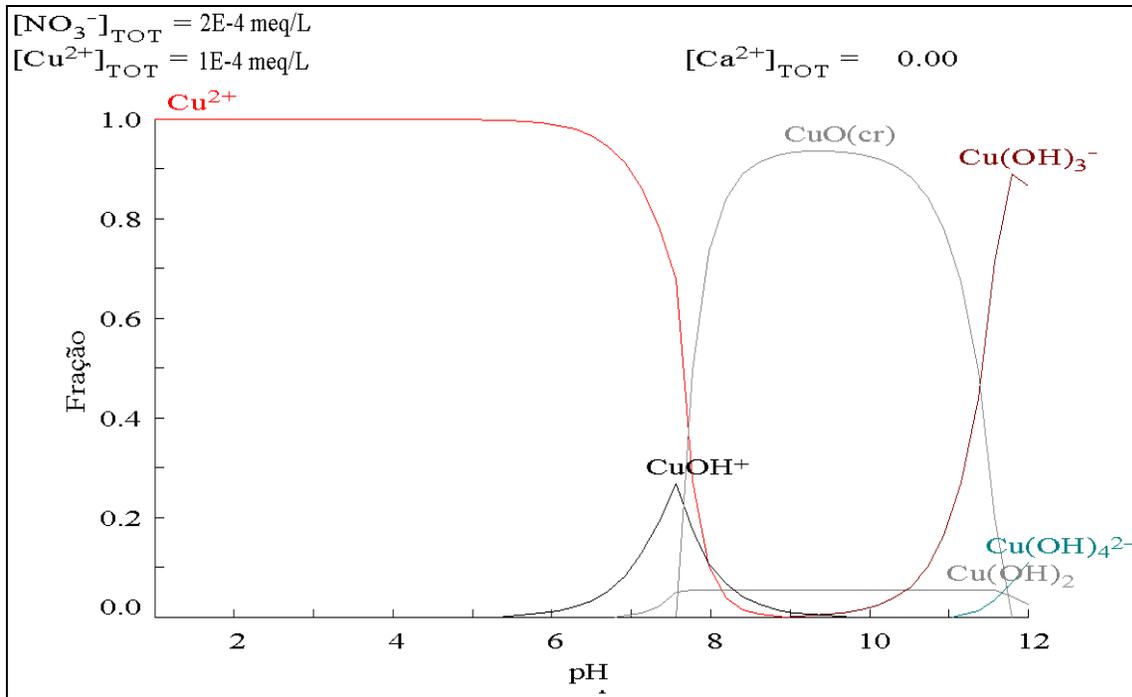


Figura 5.7 – Especiação do Cobre –  $[\text{Cu}]: 1\text{E-}4 \text{ meq/L}$ .

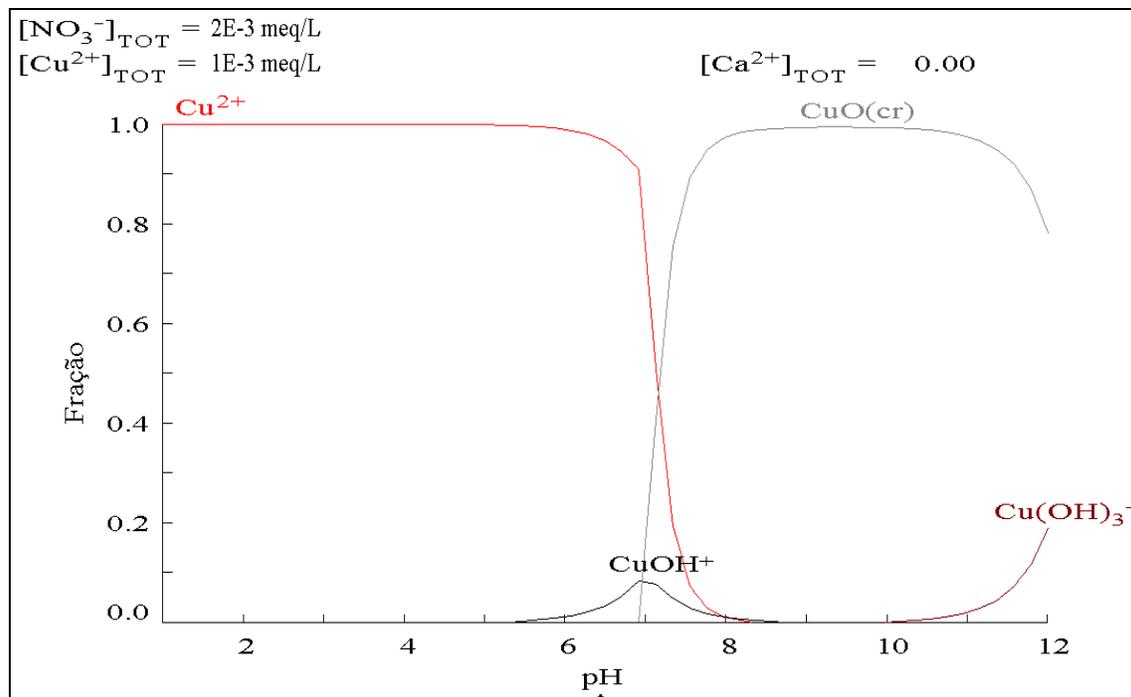


Figura 5.8 – Especiação do Cobre –  $[\text{Cu}]: 1\text{E-}3 \text{ meq/L}$ .

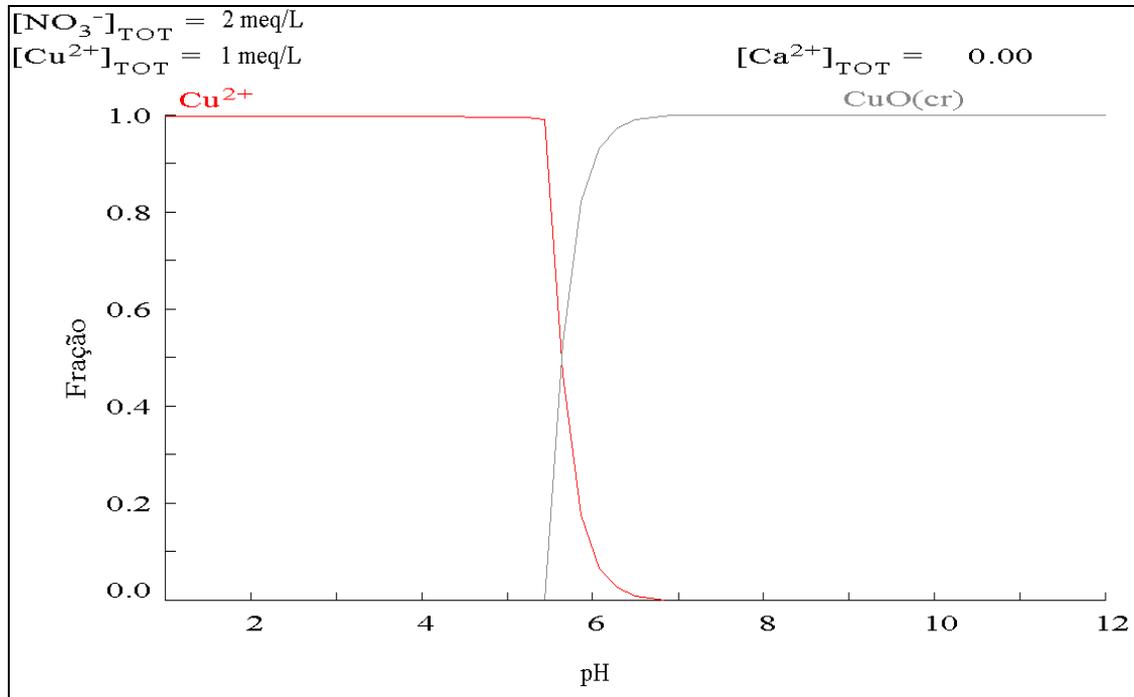


Figura 5.9 – Especiação do Cobre – [Cu]:1.0 meq/L.

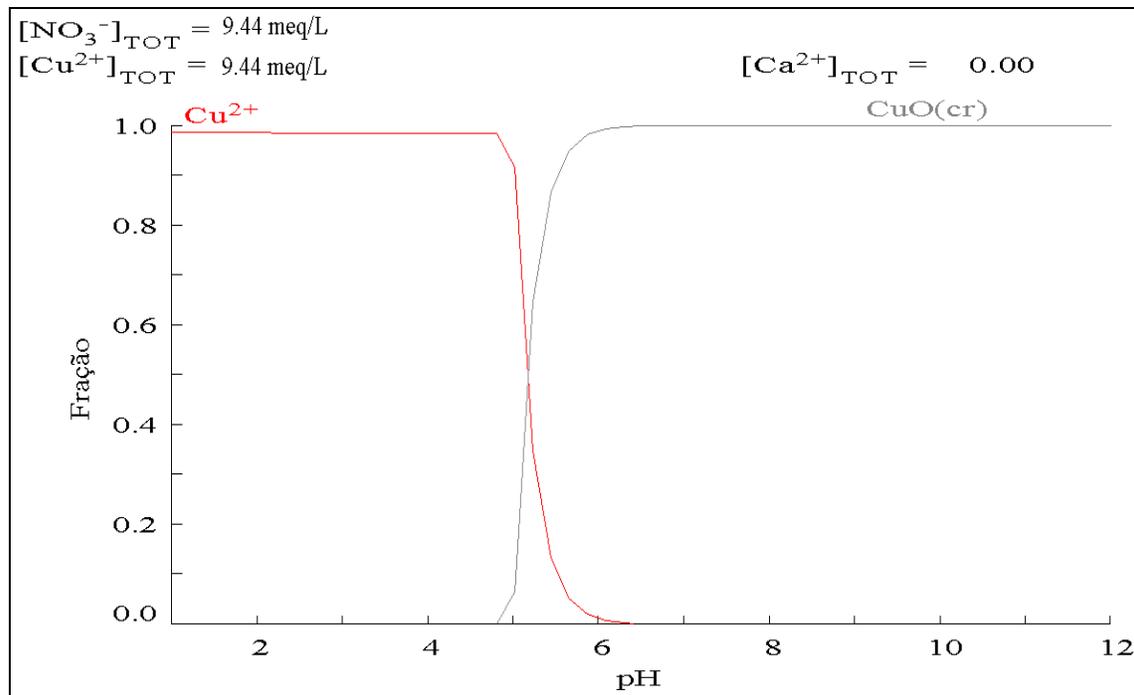


Figura 5.10 – Especiação do Cobre – [Cu]:9.44 meq/L.

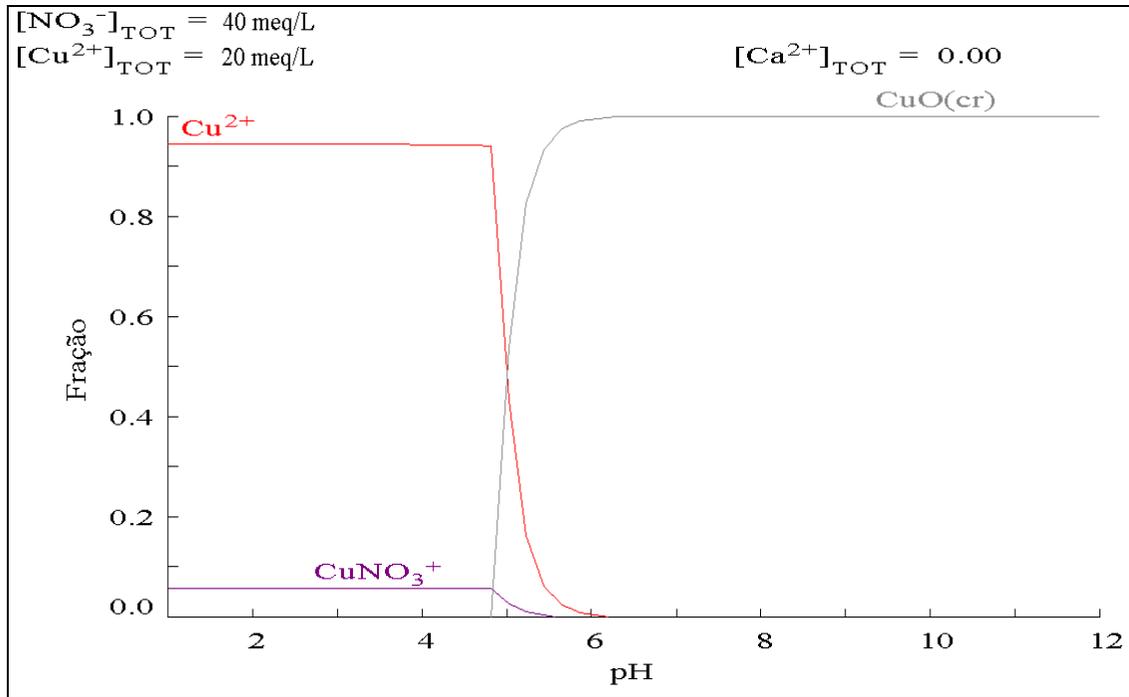


Figura 5.11 – Especiação do Cobre – [Cu]:20 meq/L.

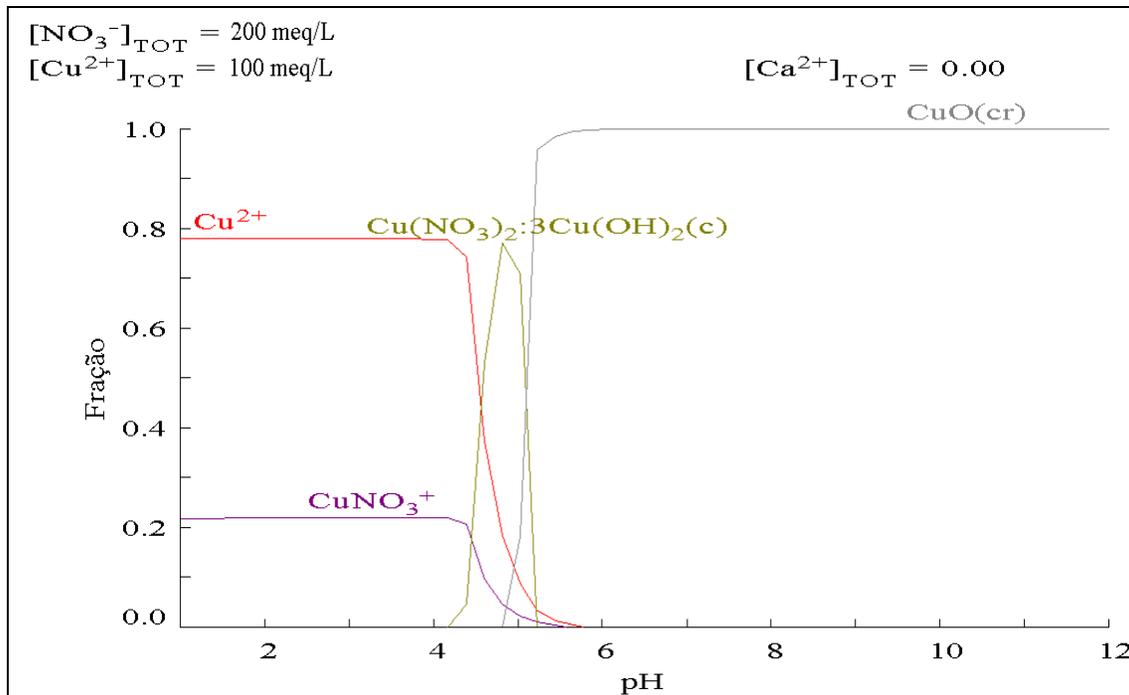


Figura 5.12 – Especiação do Cobre – [Cu]:1E3 meq/L.

Os resultados obtidos com o *SOFTWARE HYDRA* mostraram que a concentração, bem como o pH, influenciam significativamente nas espécies presentes em solução. A Figura 5.13 apresenta um relação entre concentração de cobre presente em uma solução e o valor máximo do pH no qual há presença apenas da forma iônica  $Cu^{2+}$ , como por exemplo, na Figura 5.7, que se refere à concentração total de  $1E-4$  meq/L, até o pH de 5,5 a única forma iônica presente é  $Cu^{2+}$ . Já para concentrações entre  $1E-4$  meq/L e 0,1 meq/L, o pH sofre um aumento drástico com o aumento da concentração da espécie  $Cu^{2+}$ . Posteriormente, até pH de aproximadamente 2, ocorre uma diminuição drástica, e entre valores entre 3 meq/L e 10 meq/L, que foram utilizados nos ensaios para obtenção dos dados de equilíbrio como mostrado nas Tabelas 4.4 e 4.5, embora ocorra um decréscimo do pH, este é menos acentuado, variando entre 5,1 e 4,8, respectivamente.

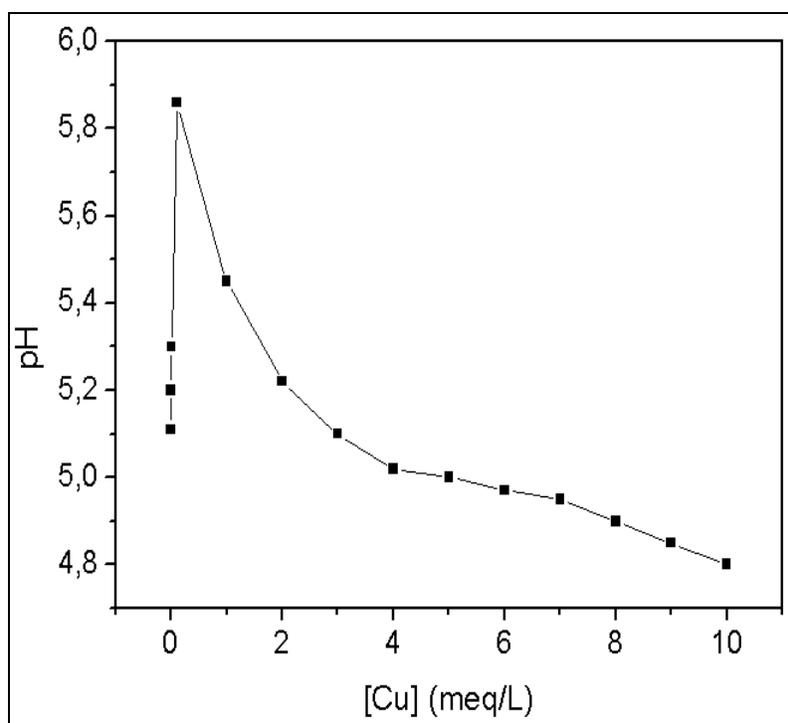


Figura 5.13 – Valores máximo de pH em diferentes níveis de concentração de Cobre com apenas  $Cu^{2+}$  como espécie iônica presente em solução.

A interferência do cálcio no comportamento do cobre foi efetuada comparando as Figura 5.10 e 5.14, em que o cobre está presente na mesma concentração. Na Figura 5.10,

não há presença de cálcio enquanto na Figura 5.14, o cálcio está presente em uma concentração de 9.44 meq/L. Verifica-se que, para ambos, o comportamento do cobre é o mesmo, ou seja, até o pH de aproximadamente 4,8 a forma presente é  $Cu^{2+}$ , entre os valores de pH de aproximadamente 4,8 e 6,4 há presença das formas  $Cu^{2+}$  e  $CuO(cr)$ , e a partir de valores de pH de aproximadamente 6,4, a única forma iônica presente é  $CuO(cr)$ .

Para avaliação das formas iônicas do cálcio em função da variação do pH, foi considerado que este se encontrava presente na concentração de 9.44 meq/L, ou seja, a concentração máxima em que este pode estar presente para os ensaios realizados visando a obtenção dos dados de equilíbrio. De acordo com a Figura 5.15, até o pH de aproximadamente 10,0 a única forma presente é  $Ca^{2+}$  e, em meio mais básico, ocorre a formação da espécie  $CaOH^+$ .

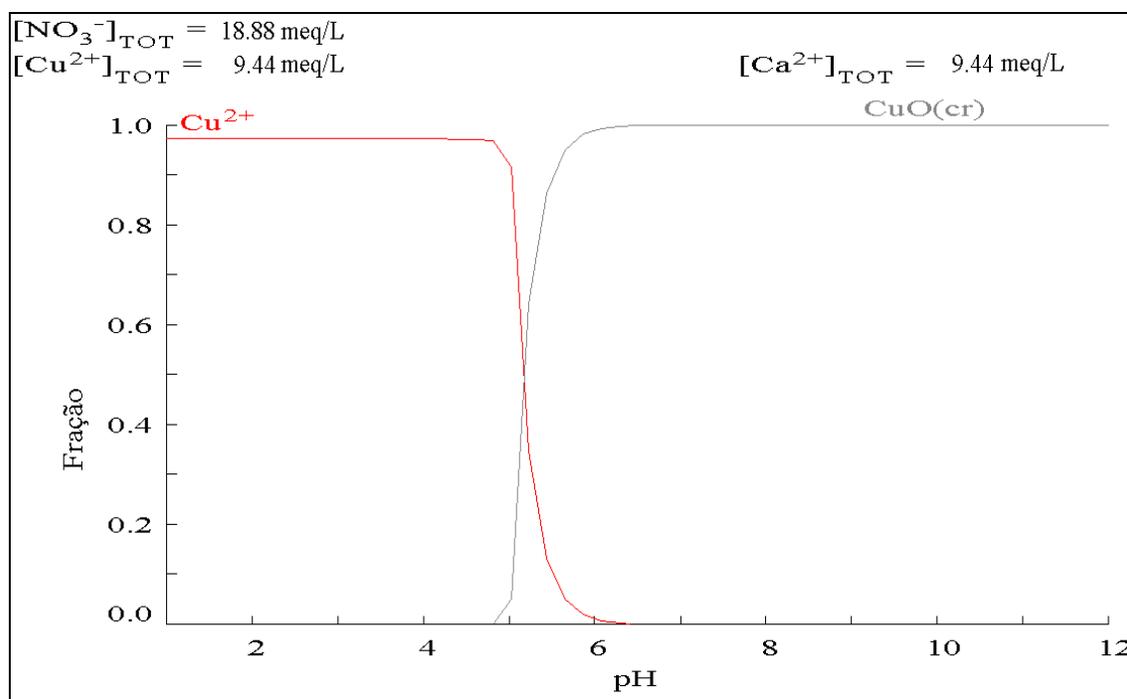


Figura 5.14 – Especiação do Cobre para a mistura iônica: nitrato de cobre e nitrato de cálcio.

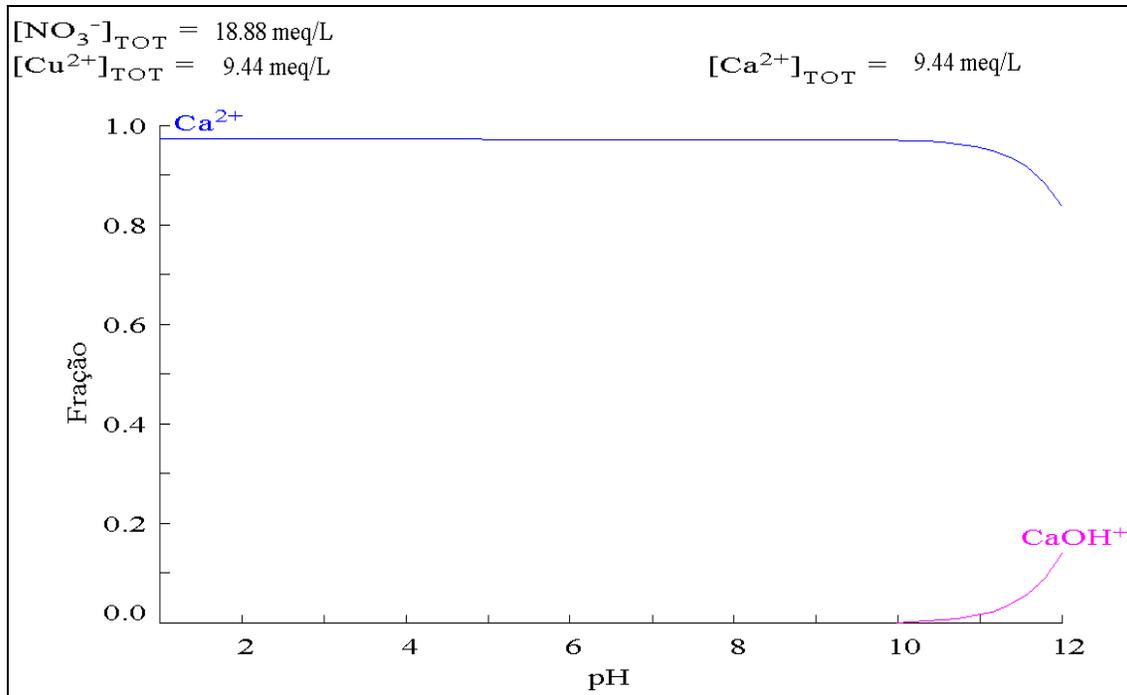


Figura 5.15 – Especiação do Cálcio para a mistura iônica: nitrato de cobre e nitrato de cálcio.

As Figuras 5.16 e 5.17 referem-se à especiação do cádmio na menor e maior concentração que serão utilizadas para obtenção dos dados de equilíbrio. O cádmio mostrou-se ser mais estável na forma  $\text{Cd}^{2+}$ , quando comparado ao cobre. Em ambos os níveis de concentrações, a forma iônica  $\text{Cd}^{2+}$  (3 meq/L e 9,44 meq/L) foi a única forma presente até pH igual a 8,0.

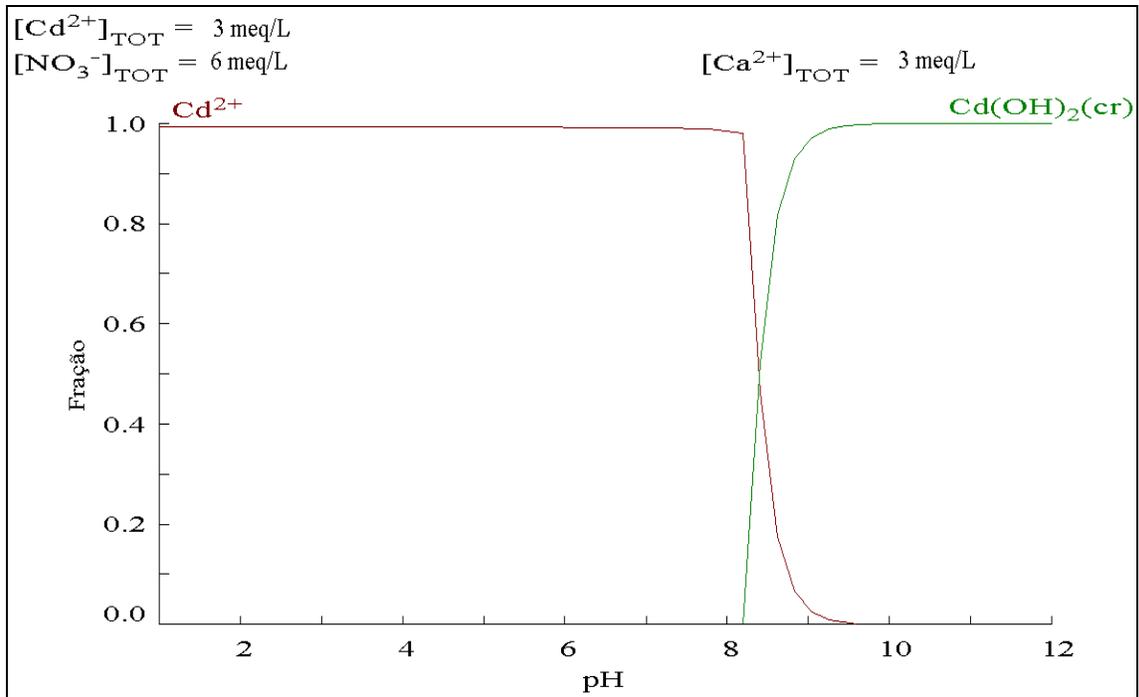


Figura 5.16 – Especiação de Cádmiio na mistura iônica: nitrato de cádmio, 3 meq/L e nitrato de cálcio, 3 meq/L.

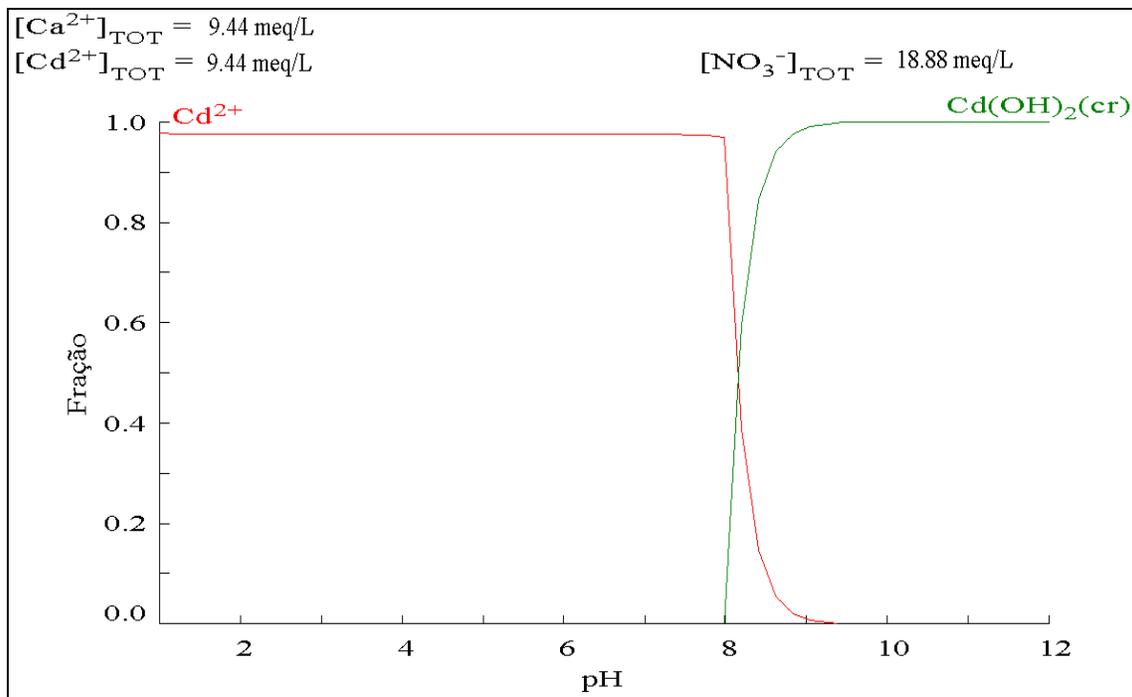


Figura 5.17 – Especiação de Cádmiio na mistura iônica: nitrato de cádmio, 9,44 meq/L e nitrato de cálcio, 9,44 meq/L.

O comportamento do cálcio na mistura binária nitrato de cádmio e nitrato de cálcio também foi avaliada e os resultados são apresentados na Figura 5.18. Observa-se que a forma mais estável do íon foi  $Ca^{2+}$ , até pH de aproximadamente 10,0.

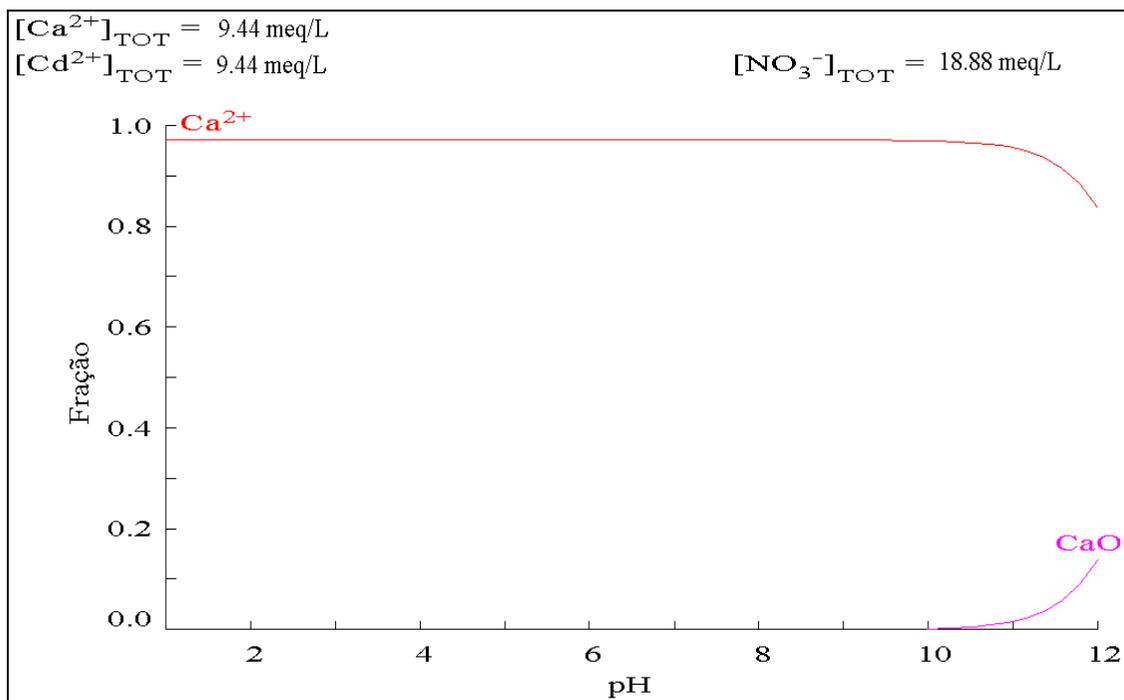


Figura 5.18 – Especificação do Cálcio na mistura iônica: nitrato de cádmio, 9,44 meq/L e nitrato de cálcio, 9,44 meq/L.

O cobre e o cádmio foram avaliados quando presentes em uma mistura binária entre nitrato de cobre e nitrato de cádmio. As respectivas formas iônicas são observadas nas Figuras 5.19 e 5.20. Comparando as Figuras 5.10 e 5.14 com a Figura 5.19, que tratam do comportamento do cobre devido a variação do pH, percebe-se que não há modificação do comportamento do cobre pela presença de outros cátions como cálcio ou o cádmio. O mesmo é observado se comparadas às Figuras 5.17 e 5.20, com relação ao comportamento das formas iônicas do cádmio, devido à variação do pH na presença de outros cátions divalentes como cálcio e cobre.

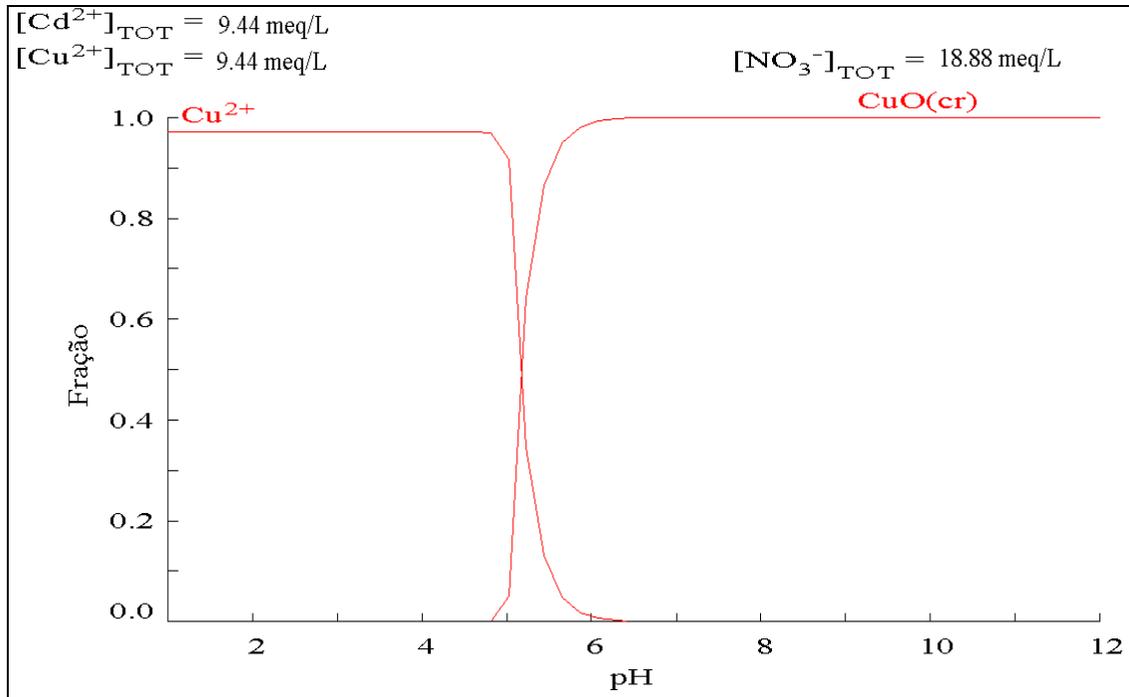


Figura 5.19 – Especiação do Cobre na mistura iônica: nitrato de cádmio e nitrato de cobre.

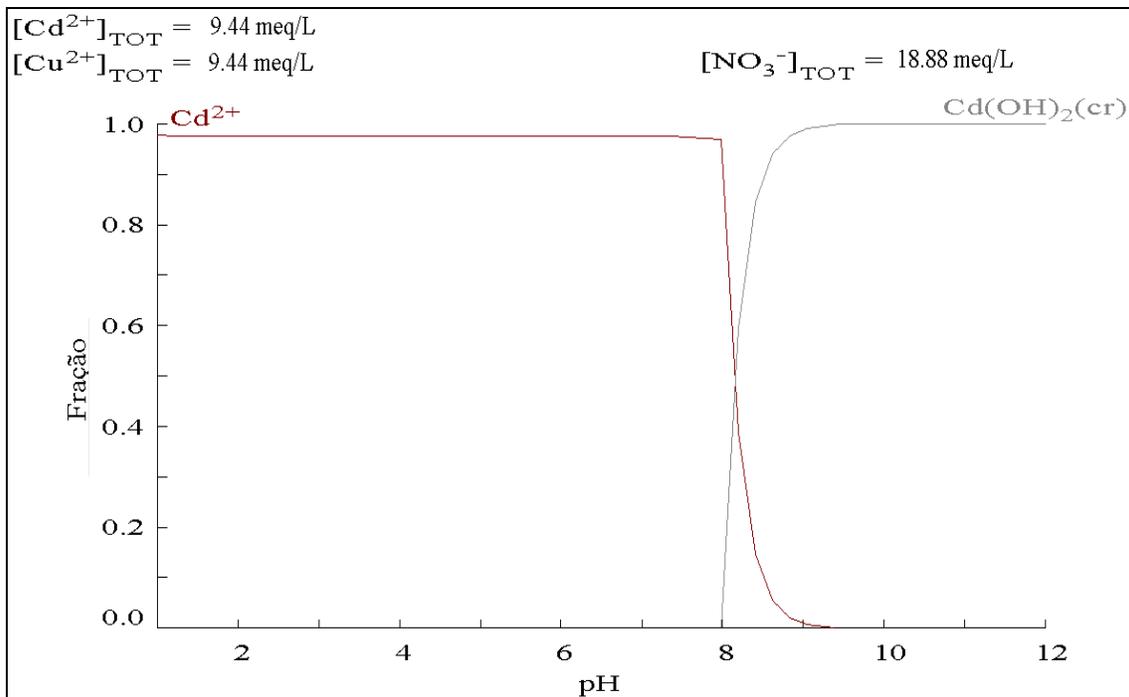


Figura 5.20 – Especiação do Cádmio na mistura iônica: nitrato de cádmio e nitrato de cobre.

O comportamento dos cátions Cobre, Cádmio e Cálcio em solução foram avaliados quando presentes em sistema ternário. A Figura 5.21 refere-se ao comportamento do Cobre no sistema ternário que foi semelhante aos resultados apresentados nas Figuras 5.10, 5.14 e 5.19. Estes resultados se relacionam, respectivamente, ao comportamento do cobre puro, na presença de cálcio e na presença de cádmio, considerando sempre a concentração dos íons envolvidos igual a 9,44 meq/L. Estes resultados mostram que a presença dos íons Cádmio e Cálcio não interferem na forma iônica dos íons cobre. O comportamento do Cádmio no sistema ternário é mostrado na Figura 5.22 e, assim como o cobre, não apresenta variações em seu comportamento devido à presença dos íons Cobre e Cálcio como é possível concluir comparando-se as Figura 5.17, 5.19 e 5.22. Entretanto, o Cálcio, quando presente no sistema ternário apresenta variação em seu comportamento, devido a presença, embora pouco significativa, da forma iônica  $CaNO_3^+$ , paralela à forma  $Cu^{2+}$ . Este comportamento não é observado quando o cálcio está presente apenas em mistura binárias contendo cobre ou cádmio.

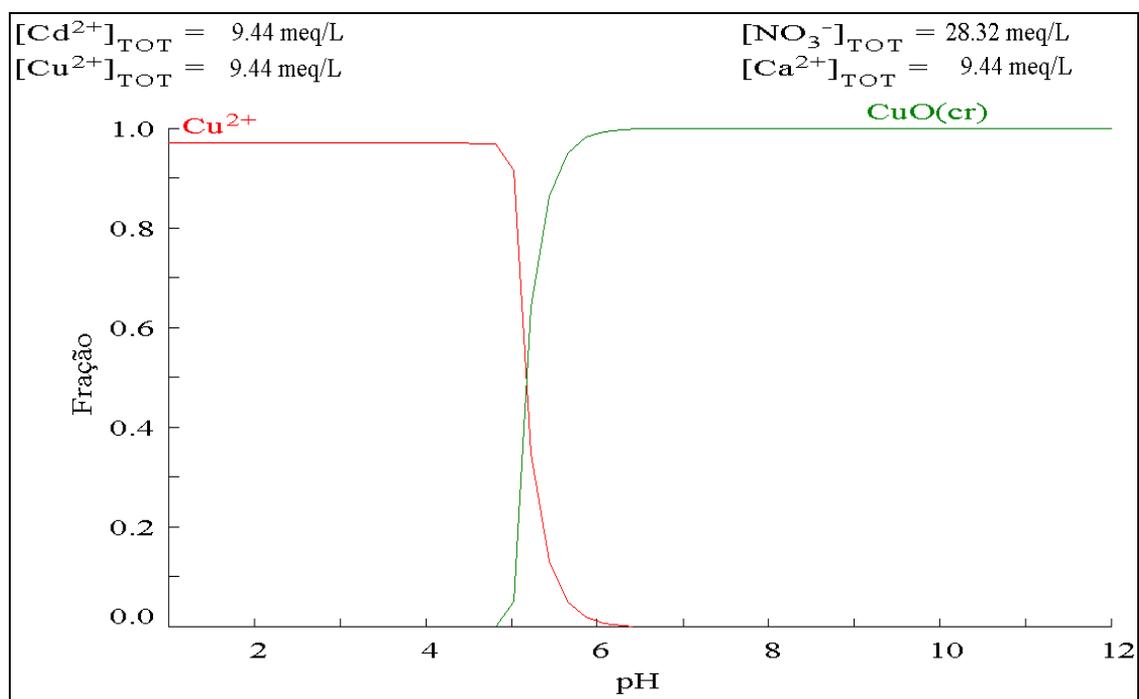


Figura 5.21 – Especiação do Cobre na mistura iônica: nitrato de cobre, nitrato de cádmio e nitrato de cálcio.

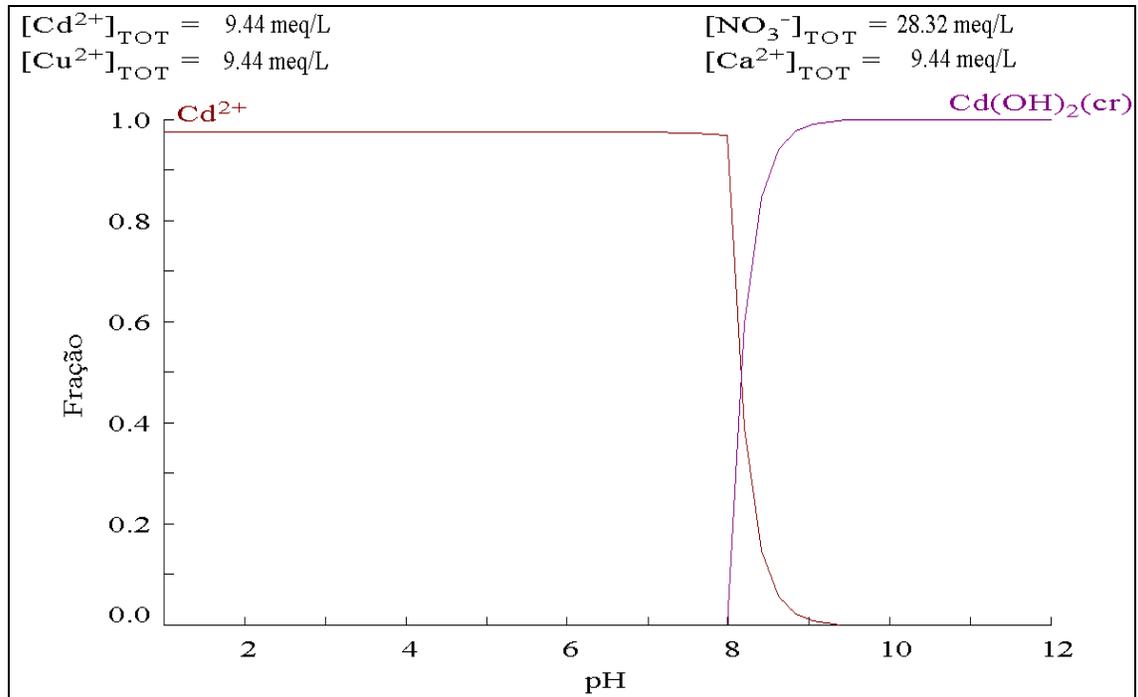


Figura 5.22 – Especiação do Cádmió na mistura iônica: nitrato de cobre, nitrato de cádmio e nitrato de cálcio.

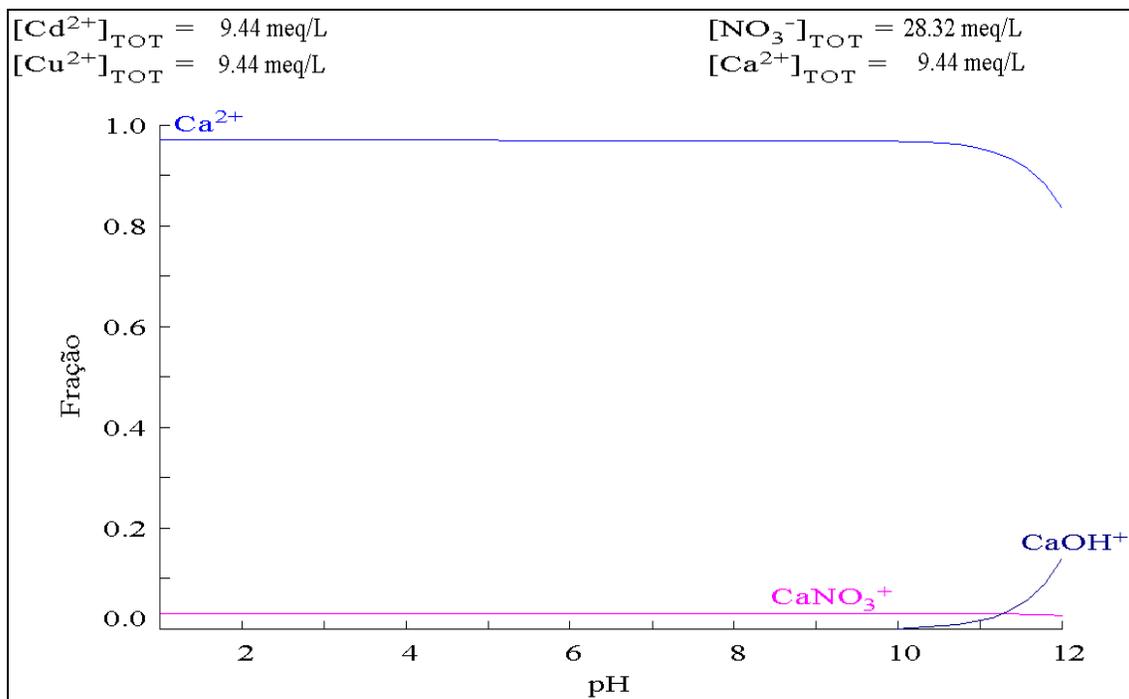


Figura 5.23 – Especiação do Cálcio na mistura iônica: nitrato de cobre, nitrato de cádmio e nitrato de cálcio.

Portanto, considerando os resultados da análise de  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ , mostrada no item 5.2 e do estudo de especiação, conclui-se que para o cobre, o pH ótimo seria 4,5, que é um pH em que a carga superficial das partículas é aproximadamente 0,001 e que não ocorre precipitação do cobre, sendo este o fator limitante para a escolha. Para o cádmio, este valor seria 6,0, pois o fator limitante e a carga superficial das partículas, que neste valor, seria igual a zero. Entretanto até o pH de aproximadamente 8,0 o cádmio não precipita e a carga superficial das partículas é de aproximadamente -0,001. Como é necessário que o pH para todos os ensaios seja fixo, independente do metal analisado, adotou-se o pH de 4,5, visto que ambos metais presentes não sofrem precipitação e a carga superficial é ligeiramente positiva. Este valor foi também obtido por Papageorgiou *et al.* (2006). Veglio, Esposito e Reverberi (2002), avaliaram a capacidade de remoção de cobre em alginato de cálcio em diferentes valores de pH e, em pH igual a 3,80, 4,60 e 4,84, e obtiveram, respectivamente, as seguintes quantidades adsorvidas de metal: 0,448 meq/g, 0,426 meq/g e 0,396 meq/g. Em valores mais baixos de pH, como 2,27, a quantidade removida foi de 0,103 meq/g, o que corrobora para a definição adequada do pH utilizado neste trabalho.

### 5.4 REMOÇÃO DE METAIS

#### 5.4.1 Troca Iônica em Banho Finito

Foram realizados testes para avaliar a remoção de cobre utilizando partículas obtidas por diferentes métodos, sendo eles:

- Ensaio 1: Gotejamento simples;
- Ensaio 2: Atomização;
- Ensaio 3: Emulsificação com partículas lavadas com água destilada, e
- Ensaio 4: Emulsificação com partículas lavadas com acetona e água destilada.

O ensaio em banho finito consistiu na determinação da quantidade de metal adsorvida para diferentes amostras de *Alg-Ca* imersas em uma solução de cobre com

concentração igual a 3,147 meq/L. Os resultados da quantidade de metal removido pelo trocador foram avaliados em dois tempos diferentes, 4 horas e 50 horas, como mostrado na Tabela 5.5.

Tabela 5.5– Ensaio em Banho Finito utilizando partículas de *Alg-Ca* obtidas por diferentes métodos.

<b>Método</b>	<b>q (meq/g)</b> (após 4 horas)	<b>q (meq/g)</b> ( após 50 horas)
Gotejamento simples	2,232	2,456
Atomização	2,855	2,916
Emulsificação e lavadas apenas com água destilada	2,646	2,790
Emulsificação e lavadas com acetona e água destilada	2,849	3,140

Pelos resultados, observa-se que os diversos métodos de obtenção de partículas levam a capacidades distintas de troca iônica. De acordo com Fundueanu *et al.* (1999), o método de obtenção de partículas de *Alg-Ca*, pode fornecer diferentes características como porosidade, quantidade de água presente, elasticidade e esfericidade. Para todos os ensaios, após 4 horas de troca iônica, a adsorção de cobre já estava próxima do ponto de equilíbrio. As partículas lavadas com acetona e água apresentaram maior capacidade de remoção do cobre quando comparadas às demais, e as partículas obtidas por gotejamento simples apresentaram menor capacidade dentre as amostras avaliadas. Este resultado pode ser decorrente da porosidade das partículas geradas por emulsificação, que segundo Fundueanu *et al.* (1999) é maior para partículas obtidas por este método. Entretanto, embora a terceira e quarta amostras dispostas na Tabela 5.5 tenham sido preparadas por emulsificação, as quantidades adsorvidas foram de 2,790 e 3,140 meq/g, respectivamente, o que representa uma diferença significativa. Esta variação pode ser decorrente da remoção de maior

quantidade de óleo na superfície das partículas que foram lavadas apenas com água. As partículas preparadas pelo método de atomização apresentaram a segunda maior capacidade de remoção, mostrando-se mais eficiente que o método de gotejamento e de emulsão para partículas lavadas apenas com água.

### 5.4.2 Troca Iônica em Leito Poroso

#### 5.4.2.1 Capacidade de remoção das partículas produzidas por diferentes métodos

A capacidade de partículas de alginato obtidas por diferentes métodos em remover cobre em leito poroso foi analisado através das diferentes curvas de rupturas, conforme descrita no item 2.4.2, visando determinar partículas com uma granulometria apropriadas para se operar em leito poroso, com *relação diâmetro de partícula:diâmetro do leito* que não apresentasse perda de carga e/ou caminhos preferenciais excessivos.

A curva de ruptura para o ensaio envolvendo partículas obtidas pelo método de **gotejamento simples**, Figura 5.24, foi obtida utilizando as condições operacionais como descritas no item 4.2.4.2. Seu comportamento foi muito distinto da idealidade, Figura 2.3, ou seja, a resistência à transferência de massa foi significativa, pois a ZTM não apresentou resultado satisfatório. A curva não apresentou um PR, sendo que desde o início da troca iônica, a quantidade de Cobre retida foi menor que 95%. Este resultado pode ser atribuído à formação de caminhos preferenciais no leito e a resistência à transferência de massa. Portanto, relacionando a diâmetro do leito (Figura 4.3) e o diâmetro da partícula, mostrado na Tabela 5.4, obtém-se uma *relação diâmetro de partícula:diâmetro do leito* de 8:1 que se mostrou inapropriada para o estudo.

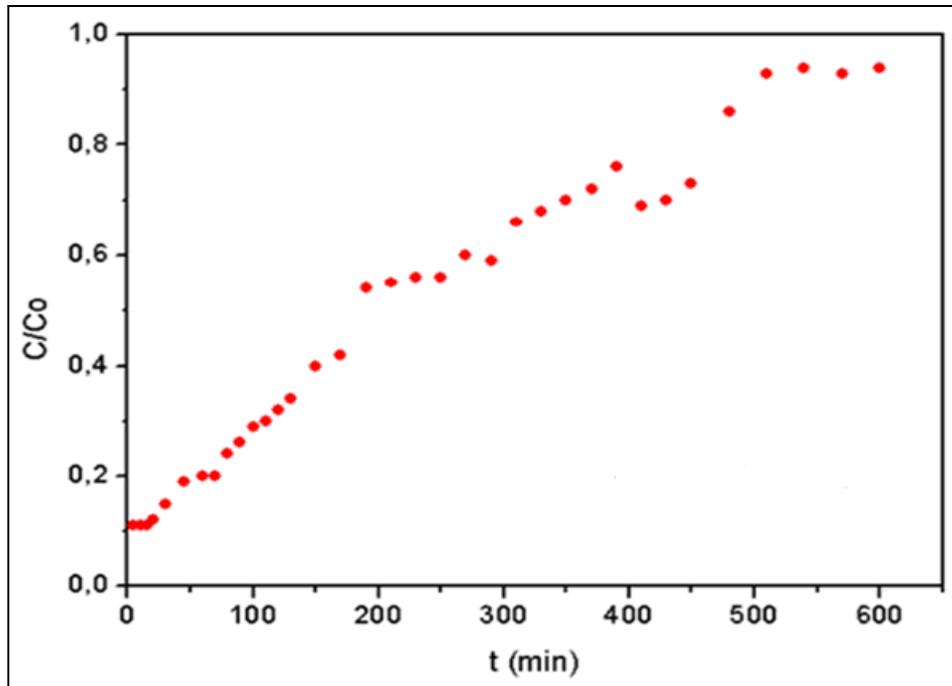


Figura 5.24 – Dinâmica de adsorção em leito poroso de íons cobre em concentração inicial de 3,147 meq/L.

A quantidade de metal removido de cobre nos ensaios em colunas foram calculadas pelas Equações (2.2) e (2.3), onde a quantidade total removida até o ponto de estagnação, ou seja, quando a concentração de saída equivale a 95% da concentração de entrada, foi de 2,914 meq/g. Embora o leito não tenha operado em suas condições ótimas devido ao diâmetro das partículas utilizadas, este valor foi superior em 19% aos resultados obtidos nos ensaios em banho finito.

As partículas obtidas pelo método de **atomização** também foram testadas em leito, entretanto, como as partículas possuem diâmetro muito pequeno, como mostrado na Tabela 5.4, a perda de carga foi muito elevada e houve a formação de aglomerados na parte inferior e superior do leito, como visualizado na Figura 5.25. Devido à formação destes aglomerados, a pressão inteira do leito elevou-se e a vazão ficou muito baixa. Com isso, a coluna não suportou a pressão de trabalho e houve o rompimento do canal de entrada, não sendo possível concluir o experimento. Portanto relacionando a diâmetro do leito (Figura 4.3) e o diâmetro da partícula (Tabela 5.4), obteve-se uma *relação diâmetro de*

*partícula:diâmetro do leito* de 350:1 e que se apresentou inapropriada.

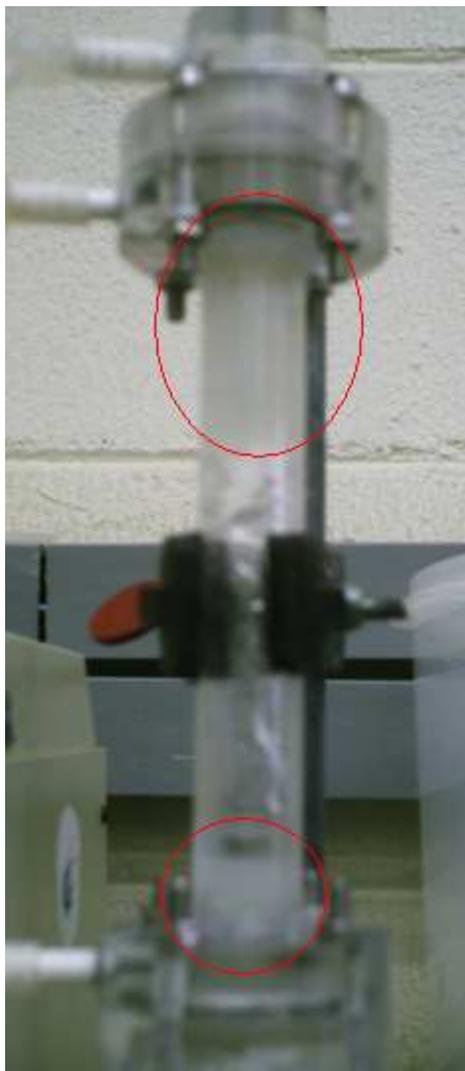


Figura 5.25 - Ensaio em leito poroso utilizando partículas obtidas por atomização.

O método de **emulsificação** apresentou resultado mais satisfatório como observado pela curva de ruptura, Figura 5.26, pois está mais próximo do comportamento desejado e ideal, mostrado na Figura 2.3, ou seja, a resistência a transferência de fase foi menor, ficando evidente uma região em que a concentração de saída foi menor que 5%, *PR*, e a ZTM apresentou valor satisfatório.

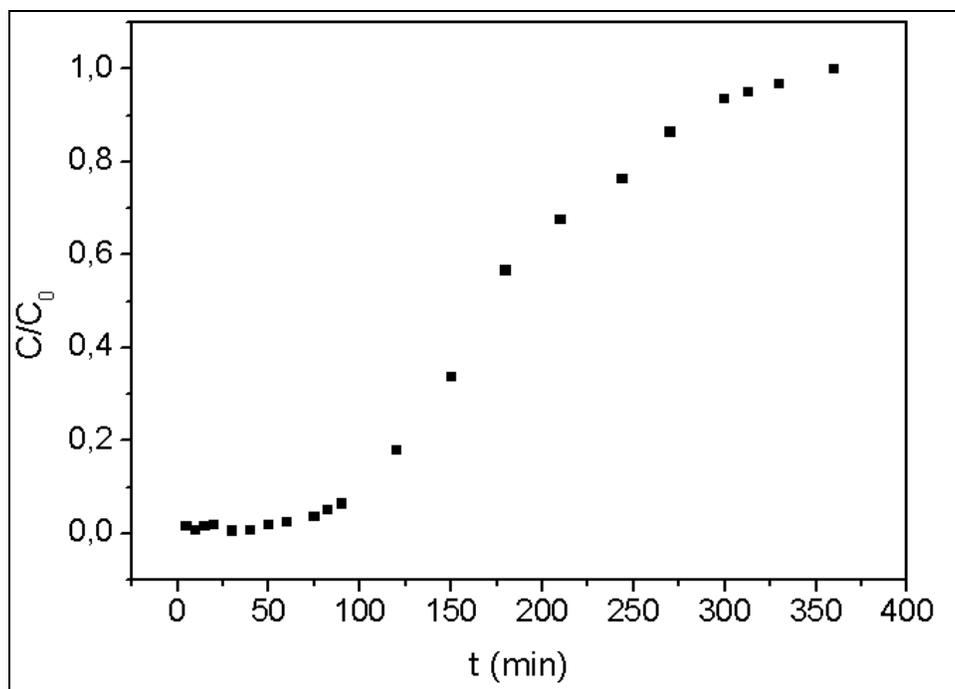


Figura 5.26 – Dinâmica de adsorção de em leito poroso ( $C_0$ : 3,1472 meq/L).

A quantidade de cobre adsorvido pelas partículas foi de 4,510 meq/g, que equivale a 143% da quantidade de cobre removida utilizando Banho Finito. Portanto, para este método, obteve-se uma *relação diâmetro da partícula:diâmetro da coluna* de 13:1, que se mostrou satisfatória à operação em leito poroso. Desta forma, o ensaio 5 do método de emulsificação, utilizando a lavagem com acetona, foi selecionado para o preparo das partículas e realização dos demais experimentos em coluna. Além de ser um método de obtenção de partículas que pode ser estendido à grande escala, por se tratar de uma forma rápida, custo relativamente baixo e tem a vantagem de produzir partículas que podem se adequar a qualquer tamanho de leito, de acordo com os parâmetros de produção adotados, como descrito no item 4.2.1.4.

#### 5.4.2.2 Efeito da vazão

Com partículas obtidas por emulsificação e condições operacionais como descritas nos item 4.2.4.2 e 4.2.4.2.2 foram realizados os ensaios de troca iônica em leito poroso para

avaliar o comportamento da curva de ruptura a diferentes vazões, sendo elas: 1 mL/s, 2 mL/s, 3 mL/s e 4 mL/s. Os resultados obtidos para cada uma das vazões avaliadas estão apresentadas na Figura 5.27. Na Tabela 5.6, encontram-se a quantidade útil e de estagnação adsorvidas, obtidas por balanços de massa como descritos nas Equações (2.2) e (2.3), considerando que as concentrações de saída fossem equivalentes a 5 e 95% da concentração de entrada, respectivamente. Entretanto, para o estudo de vazão, não foi necessário atingir o ponto de equilíbrio, pois este não depende da vazão de alimentação. A ZTM também apresentada na Tabela 5.6, foi obtida utilizando-se a Equação (2.4). A vazão de 1 mL/min, apresentou o melhor resultado para quantidades adsorvidas, como também a menor ZTM. Este resultado pode ser decorrente da variação da transferência de massa predominante em função da vazão. Para vazões mais altas, assim como para o processo em banho finito, a etapa limitante da transferência de massa é a difusão interna, podendo-se inclusive, em alguns casos como no processo em banho finito, desconsiderar a resistência à transferência do seio da fase fluida até a superfície do adsorvente/trocador iônico. Segundo o resultado obtido, a diminuição da vazão, aumenta a resistência no filme externo e também o tempo de residência do fluido, o que permite a difusão do metal pela partícula.

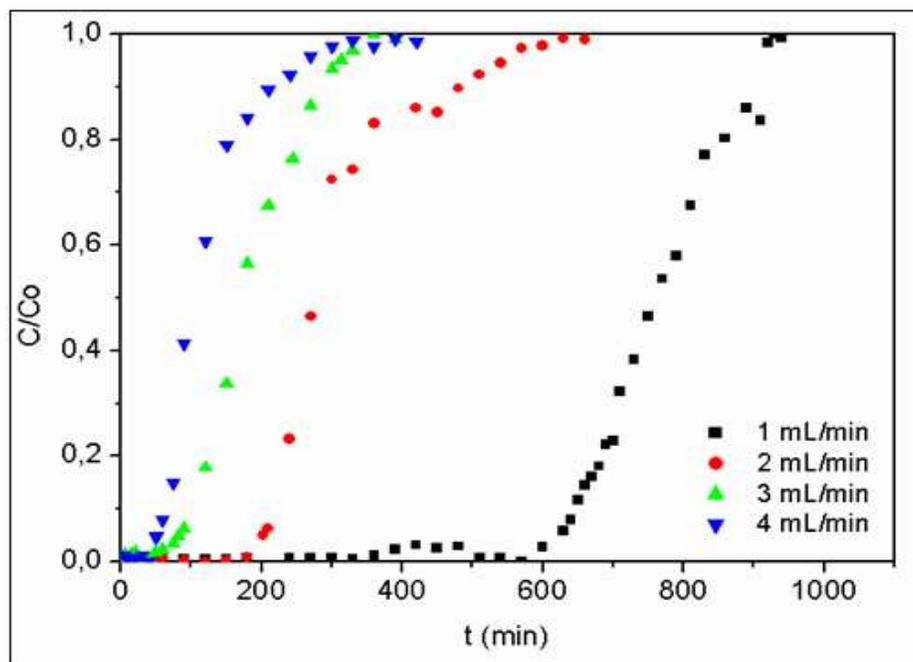


Figura 5.27 – Curva dinâmica de remoção de cobre, no processo de troca iônica em leito poroso em diferentes vazões.

Tabela 5.6 – Parâmetros de transferência de massa em diferentes vazões.

Vazão (mL/min)	$q_u$ (meq/g)	$q_{\text{estagnação}}$ (meq/g)	ZTM
1	5,708	7,029	2,499
2	3,822	5,410	3,903
3	1,919	4,510	7,640
4	0,249	3,202	12,265

A vazão de 1 mL/min apresentou os melhores resultados em termos de zona de transferência de massa, entretanto, indiferente da vazão a quantidade removida no equilíbrio do sistema é a mesma. Portanto, optou-se em trabalhar com a vazão de 3 mL/min, pois, a uma vazão mais alta o tempo operacional necessário para atingir o ponto de equilíbrio seria menor e haveria tempo hábil para a realização de todos os ensaios pertinentes..

## 5.5 TRATAMENTO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO

### 5.5.1 Análise do Processo Predominante

Embora autores como Fiol *et al.* (2006), Papageorgiou *et al.* (2006) e Arica *et al.* (2004) tenham tratados os dados experimentais considerando o processo de remoção de metais pelo alginato como sendo adsorção, o processo predominante é o de troca iônica. O comportamento de sistemas binários envolvendo os íons Cobre e Cálcio, foi avaliado conforme o item 4.2.4.2.c, através da Equação (4.3) e Tabela 4.4, sendo obtida a Figura 5.28. Com este resultado, verificou-se, portanto, que o processo predominante é o de troca iônica, pois o comportamento da razão entre cobre adsorvido e cálcio dessorvido está em torno 1, ou seja, a soma das concentrações de saída de ambos os íons envolvidos, está próxima da concentração de entrada,  $C_0$ . Valores abaixo de 1, indicam que houve adsorção, ou ainda, como suposto no modelo de Bailey e Ollis (1986), que considera que um sítio

ocupado por um determinado íon, pode ser ocupado por um segundo íon, este comportamento discrimina uma adsorção competitiva em que as cargas do adsorvente interagem com mais de um íon, devido a um *déficit* de cargas, e é observado para a concentração de 6,295 meq/L para uma fração de  $Cu^{2+}$  de 0,2. Outro comportamento observado ocorre quando a razão fica maior que 1. Neste caso, devido a competição dos íons, supõe-se que ambos acabam sendo carregados pela solução eletrolítica e perdem o sítio disputado, como no caso da concentração de 9,443 meq/L e uma fração de 0,8.

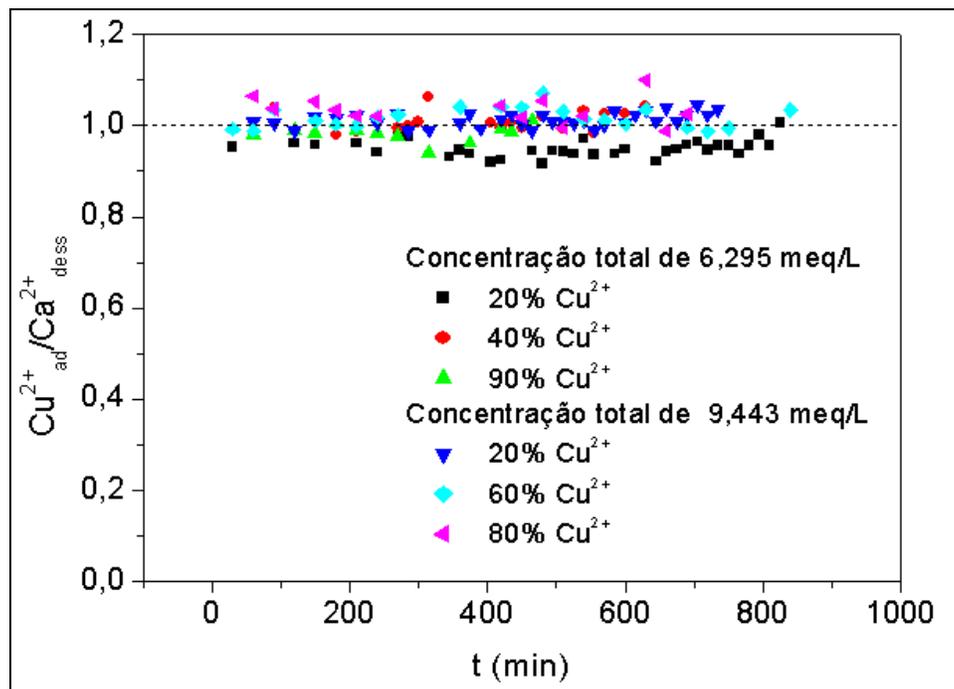


Figura 5.28 – Razão entre Cobre adsorvido e Cálcio dessorvido.

### 5.5.2 Sistemas Binários

Os ensaios envolvendo os íons  $Cu^{2+}-Ca^{2+}$ ,  $Cd^{2+}-Ca^{2+}$  e  $Cu^{2+}-Ca^{2+}$ , mostrados na Tabela 4.4 foram tratados para obtenção de  $q$ , segundo a Equação (2.3). Os resultados obtidos do estudo de equilíbrio estão apresentados nas Figuras 5.29 a 5.31, e mostram que o alginato de cálcio teve uma maior capacidade de remoção do Cobre que foi 7,72 meq/g, enquanto que a do Cádmio foi de 4,94 meq/g.

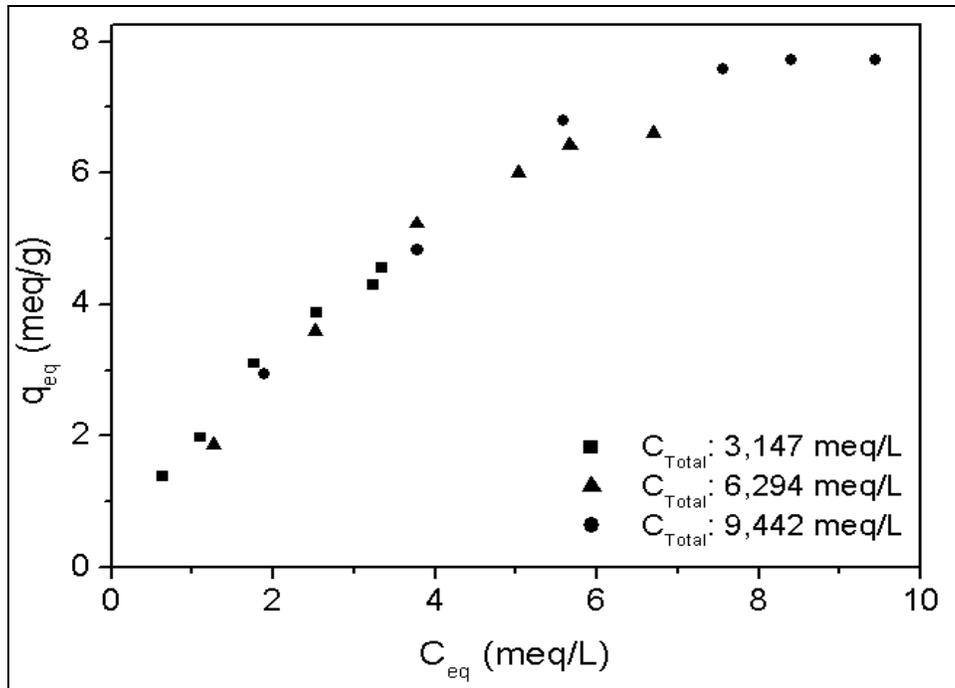


Figura 5.29 – Isoterma de adsorção de  $Cu^{2+}$  em *Alg-Ca*.

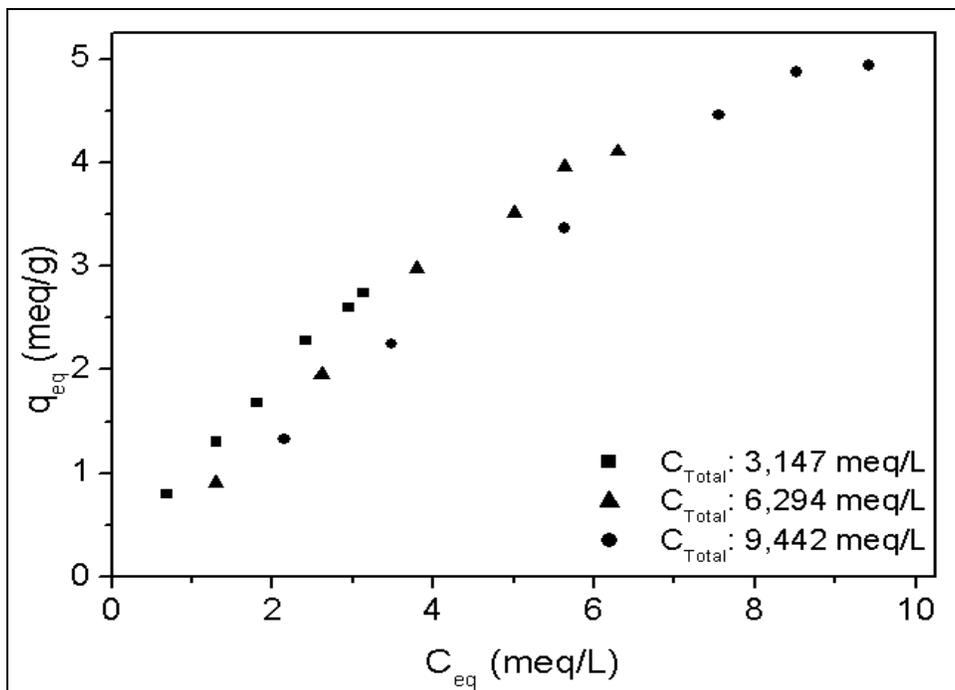
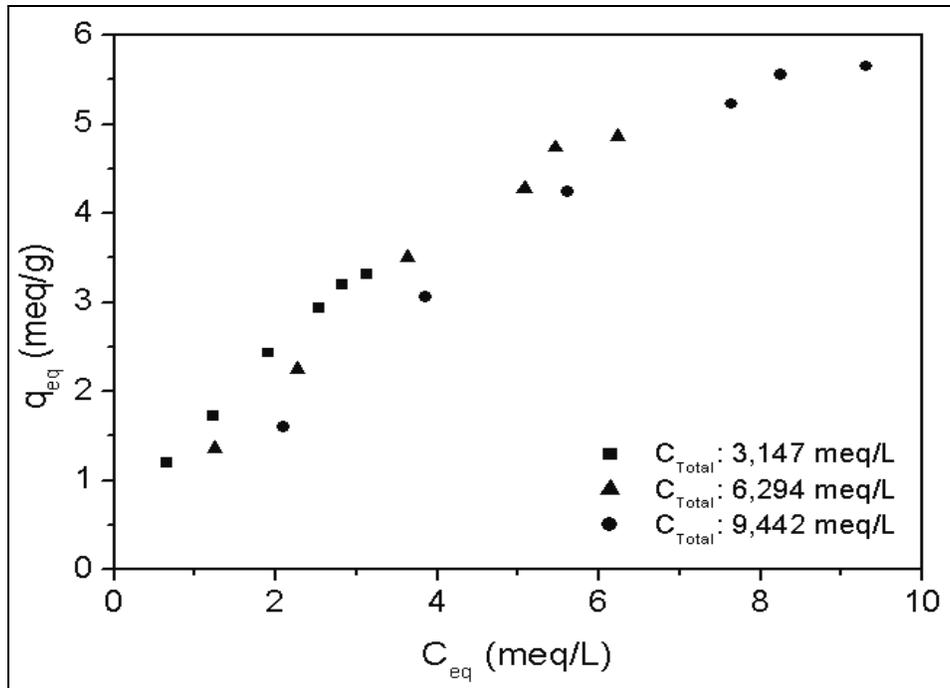


Figura 5.30 – Isoterma de adsorção de  $Cd^{2+}$  em *Alg-Ca*.

Figura 5.31 – Isoterma de adsorção de  $Cu^{2+}$  em *Alg-Cd*.

Papageorgiou *et al.* (2006) investigaram a remoção do cobre e cádmio por alginato, extraído de *Laminaria digitata*, através de ensaios em leito poroso com diâmetro de 1,2 cm e altura de 9,95 cm empacotado com partículas de alginato obtidas pelo método de gotejamento, secas a temperatura ambiente e com diâmetro de 700 $\mu$ , a vazão utilizada foi de 1,5 mL/min, o pH foi de 4,5 e temperatura de 25°C. Segundo seu resultado, o alginato apresentou maior capacidade em remover Cádmio, 4,19 meq/g, do que Cobre, 3 meq/g. Esta variação entre seus resultados e os resultados obtidos neste trabalho podem ser decorrentes das propriedades do alginato utilizado, bem como, das características distintas das partículas obtidas por métodos diferentes.

Comparando a remoção de cobre utilizando *Alg-Ca* e *Alg-Cd*, percebe-se, conforme se pode observar nas Figuras 5.29 e 5.31, pode-se observar que o *Alg-Ca* teve maior capacidade de remoção de  $Cu^{2+}$ . Os valores experimentais da quantidade máxima de cobre removida foram de 7,72 meq/g para o sistema *Alg-Ca*, enquanto que para o sistema *Alg-Cd* foi de 4,94 meq/g. Estes resultados mostram que o cálcio possui uma afinidade pelo Alginato menor que a do cádmio, o que facilita sua liberação para a ocupação do cobre.

Para as concentrações trabalhadas apenas o Cobre em *Alg-Ca* apresentou uma região com patamar no ponto de mais alta concentração final da curva de equilíbrio. Isto indica a saturação completa dos sítios. Este comportamento não foi observado para as demais isotermas.

Um fator determinante no comportamento da troca iônica foi a presença do *MMA*, como o cálcio para os ensaios binários  $Cu^{2+}-Ca^{2+}$  e  $Cd^{2+}-Ca^{2+}$ , e o cádmio, para o ensaio envolvendo os íons  $Cu^{2+}-Cd^{2+}$ . A Figura 5.29, apresenta a isoterma de adsorção de cobre em alginato saturado com íons de Cálcio, obtida através de três diferentes concentrações totais,  $C_{Total}$ , sendo que em cada concentração total as frações dos íons presentes,  $Cu^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ , variaram de acordo com a Tabela 4.4. Nesta Figura, é possível observar que para uma concentração fixa de cobre, o aumento da fração de cálcio faz com que a quantidade de cobre adsorvida seja menor, como observado claramente nos pontos referentes à concentração de 4 meq<sub>Cu</sub>/L. Nesta concentração, a  $C_{Total}$  de 6,294 meq/L com 60% de Cobre e 40% de Cálcio, a quantidade adsorvida,  $q^*$ , foi de 5,25 meq/g. Para a  $C_{Total}$  de 9,442 meq/L contendo 40% Cobre e 60% Cálcio, a quantidade de Cobre adsorvida,  $q^*$ , foi de 4,75 meq/g. Este mesmo comportamento pode ser visto nas Figuras 5.30 e 5.31 que se referem a adsorção de  $Cd^{2+}$  em *Alg-Ca* e  $Cu^{2+}$  em *Alg-Cd*, respectivamente. De acordo com Chen *et al.* (2007), que trabalharam na remoção de Chumbo utilizando *Alg-Ca*, a quantidade de Chumbo removida de uma solução livre de íons de Sódio e Cálcio é de 2,24 e 4,98 meq/g, respectivamente, maior do que em soluções contendo os íons  $Ca^{2+}$  e  $Na^{2+}$  devido à competição iônica.

Os dados de equilíbrio referentes aos sistemas binários de troca iônica foram modelados utilizando isotermas de adsorção monocomponente, item 3.1.1.1.a, isotermas de adsorção de mistura binária, item 3.1.1.1.b, Lei de Ação das Massas, item 3.1.1.3. Os respectivos resultados são observados nos item 5.5.1.1, 5.5.1.2 e 5.5.1.3.

### 5.5.2.1 Isoterma de adsorção para o íon de maior afinidade

Os sistemas binários descritos no item 4.2.4.2.c, foram analisados considerando apenas a presença do íon de maior afinidade, ou seja, foram considerados para o sistema

$Cu^{2+}$ - $Ca^{2+}$ , apenas a adsorção da espécie  $Cu^{2+}$ , para o sistema  $Cd^{2+}$ - $Ca^{2+}$ , considerou-se apenas a presença da espécie  $Cd^{2+}$  e para o sistema  $Cu^{2+}$ - $Cd^{2+}$  apenas a presença do cobre.

Foram avaliados os modelos de Isotermas de Adsorção monocomponente, descritos no item 3.1.1.1.a. Os valores estimados dos parâmetros dos modelos de Isotermas de adsorção estão apresentados na Tabela 5.7, para o Cobre em *Alg-Ca*, na Tabela 5.8, para o Cobre em *Alg-Cd* e na Tabela 5.9 para Cádmiio em *Alg-Ca*, para cada um dos modelos analisados. Os modelos de isotermas de adsorção para o Cobre em *Alg-Ca* e *Alg-Cd* e Cádmiio em *Alg-Ca*, estão apresentados nas Figuras 5.32, 5.33 e 5.34, e as respectivas relações entre as quantidades removidas de metal pelo alginato experimental e previstas pelos modelos estão apresentadas, nas Figuras 5.35, 5.36 e 5.37.

Para o sistema  $Cu^{2+}$ - $Ca^{2+}$ , todos os modelos resultaram em valores de coeficiente de determinação,  $R^2$ , e  $F_{obj}$  satisfatórios, como mostrado na Tabela 5.7, o que indica que os modelos adequaram-se aos dados experimentais. Esta coerência também pode ser observada na Figura 5.32 através das isotermas e pela relação entre  $q^*$ , obtidos experimentalmente,  $q_{exp}$ , e obtidos pelos modelos,  $q_{mod}$ , Figura 5.33.

Segundo Papageorgiou *et al.* (2006) que utilizaram partículas de *Alg-Ca* para remover cobre e cádmio, o modelo de Sips, se comparado aos modelos de Langmuir e Freundlich, representou mais satisfatoriamente a adsorção, devido à heterogeneidade da superfície do adsorvente, principalmente para metais de menor afinidade ao alginato. Entretanto, segundo a Tabela 5.7, o modelo de Radke-Prausnitz apresentou menor desvio entre os dados experimentais e obtidos pelo modelo, com coeficiente de correlação 0,9910, enquanto que o modelo de Freundlich apresentou o menor coeficiente de correlação 0,9828, entretanto, esta variação entre os desvios dos modelos citados é pouco relevante. De acordo com a Figura 5.33, nenhum modelo analisado apresentou discrepância significativa quando comparados aos dados experimentais.

Tabela 5.7 – Parâmetros obtidos para os modelos de isotermas monocomponentes em sistema:  $Cu^{2+}$  -  $Ca^{2+}$ .

Modelo	Parâmetros	F <sub>obj</sub>	R <sup>2</sup>	Equação
Langmuir	q <sub>max</sub> (meq/g)=14,540 b (L/meq)=0,139	0,069	0,990	3.2
Freundlich	K (meq/g)=2,020 n=0,658	1,054	0,982	3.3
Redlich-Peterson	q <sub>max</sub> (meq/g)=20,7841 b(L/meq)=0,091 n=1,1331	0,56198	0,9908	3.5
Toth	q <sub>max</sub> (meq/g)=13,207 b(L/meq)=0,108 n=1,1455	0,566	0,990	3.6
Radke-Prausnitz	q <sub>max</sub> (meq/g)=40,555 b(L/meq)=4,677 n=2,139	0,549	0,991	3.7
Sips	q <sub>max</sub> (meq/g)=25,332 b(L/meq)=0,077 n=0,847	0,592	0,988	3.8

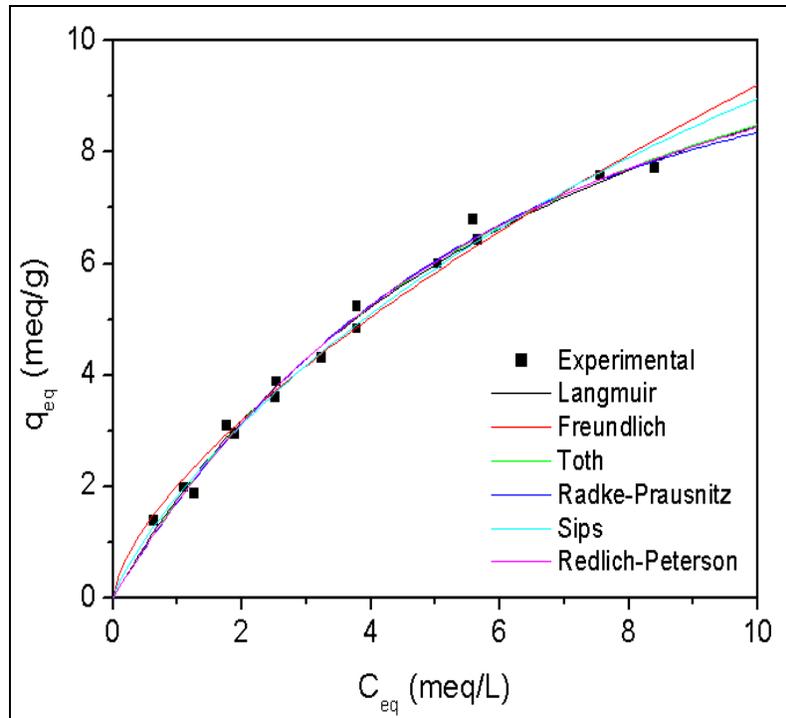


Figura 5.32 – Isotermas de adsorção de  $Cu^{2+}$  em *Alg-Ca*: sistema monocomponente.

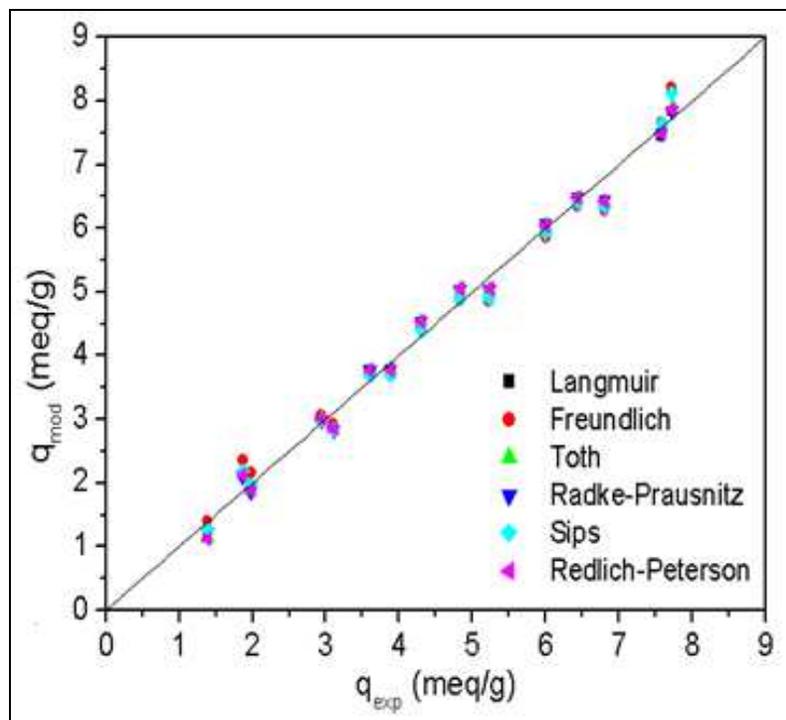


Figura 5.33 – Relação entre  $q^*$  obtidos por modelos de sistema monocomponente,  $q_{mod}$ , e dos dados experimentais,  $q_{exp}$  para o  $Cu^{2+}$  em *Alg-Ca*.

A Tabela 5.8 apresenta o resultado dos modelos aplicados ao sistema  $Cu^{2+}$ - $Cd^{2+}$  utilizando *Alg-Cd*. O ajuste dos modelos foi satisfatório, segundo os valores de  $F_{obj}$  e  $R^2$ , entretanto, comparando-se os valores dos parâmetros apresentados na Tabela 5.8 com os da Tabela 5.7, percebe-se que houve variações significativas destes valores. Admitindo-se que para estes modelos aplicados, apenas a presença do íon de maior afinidade, ou seja, o cobre, foi considerado, supõe-se que estes parâmetros deveriam ser similares, o que não ocorreu, sendo, portanto, os modelos de Isoterma de Adsorção para sistema monocomponente, insatisfatórios para o tratamento de tais sistemas. A Figura 5.34, apresenta a Isoterma de Adsorção de  $Cu^{2+}$  em *Alg-Cd*, sendo o comportamento dos modelos similar ao obtido experimentalmente, como também observado na Figura 5.37 que relaciona o valor de  $q^*$  obtido experimentalmente,  $q_{exp}$ , e obtido através dos modelos,  $q_{mod}$ .

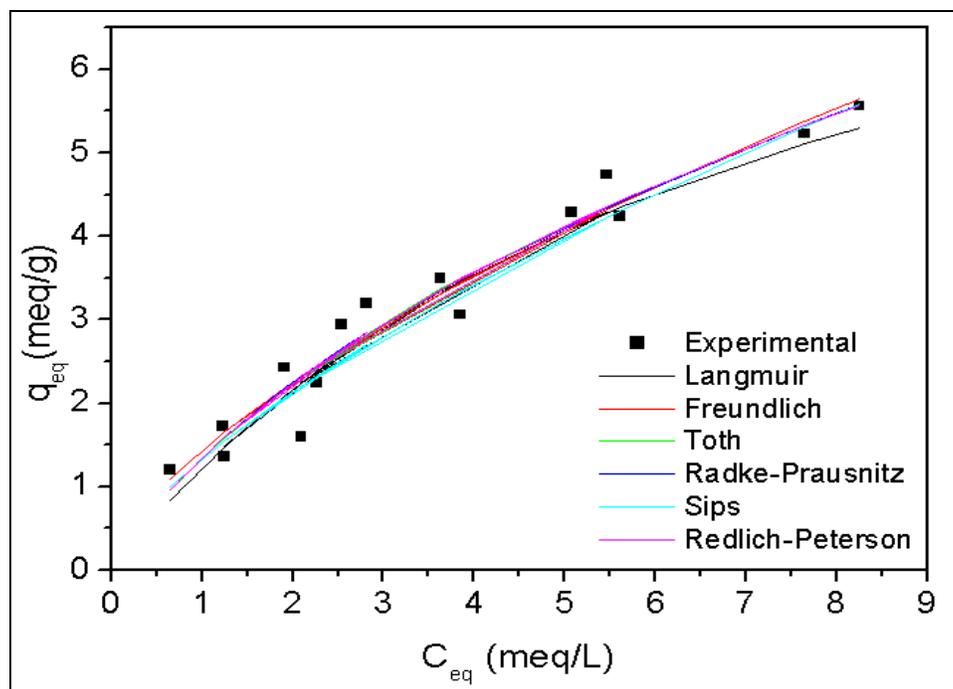


Figura 5.34 – Isotermas de adsorção de  $Cu^{2+}$  em *Alg-Cd*: sistema monocomponente.

Tabela 5.8 – Parâmetros obtidos para os modelos de isotermas monocomponentes para o sistema:  $Cu^{2+}$  -  $Cd^{2+}$ .

Modelo	Parâmetros	$F_{obj}$	$R^2$	Equação
Langmuir	$q_{max}$ (meq/g)=9,815 $b$ (L/meq)=0,141	0,374	0,943	3.2
Freundlich	$K$ (meq/g)=1,432 $n$ =0,650	1,408	0,949	3.3
Redlich-Peterson	$q_{max}$ (meq/g)=3,353 $b$ (L/meq)=0,674 $n$ =0,591	1,382	0,951	3.5
Toth	$q_{max}$ (meq/g)=39,809 $b$ (L/meq)=0,304 $n$ =0,429	1,378	0,951	3.6
Radke-Prausnitz	$q_{max}$ (meq/g)=1,914 $b$ (L/meq)=0,939 $n$ =0,456	1,393	0,950	3.7
Sips	$q_{max}$ (meq/g)=1605,21 $b$ (L/meq)=0,0008 $n$ = -0,681	0,302	0,944	3.8

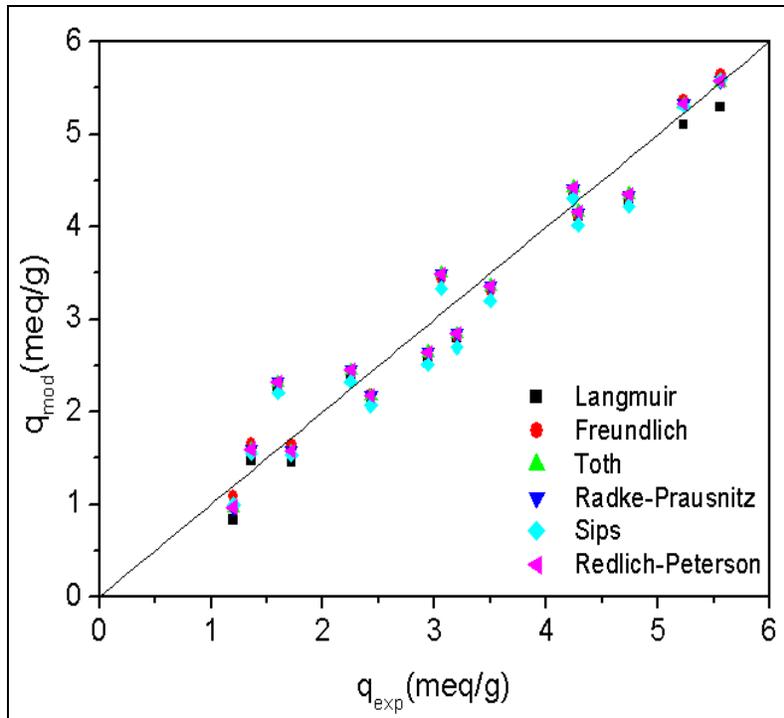


Figura 5.35 – Relação entre  $q^*$  obtidos por modelos de sistema monocomponente,  $q_{mod}$ , e dos dados experimentais,  $q_{exp}$  para o  $Cu^{2+}$  em *Alg-Cd*.

Para o sistema envolvendo os íons  $Cd^{2+}-Ca^{2+}$ , os parâmetros obtidos pelos modelos que consideram apenas a adsorção do íon de maior afinidade,  $Cd^{2+}$ , são mostrados na Tabela 5.9. É possível observar que os valores de coeficiente de determinação,  $R^2$ , e  $F_{obj}$  foram satisfatórios, o que indica que os modelos adequaram-se aos dados experimentais. Entretanto, a interferência do cálcio sobre o sistema  $Cd^{2+}-Ca^{2+}$  foi maior, se comparado ao sistema  $Cu^{2+}-Ca^{2+}$ , o que indica que o alginato teve maior afinidade ao Cobre do que ao Cádmio. A Figura 5.36 apresenta a Isoterma de Adsorção de Cádmio em *Alg-Ca* e a Figura 5.37, a relação entre  $q^*$ , obtido experimentalmente,  $q_{exp}$ , e obtido pelos modelos,  $q_{mod}$ . Através de ambas, é possível observar o ajuste satisfatório dos modelos aos dados experimentais.

Tabela 5.9 – Parâmetros obtidos para os modelos de isotermas monocomponentes para o sistema:  $Cd^{2+}$  -  $Ca^{2+}$ .

<b>Modelo</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>F<sub>obj</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Equação</b>
Langmuir	$q_{max}$ (meq/g)= 11,838 $b$ (L/meq)= 0,079	0,312	0,961	3.2
Freundlich	$K$ (meq/g)= 1,021 $n= 0,737$	0,934	0,959	3.3
Redlich-Peterson	$q_{max}$ (meq/g)= 6,855 $b$ (L/meq)= 0,156 $n= 0,806$	0,890	0,961	3.5
Toth	$q_{max}$ (meq/g)=18,122 $b$ (L/meq)= 0,127 $n= 0,734$	0,890	0,961	3.6
Radke-Prausnitz	$q_{max}$ (meq/g)= 5,135 $b$ (L/meq)= 0,200 $n= 0,592$	0,891	0,961	3.7
Sips	$q_{max}$ (meq/g)= 273,628 $b$ (L/meq)= 0,003 $n= 0,794$	0,286	0,958	3.8

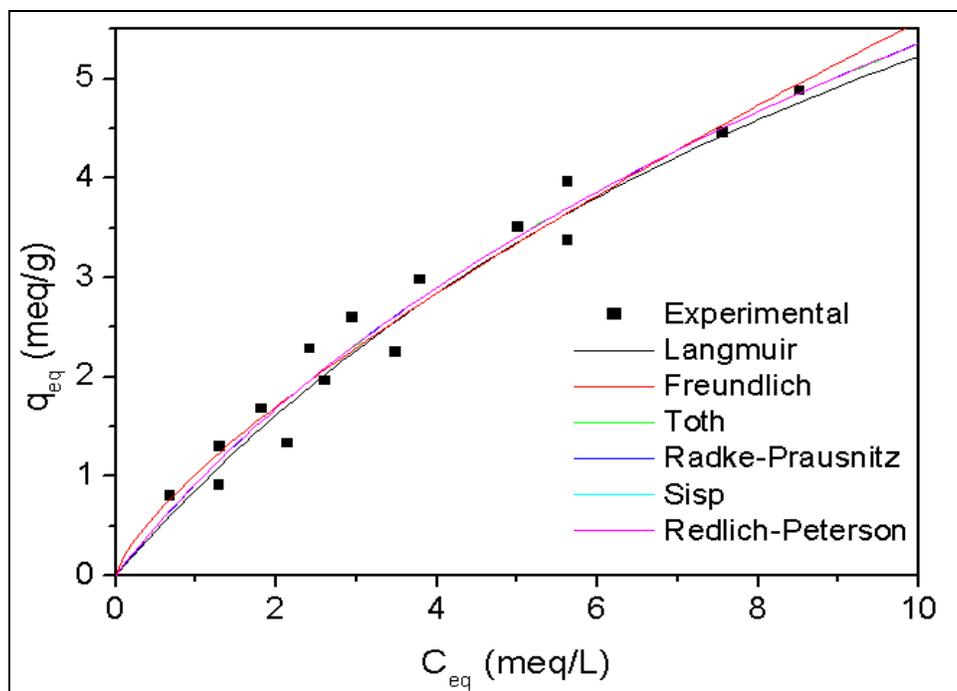


Figura 5.36 – Isotermas de adsorção de  $Cd^{2+}$  em *Alg-Ca*: sistema monocomponente.

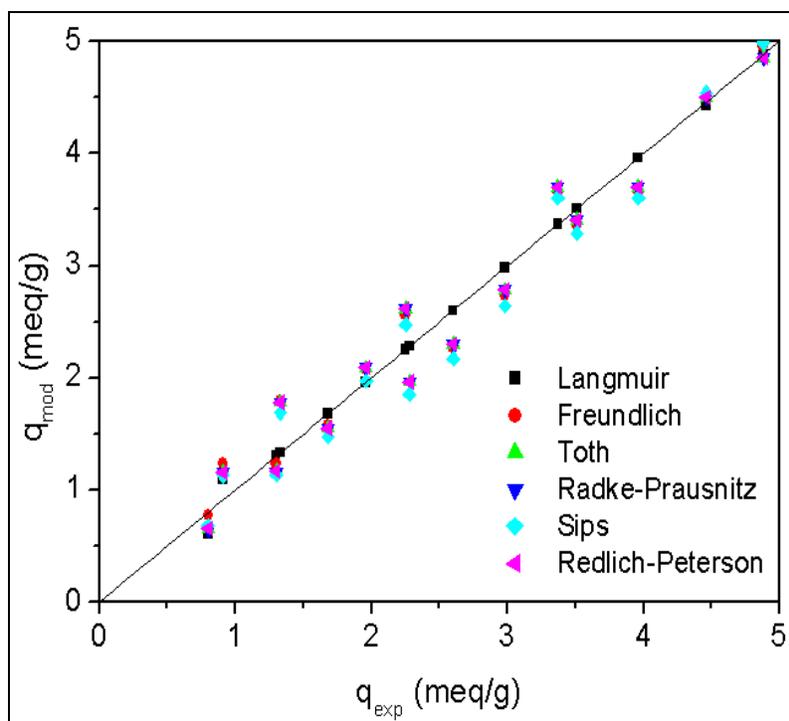


Figura 5.37 – Relação entre  $q^*$  obtidos por modelos para sistema monocomponente,  $q_{mod}$ , e dos dados experimentais,  $q_{exp}$  para  $Cd^{2+}$  em *Alg-Ca*.

Os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Sips, Radke-Prausnitz e Toth, foram avaliados por Limons (2008), que trabalhou na remoção de metais utilizando macrófita aquática, e todos os modelos, exceto Freundlich, apresentaram  $R^2$  acima de 0,90.

### 5.5.2.2 Isoterma de adsorção - mistura binária

Os dados de equilíbrio para os sistemas binários  $Cu^{2+}-Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}-Cd^{2+}$  e  $Cd^{2+}-Ca^{2+}$  foram analisados utilizando isotermas de adsorção binárias, neste caso, considera-se a presença de MMA. Os modelos avaliados, descritos no item 3.1.1.1.b, foram utilizados para representar os dados de equilíbrio cujos resultados são apresentados nas Figuras 5.38, 5.41 e 5.42.

Os parâmetros estimados para cada um dos modelos de isotermas binárias analisados para o sistema  $Cu^{2+}-Ca^{2+}$  são apresentados na Tabela 5.10. Os resultados obtidos para diferentes modelos, para o parâmetro  $q_{max}$ , se mostraram mais coerentes quando comparado aos resultados obtidos por modelos que consideram apenas o íon de maior interesse, como mostrado anteriormente no item 5.5.1.1. A função objetivo,  $F_{obj}$ , calculada utilizando a Equação (4.6), bem como o coeficiente de determinação,  $R^2$ , que não apresentaram discrepâncias significativas, o que demonstra a coerência entre os dados experimentais e os modelados. O modelo de Freundlich apresentou o maior valor de  $R^2$ , 0,983, enquanto o modelo de Langmuir-Freundlich apresentou o menor  $R^2$ , ou seja, 0,897. O valor do parâmetro  $q_{max}$  para todos os modelos foi abaixo do valor de  $CEC_{Total}$  obtido experimentalmente, sendo, portanto satisfatório, considerando que apenas parte do cálcio presente no alginato está disponível à troca iônica. A Figura 5.38, apresenta a relação entre  $q_{max}$ , obtido experimentalmente,  $q_{exp}$ , e obtido através dos modelos,  $q_{mod}$ , sendo que não houve variações significativas destes valores.

Tabela 5.10 – Parâmetros obtidos para os modelos de isoterma:  $Cu^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ .

Modelo	Parâmetros	F <sub>obj</sub>	R <sup>2</sup>	Equação
Langmuir	$K_{Cu}$ (meq/L)=4,276 $K_{Ca}$ (meq/L)=8,617 $q_{max}$ (meq/g)=12,433	6,744	0,923	(3.17)
Langmuir com inibição	$K_{Cu}$ (meq/L)=3,826 $K_{Ca}$ (meq/L)=8,148 $K$ (meq/L) <sup>2</sup> =111,072 $q_{max}$ (meq/g) = 11,570	8,836	0,917	(3.28)
Langmuir com potencia	$K_{Cu}$ (meq/L)= 4,572 $K_{Ca}$ (meq/L)= 9,967 $k3$ = 1,007 $k4$ = 0,633 $q_{max}$ (meq/g) =12,399	5,349	0,941	(3.29)
Langmuir-Freundlich	$b_1$ (L/meq)=0,281 $b_2$ (L/meq)=0,227 $K_1$ =1,351 $K_2$ =0,893 $q_{max}$ (meq/g)=9,760	5,605	0,897	(3.30)
Freundlich	$a_{12}$ =0,00024 $a_{21}$ =0,00010 $b_{11}$ =4,983 $b_{12}$ =4,514 $b_{21}$ =5,542 $b_{22}$ =-0,217	6,926	0,983	(3.31)
Jain e Snoeyink	$q_{Cu}$ (meq/g)= 12,139 $q_{Ca}$ (meq/g) = 18,330 $a_{Cu}$ (L/meq)= 0,243 $a_{Ca}$ (L/meq)=0,071	6,570	0,917	(3.33) e (3.34)

Para o modelo de Freundlich, assim como mostrado no item 3.1.1.1.b, é necessário o uso de parâmetros dos sistemas monocomponentes, portanto, para o cobre adotaram-se os parâmetros mostrados na Tabela 5.7.

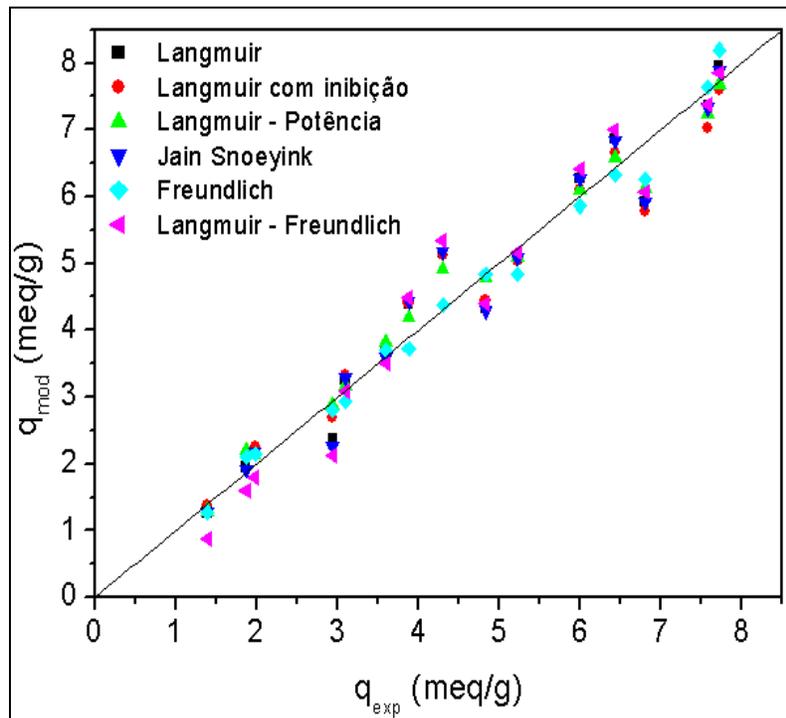


Figura 5.38 – Relação entre  $q^*$  obtidos por modelos para sistema binário,  $q_{mod}$ , e dos dados experimentais,  $q_{exp}$  para  $Cu^{2+}$  em Alg-Ca.

Os modelos de isotermas de adsorção para sistema binário foram avaliados segundo a influência do íon de menor afinidade e da concentração total na quantidade de cobre removida. A Figura 5.39 apresenta a Isoterma de Langmuir, equação 3.17, adotando-se os parâmetros mostrados na Tabela 5.10, e fazendo com que diferentes isotermas sejam analisadas à concentração total de cálcio fixa, sendo que as concentrações de Cálcio adotadas foram: 0 meq/L, 1 meq/L, 2 meq/L, 5 meq/L, 10 meq/L e 20 meq/L. É possível observar que, quanto maior a concentração de Cálcio na mistura, menor a capacidade de remoção de íons  $Cu^{2+}$ , como mostrado no item 5.5.2. Isso ocorre devido à competitividade entre as espécies, sendo os íons  $Ca^{2+}$  vistos como interferentes do processo. A Figura 5.40 apresenta uma comparação da relevância da presença de íons  $Ca^{2+}$  nos diferentes modelos

analisados, estando sua concentração fixa em: 1 meq/L e 10 meq/L, e mostra o comportamento similar à isoterma de Langmuir para os demais modelos utilizados, exceto a Isoterma de Freundlich que apresenta comportamento sigmoidal com o aumento da concentração do íon interferente.

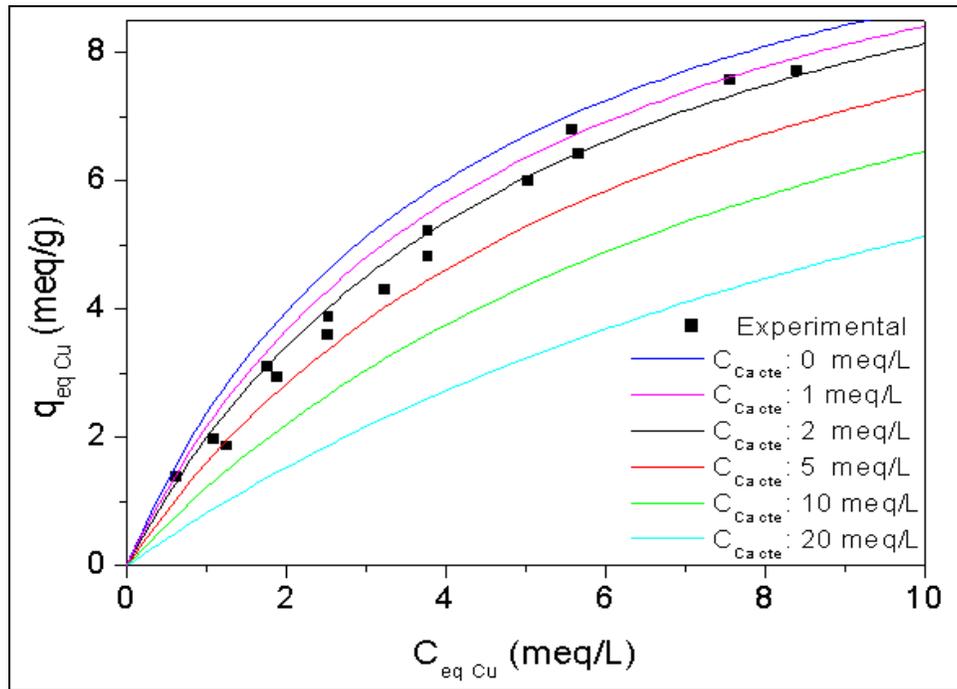


Figura 5.39 – Comportamento de adsorção de  $Cu^{2+}$  em *Alg-Ca* a diferentes concentrações de  $Ca^{2+}$  segundo a isoterma de Langmuir.

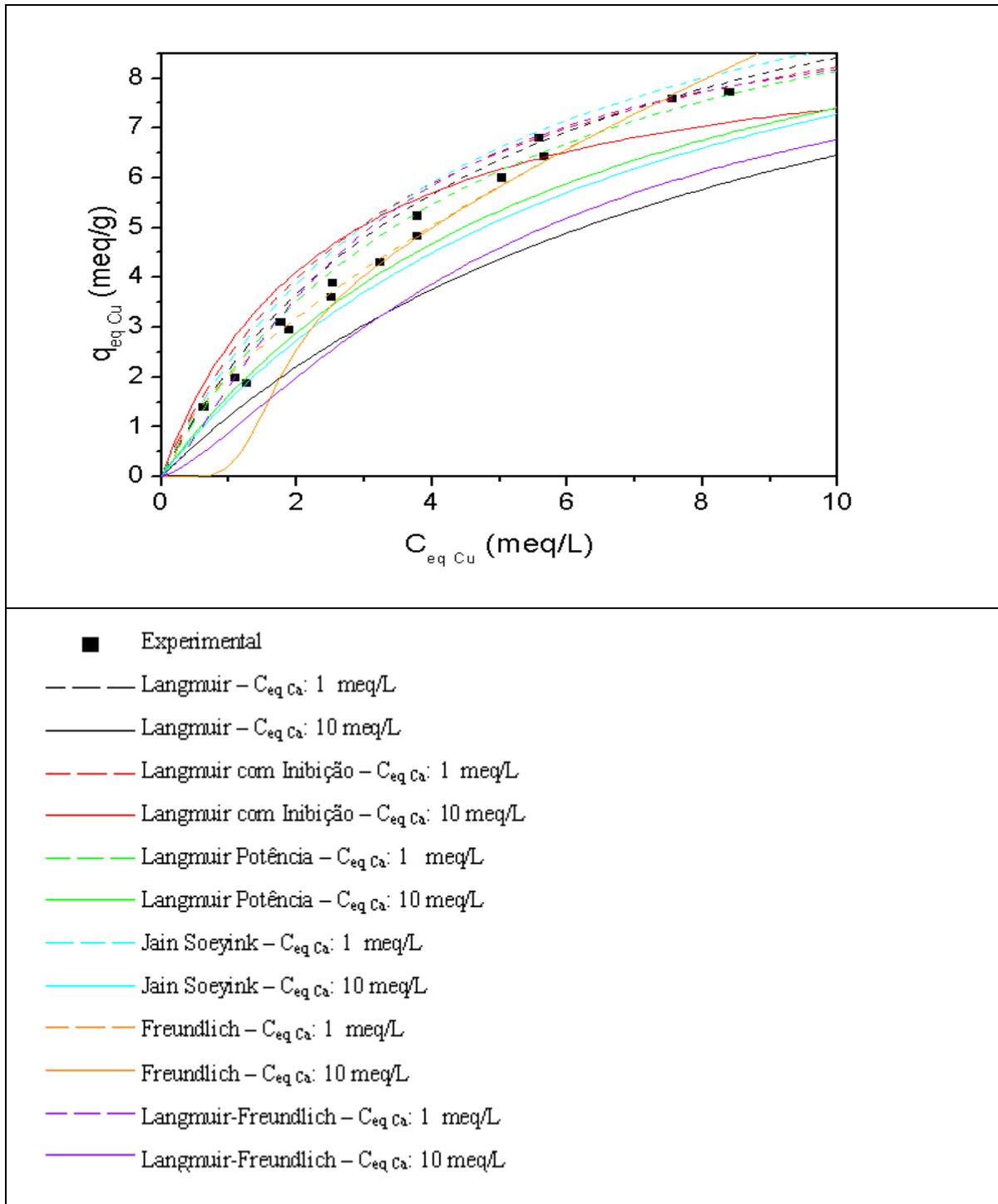


Figura 5.40 - Comportamento de adsorção de  $Cu^{2+}$  em *Alg-Ca* a diferentes concentrações de  $Ca^{2+}$  nos diferentes modelos de Isoterma de sistema binário analisados.

O sistema  $Cu^{2+}-Cd^{2+}$  em *Alg-Cd* também foi avaliado através das isotermas de

adsorção para sistema binário, como apresentado na Tabela 5.11. O modelo de Langmuir – Potência apresentou o melhor resultado ( $R^2$  igual a 0,988), enquanto o modelo de Jain Snoeyink apresentou o resultado mais discrepante ( $R^2$  igual a 0,944). A Figura 5.41 apresenta a relação entre  $q^*$ , obtido experimentalmente,  $q_{exp}$ , e obtido dos modelos,  $q_{mod}$ , sendo, graficamente, observa-se um ajuste satisfatório dos modelos empregados.

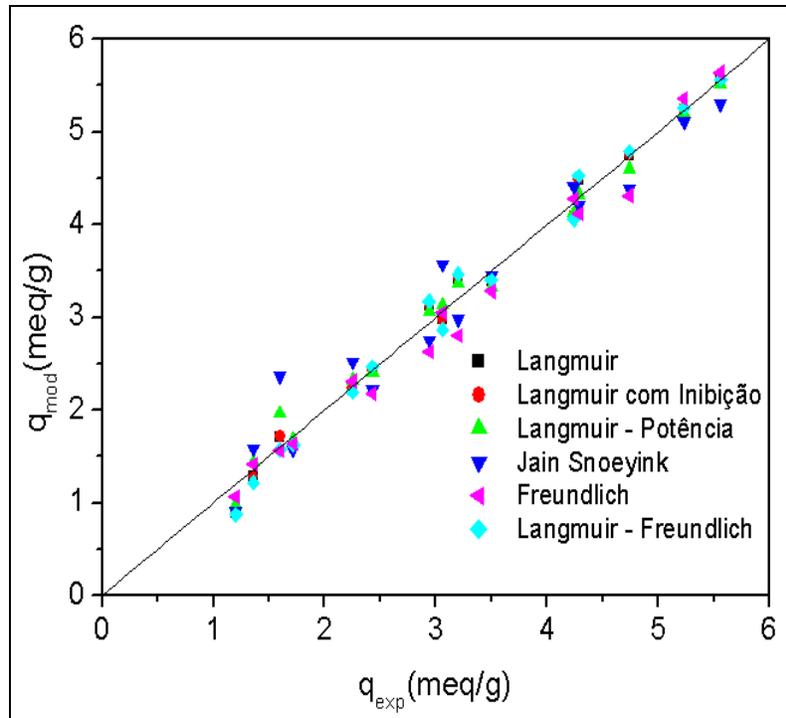


Figura 5.41 – Relação entre  $q^*$  obtidos por modelos para sistema binário,  $q_{mod}$ , e dos dados experimentais,  $q_{exp}$  para  $Cu^{2+}$  em *Alg-Cd*.

Tabela 5.11 – Parâmetros obtidos para os modelos de isoterma:  $Cu^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ .

Modelo	Parâmetros	F <sub>obj</sub>	R <sup>2</sup>	Equação
Langmuir	$K_{Cu}$ (meq/L)=4,468 $K_{Cd}$ (meq/L)=7,246 $q_{max}$ (meq/g)=9,087	1,079	0,955	(3.17)
Langmuir com inibição	$K_{Cu}$ (meq/L)=4,464 $K_{Cd}$ (meq/L)=7,236 $K$ (meq/L) <sup>2</sup> =0,363E-8 $q_{max}$ (meq/g) = 9,082	1,079	0,955	(3.28)
Langmuir com potencia	$K_{Cu}$ (meq/L)= 1,328 $K_{Cd}$ (meq/L)= 2,293 $k3$ = 0,746 $k4$ = 0,561 $q_{max}$ (meq/g) =4,548	0,759	0,988	(3.29)
Jain e Snoeyink	$q_{Cu}$ (meq/g)= 10,487 $q_{Cd}$ (meq/g) = 1,539 $a_{Cu}$ (L/meq)= 0,172 $a_{Cd}$ (L/meq)=-34,473	22,973	0,944	(3.30)
Freundlich	$a_{12}$ =0,00058 $a_{21}$ =0,00069 $b_{11}$ =0,562 $b_{12}$ =3,574 $b_{21}$ =3,965 $b_{22}$ =0,132	2,337	0,937	(3.31)
Langmuir-Freundlich	$b_1$ (L/meq)=1,039 $b_2$ (L/meq)=1,188 $K_1$ =0,238 $K_2$ =0,119 $q_{max}$ (meq/g)=8,554	0,817	0,986	(3.33) e (3.34)

No modelo de isoterma binária de Freundlich é necessário conhecer os parâmetros da isoterma monocomponente para o cobre, cujos valores são apresentados na Tabela 5.12.

Os modelos matemáticos de isotermas de adsorção considerando mistura binária foram satisfatórios para o tratamento do sistema  $Cd^{2+}-Ca^{2+}$  embora não tenha a mesma eficiência de troca iônica que o sistema  $Cu^{2+}-Ca^{2+}$ . Os valores estimados do parâmetro  $q_{max}$  pelos diferentes modelos de isotermas binárias analisados mostraram-se coerente com o valor obtido através dos dados experimentais e abaixo do valor de  $CEC_{Total}$ . O modelo de Langmuir-Freundlich, contrariamente ao resultado obtido para a mistura  $Cu^{2+}-Ca^{2+}$ , foi o que melhor descreveu o comportamento dos dados experimentais de  $Cd^{2+}-Ca^{2+}$ , resultando em um coeficiente de determinação,  $R^2$ , de 0,992 enquanto o modelo de Langmuir com Inibição apresentou o resultado mais discrepante, sendo o coeficiente de determinação,  $R^2$ , de 0,987.

Tabela 5.12 – Parâmetros obtidos para os modelos de isoterma:  $Cd^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ .

Modelo	Parâmetros	F <sub>obj</sub>	R <sup>2</sup>	Equação
Langmuir	$K_{Cu}$ (meq/L)= 6,275 $K_{Ca}$ (meq/L)= 8,407 $q_{max}$ (meq/g)= 8,832	0,620	0,994	(3.17)
Langmuir com inibição	$K_{Cu}$ (meq/L)=4,641 $K_{Ca}$ (meq/L)= 6,545 $K$ (meq/L) <sup>2</sup> =79,674 $q_{max}$ (meq/g) = 7,501	1,934	0,987	(3.28)
Langmuir com potencia	$K_{Cu}$ (meq/L)= 6,351 $K_{Ca}$ (meq/L)= 8,764 $k_3$ = 1,020 $k_4$ = 0,925 $q_{max}$ (meq/g) =8,911	0,555	0,994	(3.29)
Jain e Snoeyink	$q_{Cu}$ (meq/g)= 8,497 $q_{Ca}$ (meq/g) = 17,019 $a_{Cu}$ (L/meq)= 0, 1696 $a_{Ca}$ (L/meq)=0,052	0,490	0,993	(3.30)
Freundlich	$a_{12}$ =-0,908 $a_{21}$ =0,003 $b_{11}$ =0,003 $b_{12}$ =-0,008 $b_{21}$ =3,043 $b_{22}$ =0,596	1,586	0,983	(3.31)
Langmuir-Freundlich	$K_1$ (meq/L)= 5,675 $K_2$ (meq/L)= 7,781 $K_3$ =1,105 $K_4$ =1,115 $q_{max}$ (meq/g)= 7,784	0,476	0,992	(3.33) e (3.34)

Assim como para o cobre, no modelo de isoterma binária de Freundlich é necessário conhecer os parâmetros da Isoterma monocomponente para o cádmio, cujos valores são apresentados na Tabela 5.9, e na Figura 5.42.

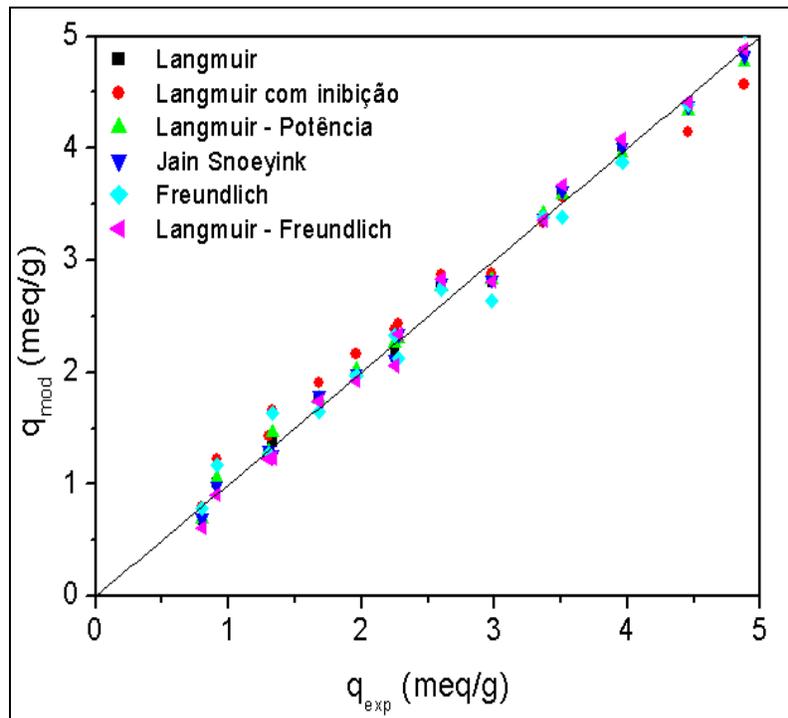


Figura 5.42 – Relação entre  $q^*$  obtidos por modelos para sistema binário,  $q_{mod}$ , e dos dados experimentais,  $q_{exp}$  para  $Cd^{2+}$  em *Alg-Ca*.

### 5.5.2.3 Lei de ação das massas

Os dados de equilíbrio dos sistemas binários  $Cu^{2+}-Ca^{2+}$ ,  $Cd^{2+}-Ca^{2+}$  e  $Cu^{2+}-Cd^{2+}$  de troca iônica também foram avaliados pela Lei de Ação das Massas Ideal e Não Ideal, representados respectivamente pelas Equações (3.51) e (5.58). Na Lei da Ação das Massas não ideal os coeficientes de atividade de ambas as fases foram considerados. O modelo de Bromley, mostrado no item 3.1.1.3.1, foi utilizado para obter o coeficiente de atividade para a fase líquida, mostrado na Tabela 5.14. Na fase sólida (alginato), foram utilizados os modelos de Grandezas em Excesso de Wilson, dado pela Equação (3.64), e NRTL, dado

pela Equação (3.65).

O parâmetro  $CEC_{disponivel}$  foi considerado como sendo a quantidade máxima do íon de maior afinidade adsorvida na respectiva concentração quando sua presença é de 100%, conforme descrito no item 4.2.2.3, sendo estes valores apresentados na Tabela 5.13. A partir destes resultados obteve-se a capacidade de troca iônica e calculou-se a quantidade de cálcio remanescente no alginato, através da Equação (4.5).

Tabela 5.13 – Valores de  $CEC_{disponivel}$ .

Ensaio	CEC (meq/g)
$C_{Total}$ : 3,147 meq/L $x_{Cu}$ : 1,00 $x_{Ca}$ : 0,00	4,56
$C_{Total}$ : 6,294 meq/L $x_{Cu}$ : 1,00 $x_{Ca}$ : 0,00	6,60
$C_{Total}$ : 9,442 meq/L $x_{Cu}$ : 1,00 $x_{Ca}$ : 0,00	7,73
$C_{Total}$ : 3,147 meq/L $x_{Cd}$ : 1,00 $x_{Ca}$ : 0,00	2,74
$C_{Total}$ : 6,294 meq/L $x_{Cd}$ : 1,00 $x_{Ca}$ : 0,00	4,11
$C_{Total}$ : 9,442 meq/L $x_{Cd}$ : 1,00 $x_{Ca}$ : 0,00	4,94
$C_{Total}$ : 3,147 meq/L $x_{Cu}$ : 1,00 $x_{Cd}$ : 0,00	3,32
$C_{Total}$ : 6,294 meq/L $x_{Cu}$ : 1,00 $x_{Cd}$ : 0,00	4,86
$C_{Total}$ : 9,442 meq/L $x_{Cu}$ : 1,00 $x_{Cd}$ : 0,00	5,65

O coeficiente de atividade da fase sólida, apresentado na Tabela 5.14, foi obtido através de dados experimentais utilizando o modelo de Bromley, Equação 3.60, que se trata de um modelo para a fase líquida; entretanto foi utilizado para a fase sólida, pois esta não possui modelos específicos. Embora o modelo leve em consideração a quantidade de cada um dos íons presentes, não houve variação do valor obtido pois o modelo leva também em consideração a carga iônica, que manteve-se constante. De acordo com os resultados obtidos, é possível concluir que a força eletrostática de cada um dos íons presentes varia segundo o meio em que se encontra, ou seja, o Cobre, por exemplo, na presença do Cálcio resultou em  $\gamma^{Alg}$  de 0,905, enquanto na presença de Cádmio, seu valor caiu para 0,722. Segundo este resultado, a atividade do Cobre na presença de Cálcio é maior quando comparada à sua presença ao Cádmio, o que facilita a interação com a fase sólida.

Tabela 5.14 – Coeficiente de Atividade para a fase sólida.

	$\gamma_{M_1}^{Alg}$	$\gamma_{M_2}^{Alg}$
$Cu^{2+}-Ca^{2+}$	0,905	0,668
$Cd^{2+}-Ca^{2+}$	0,713	0,209
$Cu^{2+}-Cd^{2+}$	0,722	0,242

Os valores do coeficiente de correlação apresentados na Tabela 5.15 e as curvas simuladas pela Lei da Ação das Massas apresentadas nas Figuras 5.43, 5.44 e 5.45 descreveram apropriadamente os sistemas investigado nos três níveis de concentração. De acordo com a Tabela 5.15, observa-se que a função objetivo,  $F_{obj}$ , dada pela equação 4.6, apresentou-se satisfatório para todos os modelos analisados, sendo que o modelo LAM – Wilson apresentou melhor ajuste, entretanto a diferença para os demais modelos é pouco significativa. Os parâmetros estimados na modelagem pela Lei da Ação das Massas para o sistema  $Cu^{2+}-Ca^{2+}$  utilizando tanto o modelo de Wilson como o modelo NRTL ou ainda o modelo de Lei de Ação das Massas ideal são apresentados na Tabela 5.16.

Tabela 5.15 – Parâmetros para o modelo de Lei de Ação das Massas para o sistema binário *Cu-Ca*.

Modelo	Parâmetros obtidos	$F_{obj}$	$R^2$
LAM – Wilson	$W_{Cu,Ca} = 0,633$ $W_{Ca-Cu} = 1,113$ $K^* = 0,705$	0,060	0,994
LAM – NRTL	$B_{Cu-Ca}=1,048$ $B_{Ca-Cu}=1,025$ $\alpha=1,024$ $K^*= 0,652$	0,078	0,989
LAM – Ideal	$K^*=0,476$	0,100	0,989

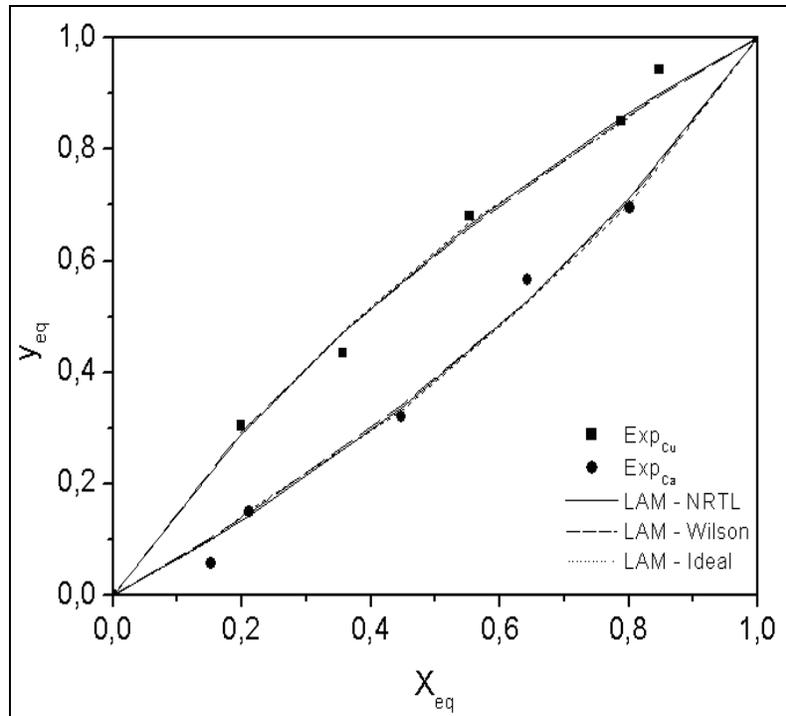


Figura 5.43 – Lei de Ação das Massas: *Cu-Ca* 3,147 meq/L.

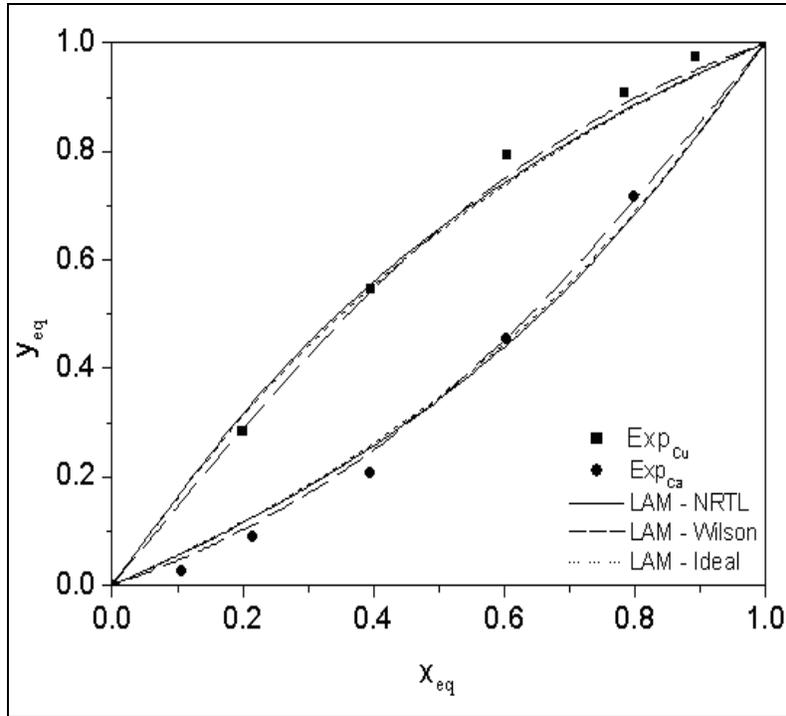


Figura 5.44 – Lei de Ação das Massas: *Cu-Ca* 6,294 meq/L.

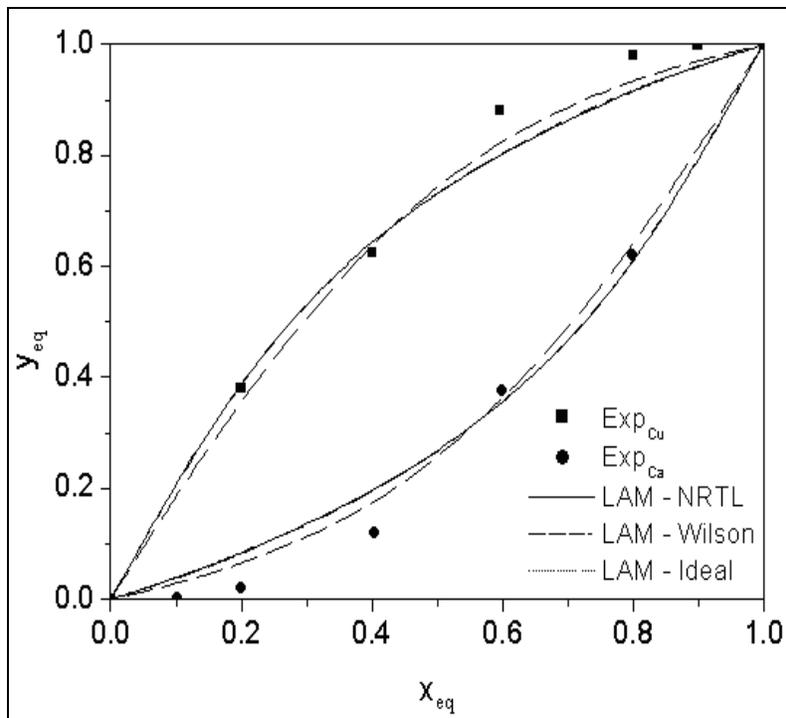


Figura 5.45 – Lei de Ação das Massas: *Cu-Ca* 9,442 meq/L.

O sistema binário  $Cu^{2+}-Cd^{2+}$  que foi tratado utilizando-se  $Alg-Cd$  apresentou ajuste satisfatório para os modelos que consideram o processo de troca iônica, Tabela 5.16, sendo que, assim como para o sistema  $Cu^{2+}-Ca^{2+}$  em  $Alg-Ca$ , o valor de  $K^*$  obtido pelo modelo de Lei de Ação das Massas Ideal, foi menor que o obtido pelos demais modelos. O modelo de Wilson, apresentou o melhor ajuste ( $R^2$  de 0,991), entretanto a variação entre o ajuste dos modelos é pouco significativa. Este comportamento próximo às condições experimentais pode ser observado através das isotermas de troca iônica apresentadas pelas Figuras 5.46 a 5.49. Embora o uso de  $Alg-Cd$  para remoção de  $Cu^{2+}$  apresente uma eficiência menor de troca iônica do que o  $Alg-Ca$  e também por causar a retirada de um metal pesado,  $Cu$ , da solução e inserção de um segundo metal pesado,  $Cd$ , o estudo deste sistema foi necessário para a obtenção dos parâmetros de Wilson, que serão empregados no modelo Preditivo de Lei da Ação das Massas para ajustar os dados do sistema ternário  $Cu^{2+}-Cd^{2+}-Ca^{2+}$  em  $Alg-Ca$ , assim como mostrado no item 5.5.2.3.

Tabela 5.16 – Parâmetros para o modelo de Lei de Ação das Massas para o sistema binário  $Cu-Cd$ .

Modelo	Parâmetros obtidos	$F_{obj}$	$R^2$
Wilson	$W_{Cu,Cd} = 1,02412$ $W_{Cd-Cu} = 0,73681$ $K^* = 0,804202$	0,032	0,991
NRTL	$B_{Cu-Ca} = 1,16506$ $B_{Ca-Cu} = 1,06606$ $\alpha = 1,02568$ $K^* = 0,779141$	0,041	0,989
LAM – Ideal	$K^* = 0,492$	0,092	0,986

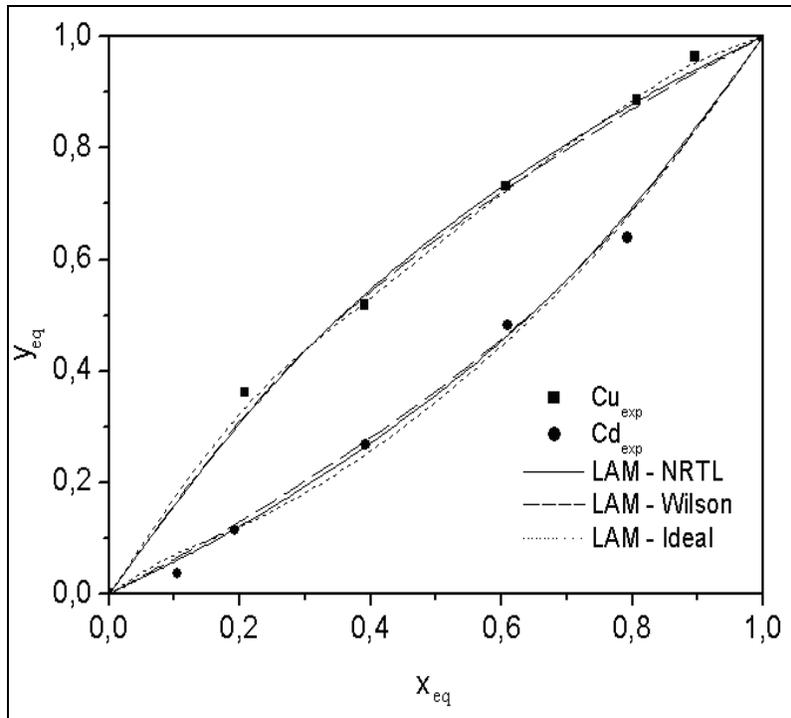


Figura 5.46 - Lei de Ação das Massas: *Cu-Cd* 3,147 meq/L.

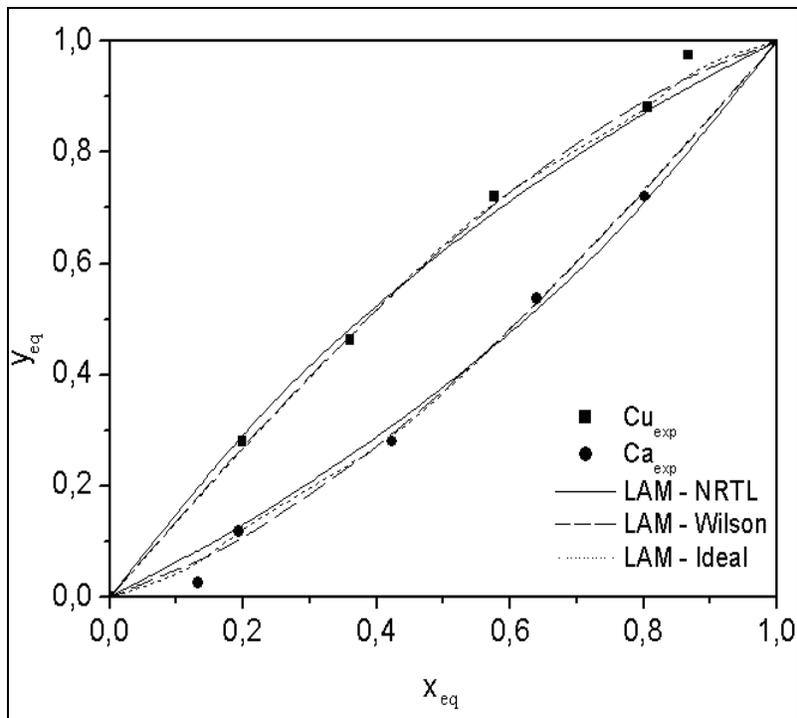


Figura 5.47 - Lei de Ação das Massas: *Cu-Cd* 6,294 meq/L.

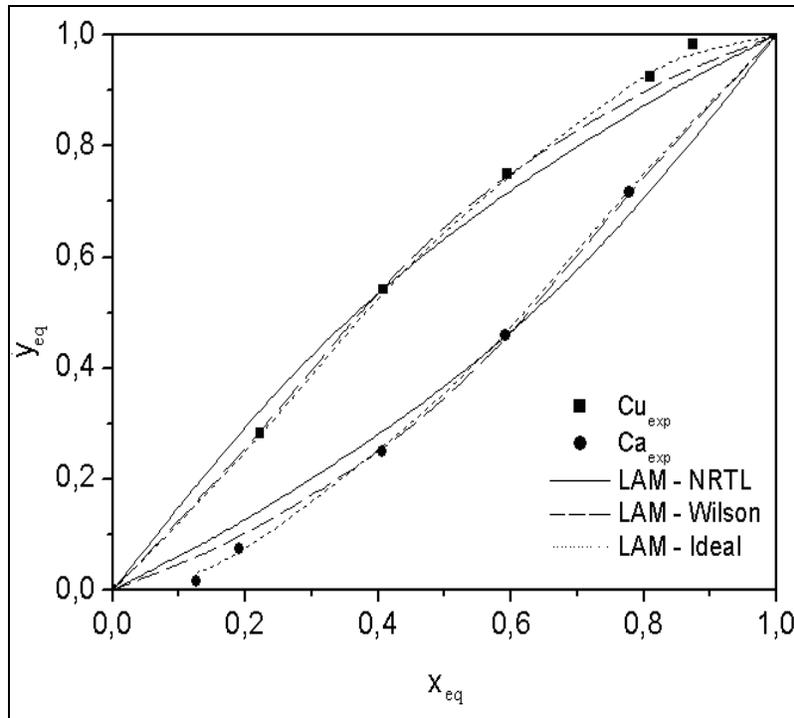


Figura 5.48 - Lei de Ação das Massas: Cu-Cd 9,442 meq/L.

Os parâmetros estimados pela aplicação da Lei da Ação das Massas no sistema  $Cd^{2+}-Ca^{2+}$ , apresentados na Tabela 5.17, resultaram em comportamento similar ao sistema  $Cu^{2+}-Ca^{2+}$ . As Figura 5.49 a 5.51 apresentam a isoterma de troca iônica para a mistura  $Cd^{2+}-Ca^{2+}$  nas diferentes concentrações, sendo possível observar a coerência entre dados experimentais e obtidos através dos modelos aplicados.

Tabela 5.17 – Parâmetros para o modelo de Lei de Ação das Massas para o sistema binário Cd-Ca.

Modelo	Parâmetros obtidos	$F_{obj}$	$R^2$
LAM – Wilson	$W_{Cd,Ca} = 0,663$ $W_{Ca-Cd} = 1,078$ $K^* = 1,017$	0,022	0,995
LAM – NRTL	$B_{Cd-Ca} = 1,051$ $B_{Ca-Cd} = 0,990$ $\alpha = 1,026$ $K^* = 0,980$	0,031	0,991
LAM – Ideal	$K^* = 0,712$	0,031	0,991

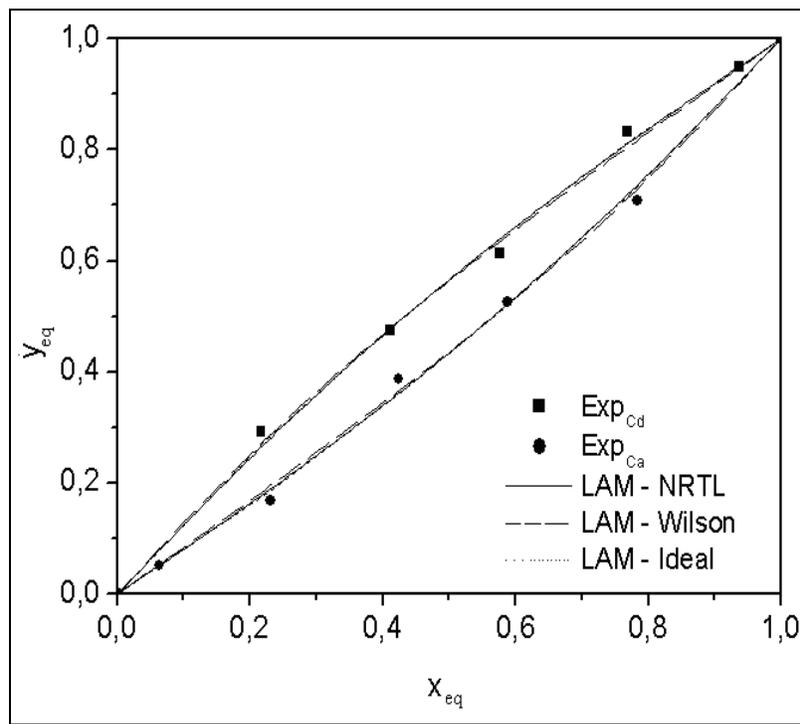


Figura 5.49 - Lei de Ação das Massas: Cd-Ca 3,147 meq/L.

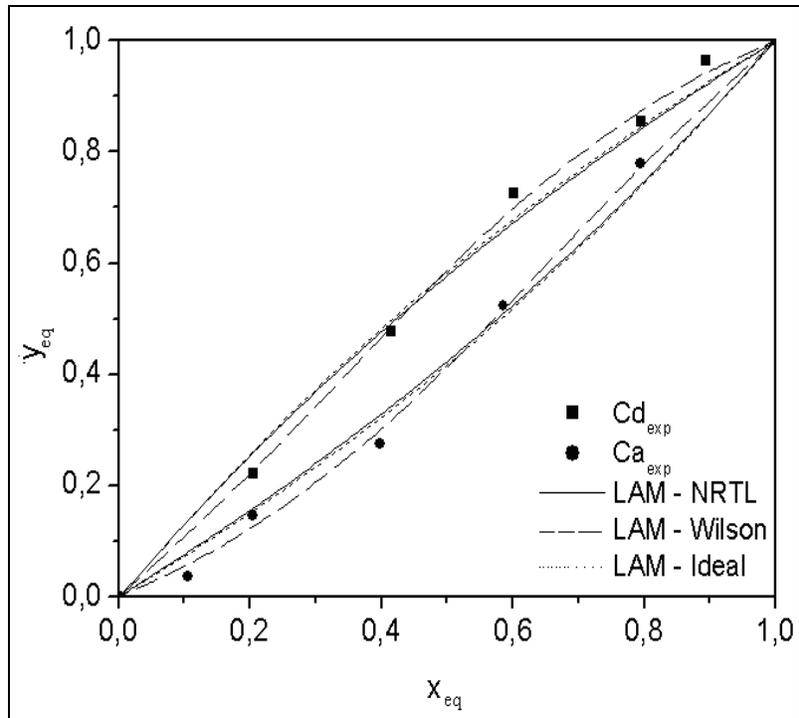


Figura 5.50 - Lei de Ação das Massas: *Cd-Ca* 6,294 meq/L.

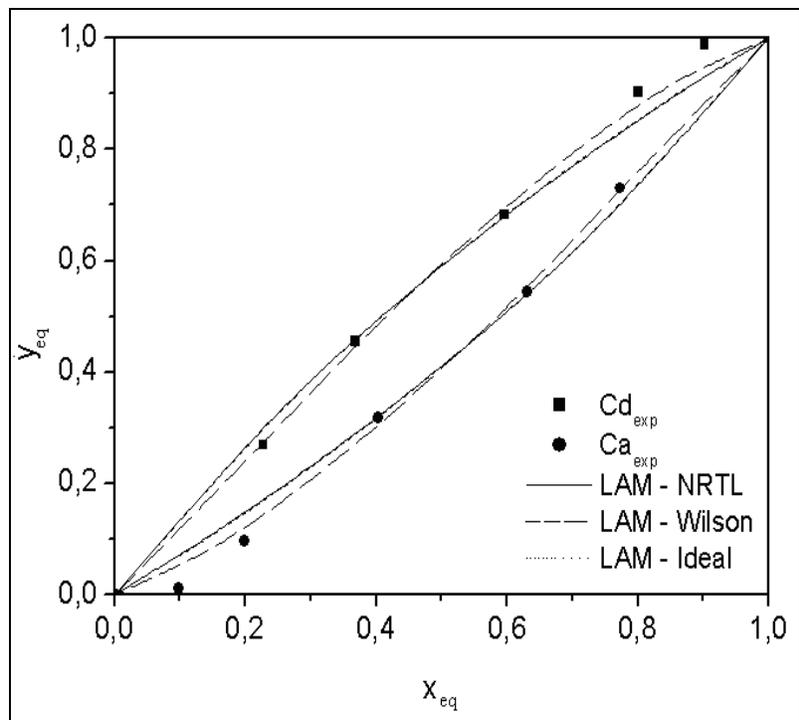


Figura 5.51 - Lei de Ação das Massas: *Cd-Ca* 9,442 meq/L.

### 5.5.3 Sistema Ternário

Foram realizados 12 ensaios variando-se as concentrações dos íons  $Cu^{2+}$ - $Cd^{2+}$ - $Ca^{2+}$  em solução, como mostrado na Tabela 4.5, mantendo-se a concentração total em 6,442 meq/L, sendo as quantidades totais retidas das espécies no *Alg-Ca* apresentadas na Tabela 5.18. Os valores apresentados nesta tabela mostram que o Cobre tem a maior afinidade no alginato, pois foi a espécie de maior concentração no alginato. Para a obtenção de  $q_{Ca}$  se utilizou um balanço de massa considerando que  $CEC_{disponivel}$  é igual à quantidade máxima de Cobre, retida na mesma concentração, para o ensaio binário  $Cu^{2+}$ - $Ca^{2+}$ , que segundo a Tabela 5.13 é igual a 6,60 meq/g. Foi considerada a quantidade de Cobre, pois este apresentou  $q_{max}$  maior quando comparado ao  $q_{max}$  de Cádmio ou ainda ao  $q_{max}$  do Cobre na mistura  $Cu^{2+}$ - $Cd^{2+}$  para a mesma concentração, como mostrado na Tabela 5.13 .

Tabela 5.18 – Quantidades removidas para o sistema ternário.

Ensaio	$q_{Cu}$ (meq/g)	$q_{Cd}$ (meq/g)	$q_{Ca}$ (meq/g)
1	4,14	0,52	1,94
2	2,97	1,52	2,11
3	1,99	2,60	2,01
4	3,52	0,99	2,09
5	2,83	1,80	1,97
6	1,51	2,88	2,21
7	3,07	1,23	2,30
8	2,03	2,05	2,52
9	1,47	2,50	2,63
10	1,47	2,36	2,77
11	2,12	1,85	2,63
12	3,40	0,95	2,25

### 5.5.3.1 Isotermas de adsorção - sistema binário

Como mostrado no item 4.2.5.2, os dados ternários de troca iônica foram tratados considerando apenas a presença dos íons de maior afinidade, ou seja,  $Cu^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ . Os resultados estão apresentados na Tabela 5.19. A partir do valor de  $K_{Cu}$  e  $K_{Cd}$  obtido através dos modelos, observa-se que na sua maioria, o segundo apresentou o maior valor, indicando que o Cádmio possui uma maior afinidade maior do que o Cobre, entretanto, o valor de  $R^2$  não foi consistente, indicando que os modelos não puderam prever adequadamente o comportamento do sistema. Entre os modelos utilizados, mostrados no item 3.1.1.1.b, apenas o modelo de Langmuir-Freundlich apresentou ajuste satisfatório, resultando em um  $F_{obj}$  de 0,989. As Figuras 5.52 e 5.53 relacionam o valor da quantidade de metal adsorvido obtido experimentalmente,  $q_{exp}$ , e obtido pelos modelos aplicados,  $q_{mod}$ , para Cobre e Cádmio, respectivamente.

Tabela 5.19 – Isotermas de adsorção de sistema binário aplicados em:  $Cu^{2+}$ - $Cd^{2+}$ - $Ca^{2+}$ .

Modelo	Parâmetros	F <sub>obj</sub>	R <sup>2</sup> <sub>Cu</sub>	R <sup>2</sup> <sub>Cd</sub>	Equação
Langmuir	K <sub>Cu</sub> (meq/L)= 3,210 K <sub>Cd</sub> (meq/L)= 3,924 q <sub>max</sub> (meq/g)= 8,170	25,159	0,910	0,020	(3.17)
Langmuir com inibição	K <sub>Cu</sub> (meq/L)= 8,811 K <sub>Cd</sub> (meq/L)= 1,763 K(meq/L) <sup>2</sup> =0,559E-04 q <sub>max</sub> (meq/g) = 4,310	18,565	0,505	0,033	(3.28)
Langmuir com potencia	K <sub>Cu</sub> (meq/L)= 2,914 K <sub>Cd</sub> (meq/L)= 3,594 k <sub>3</sub> = 1,234 k <sub>4</sub> = 0,726 q <sub>max</sub> (meq/g) =7,278	25,129	0,834	0,014	(3.29)
Langmuir-Freundlich	K <sub>Cu</sub> (meq/L)= 0,548 K <sub>Cd</sub> (meq/L)=1,704 K <sub>3</sub> = -0,174 K <sub>4</sub> =1,739 q <sub>max</sub> (meq/g)= 5,243	0,989	0,979	0,004	(3.30)
Freundlich	a <sub>Cu-Cd</sub> =-0,002 a <sub>Cd-Cu</sub> = -0,323 b <sub>Cu-Cu</sub> = -0,845 b <sub>Cu-Cd</sub> =-7,039 b <sub>Cd-Cu</sub> =0,071 b <sub>Cd-Cd</sub> =0,018	10,091	0,999	0,999	(3.31)
Jain e Snoeyink	q <sub>Cu</sub> (meq/g)= 7,47909 q <sub>Cd</sub> (meq/g) = 162,081 a <sub>Cu</sub> (L/meq)= 0,384870 a <sub>Cd</sub> (L/meq)=0,0093939	22,8159	0,875	0,011	(3.33)

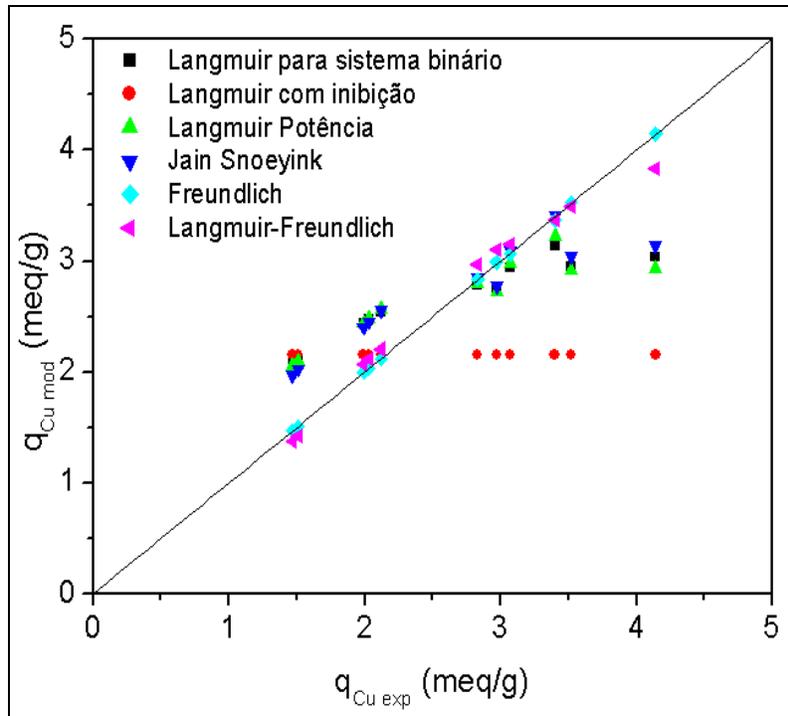


Figura 5.52 - Relação entre  $q^*$  obtidos por modelos para sistema binários aplicados ao sistema ternário,  $q_{mod}$ , e dos dados experimentais,  $q_{exp}$  para  $Cu^{2+}$  em *Alg-Ca*.

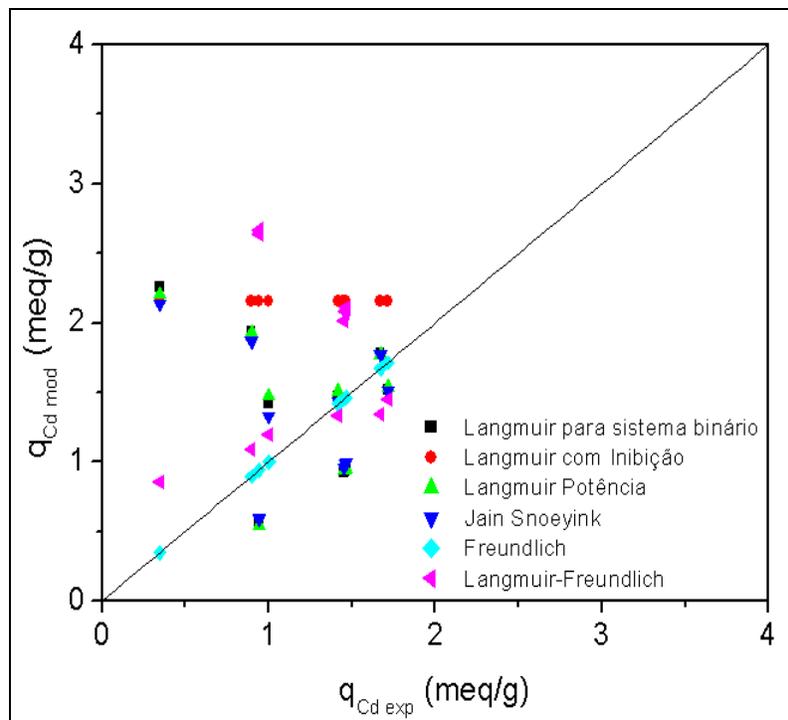


Figura 5.53 - Relação entre  $q^*$  obtidos por modelos para sistema binários aplicados ao sistema ternário,  $q_{mod}$ , e dos dados experimentais,  $q_{exp}$  para  $Cd^{2+}$  em *Alg-Ca*.

### 5.5.3.2 Isotermas de adsorção para sistema ternário

Os dados de equilíbrio do sistema ternário foram avaliados utilizando isotermas de adsorção para sistema ternário, descrito no item 3.1.2.1.b. Para os modelos testados e parâmetros estimados são mostrados na Tabela 5.20, observa-se que o modelo de Langmuir-Freundlich mostrou menor discrepância entre os dados experimentais e modelados, pois apresentou o menor valor da função objetivo e o coeficiente de correlação mais próxima da unidade. Nas Figuras 5.54 a 5.56 estão apresentados os resultados experimentais e calculados pelos modelos empregando os parâmetros disponíveis na Tabela 5.20. Os modelos de Langmuir 4 parâmetros e o Langmuir 6 parâmetros apresentaram variações consideráveis em relação aos dados experimentais, sendo mais pronunciadas nos níveis de concentração mais elevados dos íons  $Cu^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  e também para o  $Ca^{2+}$  nas diferentes concentrações.

Tabela 5.20 – Parâmetros obtidos para Isotermas de Adsorção de sistema ternário.

	<b>Parâmetros</b>	<b>F<sub>obj</sub></b>	<b>R<sup>2</sup><sub>Cu</sub></b>	<b>R<sup>2</sup><sub>Cd</sub></b>	<b>R<sup>2</sup><sub>Ca</sub></b>	<b>Equação</b>
Langmuir 4 parâmetros	b <sub>Cu</sub> (L/meq)=1,850 b <sub>Cd</sub> (L/meq)=1,049 b <sub>Ca</sub> (L/meq)=1,456 q <sub>max</sub> =7,698	3,791	0,929	0,868	0,801	(3.68) a (3.70)
Langmuir 6 parâmetros	b <sub>Cu</sub> (L/meq)=1,822 b <sub>Cd</sub> (L/meq)=1,135 b <sub>Ca</sub> (L/meq)=0918 q <sub>maxCu</sub> (meq/g)=7,782 q <sub>maxCd</sub> (meq/g)=7,265 q <sub>maxCa</sub> (meq/g)=10,495	3,729	0,960	0,920	0,811	(3.71) a (3.73)
Langmuir-Freundlich	b <sub>Cu</sub> (L/meq)=2,451 b <sub>Cd</sub> (L/meq)=1,453 b <sub>Ca</sub> (L/meq)=2,062 k <sub>Cu</sub> =0,649 k <sub>Cd</sub> =0,707 k <sub>Ca</sub> =0,006 q <sub>max</sub> (meq/g)= 7,694	0,150	0,990	0,983	0,848	(3.74) a (3.76)

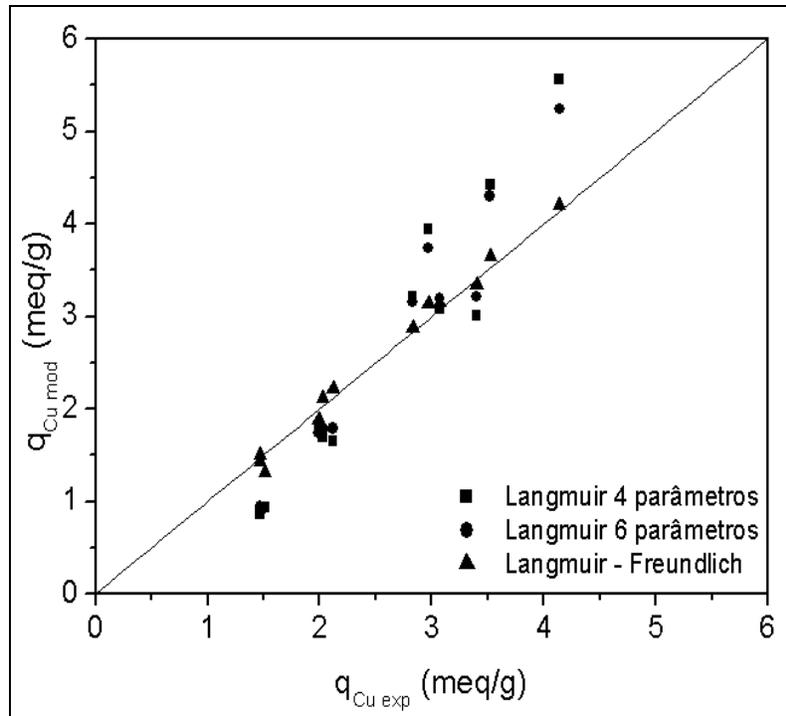


Figura 5.54 - Relação entre  $q^*$  obtidos por modelos para sistema,  $q_{mod}$ , e dos dados experimentais,  $q_{exp}$  para  $Cu^{2+}$  em Alg-Ca.

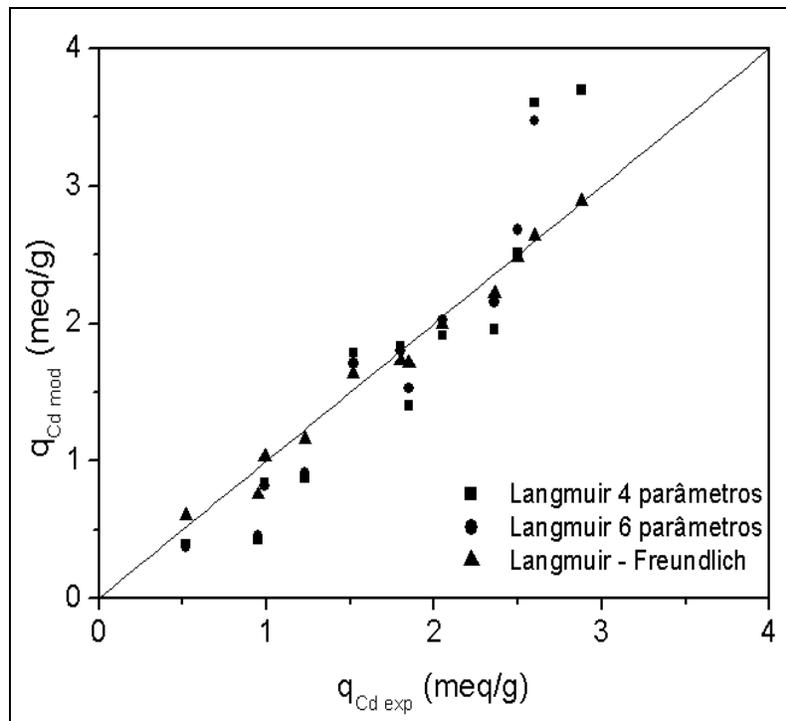


Figura 5.55 - Relação entre  $q^*$  obtidos por modelos para sistema,  $q_{mod}$ , e dos dados experimentais,  $q_{exp}$  para  $Cd^{2+}$  em Alg-Ca.

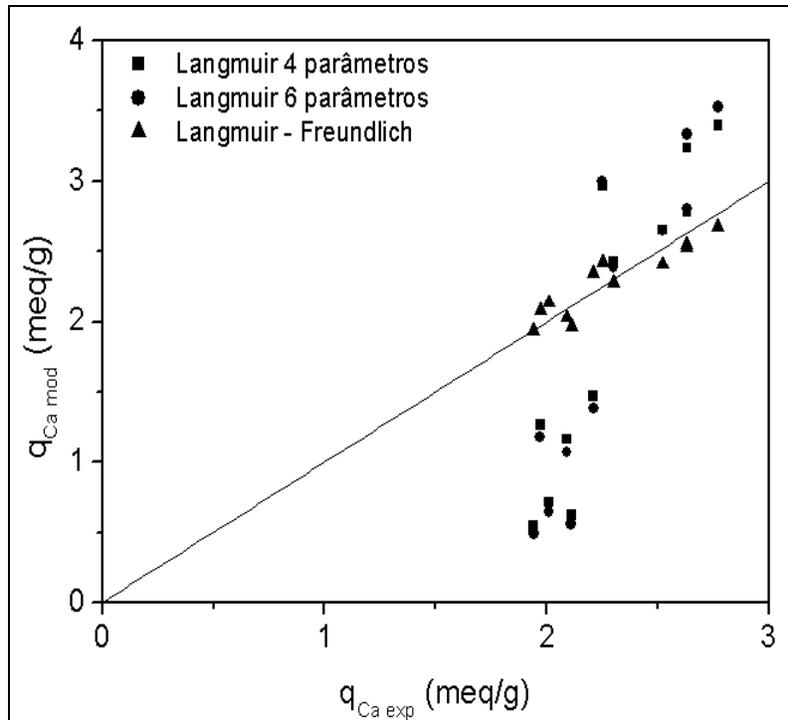


Figura 5.56 - Relação entre  $q^*$  obtidos por modelos para sistema,  $q_{mod}$ , e dos dados experimentais,  $q_{exp}$  para  $Ca^{2+}$  em Alg-Ca.

### 5.5.3.3 Modelo preditivo de troca iônica pela lei da ação das massas

O modelo preditivo, descrito no item 3.1.2.1.b, foi utilizado para estimar a composição dos íons no alginato do sistema ternário  $Cu^{2+}-Cd^{2+}-Ca^{2+}$ , entretanto, para sua aplicação é necessário conhecer os valores dos coeficientes de atividade da fase sólida, obtidos pelo do modelo de Wilson, e pela constante de equilíbrio para os sistemas binários  $Cu^{2+}-Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}-Cd^{2+}$  e  $Cd^{2+}-Ca^{2+}$ . Os valores destes parâmetros são apresentados nas Tabelas 5.16 a 5.18, respectivamente. Os resultados determinados pela aplicação da Lei da Ação das Massas não Ideal na predição do sistema ternário são apresentados na Figura 5.57. Nesta Figura são apresentados os resultados da composição do alginato determinadas experimentalmente,  $y_{exp}$ , e obtida pelo modelo preditivo,  $y_{mod}$ . Observa-se que o ajuste não foi satisfatório, como mostrado também pelo valor do coeficiente de determinação,  $R^2$ , mostrado na Tabela 5.21.

Tabela 5.21 – Coeficiente de determinação,  $R^2$ , para a relação entre  $y_{mod}$  e pelo modelo preditivo, e,  $y_{exp}$ .

Metal	$R^2$
Cobre	0,753
Cádmio	0,494
Cálcio	0,449

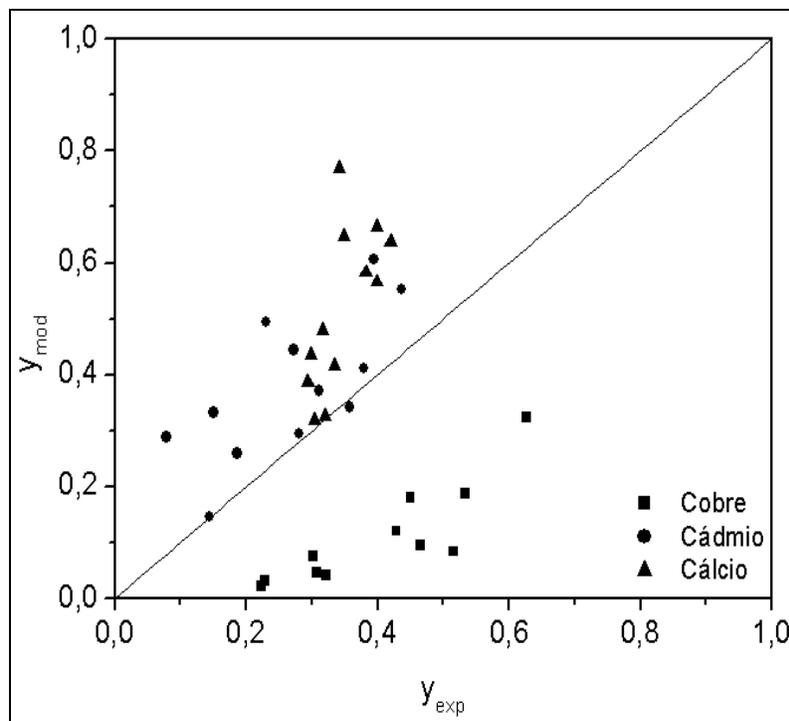


Figura 5.57 – Relação entre frações de metais presentes no alginato, obtidas experimentalmente,  $y_{exp}$ , e pelo modelo preditivo,  $y_{mod}$ .

Avaliando os resultados obtidos, observa-se que os sistemas binários apresentaram maior capacidade de troca iônica, se comparado ao sistema ternário, ou seja, os ensaios binários resultaram em uma quantidade de metal adsorvido maior que a quantidade de Cobre mais Cádmio adsorvidos nos ensaios envolvendo o sistema ternário. Esta variação

pode ter sido decorrente da competitividade dos íons em sistema ternário. Para os sistemas binários observou-se que mesmo o íon de maior interesse estando a uma concentração fixa  $x$ , quanto maior a fração do íon de menor afinidade menor a capacidade de troca iônica entre o alginato e o íon de interesse.

De acordo com os modelos matemáticos testados, a Lei de Ação das Massas para sistema binário, sendo o coeficiente de atividade da fase líquida obtida através do modelo de Wilson, apresentou o melhor resultado dentre os modelos avaliados. Entretanto, o uso do modelo preditivo de Lei de Ação das Massas para o sistema ternário não foi satisfatório, sendo que neste caso os modelos de Isotermas de Adsorção para sistema ternário, apresentaram os melhores ajustes. Considerando que o ajuste do modelo preditivo para sistema ternário baseia-se nos resultados obtidos para sistemas binários, então a diminuição da quantidade de metais adsorvida no sistema ternário, se comparado aos sistemas binários, influenciou significativamente o ajuste insatisfatório obtido por este modelo.

Entretanto, embora muitos modelos tenham se adequado aos dados experimentais de equilíbrio, os sistemas Cd-Ca e Cu-Cd não atingiram um patamar que pudesse indicar uma região de saturação máxima. Contudo, a capacidade de remoção de metais pesados pelo bioadsorvente alginato foi satisfatória, sendo que, observou-se uma variação da capacidade de cobre adsorvido devido ao método de obtenção das partículas de alginato de cálcio e o método de emulsificação apresentou o melhor desempenho.

---

## CAPÍTULO VI

Este capítulo apresenta a conclusão e as sugestões para trabalhos futuros.

### 6.1 CONCLUSÃO

As principais conclusões resultantes deste trabalho estão apresentadas em duas partes, ou seja, com relação aos ensaios experimentais e ao ajuste dos modelos aos dados experimentais:

#### 6.1.1 Desenvolvimento Experimental

- O método de Emulsificação mostrou-se satisfatório, comparado aos demais métodos, na preparação de partículas de Alginato de Cálcio, pois:
  - Resultou em partículas mais rígidas com diâmetro e distribuição granulométrica apropriadas ao uso em Leito Poroso;
  - Apresentou capacidade de troca iônica nos experimentos em Banho Finito superior às preparadas pelos métodos de gotejamento e atomização, e
  - Permitiu obter partículas numa ampla faixa de tamanho, modificando apenas as condições operacionais.
- O pH ótimo para o processo, segundo a análise de  $pH_{ZPC}$  e estudo de especiação, foi de 4,5.
- Na avaliação da influência da vazão através das curvas de ruptura do cobre em leito poroso a vazão de 1mL/min foi a que apresentou melhor resultado para a ZTM, indicando que a resistência à difusão intrapartícula foi o processo predominante. Entretanto, a vazão de 3 mL/min, a ZTM, embora não tenha sido a condição ideal, foi utilizada. Optou-se por esta vazão devido ao menor tempo para obtenção dos

dados de equilíbrio. É importante salientar, que independente da vazão adotada, a quantidade removida no equilíbrio não se altera.

- O processo predominante em Leito Poroso foi o de Troca Iônica, sendo pouco significativa a parcela decorrente do mecanismo de pura adsorção.
- De acordo com os resultados experimentais, o alginato possui afinidade com os metais analisados segundo a ordem:  $Cu > Cd > Ca$ .
- No estudo do equilíbrio da remoção individual dos íons cobre e cádmio pelo alginato carregado com cálcio, a capacidade máxima de remoção do cobre foi de 7,73 meq/ e de 5,65 meq/g para o cádmio. Para o alginato saturado com íons Cádmio, a quantidade máxima de cobre foi de 5,65 meq/g, menor do que a obtida com o alginato carregado com cálcio.

### 6.1.2 Ajuste dos Modelos aos Dados Experimentais

- Os modelos de Isoterma de Adsorção Monocomponente apresentaram resultados semelhantes na descrição dos dados experimentais de equilíbrio, resultando em um  $R^2$  acima de 0,98 para o sistema Cu-Ca e acima de 0,95, para a mistura Cd-Ca. O valor estimado do parâmetro  $q_{max}$  segundo o modelo de Langmuir foi de 14,540 meq/g para o cobre em *Alg-Ca*, 9,815 meq/g para o cobre em *Alg-Cd* e de 11,838 meq/g para o cádmio.
- Os modelos de Isoterma de Adsorção Binária aplicada aos sistemas binários foram utilizados para representar os dados de equilíbrio de troca iônica dos sistemas: *Cu-Ca*, *Cu-Cd* e *Cd-Ca*, e apresentaram o parâmetro  $q_{max}$  abaixo do valor de  $CEC_{total}$ . Para o sistema *Cu-Ca* o modelo de Freundlich apresentou o melhor resultado,  $R^2$  igual a 0,983, para o sistema *Cu-Cd* o melhor resultado foi obtido pelo modelo de Langmuir – Potência, sendo que o modelo de Jain Snoeyink apresentou um alto valor de  $F_{obj}$ , 22,973. O sistema *Cd-Ca* apresentou o melhor ajuste pelo modelo Langmuir – Potência,  $R^2$  igual a 0,994. Entretanto, exceto o modelo de Jain e

Snoeyink para o sistema *Cu-Cd*, todos os modelos aplicados apresentaram o ajuste da isoterma, satisfatório.

- A modelagem dos dados de equilíbrio dos sistemas binários pela Lei da Ação das Massas Ideal, mostrou-se eficiente para representar os dados experimentais,  $R^2$  acima de 0,98, entretanto, o valor de  $K^*$  foi menor que o valor encontrado para os modelos envolvendo a Lei de Ação das Massas que considera a não idealidade de ambas as fases.
- O modelo de Lei de Ação das Massas, que considera a não idealidade da fase sólida pelo modelo de Wilson resultou em um ajuste entre os dados experimentais e modelados,  $R^2$ , acima de 0,99. Já o modelo NRTL para o cálculo do coeficiente de atividade da fase sólida resultou em um  $R^2$  acima de 0,98. O coeficiente de atividade dos íons na fase líquida, calculado pelo modelo de Bromley, resultou em valores entre 0,905 e 0,209, indicando o comportamento não ideal.
- O valor de  $K^*$  obtido para os modelos de Lei de Ação das Massas foi maior para o sistema *Cd-Ca*, quando comparado aos sistemas *Cu-Ca* e *Cd-Ca*. O uso do modelo de Wilson ou ainda NRTL não influenciou significativamente no resultado deste parâmetro.
- Os modelos de Isotermas Binárias, quando aplicados ao sistema ternário de troca iônica dos íons *Cu-Cd-Ca*, não apresentaram bons resultados. O comportamento do Cobre resultou em um ajuste em  $R^2$  variando entre 0,505 e 0,999, já para o Cádmiu, este valor variou entre 0,0111 e 0,9999. O valor de  $q_{max}$  para todos os modelos analisados foi abaixo do valor de  $CEC_{Total}$ , entretanto, comparando este parâmetro com o valor de  $CEC_{disponível}$ , apenas os modelos de Langmuir com Inibição e Langmuir-Freundlich se mostraram coerentes.
- Os modelos de Isotermas Ternárias, aplicadas ao sistema ternário, apresentaram-se satisfatórios, sendo que o valor de  $R^2$  variou entre 0,801 e 0,848 para o Cálcio, 0,8688 e 0,9835 para o Cádmiu e para o Cobre, obteve-se o melhor ajuste, variando entre 0,9293 e 0,9903. O modelo de Langmuir-Freundlich apresentou o melhor resultado.

- O modelo Preditivo de Lei de Ação das Massas para sistema ternário não conseguiu descrever adequadamente aos dados experimentais de equilíbrio. Os valores do coeficiente de correlação,  $R^2$ , foram muito baixos: 0,753 para os íons  $Cu^{2+}$ , 0,494 para os íons  $Cd^{2+}$  e 0,449 para os íons de  $Ca^{2+}$ .

### 6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliando-se o sistema operacional empregado e os modelos estudados propõe-se os seguintes trabalhos futuros:

- Caracterização mais detalhada das partículas de alginato de cálcio obtidas por diferentes métodos;
- Utilização de partículas de Alginato de Cálcio no tratamento de efluentes sintéticos contendo outros metais pesados como Chumbo, Cromo e Zinco em sistemas binários, ternários ou ainda superiores;
- Utilização de partículas de Alginato de Cálcio no tratamento de efluentes reais contendo metais pesados e outros interferentes;
- Estudo da influencia da Temperatura no processo envolvendo metais pesados e Alginato de Cálcio;
- Avaliação do mecanismo difusional do processo de Troca Iônica, e
- Estudo da ampliação de escala do sistema de leito poroso.

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTIA, F. D., HORVÁTH, C., Operational modes of chromatographic separation processes. **Physical Chemistry Chemical**, v. 93, p. 961-968, 1989.

ARICA, M. Y., BAYRAMOGLU, G., YILMAZ, M., BEKTAŞ, S., GENÇ, Ö. Biosorption of  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , and  $Zn^{2+}$  by Ca-alginate and immobilized wood-rotting fungus *Funalia trogii*. **Journal of Hazardous Materials**, v. B109, p. 191–199, 2004.

ARRUDA, E. J., **Concentração e purificação de  $\beta$ -amilase de extrato de soja por adsorção em gel de afinidade quitosana-fenilboronato**, 1999, Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999.

AKSU, Z., GONEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, **Process Biochemistry**, v. 39 p. 599 - 613, 2004.

BAILEY, J. E. OLLIS. D. F., **Biochemical, Engineering Fundamentals**, Nova Iorque, Ed. McGraw-Hill, p. 984, 1986.

BAJPAI, J., SHRIVASTAVA, R., BAJPAI, A. K. Dynamic and equilibrium studies on adsorption of Cr(VI) ions onto binary bio-polymeric beads of cross linked alginate and gelatin. **Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects**, v. 236, p. 81-90, 2004.

BANERJEE, A., NAYAK, D., LAHIRI, S., A new method of synthesis of iron doped calcium alginate beads and determination of iron content by radiometric method, **Biochemical Engineering Journal**, v. 33, p. 260-262, 2007.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

BARROS, M. A. S. D. ARROYO, P. A, SOUSA-AGUIAR, E. F., *et al.* Problemas Ambientales con Soluciones Catalíticas, **CYTED – Ciência y Tecnología para el Desarrollo**, Madrid, España, 1ª. Edição, p. 185, 2001.

BELKACEM, M., KHODIR, M., ABDELKRIM, S., Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique, **Desalination**, v. 228, p. 245-254, 2008.

BRANDENBERGER, H., WIDMER F. A new multinozzle encapsulation/immobilisation system to produce uniform beads of alginate, **Journal of Biotechnology**, v. 63, n. 1, p. 73-80, 1998.

BRECK, D. W., **Zeolite Molecular Sieves – Structure, Chemistry and Uses**, Malabar, Flórida, Robert E. Kriger Publishing Co., 1974.

BRENT, R. P. An algorithm with guaranteed convergence for finding a zero of a function, **Computer Journal**, v. 14, p. 422 – 425, 1971.

BROMLEY, L. A. Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions, **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 19 , n. 2, p. 313-320, Junho 1973.

BRUNAUER, S., DEMING, L.S., DEMING, W. E., TELLER, E., On a Theory of the van der Waal Adsorption of Gases, **Bureau of Agricultural Chemistry and Engineering and George Washington University**, 1940, p. 1723 – 1732.

CALLEN, H. B., **Thermodynamics**, John Wiley and Sons, 1960.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

CARDOSO, L. M. N., CHASIN, A. A. M., Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos, **Série Cadernos de Referência Ambiental**, Centro de Recursos Ambientais – CRA, v. 6, 2001.

CHATZOPOULOS, D., VARMA, A., IRVINE, R. L., Activated carbon adsorption and desorption of toluene in the aqueous phase. **American Institute of Chemical Engineers**, v. 39, n. 12, p. 2027–2041, 1993.

CHEN, J. P., WANG, L., ZOU, S. W., Determination of lead biosorption properties by experimental and modeling simulation study, **Chemical Engineering Journal**, v. 131, 209–215, 2007.

CHERN, J. M., CHIEN, Y. W., Adsorption Isotherms of Benzoic Acid onto Activated Carbon and Breakthrough Curves in Fixed-Bed Columns, **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 40, p. 3775–3780, 2001.

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

CHONG, K. H., VOLESKY, B., Description of two-metal biosorption equilibria by Langmuir type Models, **Biotechnology Bioengineering**, V. 47, p. 451-460, 1995.

CIOLA, R., **Fundamentos da Catálise**, Ed. Moderna, São Paulo, 1981.

CLAAS, I. C., MAIA, R. A. M., **Manual básico de resíduos industriais de curtume**, Porto Alegre, SENAI – RS, p. 664, 1994.

COONEY, D. O., **Adsorption Design for Wastewater Treatment**, Ed. CRC Press, 1999.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA, no uso das competências que lhe são conferidas pelos arts. 6., inciso II e 8., inciso VII, da Lei n. 6.938, de 31 de agosto de 1981, regulamentada pelo Decreto n. 99.274, de 6 de junho de 1990. **Livro das Resoluções do CONAMA**, publicado pelo MMA. Brasília, Resolução n. 357, 17, Março 2005. Ministério do Meio Ambiente.

COSTA, C. A. **Sorção de íons cobre, níquel e zinco com o rejeito do beneficiamento de carvões e outros materiais alternativos**. 1998. 64 p.. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Metalúrgica) – Faculdade de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

CUNHA, C., **Métodos numéricos**, Ed. Unicamp, Campinas, 2003.

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

DAVIS, T. A., VOLESKY, B., VIEIRA, R. H. S. F., *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals. **Water Research**, v. 34, p. 4270-4278, 2000.

DAVIS, T. A., VOLESKY, B. MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. **Water Research**, v. 37, p. 4311–4330, 2003.

DEAN, J. G., BOSQUI, F. L., LANOUILLE, V. H., Removing heavy metals from waste water, **Environmental Science Technology**, v. 6, p. 518-522, 1972.

DEBYE, P. HUCKEL, E., Zur theorie der electrolyte I. **Physical**, v. 24, p. 185, 1923.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM, **Ministério de Minas e Energia**, Anuário Mineral Brasileiro, 2006.

DEKKER, T. J, Finging a zero by means of successive linear interpolation, **Constructive Aspects of the Fundamental Theorem of Algebra**, 1969.

DÍAZ, E. D. A., VELASCO, M. C. V., PÉREZ, F.R., LÓPEZ, C. A. R., IBARRETA, L. L., Utilización de adsorbentes baseados en Quitosano y Alginático Sódico para la eliminación de iones metálicos:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$ . **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 8(1), p. 20-37, 2007.

DRANOFF, J., LAPIDUS, L. Equilibrium in ternary ion exchange system. **Industry Engineering Chemistry**, v. 49, n. 8, p. 1297-1302, 1957.

ERNEST, Jr. M. V. WHITLEY, R. D., MA, Z., WANG, N. H. L. Effects of mass action equilibria on fixed-bed multicomponent ion-exchange dynamics. **Industry Engineering of Chemical Research**, v. 36, n. 1, p. 212-226, 1997.

FIOL, N., ESCUDERO, C., POCH, J., VILLAESCUSA, I., Preliminary studies of Cr (II) removal from aqueous solution using grape stalk wastes encapsulated in calcium alginate beads in a packed bed up-flow column, **Reactive & Functional Polymers**, v. 66, p. 795-807, 2006.

FUNDUEANU, G., ESPOSITO, E., MIHAI, D., CARPOV, A., DESBRIERES, J., RINAUDO, M., NASTRUZZI, C., Preparation and characterization of Ca-alginate microspheres by a new emulsification method, **International Journal of Pharmaceutics**, v. 170, p. 11-21, 1998.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

FUNDUEANU, G., NASTRUZZI, C., CARPOV, A., DESBRIERES, J., RINAUTO, M., Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods. **Biomaterials**, v. 20, p. 1427-1435, 1999.

GAUDIO, P. D., COLOMBO, P., COLOMBO, G., RUSSO, P., SONVICO, F., Mechanism of formation and disintegration of alginate beads obtained by prilling, **International Journal of Pharmaceutics**, v. 302, p. 1-9, 2005.

GOTOH, T. UNNO, H. SHIRAGAMI, N., HONDA, H. NAOKI, Y., Mass-production of biocatalyst-entrapping alginate gel particles by a forced oscillation method. **Chemical Engineering Communications**, v. 120, p. 73-84, 1993.

GULDBERG, C.M., WAAGE, P., Experiments for Determining the Affinity Law, **Forhandlinger: Videnskabs-Selskabet I Christiana**, v. 92, 1864.

HAUG, A., The affinity of some divalent metals of different type of alginate, **Acta Chemica Scandinavica**, v. 15, p. 1794 – 1795, 1961.

HINDARSO, H. ISMADJI, S., WICAKSANA, F., INDRASWATI, N., MUDJIJATI, Adsorption of Benzene and Toluene from aqueous solution onto granular activated carbon, **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 46, p. 788 – 791, 2001.

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

HUANG, C., CHENG, Y.C., LIOU, M. R., Adsorption  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  by pelletized biopolymer. **Journal of Hazardous Materials**, 45, 265-277, 1996.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

HULST, A. C., TRAMPER, J., van't RIET, K., WESTERBEEK, J. M. M., A new technique for the production of immobilized biocatalyst in large quantities. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 27, p. 870 – 876, 1985.

JAIN, J. S., SNOEYINK, V. L., Adsorption from biosolute systems on active carbon. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 45, p. 2463-2479, 1973.

KAPOOR, A., VIRARAGHAVAN, T. Fungal biosorption – an alternative treatment option for heavy metals bearing wastewaters: a review”, **Bioresource Technology**, v. 53, n. 3, p. 195-206, 1995.

KAWASAKI, T., Hydroxyapatite as a liquid chromatographic packing, **Journal of chromatography**, v. 544, n° 1-2, p. 147-184, 1991.

KIMICA CORPORATION. **Alginato**. Disponível em:  
<[http://www.kimica.jp/spanish/pag10\\_vease.htm](http://www.kimica.jp/spanish/pag10_vease.htm)>. Acesso em: 06 Setembro 2007.

KLEIN, G., TONDEUR, D., Multicomponent ion exchange in fixed beds. **Industrial Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 6, n. 3, p. 339-351, 1967.

KLEIN, G. Calculation of ideal or Empirically modified mass-action equilibria in heterovalent, multicomponent ion exchange, **Computers & Chemical Engineering**, California, v. 8, n. 3/4, p. 171-178, 1984.

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, **Water Research**, v.35, p. 3876-3886, 2001.

## 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, 1997.

KUMMERT, R., STUMM, W. The surface complexation of organic-acids on hydrous gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **Colloid Interface Science**, v. 75, p. 373-385, 1980.

LAI, Y.L., ANNADUARAI, G., HUANG, F.C., LEE, J.F., Biosorption of Zn (II) on the different Ca-alginate beads from aqueous solution, **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6480-6487, 2008.

LEE, C. M., LU, C., LU, W. M., CHEN, P. C. A model of nitrogen removal in wastewaters using alginate entrapped cyabobacteria *Anabaena* Ch3. **Environment International**, v. 20, n. 4, p. 529-540, 1994.

LEE, H.-H., PARK, O.-J., PARK, J. M., YANG, J.-W., Continuous production of uniform calcium alginate beads by sound wave induced vibration, **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 67, p. 255-259, 1996.

LEE, I.H., KUAN, Y.C., CHERN, J.M., Equilibrium and kinetics of heavy metal ion exchange, **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers**, v. 38, p. 71-84, 2006.

LIMONS, R. S., **Avaliação do potencial de utilização da macrófita aquática seca *Salvinia* sp. no tratamento de efluentes de fecularia**, 2008, Dissertação (Mestrado) Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008.

LIU, Y., LIU, Y.-J., Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, **Separation an**

**Purification Technology**, v. 61, p. 229-242, 2008.

Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA), Autor: Ignasi Puigdomenech, Inorganic Chemistry, Royal Institute of technology, Stocolmo, Suécia, 2004, disponível em: <<http://www.kemi.kth.se/medusa>>.

McCABE, Warren L, SMITH, J. C., HARRIOT, Peter. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw-Hill, 1985. 960 p. Chemical Engineering Series.

McHUGH, D. J. **Production, properties and uses of alginates in production and utilization of products from comercial seaweeds**. Australia, 1987, Cap. 2.

MISHRA, V. K., TRIPATHI, B. D., Concurrent removal and accumulation of heavy metals by the three aquatic macrophytes, **Bioresource Technology**, v. 99, p. 7091-7097, 2008.

MOFIDI, N., MOGHADAM, M. A., SARBOLOUKI, M. N. Mass preparation and characterization of alginate microspheres. **Process Biochemistry**, v. 35, p. 885–888, 2000.

MORAIS, W. A. **Estudos de sorção de um corante aniônico modelo em partículas de quitosana reticulada**, 2007, 97 p., Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2007.

MURALEEDHARAN, T. R., IYENGAR, L., VENKOBACHAR, C. Biosorption: an 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, **Computer Journal**, v. 7, p. 308-313, 1965.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

PANSINI, M., COLELLA, CAPUTO D., DE'GENNARO M., LANGELLA A. Evaluation of phillipsite as cation exchanger in lead removal from water, **Microporous Materials**, v. 5, n. 6 p. 357-364,1996.

PAPAGEORGIU, S. K., KATSAROS, F. K., KOUVELOU, E. P., NOLAN, J. W., DEIT, L. H., KANELLOPOULOS, N. K. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 1765–1772, 2006.

PAPAGEORGIU, S. K., KOUVELOU, F. K., KATSAROS, F. K., Calcium alginate beads from *Laminaria digitata* for the removal of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  from dilute aqueous metal solutions. **Desalination**, v. 224, p. 293-306, 2008.

PARK, H.G., KIM, T. W., CHAE, M. Y., YOO, I-K., Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal oh heavy metals and toxic organics, **Process Biochemistry**, v. 42, p. 1371-1377, 2007.

PEDROZO, M. F. M., LIMA, I. V., Ecotoxicologia do cobre e seus compostos, **Série Cadernos de Referência Ambiental**, Centro de Recursos Ambientais – CRA, v. 2, 2001.

PERRY, J. H., **Chemical Engineers' Handbook**, International Student Edition, Ed. 4<sup>a</sup>, 1963.

PETRUS, R., WARCHOL, J.K., Heavy metal removal by clinoptilolite. An equilibrium study in multi-component systems. **Water Research**, v. 39, p. 819-830, 2005.

PETRUS, R., WARCHOL, J.K., Ion exchange equilibria between clinoptilolite and aqueous solutions of  $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ , **Microporous and mesoporous materials**, v. 61, p. 137-146, 2003.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

PIERONI, L. J.; DRANOFF, J. S. Ion exchange equilibria in a ternary system, **American Insitute of Chemical Engineering Journal**, v. 9, n. 1, p. 42-45, 1963.

PONCELET, D., BABAK, V., DULIEU, C., PICOT, A., A physico-chemical approach to production of alginate beads by emulsification-internal ionotropic gelation, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 55, n. 2-3, p. 171-176, 1999.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3<sup>a</sup> ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1999. Cap. 9.

PRESS, W. H., FLANNERY, B. P., TEUKOLSKY, S. A., VETTERLING, W. T., Linear Programming and Simplex Method, **Numerical Recipes in FORTRAN: The Art of Scientific Computing**, 2a. Edição, Inglaterra, 1992.

PREETHA, B., VIRUTHAGIRI, T., Batch and continuous biosorptions of chromium (VI) by *Rhizopus arrhizus*, **Separation and Purifications Technology**, v. 57, p. 126-133, 2007.

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

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

Reinhold Publishing Corporation, **The Encyclopedia of Chemistry**, Ed. 2<sup>a</sup>, New York, 1966.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

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

SAG, Y., NOURBAKHS, M., AKSU, Z., KUTSAL, T., Comparison of Ca-alginate and Immobilized *Z. ramigera* as Sorbents for Copper (II) Removal, **Process Biochemistry**, v. 30, no. 2, p. 175 – 181, 1995.

SAG, Y., KAYA, A., KUTSAL, T., The simultaneous biosorption of Cu (II) and Zn on *Rhizopus arrhizus*: application of the adsorption models, **Hydrometallurgy**, v. 50, p. 297-314, 1998.

SÁNCHEZ, A., BALLESTER, A., BLÁSQUEZ, M. L., GONZÁLEZ, F., MUÑOZ, J., HAMMAINI, A., Biosorption of copper and zinc by *Cymodocea nodosa*, **FEMS Microbiology Reviews**, v. 23, p. 527-536, 1999.

SANDLER, S. I. **Chemical and engineering thermodynamics**. 3ª ed. New York: John Wiley & Sons, 1999. Cap. 7.

SEIFERT, D. B., PHILIPS, J. A., Production of small, monodispersed alginate beads for cell immobilization, **Biotechnology Progress**, v. 13, p. 562 – 568, 1997.

SEO, D. C., YU, K., DeLANUE, R. D., Comparison of monometal and multimetal adsorption in Mississippi River alluvial wetland sediment: Batch and column experiments. **Chemosphere**, v. 73, p. 1757-1764, 2008.

SERP, D. CANTANTA, E., HEINZEN, C., STOCKAR, U. von, MARISON, I. W., Monodisperse Alginate Beads for Cell Immobilization, **Biotechnology and Bioengineering**, v. 70, n. 1, 2000.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

SHENG, P. X., TING, Y.-P., CHEN, J., P., HONG, L., Sorption of lead, copper, cadmium, zinc and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms, **Journal Colloid International Science**, v. 275, p. 131-141, 2004.

Sigma Aldrich, **Catalog 07-08**. Disponível em:  
<[http://www.sigmaaldrich.com/sigmaaldrich/general\\_information/ff\\_catalog\\_07-.pdf](http://www.sigmaaldrich.com/sigmaaldrich/general_information/ff_catalog_07-.pdf)>  
Acesso em: 10 Janeiro 2008.

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

SIPS, R., Combined form of Langmuir of Freundlich equations, **Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490, 495, 1948.

SKJAK-BRAEK, G., SMIDSROD, O., Alginate as immobilization matrix for cells, **Trends in Biotechnology**, v.3, p. 71-78, 1990.

SMITH, R., WOODBURN, W., Prediction of multicomponent ion exchange equilibria for the ternary system  $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{NO}_3^-$  - Cl from data of binary systems, **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 24, p. 577 – 587, 1978.

THE MERCK INDEX, **An Encyclopedia of Chemicals, drugs, and biologicals**, Ed. 10ª, 1983.

TORRES, M. A., **Produção e caracterização de microesferas de quitosana natural e modificada quimicamente e o seu uso na adsorção de proteínas**, 2006, Tese (Doutorado)

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

– Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

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.

TU, J., BOLLA S., BARR, J., MIEDEMA, J., LI, X., JASTI, B., Alginate microparticles prepared by spray-coagulation method: Preparation, drug loading and release characterization, **International Journal of Pharmaceutics**, v. 303, p. 171-181, 2005.

VASQUES, A. R., **Caracterização e Aplicação de Adsorventes para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**, 2008, Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

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

VEGLIO, F., ESPOSITO, A., REVERBERI, A. P., Copper adsorption on calcium alginate beads: equilibrium pH-related models, **Hydrometallurgy**, v. 65, p. 43-57, 2002.

VOLESKY, B. **Biosorption of heavy metals**. Boston: CRC Press, Inc., p. 396, 1990.

VOLESKY, B., KRATOCHVIL, D., Advances in biosorption of heavy metals. **Trends in Biotechnology**, v. 16, p. 291-300, 1998.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 203-216, 2001.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

WEBER JR., W. J., WANG, C. K. A., Microscale System for Estimation of Model Parameters for Fixed Bed Adsorbers, **Environment Science Technology**, v.21, p. 1050-1096, 1987002E

YOSHIDA, H., YOSHIKAWA, M., KATAOKA, T., Parallel Transport of BSA by Surface and Pore Diffusion in Strongly Basic Chitosan, **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 40, p. 2034-2044, 1994.

ZAMBON, A. A., RODRÍGUEZ, M. M., MIGUEL, V. U., ERRAZU, A. F., Produccion de alginatos comerciales a partir de algas pardas patagônicas, **Revista Industria y Química**, nº 344, 2002.

ZEMAITIS, Jr. J. F., CLARK, D. M., RAFAL, M., SCRIVNER, N. C. **Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics**. New York: Design Institute for Physical Property Data (DIPPR), p. 852, 1986.