



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO : ENGENHARIA DE PROCESSOS

**Modelagem para Remoção de Metais Pesados através de Algas :
Análise para um Componente em Processos Batelada e
Contínuo.**

Autor : Jean Ferreira Silva

Orientador : Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

Campinas

Junho de 2000.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO : ENGENHARIA DE PROCESSOS

**Modelagem para Remoção de Metais Pesados através de Algas :
Análise para um Componente em Processos Batelada e
Contínuo.**

Autor : Jean Ferreira Silva

Orientador : Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

Tese de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química; Área de Concentração: Engenharia de Processos.

Campinas

Junho 2000.

200062959



IDADE 30
 CHAMADA:
 F/Unicamp
 Si. 38m
 Ex.
 OMBO BC/ 42.120
 ROC. 96-278100
 C D
 PREÇO R\$ 99,00
 DATA 29/09/00
 N.º CPD

CM-00144246-3

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

Si38m

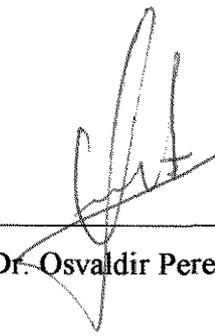
Silva, Jean Ferreira

Modelagem para remoção de metais pesados através de algas : análise para um componente em processos batelada e contínuo / Jean Ferreira Silva.--Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientador: Osvaldir Pereira Taranto.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Alga. 2. Metais pesados. 3. Adsorção. 4. Efluentes industriais. 5. Biosorção de metais. I. Taranto, Osvaldir Pereira. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

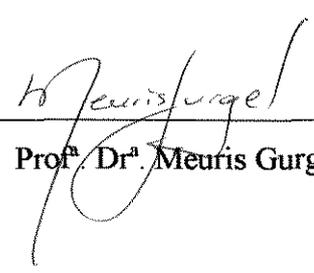
Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 28 de Junho de 2000 pela
Banca Examinadora constituída pelos Professores Doutores :



Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

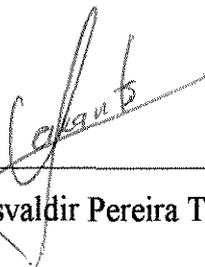


Prof. Dr. Satoshi Tobinaga



Prof. Dr. Meuris Gurgel Carlos da Silva

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Jean Ferreira Silva e aprovada pela Comissão Julgadora em 28/06/2000.



Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

Para minha mãe, Rosely, que conseguiu com muita luta me dar educação e me ajudar a conseguir alcançar meus objetivos.

Para o meu avô Antonio e minha querida avó, Delminda (*in memorian*), que cuidaram de seu neto com muito carinho.

Para Edgar Rizzo, que me ajudou muito, e Marcos Antônio, meu primo, que sempre torceu para o meu crescimento.

Para o Prof. Dr Osvaldir Pereira Taranto, que me ensinou muito nesse período.

Para a Prof. Lídia Maria Maegava (*in memorian*), que me deu e continua me dando muita energia para trabalhar.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto, pela orientação, apoio, compreensão e amizade durante o desenvolvimento desta tese.

À Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, através do Departamento de Termofluidodinâmica, pela oportunidade e infra-estrutura oferecida para o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Benjamin Bordin do Departamento de Matemática pelo apoio nas resoluções das equações e transformadas de Laplace.

À Sheila que me deu muito apoio neste período no estado de São Paulo.

Ao amigo e colega de república José Hamilton da Mota, pelo convívio e ajuda neste período em Campinas.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Aos amigos conquistados desde o início do mestrado, em especial Patrícia, Luciana, Pauline, Ricardo, Janete, Cristiane Toshie, Sérgio, Felipe, Osvaldo e a todos que direta ou indiretamente participaram da realização deste trabalho.

Aos colegas e amigos do laboratório : Angela, Daniela, Mirian, Ronaldo, Sandra, Wanda, Márcio, Antônio, Fabiano e Samira que me deram incentivos para a realização deste trabalho.

Aos colegas e amigos do Grupo de Teatro Téspis em especial Rizzo, Malu, Willian, Christian, Contar, Andréia, Cacá, Carol, Thais, Tatiana, Fefe que direta ou indiretamente me ajudaram e me deram apoio para a realização deste trabalho.

E aos velhos amigos de Uberlândia e Ituiutaba pela eterna amizade : Lili, Alexander Cintra, Christiane, João Luiz, Leandro, Marilyn, Roberto, Maurício, Henrique, Rever Arantes, Rívia Arantes, Lucília, Virgínia, Juliana, Sérgio, Eduardo, etc., etc., e etc...

Em especial para minha mãe pelo incentivo, força, carinho e opiniões durante toda minha vida.

E a todos que participaram direta ou indiretamente no desenvolvimento deste trabalho.

Muito Obrigado!!!

“Fui a floresta porque queria viver profundamente ...

E sugar a essência da vida!

Eliminar tudo o que não era vida.

E não, ao morrer descobrir que não vivi.”

Dead Poets Society

SUMÁRIO

| | |
|---|-------------|
| SUMÁRIO | i |
| LISTA DE FIGURAS | iv |
| LISTA DE TABELAS | vi |
| RESUMO | vii |
| ABSTRACT | viii |
| NOMENCLATURA | ix |
| CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO | 1 |
| CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| II.1 – METAIS PESADOS. | 5 |
| II.1.1 – O Cromo | 5 |
| II.1.1.1 – Informações gerais sobre o Cromo | 5 |
| II.1.1.2 – Estados de oxidação do Cromo | 6 |
| II.1.1.3 – Atividade biológica do cromo | 7 |
| II.1.1.4 – A química do Cromo(VI) | 8 |
| II.1.1.4.1 – A importância do Cromo(VI) | 8 |
| II.1.1.4.2 – As espécies e os equilíbrios de Cr(VI) em solução aquosa | 9 |
| II.1.1.4.3 – Espectros de Cr(VI) : Qual a espécie que está sendo observada? | 11 |
| II.1.1.5 – Ocorrência de Cromo. Propriedades e efeitos ambientais | 12 |
| II.1.2 – Chumbo | 16 |
| II.1.2.1 – Generalidades. | 16 |
| II.1.2.2 – Setores de consumo | 18 |
| II.1.3 – O Zinco. | 20 |
| II.1.3.1 – Generalidades. | 20 |
| II.1.3.2 – Propriedades do zinco | 20 |
| II.1.3.2.1 – Propriedades físicas. | 20 |
| II.1.3.2.2 – Propriedades químicas | 21 |
| II.1.3.3 – Utilização | 21 |
| II.2 – ALGAS. | 23 |
| II.2.1 – MORFOLOGIA | 24 |

| | |
|---|-----------|
| II.2.2 – UTILIZAÇÃO NA BIODSORÇÃO | 25 |
| II.2.2.1 – Efeito da Composição Residual. | 31 |
| II.3 – ADSORÇÃO | 32 |
| II.3.1 – Adsorção química e física | 34 |
| II.3.2 – Isotermas de adsorção | 36 |
| II.3.2.1 – Isoterma de Langmuir | 39 |
| II.3.2.2 – Isoterma de Freundlich | 40 |
| II.3.3 – Remoção por Adsorção – Troca Iônica | 41 |
| CAPÍTULO III - MODELAGEM PARA O PROCESSO | 43 |
| III.1 – Análise das Isotermas para o processo | 43 |
| III.1.1 – Isoterma de Langmuir de primeira ordem | 43 |
| III.1.2 – Isoterma de Langmuir de segunda ordem | 44 |
| III.1.3 – Isoterma de Freundlich | 45 |
| III.2 – Análise para o processo em Batelada | 46 |
| III.3 – Obtenção do valor obtido de K_{eq} no processo batelada para ser utilizado no processo contínuo | 51 |
| III.4 – Análise para o processo contínuo em leito fixo | 53 |
| CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES | 64 |
| IV.1 – Estudo das isotermas de adsorção do processo | 65 |
| IV.2 – Estudo do modelo para o processo em batelada | 72 |
| IV.3 – Estudo do modelo para o processo contínuo | 83 |
| CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES | 87 |
| V.1 – Conclusões | 87 |
| V.2 – Sugestões para trabalhos futuros | 88 |
| CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 90 |
| APÊNDICES | 98 |
| Apêndice 1 – Programa em FORTRAN para o cálculo das Isotermas de Adsorção | 98 |
| Apêndice 2 – Programa que estima o valor de K_{eq} para o processo batelada para ser utilizado no processo contínuo | 111 |
| Apêndice 3 – Programa que estima os valores de concentração em função do tempo para o processo batelada com os parâmetros cinéticos dados | 116 |

| | |
|--|------------|
| Apêndice 4 – Programa que estima o valor do K_{ma} a partir de resultados experimentais de concentração em função do tempo | 120 |
| Apêndice 5 – Programa para o cálculo do comportamento do processo em leito fixo – processo contínuo | 125 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|------------------|---|----|
| Figura 1 | Estrutura dos íons (a) Cromato e (b) dicromato. | 9 |
| Figura 2 | Diagrama de predominância para o Cromo (VI) | 11 |
| Figura 3 | Diagrama das espécies principais de Cr(VI). | 12 |
| Figura 4 | Micrografia eletrônica de células da alga <i>Ascophyllum nodosum</i> – aumento de 7160 (Volesky, 1990). | 24 |
| Figura 5 | Moléculas presentes nas longas cadeias que compõem os colóides de algas. | 25 |
| Figura 6 | Alguns grupos funcionais das algas que funcionam como sítios trocadores. | 28 |
| Figura 7 | Representação de algumas Isotermas. | 37 |
| Figura 8 | Fluxograma para execução do programa Isoterma.F90 | 45 |
| Figura 9 | Fluxograma para execução do programa Bateladac.F90 | 49 |
| Figura 10 | Fluxograma para execução do programa Bateladak.F90 | 50 |
| Figura 11 | Fluxograma para execução do programa Linear.F90 | 52 |
| Figura 12 | Fluxograma para execução do programa Continuo.F90 | 62 |
| Figura 13 | Isotermas para o processo de retenção de Cromo (III) através de algas arribadas.(Matos, 1998) | 66 |
| Figura 14 | Isotermas para o processo de retenção de Cromo (VI) através da alga <i>Sargassum Sp.</i> (Hayashi, 1998) | 68 |
| Figura 15 | Isotermas para o processo de retenção de Cromo (VI) através da alga <i>Sargassum Sp.</i> (Hayashi, 1998) | 69 |
| Figura 16 | Evolução cinética para a remoção de Cromo (III), com relação aos pontos experimentais e os pontos teóricos. | 73 |
| Figura 17 | Cinética de bio sorção de zinco por <i>S. cinnamomeum</i> . | 75 |
| Figura 18 | Cinética de bio sorção de chumbo por <i>P. chrysogenum</i> . | 75 |
| Figura 19 | Cinética de bio sorção de chumbo por <i>Citrobacter</i> . | 76 |
| Figura 20 | Cinética de bio sorção de zinco por <i>S. cinnamomeum</i> . | 77 |

| | | |
|------------------|--|-----------|
| Figura 21 | Cinética de bio sorção de zinco por <i>P. chrysogenum</i> . | 78 |
| Figura 22 | Cinética de bio sorção de zinco por <i>Citrobacter</i> . | 79 |
| Figura 23 | Cinética de bio sorção de zinco através de bactérias. Gráficos de Puranik (1999). | 80 |
| Figura 24 | Evolução cinética para a remoção de Cromo (VI), com relação aos pontos experimentais e os pontos teóricos. | 81 |
| Figura 25 | Comportamento para o processo contínuo para retenção de Cromo (VI), segundo o modelo criado. | 86 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|------------------|---|-----------|
| Tabela 1 | Concentração de metais em efluentes industriais. | 13 |
| Tabela 2 | Diferenças entre adsorção física e química Smith (1978) | 36 |
| Tabela 3 | Parâmetros obtidos pelo programa (ISO.F90) para o processo de retenção de Cromo III através de algas arribadas estudadas por Matos, 1998. | 67 |
| Tabela 4 | Dados obtidos pelo programa (ISO.F90) para o processo de retenção de Cromo VI através da alga Sargassum sp. estudada por Hayashi, 1998. | 69 |
| Tabela 5 | Dados obtidos pelo programa (ISO.F90) para o processo de retenção de Cromo VI através da alga Sargassum sp. estudada por Hayashi, 1998. | 70 |
| Tabela 6 | Tabela para comparação dos parâmetros cinéticos necessários para a análise da isoterma de Langmuir na biossorção com algas. | 71 |
| Tabela 7 | Tabela com dados experimentais (Matos, 1998) e valores obtidos pelo programa para o sistema batelada. | 72 |
| Tabela 8 | Tabela com dados de retenção de chumbo em bactérias, Puranik(1999). | 74 |
| Tabela 9 | Tabela com dados de retenção de zinco em bactérias, Puranik(1999). | 77 |
| Tabela 10 | Tabela com dados experimentais (Hayashi, 1999) e valores obtidos pelo programa para o sistema batelada. | 81 |
| Tabela 11 | Dados de equilíbrio para retenção de Cromo (VI) através da alga Sargassum Sp. (Hayashi, 1998) | 84 |
| Tabela 12 | Parâmetros adotados para obtenção do provável comportamento do leito fixo para a retenção de Cromo(VI) através de Sargassum Sp. | 85 |

RESUMO

Os efluentes de muitos processos industriais possuem elevados teores de metais pesados, que em grande parte são lançados nos mananciais, levando à poluição dos recursos hídricos. Existem vários processos de tratamento destes efluentes, mas, em especial, um vem merecendo destaque : o processo de retenção destes metais por algas. As algas são usadas na recuperação ambiental promovendo a remoção de metais pesados, visando reaproveitar estes metais para fins industriais.

O objetivo deste trabalho consiste em implementar programas computacionais em linguagem Fortran, juntamente com dados experimentais obtidos através da literatura para a modelagem de processos batelada e contínuo para retenção destes metais pela biossorção através de biomassas (algas).

Este estudo foi feito para que o efluente contenha somente um metal pesado e assim não tenha interferência e competição de outros metais. Dados experimentais obtidos pela literatura conduzidos em banho finito, utilizados como parâmetros para o estudo do processo descontínuo, permitiram a quantificação de parâmetros de equilíbrio e de transferência de massa fluido-sólido. Após esta análise em processo descontínuo utilizou-se estes valores para uma primeira estimativa em um processo contínuo. Primeiramente foi feita uma modelagem em Batelada e assim conseguiu-se análise do coeficiente de transferência de massa e constantes de equilíbrio para o processo, análise das isotermas de Langmuir, Freundlich e por fim a modelagem em leito fixo.

Resultados satisfatórios foram obtidos tanto para o processo descontínuo quanto para o contínuo em leito fixo com algas. Obtendo assim, curvas de equilíbrio, isotermas de adsorção, curvas de concentração para o processo batelada e curvas de concentração do tipo “breakthrough” na saída do leito para o processo contínuo.

Palavras-chaves : Algas, Biossorção, Efluentes, Metais pesados.

ABSTRACT

Effluents of many industrial processes carry high levels of heavy metals, which in great part are disposed in the water sources, polluting them. There are many treatments for these effluents, but one, specially, is gaining importance : the retention of heavy metals using algae.

Algae are used in environment recovery promoting retention of heavy metals, in order to reutilize them for industrial purposes.

The objective of this work was to develop a computer program in Fortran and, along with experimental data from literature, model the batch and the continuous process of heavy metals retention by biosorption.

This study was carried out considering the effluent having only one kind of heavy metal, avoiding the influence or competition of other metals. Experimental data from batch processes taken from literature helped finding the equilibrium and the fluid-solid mass transfer parameters. After this analysis in batch process, these data were used to a first estimate of the continuous process.

First, a batch modeling was done and it provided a good analysis of the mass transfer coefficient, the equilibrium constant, the Langmuir and the Freundlich isotherms and the fixed bed modeling.

Satisfactory results were obtained to the batch process as much as for the continuous algae fixed bed, providing equilibrium curves, adsorption isotherms, batch concentration curves and Breakthrough continuous concentration curves.

Key words : Algae, Biosorption, Effluents, Heavy metals.

NOMENCLATURA

| | | |
|--------------------|--|----------------------------------|
| a | Área superficial específica do biosorvente por volume do reator | cm ² /cm ³ |
| b | Constante do modelo da isoterma Langmuir | L/mg |
| b ₂ | Constante do modelo de Langmuir de segunda ordem | L ² /mg ² |
| Ca | Cálcio (Ca ²⁺) na reação de biossorção | - |
| Cr | Cromo (Cr ³⁺) na reação de biossorção | - |
| C | Concentração do Metal no seio do líquido | mg/L |
| C* | Concentração adimensional para a concentração da solução | - |
| C ₀ | Concentração inicial | mg/L |
| C _p | Concentração do metal na interface Biomassa/Líquido | mg/L |
| C _p * | Concentração adimensional para a concentração da solução em equilíbrio com a concentração da fase sólida | - |
| C _f | Concentração final do metal na solução | mg/L |
| d _p | Diâmetro da partícula | cm |
| Desvio | Desvio dos valores obtidos pelo modelo em relação aos valores obtidos experimentalmente | - |
| I ₀ | Função modificada de Bessel de primeira classe de ordem zero | - |
| J ₀ | Função de Bessel de primeira classe de ordem zero | - |
| K _{eq} | Constante de equilíbrio para uma relação linear de equilíbrio | L/g |
| K _f | Constante da isoterma de Freundlich | - |
| K _m | Coeficiente de transferência de massa do filme externo | cm/min |
| K _{ma} | Coeficiente volumétrico de transferência de massa líquido-sólido | min ⁻¹ |
| L | Comprimento do leito | cm |
| \mathcal{L}^{-1} | Operador da Transformada inversa de Laplace | - |

| | | |
|-----------|--|--------------------|
| M_s | Massa do sólido adsorvente | g |
| n_f | Índice da isoterma de Freundlich | - |
| Q | Quantidade de metal adsorvido | mg/g de adsorvente |
| Q_{max} | Quantidade máxima de metal adsorvida | mg/g de adsorvente |
| R | Constante universal dos gases | KJ/mol.K |
| S | Termo utilizado para Transformada de Laplace | - |
| T | Temperatura | K |
| t | Tempo | min |
| v_0 | Velocidade superficial do fluido | cm/min |
| v_L | Velocidade linear de escoamento $v_0 = \epsilon v_L$ | cm/min |
| V_p | Volume da partícula | cm ³ |
| V_L | Volume da fase líquida | L |
| X | Biomassa | - |
| W_s | Massa do adsorvente por volume da solução | g/L |
| Z | Eixo do comprimento do leito | cm |

Símbolos Gregos

| | | |
|---------------|---|-----|
| α | Coefficiente estequiométrico | - |
| β | Coefficiente estequiométrico | - |
| ε | Porosidade | - |
| ζ | Variável adimensional do espaço | - |
| τ | Variável adimensional do tempo | - |
| τ_{ads} | Tempo de adsorção | s |
| τ_o | Constante que se atribui ao tempo de oscilação da partícula na superfície do sólido | s |
| θ | Variável de correção tempo | min |
| ρ_s | massa específica do sólido | g/L |
| ρ_L | massa específica do líquido | g/L |

Índices

| | |
|---|--------------------------|
| A | Relativo ao componente A |
| B | Relativo ao componente B |
| L | Líquido |
| o | Inicial |
| p | Partícula |
| S | Sólido |

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A revolução industrial deu origem a muitos processos que trouxeram inúmeros benefícios a humanidade. No entanto, tais processos tem causado grandes problemas ambientais. Este aumento de produção industrial, somado a um trato inadequado dos produtos e subprodutos gerados tendem a produzir inconvenientes à população e a natureza. O crescente nível de degradação ambiental vem da consequência direta ou indireta das atividades humanas, fazendo que a humanidade reavalie seus valores em relação ao meio ambiente.

O intenso desenvolvimento tecnológico e científico tem contribuído para um aumento na geração de poluentes, que em geral não estão sendo assimilados pela natureza, principalmente pela quantidade excessiva com que é emitido ao meio ambiente.

O destino mais provável destes resíduos são :

- O Ar : através de vapores e gases tóxicos liberados através dos processos industriais, principalmente os processos geradores de energia via queima de combustíveis fósseis;
- O Solo : onde são assimilados compostos nele aterrados ou mesmo dispostos sem um acondicionamento adequado;
- A Água : através de contaminação de lençóis freáticos com elementos tóxicos e não biodegradáveis presentes em resíduos sólidos industriais dispostos inadequadamente no solo e absorvidos pela ação de chuvas ou mesmo pelo acúmulo destes elementos no solo durante longos períodos.

A poluição hídrica gerada por metais pesados tem recebido uma maior atenção em função dos grandes efeitos causados pela sua toxicidade. Pela conceituação ambiental citada por Dugan (1970), a Poluição Hídrica pode ser descrita como :

- A introdução no meio aquático de substâncias que produzem efeitos prejudiciais às populações aí existentes;
- Representam perigo à saúde humana;
- Restringem o uso do ambiente para o lazer;
- Causam entraves às atividades aquáticas, como a pesca e a navegação, ou seja, que resultem na deterioração da qualidade das águas de modo a reduzirem a sua utilização.

Métodos convencionais mais utilizados para a remoção de metais pesados, tais como chumbo, cobre, cromo, zinco, etc., são os métodos que utilizam processos químicos como a oxidação química, precipitação química e redução química e os processos de separação física como filtração e sedimentação.

Estes métodos nem sempre são eficientes e geralmente apresentam custo elevado além de gerar resíduos, necessitando assim de uma nova etapa de tratamento.

A biotecnologia tem sido uma tecnologia alternativa muito utilizada, contribuindo para este processo de remoção de metais pesados e com reduzida agressão ambiental. Segundo Volesky (1990), algumas experiências bem sucedidas já foram realizadas utilizando biomassa microbiana altamente seletiva, como matéria-prima para a fabricação de bioadsorventes a serem usados em processos de remoção de metais em solução. Para isso, é necessário que se conheça os diferentes tipos de biomassas efetivamente bioadsorventes, e provenientes, principalmente, de fontes disponíveis e abundantes.

Biossorção é um processo de purificação de água no qual os metais tóxicos são removidos das soluções aquosas pela sorção sobre biomassas. Os primeiros incentivos para o desenvolvimento de biossorção em processos industriais estão no baixo custo dos

bioadsorventes e na alta eficiência de desintoxicação de efluentes contendo baixas concentrações de metais pesados [Volesky (1987)].

A bioissorção pode ser realizada com algas, fungos e bactérias. Diversas espécies de algas são conhecidas pela sua capacidade de retenção de metais em soluções aquosas e têm sido utilizadas como bioadsorventes de metais pesados em efluentes industriais (Kuyukak e Volesky, 1988) para remoção de metais pesados ou na recuperação de metais preciosos.

Volesky (1988) definiu o processo de bioissorção empregados de duas formas :

- Bioacumulação, utilizando células vivas, envolvendo ou não o metabolismo das mesmas;
- Bioissorção, empregando biomassa morta com remoção passiva, baseada na composição química da célula.

Por sua abundância, bioquímica, estrutura morfoquímica e riqueza estrutural, as algas têm sido muito utilizadas como biomassas na bioissorção de metais pesados. O aproveitamento deste material, que nos dias de hoje se decompõe em nossas praias, não traria maiores problemas de conservação dos estoques existentes e, por outro lado, tornaria as praias mais agradáveis para o desenvolvimento do turismo no Brasil, Toledo(1953). As algas apresentam alta capacidade de reprodução, sendo, portanto, uma fonte renovável e de baixo custo de material adsorvente. A utilização de biomassas mortas, comparada com a aplicação de sistemas vivos, apresentam vantagens em relação a conservação, transporte e manuseio (Oliveira Filho, 1969; Câmara Neto, 1971). Além disso, possuem capacidade de reutilização em diversos ciclos.

Como consequência dos problemas ambientais e grande evolução da Biotecnologia (mais especificamente Bioissorção), originaram-se muitos estudos do comportamento deste processo. Portanto, o presente trabalho visou estudar a viabilidade da modelagem deste processo para as algas na remoção de metais pesados tanto no processo batelada quanto no processo contínuo em um leito fixo.

Visando o estudo da modelagem na bioissorção de metais pesados através de algas, tivemos como objetivo implementar programas computacionais na linguagem Fortran , juntamente com os dados experimentais obtidos da literatura e estudar :

- As isothermas de adsorção para o processo;
- Modelagem do processo batelada para a bioissorção, utilizando os resultados experimentais obtidos na literatura;
- Os valores obtidos para os coeficientes do processo, tais como coeficiente global de transferência de massa, constantes de equilíbrio.
- Modelagem do processo contínuo em leito fixo, utilizando os resultados experimentais obtidos na literatura.

Os dados mais acessíveis para esta análise dos modelos foram para Cromo (III), Cromo (VI), Zinco e Chumbo.

O Capítulo II mostra uma revisão bibliográfica sobre as algas, metais pesados (Cromo, Zinco e Chumbo), bioissorção, adsorção, isothermas de adsorção e modelagem.

O Capítulo III apresenta os modelos matemáticos para a análise do processo batelada, isothermas de adsorção, obtenção das constantes utilizadas nos processos e o estudo do processo contínuo.

No Capítulo IV é apresentado os resultados obtidos e discussões sobre os programas feitos para os processos em batelada, contínuo em leito fixo e as isothermas de adsorção.

O Capítulo V, para finalizar, discorre as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

Nos apêndices são apresentados todos os programas implementados para a resolução destes modelos propostos neste trabalho.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 – METAIS PESADOS.

Os metais estudados para esta dissertação foram Cromo, Chumbo e Zinco que foram os metais com maiores números de dados experimentais obtidos da literatura e metais presentes em efluentes em indústrias de tinta e galvanoplastia, para que no futuro consiga-se estudar um efluente multicomponente para estas indústrias utilizando a Biossorção.

II.1.1 – O Cromo

II.1.1.1 – Informações gerais sobre o Cromo

O elemento cromo foi descoberto por Nicolas-Louis Vauquelin em 1797 na Sibéria, como componente de um minério avermelhado, o cromato de chumbo, $PbCrO_4$. O cromo foi isolado em 1798 através da redução de CrO_3 com carvão mineral, em altas temperaturas. Sugeriu-se o nome cromo (do grego, cromo = cor) para este novo elemento, devido a cor intensa de seus compostos.

Inicialmente, os sais de cromo foram utilizados como pigmentos e o metal só passou a ter importância industrial a partir do fim do século XIX. Atualmente, o cromo é considerado essencial para a sobrevivência militar e o bem-estar econômico de todas as nações industrializadas; desempenha um papel chave em quase todos os maiores desenvolvimentos tecnológicos e pode-se dizer que, sem ele não seria possível o desenvolvimento moderno de trens, automóveis, satélites e indústria espacial, indústria química, entre outros.

Na metalurgia, o cromo é obtido a partir da cromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), tanto na forma de cromo metálico como na forma de uma liga Fe-Cr. Uma de suas principais utilizações é na produção de ligas metálicas, e quando combinado com o ferro, dá ao aço propriedades de alta dureza, grande tenacidade e resistência ao ataque químico, sendo um dos principais constituintes do aço inoxidável. O Ni-Cr, uma liga de níquel e cromo, é muito usado como resistência em equipamentos elétricos. Outras utilizações importantes são : em revestimentos, devido à sua grande resistência a agentes corrosivos comuns (tem uma passividade próxima à da platina), sendo largamente usado como camada protetora eletrodepositada sobre outros metais; na produção de materiais refratários e no curtimento de couro (curtumes); e também na obtenção de pigmentos, rubis sintéticos para laser, preservativos para madeira, fungicidas, etc.

Na forma metálica, o cromo é branco, duro e brilhante, com ponto de fusão a 1903 ± 10 ° C, ponto de ebulição a 2672 ° C e densidade igual a $7,19 \text{ g/cm}^3$ (25°C). É o primeiro elemento do grupo 6 (VI B) da tabela periódica, seu número atômico é 24 e sua massa atômica é igual a 51,9961 u.m.a. A configuração eletrônica do átomo neutro é $3d^5 4s^1$ e, como a diferença entre os potenciais de ionização destes elétrons não é muito grande, o cromo pode assumir quaisquer estados de oxidação até +6. É um elemento muito difícil de se preparar no estado altamente puro e possui um comportamento químico semelhante ao molibdênio e ao tungstênio (outros elementos do grupo 6).

II.1.1.2 – Estados de oxidação do Cromo

A química inorgânica do cromo é rica em cores, geometrias e estados de oxidação. Seus compostos exibem uma larga variedade de geometrias incluindo quadrada planar, tetraédrica, octaédrica e distorcidas. Os estados de oxidação do cromo vão de -2 até $+6$. A existência de um estado de oxidação particular depende de vários fatores, tais como pH, potenciais redox e fatores cinéticos. Termodinamicamente, $+2$ e $+3$ são os estados mais estáveis, enquanto $+3$ e $+6$ são os de maior importância em solução aquosa.

Os estados de oxidação inferiores (-2 a +1), cujas espécies são poderosos agentes redutores, são encontrados em compostos do tipo carbonil e organometálicos. O hexacarbonilcromo, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, um composto de $\text{Cr}(0)$, reage em meio alcalino, produzindo compostos de $\text{Cr}(-\text{I})$ e $\text{Cr}(-\text{II})$; Medidas óticas e de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) têm detectado a existência de compostos contendo íons de $\text{Cr}(\text{I})$. Os compostos de $\text{Cr}(\text{IV})$ e $\text{Cr}(\text{V})$ são instáveis e pouco conhecidos. Alguns óxidos de $\text{Cr}(\text{IV})$ são estáveis ao ar e o mais conhecido destes é o CrO_2 , utilizado em gravações magnéticas e acumuladores. Além disso, espécies aquosas de $\text{Cr}(\text{IV})$ e $\text{Cr}(\text{V})$ têm sido propostas como intermediários de reações de oxido-redução entre $\text{Cr}(\text{III})$ e $\text{Cr}(\text{VI})$.

O íon cromoso, Cr^{2+} , é um poderoso agente redutor :



sendo estável em solução aquosa somente sob severas condições anaeróbicas. Em condições normais, é rapidamente oxidado pelo oxigênio do ar. O $\text{Cr}(\text{OH})_2$, precipitado próximo a pH 6 (dependendo do teor de cromo), é também facilmente oxidado.

O cromo é encontrado na natureza principalmente na forma de $\text{Cr}(\text{III})$, sendo este o seu estado mais estável e o que apresenta maior variedade de compostos.

II.1.1.3 – Atividade biológica do cromo

Até alguns anos atrás o cromo foi considerado como tóxico e pouco sabia-se da sua atividade biológica. Entretanto, verificou-se recentemente que este elemento é considerado essencial em vários metabolismos bioquímicos.

O agente oxidante ácido crômico e os sais de dicromato irritam as mucosas e os tecidos conjuntivos. Alergias, dermatites e lesões da mucosa nasal podem ser induzidas através do contato com estes compostos. Ocorre a incidência de bronquites crônicas e tumores pulmonares em pessoas que trabalham diariamente com cromo e seus compostos.

O cromo contido nos detergentes tem sido apontado como causador de dermatites em donas de casa na Europa e Israel, (Schwars, Mertz, 1959).

II.1.1.4 – A química do Cromo(VI)

II.1.1.4.1 – A importância do Cromo(VI)

Vários fatores tornam o estudo da química do cromo (VI) de grande importância, começando pela sua larga utilização como agente oxidante seletivo em sistemas orgânicos, e também com substratos inorgânicos. As soluções de Cr(VI) em meio ácido são fortemente oxidantes, enquanto em meio básico seu poder oxidante é significativamente menor.

Outro aspecto relevante é o potencial tóxico e mutagênico das espécies de Cr(VI), devido à sua mobilidade através de membranas animais e vegetais e à sua natureza fortemente oxidante. As espécies aniônicas de Cr(VI) são consideradas cancerígenas e tóxicas para o trato respiratório e para a pele, e além disso, são muito móveis no ambiente. Entre as principais fontes emissoras de Cr(VI) no meio-ambiente destacam-se as indústrias metalúrgica e de galvanoplastia, e os curtumes. A legislação americana estabelece em 0,05 mg/L (10^{-6} mol/L) o limite de cromo(VI) permitido em água potável.

É importante notar ainda, os processos de oxi-redução entre as espécies de Cr(VI) e Cr(III), já que, embora em certa dose, o Cr(III) é considerado essencial para o metabolismo humano. A redução ácida do Cr(VI), além de ser de extrema importância no impacto ambiental do cromo, também deve ser fortemente considerada na elaboração dos métodos analíticos de separação e determinação de cromo em amostras ambientais. Nesses métodos, a falta de informações sobre os fenômenos envolvidos, que alteram as características das amostras e das soluções padrão, podem conduzir a erros na determinação de Cr(VI)/Cr(III). Os mecanismos envolvidos no processo de redução ácida do Cr(VI) ainda não são bem conhecidos e têm gerado muita controvérsia. Vários estudos sobre esse assunto foram feitos recentemente, constatando que a velocidade de redução aumenta com o aumento da concentração de ácido e da temperatura, e diminui com o aumento da concentração de Cr(VI).

II.1.1.4.2 – As espécies e os equilíbrios de Cr(VI) em solução aquosa

As espécies de Cr(VI) existentes em solução aquosa, e os equilíbrios envolvidos, também têm gerado controvérsia na literatura. Existem divergências sobre a existência ou não de espécies protonadas, as faixas de predomínio (pH e [Cr(VI)]) de cada espécie e os valores das constantes de equilíbrio. A seguir, tenta-se traçar um panorama da situação. Apresentado de forma reduzida a seguir.

As principais espécies hidrolíticas em soluções aquosas diluídas de Cr(VI) são os íons HCrO_4^- (bicromato), CrO_4^{2-} (cromato) e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dicromato), além do ácido crômico protonado, H_2CrO_4 , existente em meio ácido concentrado.

As estruturas dos íons cromato e dicromato são apresentadas na Figura 1.

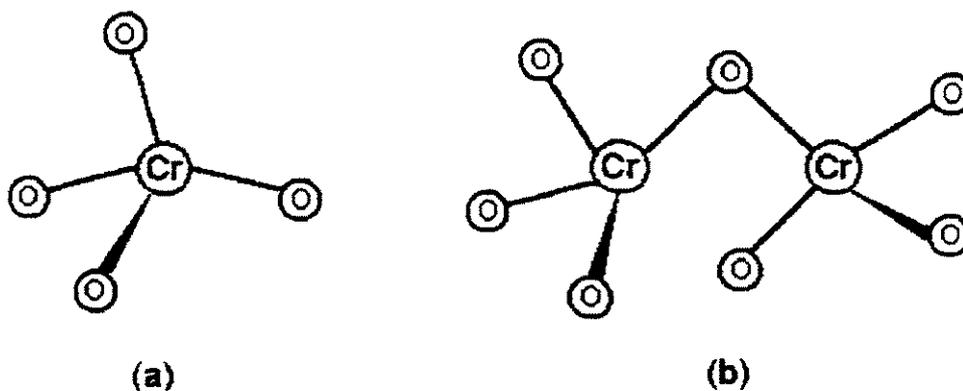
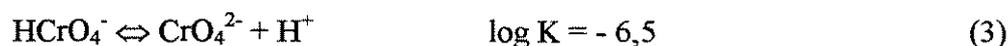
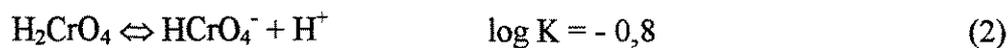
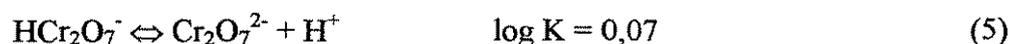
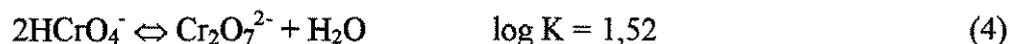


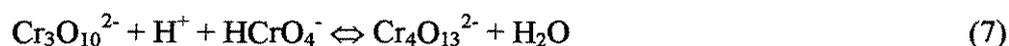
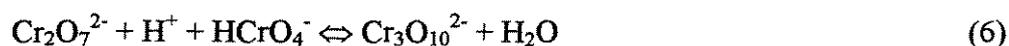
Figura 1 – Estrutura dos íons (a) Cromato e (b) dicromato.

As reações de equilíbrio de dissociação das diversas espécies de Cr(VI) são descritas abaixo (SENGUPTA, CLIFFORD, 1986) :





Pode-se notar que a terceira equação do equilíbrio não contém o íon H^+ , ou seja, independe do pH e depende apenas da concentração total de cromato, que se deve a uma reação de dimerização do cromato em pH ácido. Outras formas de cromato polimerizado também têm sido encontradas em soluções ácidas e a altas concentrações (SENGUPTA, CLIFFORD, 1986) :



As constantes de equilíbrio dessas reações não estão disponíveis na literatura, e só ocorrem a concentrações elevadas de cromo total em solução.

Desde que a distribuição das espécies cromato é determinada pelo pH e concentração total de Cr(VI), um diagrama de predominância foi construído por SENGUPTA, CLIFFORD (1986), com essas variáveis (Figura 2). As linhas sólidas separam áreas que indicam espécies predominantes, embora existam as outras espécies, mas em concentrações menores. Note que, entre as áreas mostradas para o HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, a linha de concentração igual é paralela à abcissa na faixa de pH de 0,8 – 6,5 indicando a ausência de dependência do pH na distribuição nesta região.

As linhas pontilhadas representam concentrações de 500 a 50 ppm de Cr(VI), citadas como exemplo. À partir das equações de equilíbrio (2 a 5), e para o pH da solução de 4,5, foram determinadas a concentração das espécies presentes nas soluções de 50 e 500 ppm de Cr(VI), e verificou-se que numa solução de 50 ppm têm-se 93 % dos íons cromo existentes são HCrO_4^- , 1,6 % de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 5,4 % de H_2CrO_4 e 0 % de CrO_4^{2-} e numa solução de 500 ppm de Cr(VI) têm-se 89 % de HCrO_4^- , 5 % de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 6 % de H_2CrO_4 , 0% de CrO_4^{2-} .

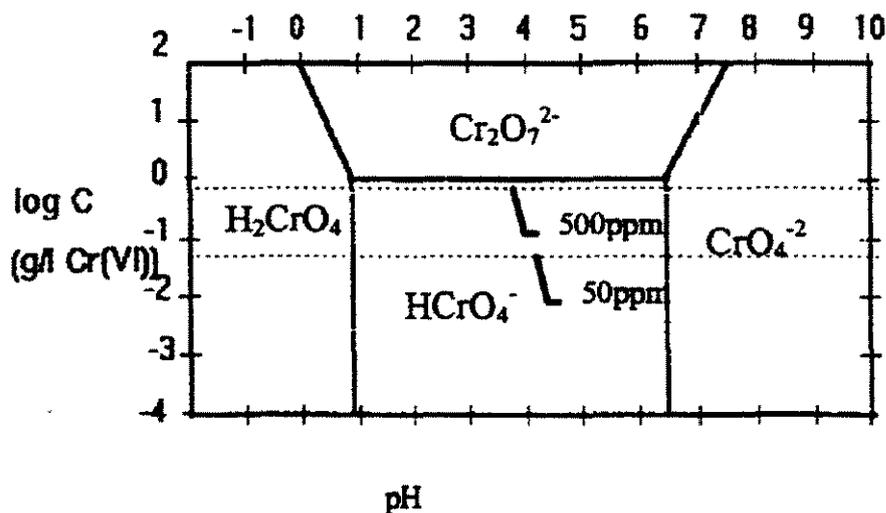


Figura 2 – Diagrama de predominância para o Cromo (VI)

É possível definir, em linhas gerais, as regiões de existência e predominância das principais espécies de Cr(VI) : H_2CrO_4 deve existir em regiões de pH baixo (<1); entre pHs 1 e 6 deve predominar o íon HCrO_4^- , que passa a coexistir com o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ acima de uma certa concentração de Cr(VI) (em torno de 10^{-3} mol/L); em pHs mais altos deve existir somente CrO_4^{2-} . Baes e Mesmer (1976) mostram, num diagrama de pH versus [Cr(VI)], as regiões de predominância das espécies HCrO_4^- , CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, mostrado na Figura 3.

Ainda com relação a estas distribuições, existem também divergências e até alguns claros equívocos na literatura. Lan et al. (1991), num estudo de coprecipitação de espécies de cromo, afirmam equivocadamente, que em pH ácido a espécie predominante é o CrO_4^{2-} .

II.1.1.4.3 – Espectros de Cr(VI) : Qual a espécie que está sendo observada?

As espécies de Cr(VI) exibem espectros de transferência de carga muito intensos, que são a base para a maioria dos estudos dos seus equilíbrios. Seus espectros de absorção no UV/Visível apresentam absorção máxima nos seguintes comprimentos de onda : 257, 350 e 440 nm. Entretanto, muitas vezes estas formas não são corretamente identificadas. Diversos livros texto (como exemplo Ohlweiler (1976)) atribuem os espectros de Cr(VI) em solução ácida à espécie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dicromato). Sendo a concentração de Cr(VI)

normalmente menor que 10^{-3} mol/L e, considerando toda a discussão feita na subseção anterior, pode-se dizer que esses espectros, na verdade, são relativos ao HCrO_4^- (bicromato).

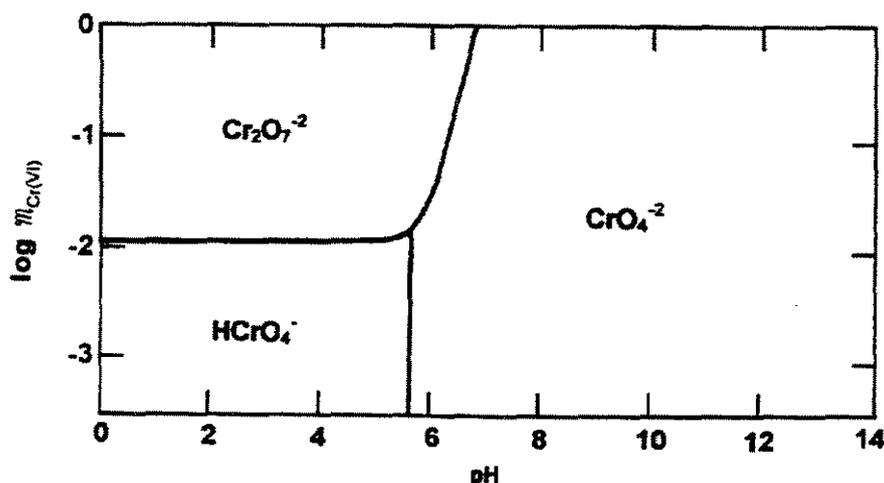


Figura 3 : Diagrama das espécies principais de Cr(VI) a 25 ° C, por Baes e Mesmer.

II.1.1.5 – Ocorrência de Cromo. Propriedades e efeitos ambientais

O cromo é um dos metais largamente utilizado em indústria (Kimbell e Panulas, 1984; Moore e Ramamoorthy, 1984) e é encontrado em rios, lagos, mar, chuvas, terra e erupções vulcânicas como resultado do aumento da população e industrialização (Leland et al., 1978; Cary, 1982; Buat-Menard, 1984; Forstner, 1984; Moore e Ramamoorthy, 1984).

Compostos de cromo são adicionados em água de resfriamento para evitar corrosão e são empregados em indústrias de tintas, curtume, anodização de alumínio e em galvanoplastias. Cromatos também estão contidos em preservativos e retardantes químicos de fogo usados nos tratamentos de madeira (USEPA, 1974). As indústrias de automóveis são os maiores produtores de partes metálicas cromadas.

Compostos inorgânicos são poluentes em potencial e podem ser particularmente problemático devido a sua estabilidade no meio ambiente e ao fato de serem usados em vários processos industriais. Concentrações de alguns metais e respectivos processos de origem estão listados na Tabela 1.

A disposição de resíduos de cromo em solo foi praticada durante muito tempo e não eram consideradas prejudiciais à saúde, porém o aparecimento do cromato solúvel amarelo brilhante levou a se pensar na possibilidade de efeitos nocivos à saúde humana. O Departamento de Proteção Ambiental de Nova Jersey começou a investigar esses efeitos nos anos 80, procurando entender a química e toxicidade desses compostos.

Tabela 1 – Concentração de metais em efluentes industriais.

| Indústria | Metal | Concentração (mg/L) |
|--------------|-------------|---------------------|
| Anodização | Cromo Total | 0,268-79,2 |
| | Cromo VI | 0,005-5,0 |
| Cromatização | Cromo Total | 0,190-79,2 |
| | Cromo VI | 0,005-5,0 |
| | Ferro | 0,410-16,8 |
| Estamparias | Cobre | 0,260-27,2 |
| | Cromo Total | 0,088-5,0 |
| | Cromo VI | 0,005-3,35 |
| | Zinco | 0,112-20,0 |
| | Ferro | 0,0075-26,3 |
| Tintas | Cobre | 1,58-5,36 |
| | Níquel | 0,027-8,44 |
| | Chumbo | 0,044-9,70 |
| | Cromo Total | 0,0050-38,5 |
| | Cromo VI | 0,004-3,54 |

Fonte – USEPA.1979

A contaminação de solos por cromatos apresenta uma série de problemas pouco compreendidos, em razão da complexidade química do cromo. Este é descarregado em efluentes líquidos, sólidos e gasosos, direta ou indiretamente (Eggett e Thorpe, 1978; Leland et al., 1978; Cary, 1982; Buat-Menard, 1984; Forstner, 1984; Moore e Ramamoorthy, 1984).

Em relação às indústrias com alta concentração de cromo em baixo volume, pode-se encontrar sedimentos com alta concentração de cromo, o qual será distribuído pela área.

Em sedimentos poluídos que recebem descargas de curtumes a concentração de cromo na água encontrada por Smillie et al., (1981) foi menor que 20 mg.mL^{-1} sugerindo que pouco cromo é solúvel e bioavaliável.

O cromo (III) em efluentes industriais deve resultar em sua maior parte de processos de tratamento que envolve redução de cromo (VI). A toxicidade do cromo depende da espécie química e seu efeito à saúde é influenciado pela forma de exposição. A ocorrência de doenças sistêmicas como resultado da absorção do cromo é raro, mas lesões dermatológicas aumentam com o contato com soluções, pós, ou misturas que contenham cromo hexavalente. O cromo (VI) é mais perigoso que o cromo (III) por causa da sua mobilidade através das membranas de animais e de plantas e sua toxidez para as células devido a sua natureza fortemente oxidante.

Considerando os dois estados de valência do cromo, o cromo (VI) é tóxico e solúvel e o cromo (III) é menos tóxico e insolúvel, dependendo do pH, podendo estar na forma de Cr(OH)_3 ou Cr_2O_3 e ser absorvido pelas plantas ou passar pela cadeia alimentar (Cary et al., 1977). O cromo (VI) é considerado carcinogênio humano, classe A e irritante de células vivas, enquanto certas formas de cromo (III) são ativadores essencial de insulina (Yassi e Nieboer, 1988). O cromo (VI) existe em meio neutro ou alcalino, em resíduos e solo como ânion cromato solúvel ou sais cromatos, CaCrO_4 , BaCrO_4 e PbCrO_4 .

Nas indústrias, trabalhadores são expostos a um número limitado de compostos crômicos, tais como : cromato de sódio (Na_2CrO_4) e dicromato de sódio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); cromato de cálcio ($\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cromato de zinco ($\text{ZnO} \cdot \text{ZnCrO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $3\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{Zn(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), e chumbo (PbCrO_4 , $\text{PbO} \cdot \text{PbCrO}_4$), para o Cr(VI). Para o cromo (III), temos : minério de ferro ($\text{Fe} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) e cromito de cálcio (CaCr_2O_4), óxido de cromo (III) (Cr_2O_3), sulfato básico de cromo [Cr(OH)(SO_4), $\text{Cr}_2(\text{OH})_4(\text{SO}_4)$] e cromo metálico.

Sais de cromo (III), tem menos uso, e o cromo metálico não ocasiona sério risco ao meio ambiente, mas o trióxido de cromo, cromatos e dicromatos são importantes por causa de sua propriedade irritante.

Muitas tecnologias são empregadas para remoção de cromo de resíduos industriais. Alguns desses métodos são praticados a décadas, e outros são inovações mais recentes (Stinson, 1979; Cherry, 1982). A escolha da forma de tratamento depende de muitos fatores incluindo a forma e concentração de cromo, outros constituintes presentes, extensão de remoção, custo de operação, normas governamentais de descarga, geração de resíduos e custo de sua disposição. Remoção de cromo (VI) de efluentes industriais tem sido realizada por técnicas de redução, precipitação, troca iônica e técnicas evaporativas. O processo de troca iônica tem a vantagem de permitir a recuperação do metal retido. Sob circunstâncias especiais, a remoção por troca iônica do cromo (III) tem sido empregada. Na maioria dos casos a troca iônica é caracterizada por completa remoção de cromo (III) e recuperação das resinas empregadas.

Nriagu e Pacyma (1988) estimaram que cerca de $1,4$ a $11,0 \times 10^3$ toneladas de cromo são adicionadas por ano ao solo como resultado da disposição de resíduos no mundo. Para alcançar o objetivo de “zero de poluição”, de imediato tem se adotado tecnologias alternativas de baixo consumo de energia. Plantas aquáticas têm sido bastante empregadas no tratamento de efluentes, removendo metais, e sua absorção depende da natureza, quantidade da planta, estágio de desenvolvimento, presença de outras substâncias dissolvidas, etc. Vários trabalhos têm demonstrado redução de poluentes por plantas aquáticas nos corpos hídricos (Boyd, 1968; Lakshman, 1979; Reddy e De Bursk, 1985) e a biomassa gerada tem sido usada para produção de biogás e fibras. Srivastava et al. (1994) utilizaram plantas aquáticas *Salvinia* e *Spirodela* para remoção de cromo de efluentes. *Salvinia* teve um crescimento maior que *Spirodela*, sendo observado que a velocidade de remoção do metal diminui com o aumento do tempo de contato.

Os métodos tradicionais envolvem inicialmente uma redução química de cromo (VI) a cromo (III), seguida de neutralização e precipitação. Estes métodos são usados como tratamento primário e secundário.

A disposição de efluentes pode ser na terra ou nos cursos hídricos e se este último for o destino final, estes efluentes devem ser tratados para evitar danos à vida aquática. Este problema torna-se complexo por causa das diferenças qualitativas e quantitativas em graus de poluição de acordo com as indústrias envolvidas e a não degradabilidade de poluentes inorgânicos como metais pesados.

II.1.2 – Chumbo

II.1.2.1 – Generalidades

O chumbo é um metal cinzento, azulado brilhante, não elástico, mole, riscável com unha, deixa traço cinzento no papel, dúctil, maleável, trabalhável a frio, razoável condutor de calor e eletricidade. Peso específico 11.37, baixo ponto de fusão (327 °C), peso atômico 207.2 e ponto de ebulição a 1717 °C, emitindo antes desta temperatura, vapores tóxicos, Rocha (1973).

O chumbo é um metal de baixa resistência, porém desta e de outras características pode-se tirar vantagens. As chapas de chumbo são facilmente trabalháveis devido a alta ductibilidade e maleabilidade. O tubo de chumbo tem elevada flexibilidade cuja importância é realçada na facilidade de sua instalação.

O uso de artefatos de chumbo pelo homem data de, aproximadamente, 4.000 anos. Entretanto, originalmente, as minas de galena (PbS), principal minério de chumbo, eram utilizadas como fonte de obtenção de prata. As minas mais importantes localizam-se na Ásia Menor, Waldron (1980).

Na idade média foi usado na construção de telhados das catedrais, soldagem, pintura, fundições, e inclusive começa-se a preparar o branco de chumbo, cerusa, atacando

o chumbo pelo vinagre. A partir da Revolução Industrial, a produção voltou a crescer, superando o pico anteriormente alcançado, o metal é utilizado em larga escala em diversos setores, Boeckx (1986). Conseqüentemente, ocorre a contaminação do meio ambiente através de efluentes industriais e também durante a utilização e descarte de produtos que contenham chumbo e seus compostos.

O envenenamento de seres vivos, inclusive o homem, pode ter origem nas fontes mais comuns, tais como alimentos, ar e água. Em certas atividades profissionais, existe também a possibilidade de absorção do chumbo através da pele, Batalha (1977). São diversas as conseqüências decorrentes do envenenamento por chumbo nos seres vivos, dentre elas, podemos citar :

- Complicações hematológicas;
- Decréscimo na produção de hemoglobina;
- Irritabilidade;
- Mudanças comportamentais;
- Retardamento mental, etc.

Embora as características cumulativas do chumbo e seus efeitos tóxicos no organismo sejam muito conhecidos, ainda não foi exatamente determinada a quantidade diária do metal que uma pessoa pode tolerar sem apresentar qualquer modificação em seu estado de saúde. Devido à pouca informação a respeito da remoção de chumbo nos processos de tratamento de água convencionais, recomenda-se que os níveis do metal não devam exceder a 0,05 mg/L nos mananciais para abastecimento público. Este valor também é recomendado tanto pela Environmental Protection Agency (EPA), quanto pelo United States Public Health Service (USPHS), Batalha (1977). Contudo, a Organização Mundial de Saúde (OMS) elevou o nível permitido para 0,1 mg/L, afirmando que, em muitos países, a água consumida ao longo de vários anos com este valor, não provocou nenhum efeito adverso na população.

No Estado de São Paulo, segundo o Regulamento da Lei nº 997 de 31/05/1976, aprovado pelo Decreto nº 8.468 de 08/09/1976. o limite estabelecido para descartes contendo chumbo também é de 0,5 mg/L, Braile (1983).

No Brasil as principais ocorrências localizam-se nos estados da Bahia, Paraná e São Paulo.

II.1.2.2 – Setores de consumo

O chumbo e seus compostos são mundialmente utilizados em muitos setores industriais devido às suas propriedades físicas e químicas. Sendo um dos materiais mais resistentes à corrosão, suportando o contato com diversos produtos químicos, inclusive o ácido sulfúrico, é usado na fabricação de acumuladores elétricos. As placas de baterias consistem de grades fundidas em ligas de chumbo, compactadas com uma pasta de óxido de chumbo, constituída principalmente de monóxido de chumbo (PbO), Bresciani (1974). Esta é a aplicação mais comum, tornando o setor industrial de produção de baterias o maior consumidor mundial de chumbo e seus compostos.

O chumbo tem uma infinidade de aplicações. Entre elas destacam-se as seguintes :

- Como proteção contra a corrosão;
- Em tintas e pigmentos;
- Ligas;
- Fabricação de baterias elétricas;
- Misturas antidetonantes;
- Munição;
- Material de embalagem;
- Revestimento de cabos telefônicos e distribuição de energia elétrica;
- Canos e chapas;
- Instalações de energia atômica;
- Isolamento acústico, etc.

Segundo Bresciani (1974), na indústria de tintas, o chumbo é utilizado na forma de pigmentos anticorrosivos, tais como o óxido vermelho de chumbo (Pb₃O₄). Estas tintas são utilizadas como proteção anti-corrosiva de superfícies metálicas, principalmente peças de

aço. Existem ainda, tintas para aplicação sobre superfícies não metálicas a base de outros pigmentos, como o cromato de chumbo.

Outra aplicação possível é a produção de compostos orgânicos, advindos da química organometálica, tais como o chumbo-tetraetila e o chumbo-tetrametila. Estes dois compostos foram muito utilizados, por exemplo, como aditivos anti-detonantes da gasolina, mas seu uso tem sido reduzido.

O chumbo e seus compostos podem, ainda, estar presentes em outros setores, mesmo que em menor escala. No Brasil, segundo o Plano de Benefícios da Previdência Social, Rocha (1973), representam risco de envenenamento por chumbo, as seguintes atividades :

- Extração de minérios, metalurgia e refinação de chumbo;
- Fabricação de acumuladores, baterias (placas);
- Fabricação e emprego de chumbo-tetraetila e tetrametila;
- Fabricação e aplicação de tintas e vernizes a base de compostos de chumbo;
- Fundição e laminação de chumbo e de bronze;
- Fabricação de artefatos de chumbo, inclusive munições;
- Vulcanização da borracha pelo litargírio ou outros compostos de chumbo;
- Soldagem;
- Fabricação de fósforos;
- Fabricação de vidro, cristal e esmalte vitrificado;
- Sucata, ferro velho;
- Olaria;

As atividades anteriormente descritas são fontes de contaminação por chumbo. Estas podem ocorrer por via direta, durante a fabricação e utilização de produtos a base de chumbo, ou indireta, pelo contato com água, ar ou alimentos contaminados através da emissão de poluentes no meio ambiente.

II.1.3 – O Zinco

II.1.3.1 – Generalidades

Na antiguidade o zinco era conhecido apenas como uma das matérias-primas empregadas na produção de latão. O zinco foi usado pelos romanos e chineses como componente do latão, há cerca de 2000 anos, antes de ser isolado. Aristóteles (400 A.C.) menciona uma liga de zinco com o nome de “Mossinoecian”, elaborada com uma terra especial retirada das margens do Mar Negro, Barone (1973).

O zinco, como produto industrial, só começou a ser produzido em 1740, em Bristol, na Inglaterra, por Giovanni Champion que empregava o processo de destilação, e trazia o minério da China e da Índia.

Uma das principais aplicações do zinco e de seus compostos é a galvanotécnica, embora seja usado na indústria automobilística e da construção civil, em litografia, na produção de diferentes tipos de latão, em baterias secas do tipo Ni-Zn, na vulcanização de borrachas, como preservante de madeira, nas indústrias de tintas e de cosméticos entre outras, Keller (1993).

II.1.3.2 – Propriedades do zinco

Dentre as propriedades do zinco, não se encontra nenhuma que mereça colocá-lo em posição de destaque em relação aos outros metais metalúrgicos. Seu baixo ponto de fusão permite trabalhá-lo a frio, como o estanho e o chumbo, mas o zinco não tem a plasticidade destes.

II.1.3.2.1 – Propriedades físicas

Dentre as propriedades físicas do zinco, destaca-se a tendência a sofrer fluência para cargas relativamente baixas à temperatura ambiente; isto é corrigido, em grande parte, pela adição de 1% de cobre e 0.01% de magnésio, tanto no zinco como em suas ligas.

O zinco é um metal de cor branco-azulada, com brilho metálico na fratura fresca. Comumente forma cristais hexagonais, porém, em ligas, pode-se encontrar cristais isométricos.

A densidade do zinco, com pureza de 99.993% a 20°C é 7.14 g/cm³. O ponto de fusão do zinco, à pressão de 1 atm, é a 419 °C, e o ponto de ebulição é a 920 °C. O calor latente de fusão varia, segundo diversos autores, entre 22 e 26 cal/g, e o calor de vaporização é de 430 cal/g.

II.1.3.2.2 – Propriedades químicas

O zinco tem peso atômico igual a 65.38 e seu número atômico é 30. O ar seco ou ar fresco com CO₂ não o atacam em temperatura ambiente, provocando, contudo, uma oxidação superficial no metal, formando uma capa cinzenta com composição aproximada de ZnCO₃.3Zn(OH)₂ que o protege de posterior oxidação. A exposição do zinco comercial ao ar por um período de 5 anos provoca uma perda de 100g/m². O zinco é facilmente oxidado a ZnO pelo aquecimento com KNO₃ ou KClO₃ em conjunto com As₂O₅ ou As₂O₃ forma arsenito ou arseniato de zinco e com (KNa)₂SO₄ forma ZnO e Zn₂SO₄.

II.1.3.3 – Utilização

Sendo a principal consumidora de zinco metálico e de seus compostos, a área de galvanoplastia é também a principal fonte geradora de resíduos contendo zinco, sejam resíduos líquidos ou sólidos. Em instalações de porte médio, o volume gerado de efluentes varia em torno de 2000 L/h, com uma concentração média de 80 mg/L de Zn(II), Braile (1993).

O tratamento mais utilizado é a precipitação. Esse tratamento mostra-se eficiente no caso do zinco, pois consegue-se um efluente final, ao término do tratamento, contendo valores inferiores aos limites máximos exigidos pela legislação vigente. A Legislação

Brasileira, através da Resolução CONAMA nº 20 de 18/06/1986, estabelece como limite máximo para a emissão de zinco em efluentes aquosos o valor de 5 mg/L, Braile(1993).

Dentre as utilizações do zinco metálico, a mais importante é como revestimento de peças de aço ou ferro (para evitar a corrosão), que podem ser aplicados de diversas formas, dentre algumas, temos :

- Galvanização ou zincagem a quente por imersão;
- Deposição por aspensão de zinco (metalização);
- Eletroposição de zinco ou zincagem eletrolítica;
- Sherardização;
- Tintas ricas em zinco, etc.

A busca de soluções alternativas visando a redução da concentração de metais pesados, como os metais citados anteriormente, tem se tornado uma preocupação mundial no decorrer dos anos, como forma de preservar a qualidade dos mananciais de água para o futuro. A precipitação é um processo muito utilizado para a remoção destes metais de águas residuárias industriais. Este tipo de tratamento, no entanto, apresenta algumas desvantagens como, por exemplo, o fato de gerar grandes quantidade de resíduos sólidos.

II.2 – ALGAS.

O termo Alga desde a sua proposição por Lineu em 1753, vem sendo aplicado a uma variedade de organismos e sua interpretação tão discutida, que não se lhe pode mais hoje atribuir um significado preciso, segundo Round (1983).

Para Bicudo (1970), na sua acepção mais ampla, seriam algas todos os talófitos e protistas clorofilados, incluindo-se, ainda, os seus “aparentados” não pigmentados. Segundo a maioria dos especialistas modernos, compreendem um total de 12 classes – *Chlorophyceae*, *Xanthophyceae*, *Chrysophyceae*, *Bacillariophyceae*, *Euglenophyceae*, *Dinophyceae*, *Cryptophyceae*, *Desmokyntae*, *Cyanophyceae*, *Phaeophyceae*, *Rhodophyceae* e *Chloromonadophyceae* – além de vários grupos menores, ainda pouco estudados. As algas apresentam uma extensa história fóssil, algumas delas possivelmente remontando ao período de origem dos vegetais fotossintetizantes.

Essa grande variedade de organismos considerados como algas torna-os um grupo bastante heterogêneo. A variação de tamanho desses organismos também é muito grande, desde células diminutas de uns poucos microns de diâmetro até às enormes algas do oceano Antártico, com dezenas de metros de comprimento. Também, a cor das algas é variável e é utilizada como uma das formas de classificação das espécies. Pode-se encontrar algas verdes, amarelas, vermelhas, pardas, castanho-douradas, azuis, etc.

As algas podem existir em todos os ambientes, exceção às regiões arenosas desérticas. A grande maioria das algas são autotróficas, ou seja, sintetiza os metabólitos essenciais a partir de substâncias químicas relativamente mais simples e energia luminosa. Certas formas de *Chlamydomonas*, *Chlorella*, *Peridinium*, não conseguem desenvolver outro mecanismo metabólico além da fotossíntese.

II.2.1 – MORFOLOGIA

As algas abrangem desde formas unicelulares, coloniais, filamentosas e sifonáceas até os complexos talos parenquimatosos das algas superiores. A figura 4 mostra as duas principais características de uma célula de alga, onde se distinguem a parede celular e o interior celular com suas organelas.



Figura 4 – Micrografia eletrônica de células da alga *Ascophyllum nodosum* – aumento de 7160 (Volesky, 1990).

Os constituintes da parede celular representam um papel importante na ligação e remoção de metais. Eles também indicam diferenças entre as principais classes das algas. A celulose encontrada associada a pectina na parede das células das algas, junto com outros constituintes como algina, flucoídina e ésteres de sulfato de poligalactose. Na parede celular das algas marrons são encontrados, algina, flucoídina e celulose. Ágar ocorre em algas vermelhas bem como xilanos mas não contém celulose. Na maioria das algas verdes, a parte externa da parede celular é constituída de pectina e celulose. A parede das células

das algas são frequentemente porosas na sua estrutura, permitindo a passagem de moléculas e íons livremente através da parede. Também é interessante destacar que a maioria das membranas celulares é permeável a moléculas neutras mas não a íons. A porosidade da estrutura da parede celular, os seus constituintes podem promover um arranjo de ligantes químicos, ligações de grupos funcionais, que são capazes de remover íons metálicos. As diferenças nos constituintes da célula e na composição e estrutura da parede celular das várias espécies da alga podem servir como base para a remoção seletiva de muitas espécies metálicas. A figura 5 apresenta algumas das principais moléculas constituintes da parede celular da maioria das espécies de algas marinhas.

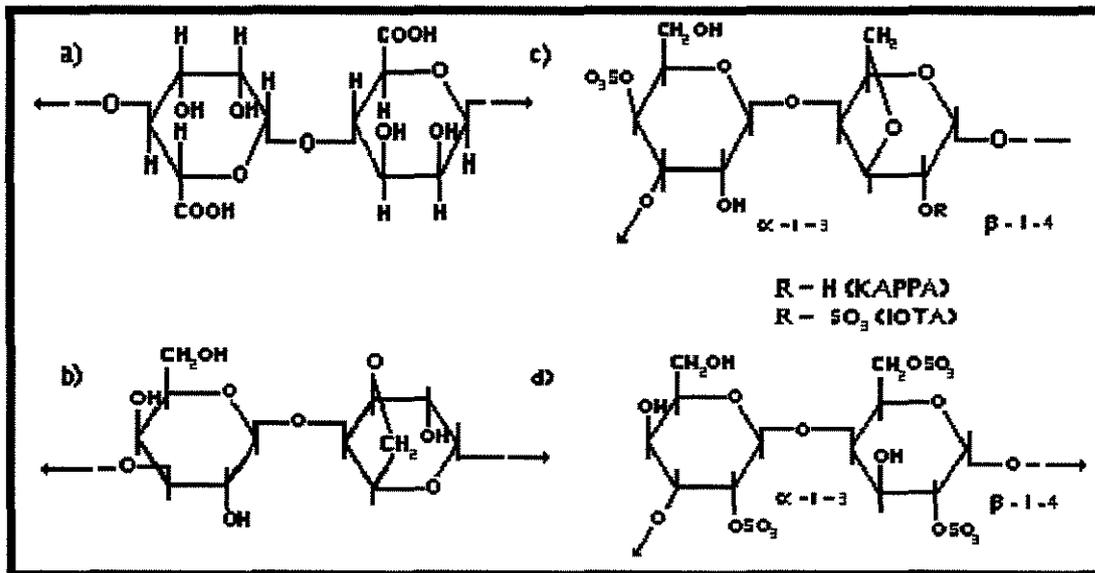


Figura 5 – Moléculas presentes nas longas cadeias que compõem os colóides de algas : a) ácido alginico (alginas); b) galactanas (ágar-ágar); c) galactana (Carrageena Kappa ou iota, dependendo do radical R); d) galactana (carrageena lambda). As setas indicam repetição da molécula básica para formar macromolécula.

II.2.2 – UTILIZAÇÃO NA BIOSSORÇÃO

Biossorção de metais pesados por vários tipos de biomassas aparecem como uma nova alternativa de custo efetivo para descontaminação de efluentes contendo metais pesados.

Biossorção é um processo que pode utilizar moderada quantidade de biomassa morta para sequestrar metais pesados tóxicos de efluentes. Este processo pode ser utilizado para remoção de contaminantes de efluentes industriais.

De acordo com Volesky (1988), colunas de sorção de leitos empacotados é geralmente o equipamento mais eficiente para esta proposta. A fácil regeneração dos biossorbentes aumenta a economia do processo tornando possível a reutilização em ciclos de sorção múltipla. A Otimização do ciclo sorção/dessorção resulta em efluente livre de metal e pequeno volume de alta concentração de metal em soluções dessorvidas facilitando uma recuperação de metal convencional

Biossorbentes são preparados da abundância natural e/ou biomassa lavada de alga, musgo, fungo ou bactéria que é inativa e usualmente tratada por lavagens com ácidos e/ou bases antes da secagem final e granulação. Alguns tipos de biomassas tem sido imobilizadas em uma matriz polimérica sintética e/ou grafitada sobre um suporte de material inorgânico como a sílica.

Vantagens comparadas com os métodos convencionais :

- Baixo custo de operação;
- Minimização do volume de lama química e/ou biológica para ser descarregada;
- Alta eficiência na desintoxicação de muitos efluentes diluídos;
- Reutilização do biossorvente; e
- Nenhum requerimento de nutrientes.

Existem muitos materiais biológicos que remove metais pesados, mas somente aqueles com capacidade suficientemente alta e seletividade de ligar metais são convenientes para o uso de processos de biossorção em larga escala. Muitos tipos de biomassas tem sido testadas visando avaliar sua capacidade de remover metais sobre várias condições. As biomassas de origem microbiana tem sido de interesse particular.

O próximo desafio real para o campo da biossorção é o de identificar os mecanismos de retenção de metais por biomassa morta. Vários biossorventes tem sido testados, muitas evidências tem sido coletadas que identifica a troca de íon como o principal mecanismo de biossorção de metais.

Grandes elos tem sido estabelecidos entre o metal sequestrado por vários tipos de biomassas e o metal ligado por biopolímeros extraídos de células do organismo correspondente.

Diversas espécies de algas são conhecidas por sua capacidade de concentrar espécies metálicas de soluções aquosas e têm sido utilizadas como biossorventes de metais de efluentes industriais servindo de sequestrador de metais tóxicos, ou na recuperação de metais preciosos.

Alguns estudos descrevem o uso destes organismos como adsorventes passivos de metal pesado, substituindo as resinas convencionais. O conhecimento dos mecanismos pelos quais os metais são captados serve de base ao desenvolvimento de processos destinados às suas remoção e recuperação. Procurando entender a natureza da interação de metais com algas, Crist et al.(1981) analisaram o comportamento do pH da solução do metal na biossorção, concluindo que metais realizam troca em sítios carboxilados ou sulfatados, provavelmente situados nas paredes aniônicas do polissacarídeo.

Segundo Volesky (1990), algumas experiências bem sucedidas já foram feitas utilizando biomassa microbiana altamente seletiva, como matéria-prima.

As células das algas têm área superficial grande com sítios capazes de proverem ligações rápidas e reversíveis de cátions (Figura 5). Esta superfície celular consiste num mosaico de sítios trocadores catiônicos e aniônicos nas paredes celulares. A superfície exterior das algas tem uma composição de proteínas e carboidratos com as quais as espécies metálicas podem reagir.

Schneider e Rubio (1996), trabalhando com biomassas de plantas aquáticas, caracterizaram os sítios responsáveis pela bioadsorção como grupos ácidos presentes na superfície das plantas, dentre eles, o principal grupo responsável pela reação de troca iônica foi indicado como uma carboxila, a qual confere caráter aniônico as superfícies algáceas, permitindo descrever a reação de troca para o metal, como por exemplo com o metal cobre.

Os aminoácidos dessas proteínas podem ser representados pelas estruturas apresentadas na Figura 6.

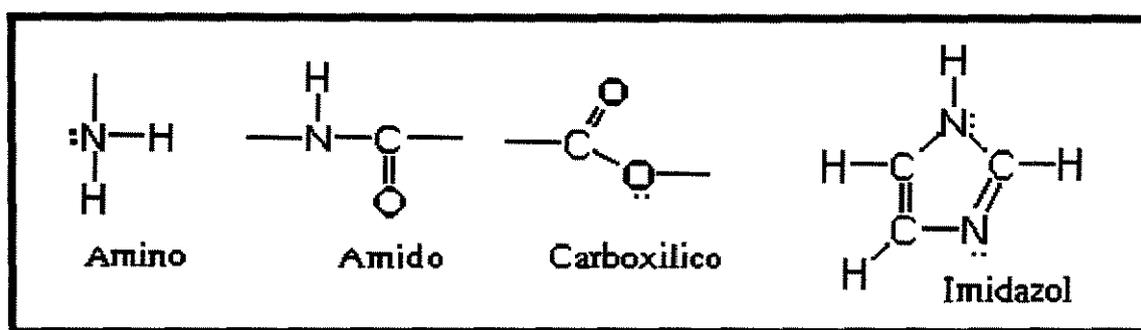


Figura 6 – Alguns grupos funcionais das algas que funcionam como sítios trocadores.

A presença desses aminoácidos nas algas confere possibilidades de ligações eletrostáticas em razão da existência de elétrons disponíveis, o que facilita a incorporação de metais. Estas atrações eletrostáticas devem ocorrer com alguns metais como Ca e Na (Crist et al. 1981, 1988), através de ligações covalentes com íons (Van Cutsem e Gillet, 1983; Van Cutsem et al., 1984) e por reações com certos metais nobres (Greene et al., 1986; Watkins et al., 1987). Ânions com grupos carboxilatos da pectina e grupos poliméricos do ácido galacturônico são os sítios mais comumente encontrados e tidos como responsáveis por essas interações eletrostáticas. Estas substâncias são predominantemente encontradas em *Oedogonium* (Pearmutter e Lembi, 1980) e *Nautiluis flexilis* (Van Cutsem e Gillet, 1982, 1983; Crist et al., 1981, 1988). Os grupos amino, carboxil, o imidazol da histidina, o nitrogênio e o oxigênio da ligação peptídica nas paredes celulares das algas podem ser avaliados pelas suas capacidades de formação de compostos de coordenação com íons metálicos. Através destes mecanismos podem também ocorrer troca de prótons, dependendo do pH do meio.

As paredes superficiais das algas apresentam caráter aniônico e isso explica a sua afinidade pelos cátions metálicos em solução. Essa característica das paredes das algas é verificada graças à complexidade e a heterogeneidade de polissacarídeos na sua estrutura, fazendo com que haja várias divisões algáceas com diferentes capacidades de remoção.

A interação metal-alga pode ser precedida pelo transporte através da membrana celular para o citoplasma (Huang et al., 1990; Harris e Ramelow, 1990; Xue, 1988). Além dos mecanismos de adsorção e de ligação metálica que ocorrem na presença de microrganismos, as substâncias do fitoplâncton podem também complexar com os metais regulando a bioacumulação, toxicidade e transporte de traços de metais da membrana biológica (Sunda et al., 1976; Korazac et al., 1989). Elementos divalentes, dispersos nas macromoléculas orgânicas como estabilizadores estruturais, também podem contribuir com o processo através de troca iônica (Rees, 1972; Percival, 1979).

Estudos relatam a relação entre a morfologia microbiana e seu efeito na acumulação de metais (Beveridge, 1989), descrevendo que a interação entre espécies iônicas e estruturas de superfícies biológicas é inevitável. A acumulação superficial ocorre através de reação de complexação e troca iônica com constituintes da estrutura externa de organismos vivos. Esse processo é fundamentalmente baseado na composição polissacarídea de cada micro ou macrorganismo, podendo ocorrer variações estruturais a nível de divisão, gênero, espécie e até mesmo linhagens dentro de uma mesma espécie. Essa variabilidade estrutural é função da síntese de polissacarídeos frente às condições ambientais.

A diversidade de estruturas biológicas existentes torna bactérias, algas, fungos e outros organismos de maior complexidade estrutural, potenciais resinas biológicas. O possível emprego de uma ou outra biomassa será função de uma série de fatores de ordem técnica e econômica. O emprego de macroalgas para biossorção de metais, além de ser mais promissor sob o ponto de vista técnico e econômico, permite uma melhor operacionalização de sistemas contínuos e tratamento de grandes volumes de efluentes.

De acordo com Toledo (1953), os primeiros grandes esforços no sentido de explorar as algas marinhas no nosso litoral ocorreram durante a Segunda Guerra Mundial, como decorrência da elevação do preço do ágar e da imigração de orientais, em especial japoneses, que se iniciou mais ou menos na mesma época.

Para Oliveira Filho (1977), as grandes quantidades de algas que o mar lança às praias em certas regiões da costa poderiam ser aproveitadas como adubo, persistindo, porém, o problema da heterogeneidade de sua composição, a qual varia com o local e a época do ano.

Toledo (1953) descreve a coleta de algas no litoral paulista e com relação à regeneração das áreas cortadas diz, textualmente : “a reconstituição do vegetal, nas partes devastadas pela colheita, é muito rápida. Mesmo colhendo quase tudo, ele se refaz de uma maré a outra, provavelmente à custa de esporos”.

Exemplos de utilização de algas no tratamento e remoção de metais são descritos a seguir :

- Remoção de metais pesados;
- Remoção de metais nobres;
- Remoção de metais de Urânio;
- Controle de metais pesados em indústrias de chumbo.

Os microrganismos aquáticos, e em particular as algas, sustentam-se na linha limite de exposição à poluição. Até recentemente as pesquisas concentraram-se nos efeitos tóxicos de metais pesados e radioativos sobre diferentes espécies de algas, focalizando principalmente os aspectos toxicológicos sobre as populações das algas. Os efeitos de superconcentração de metais pesados sobre a proliferação de espécies de algas de vários gêneros têm sido estudados, bem como com o potencial de acumulação dos metais nas células algáceas vivas.

Várias pesquisas usando espécies distintas de algas estão sendo realizadas e todas mostram que algas é um excelente bioadsorvente. Costa (1996) desenvolveu um trabalho de

seleção de macroalgas, para a utilização como recheio em colunas de adsorção, com o objetivo de remover cádmio, cobre e zinco de efluentes de indústrias minero-metalúrgicas, e com uma característica muito importante de possuir baixo custo, o que faz dessa modalidade de alga um bom bioissorvente.

A biomassa adsorvente (Alga) deve possuir algumas características principais tais como :

- Elevada capacidade de remoção, entre 70 e 100 mg de metal capturado por grama de biomassa seca, remoção superior a 90%;
- Tanto o processo de adsorção como o de dessorção devem ser rápidos e eficientes;
- Custo baixo;
- Possibilidade de reutilização em novos ciclos;
- A separação metal-alga deve ser fácil e barata.

II.2.2.1 – Efeito da Composição Residual.

A praticabilidade e eficiência de um processo de bioissorção não depende somente das propriedades dos bioissorventes. Mas também das composições de resíduos. Purificação por bioissorção de processos em efluentes industriais é examinado geralmente sem conhecimento apropriado do processo de bioissorção.

A maioria dos processos industriais contém mais que um metal pesado tóxico. Consequentemente, bioissorção em colunas envolve competitividade na troca do íon pelo modo com que todos os metais pesados tóxicos competem por um número limite de região de retenção sobre o bioissorvente. Assim, o tempo de operação da coluna de bioissorção é determinado pelo metal tóxico com a menor afinidade presente na alimentação. Esse tempo de operação da coluna pode ser reduzido se o efluente industrial contiver metal não tóxico interferindo com a sorção do metal tóxico. Pode-se ter efluentes com um metal tóxico com alta concentração comparado com os outros metais. Assim, este bioissorvente deve ser atacado pelo metal. A afinidade e concentração deste metal (altamente concentrado) determinará a eficiência do processo.

Para este trabalho utilizou-se somente um metal para que não haja esta competição por sítios ativos, e assim futuramente poderemos analisar estas competições.

Segundo Kuyukak (1989) a biossorção de metais pesados, em especial em países desenvolvidos, já é uma realidade industrial, através do desenvolvimento de produtos com características bem definidas, tanto do ponto de vista biológico como de natureza física. Como exemplo a empresa americana Advanced Minerals Technologies, desenvolveu uma tecnologia para recuperação de metais e tratamento de efluentes, denominada AMT-BIOCLAIMTM. Segundo Scott (1992) o processo se baseia no emprego de grânulos de biomassas secas empregadas como recheios de colunas de empacotamento para captação contínua de metais.

II.3 – ADSORÇÃO

Adsorção é um processo de separação em que componentes de uma fase líquida são transferidos para a superfície de um adsorvente sólido. Usualmente as partículas pequenas do sólido adsorvente são colocados em um leito fixo, e o líquido é passado continuamente através do leito até que o sólido esteja saturado e a separação desejada não possa mais ser alcançada.

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-líquido na qual explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos componentes dessas soluções. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de peso sólido, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas.

A retenção de compostos em uma superfície sólida pode ser devido, em uma primeira instância, às forças de atração existentes na superfície do sólido originadas por uma falta de compensação de atrações ou ligações dos átomos superficiais. Se

considerarmos um átomo ou íon no centro de um sólido cristalino, é razoável supor que está sendo submetido à forças de atrações simétricas ao redor de seu campo. Se o átomo está na superfície, está exposto à forças de atração dos átomos do interior do sólido cristalino, mas ocorre falta de compensação simétrica nesses átomos superficiais, gerando uma atração nos compostos (ou partículas) que passam pela superfície do sólido.

O fenômeno de adsorção ocorre com desprendimento de energia (processo exotérmico). O calor liberado por mol de substância adsorvida, Q , recebe o nome de calor de adsorção e depende de vários fatores como a natureza dos sólidos e da partícula, da temperatura que se efetua a adsorção e o local da superfície em que se agrega a partícula.

O tempo que uma partícula permanece sobre o sólido, τ_{ads} , chamado de tempo de adsorção, foi estimado por Boer em função do calor de adsorção Q , através da seguinte relação de Frenkel :

$$\tau_{ads} = \tau_0 \exp(Q_{ad}/RT) \quad (8)$$

Onde τ_0 é uma constante que se atribui ao tempo de oscilação da partícula na superfície do sólido, R é a constante universal dos gases e T a temperatura em Kelvin (K), Q_{ad} em KJ/mol e τ_{ads} em segundos. O valor de τ_0 varia pouco com os componentes do sistema e seu valor é em torno de 10^{-13} . Com essa relação pode-se estimar o tempo de retenção no sólido conhecendo-se o calor de adsorção.

Variada gama de materiais sólidos podem ser usados como adsorventes. Adsorventes não específicos como carvões ativados, óxidos metálicos e resinas trocadoras de íons têm sido usados, porém recentemente, adsorventes específicos têm sido considerados introduzindo técnica de remoção muito promissora. Adsorventes específicos consistem de ligantes, agentes trocadores de íons ou quelantes, que interagem com os metais especificamente, e uma matriz de suporte que pode ser um material inorgânico, como óxido de alumínio, sílica ou vidro, polímeros, etc.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Um dos pontos mais críticos no uso de um adsorvente é a adequação de sua estrutura porosa, que interfere diretamente sobre o fenômeno de difusão, refletindo sobre a área superficial do sólido, influenciando os valores da velocidade de adsorção e da capacidade total de adsorção.

Informações moleculares são importantes para a dedução precisa dos mecanismos de reação que são essenciais para o entendimento dos fatores químicos e físicos que afetam os processos físicos e químicos de adsorção e dessorção dos metais. Embora haja uma evidência direta de polimerização de superfície e nucleação de hidróxido de metais, as condições que afetam este processo, como por exemplo pH, concentração do metal, superfície e propriedade dos adsorventes, não são claras. Sabe-se que a adsorção dos metais está correlacionada com as reações de hidrólise que são função do pH. Adsorção pode ser classificada como adsorção química e física, dependendo da natureza das forças superficiais.

II.3.1 – Adsorção química e física

Os diferentes valores de tempo de adsorção sugerem a existência de diferentes graus de interação entre os compostos e o sólido adsorvente. Existem dois tipos de interações diferentes que podem ocorrer neste processo, são elas a fisissorção e quimissorção.

A fisissorção corresponde a uma natureza de interação puramente eletrostática entre o composto e os átomos superficiais do sólido. Esse fenômeno se origina pela atração de dipolos permanentes ou induzidos, sem a interação dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas. Recebe também o nome de adsorção de Van der Waals (Young, 1962).

A adsorção física é não específica e as vezes é similar aos processos de condensação. As forças de atração das moléculas do fluido no sólido são relativamente fracas e o processo de adsorção ocorre exotermicamente onde o calor envolvido tem a mesma ordem de magnitude do calor de condensação de 0,5 a 5 kcal/gmol. O equilíbrio é usualmente rápido e facilmente reversível, uma vez que a energia requerida para a

dessorção é pequena. A energia de ativação para a adsorção física normalmente não é maior que 1 kcal/gmol, já que as forças envolvidas neste tipo de adsorção são fracas (Smith, 1978).

A quantidade adsorvida na fisissorção diminui rapidamente com o aumento da temperatura, e geralmente é bastante pequena quando a temperatura está próxima do valor da temperatura crítica do componente adsorvido. A adsorção física não é fortemente dependente da irregularidade da superfície do sólido, mas usualmente é diretamente proporcional à superfície disponível para a adsorção. Essa característica indica que a adsorção não ocorre limitadamente em camada monomolecular na superfície do sólido.

A quimissorção, corresponde a uma interação de tipo químico, em que os elétrons de ligação do sólido e do gás passam por um reordenamento e os respectivos orbitais trocam de forma ou grau de ocupação, de modo semelhante a uma reação química. Nem sempre a alteração eletrônica é completa no sentido de ligações covalentes ou iônicas, podendo ser somente uma modificação ou deformação parcial dos orbitais (Young, 1962, Ruthven, 1984).

Uma importante característica da adsorção química é que sua magnitude não excede a camada monomolecular. Esta limitação deve-se ao fato de que as forças de valência que ligam as moléculas na superfície diminui rapidamente com a distância (Smith, 1978).

Segundo Young (1962) e Ruthven (1984), além das diferenças entre a magnitude do calor de adsorção para os dois casos, há um outro aspecto relevante que está relacionado à velocidade de adsorção. A adsorção física por não ser ativada é muito rápida, instantânea. Já a química por ser ativada pode demorar dias ou semanas para alcançar o equilíbrio.

Smith (1978), apresenta um resumo das principais diferenças entre adsorção física e química, estas estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Diferenças entre adsorção física e química Smith (1978)

| Parâmetro | Adsorção Física | Adsorção Química |
|---------------------------------|--|---|
| Adsorvente | Sólidos | Alguns sólidos |
| Adsorbato | Todos os gases abaixo da temperatura crítica | Alguns gases quimicamente reativos |
| Faixa de Temperatura | Baixa Temperatura | Alta temperatura |
| Calor de Adsorção | Baixo (próximo à entalpia de condensação) | Alto. Mesma ordem do calor de reação |
| Velocidade, Energia de Ativação | Bastante rápida, baixa energia de ativação | Ativada, energia alta. Não ativada, energia baixa |
| Recobrimento | Possivelmente em multicamada | Monocamada |
| Reversibilidade | Altamente reversível | Freqüentemente irreversível |

Embora as discussões apresentadas para os processos de adsorção normalmente se referem a gases em superfícies de sólidos, essas interpretações podem ser observadas analogamente para compostos dissolvidos em líquido. Isso nos ajuda a visualizar que tipo de fenômeno de adsorção pode ocorrer em um determinado processo de adsorção utilizado nos processos de separação de produtos biotecnológicos (“*downstream processing*”).

II.3.2 – Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. Para gases, a concentração é dada em porcentagem molar como uma pressão parcial. Para líquidos, a concentração geralmente é expressa em unidades de massa. A concentração do adsorvido no sólido é dada como massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente.

Os processos de adsorção foram primeiramente observados em sólidos porosos que tinham a capacidade de captar seletivamente grandes quantidades de gás em seus vazios.

De acordo com a quantidade de adsorbato presente no gás, há uma quantidade definida de adsorbato presente na fase adsorvida. Isto ocorre quando se atinge o equilíbrio. Essas relações de equilíbrio são apresentadas em forma de modelos que correlacionam matematicamente as quantidades adsorvidas em equilíbrio com o meio circundante.

Algumas características tais como a natureza do sólido (sítios ativos, distribuição de poros, etc.) e natureza do adsorbato (dipolos, forma e tamanho molecular, etc.) são determinantes no equilíbrio.

Oscik (1982), dividiu isotermas de solutos orgânicos em quatro classes principais de acordo com a natureza inicial da curva que descreve a isoterma e as variações de cada classe foram divididas em subgrupos de acordo com a configuração final dessas curvas. A figura 7 apresenta um sistema para classificação de isotermas.

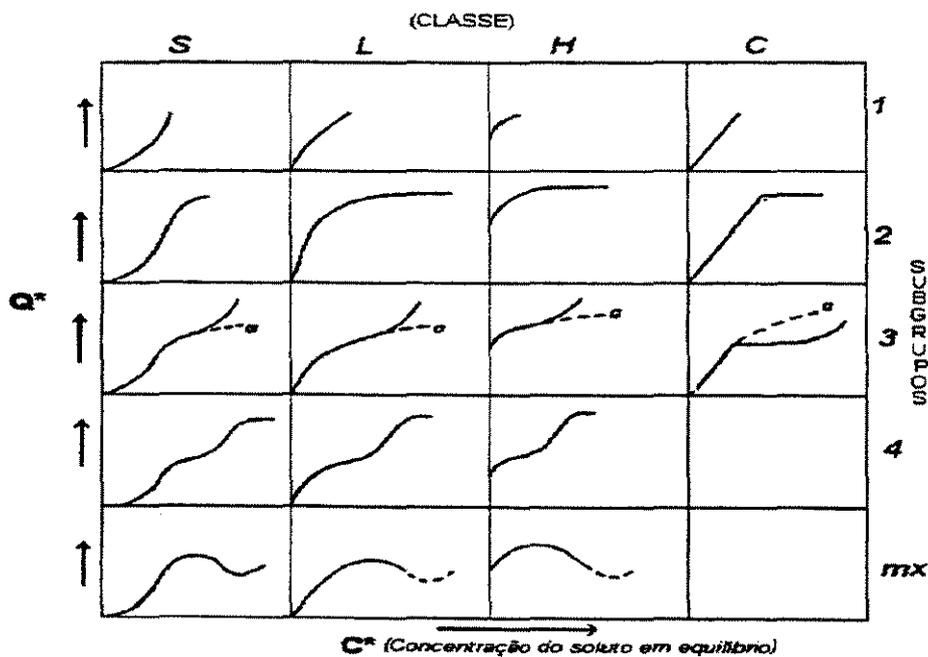


Figura 7 – Representação de algumas Isotermas, Oscik (1982).

Algumas isotermas com curvatura descendente é referida como favorável, e algumas isotermas com uma curvatura ascendentes é referida como desfavorável. Estes termos corretamente implica que adsorção freqüentemente será usada para capturar

pequenas quantidades de soluto de soluções diluídas. Como um resultado, uma isoterma favorável será especialmente efetiva em soluções diluídas, enquanto uma isoterma altamente desfavorável, será particularmente ineficiente sobre estas condições.

Os pesquisadores nomearam as quatro principais classes de isotermas como sendo : S e L – Isotermas do tipo Langmuir; H – alta afinidade; C – constante de partição. Foi verificado que as curvas do tipo L2 ocorrem majoritariamente na maioria dos casos em que se trabalhe com soluções diluídas.

As isotermas do tipo S aparecem quando três condições são satisfeitas, sendo elas :

- A molécula do soluto é monofuncional;
- Existe uma moderada iteração causando um empacotamento vertical das moléculas na superfície do sólido;
- Há competição das moléculas do solvente ou de outras moléculas adsorvidas pelos sítios do adsorvente.

A definição de monofuncional apresentada pelos pesquisadores refere-se a moléculas que sejam razoavelmente hidrofóbicas.

As isotermas do tipo L mostram que quanto mais sítios de sólido são preenchidos maior é a dificuldade de se preencher sítios vagos por outras moléculas de soluto. Isto quer dizer que as moléculas do soluto não são orientadas verticalmente, ou que não exista forte interação com o solvente. Em suma esse tipo de isoterma aparece quando uma das seguinte condições ocorrem :

- As moléculas são adsorvidas em camadas, isto é, a adsorção ocorre horizontalmente;
- Há uma pequena competição da superfície pelo solvente.

As isotermas do tipo H representam um caso especial de L. Neste caso o soluto apresenta alta afinidade e é completamente adsorvido pelo sólido. A parte inicial da isoterma é vertical.

Isotermas representadas por curvas do tipo C caracterizam uma partição entre o soluto e o adsorvente. Este tipo de curva é obtida para partição de um soluto em dois solventes imiscíveis. As condições que favorecem o aparecimento deste tipo de curva são :

- Os poros do suporte apresentam moléculas “flexíveis” tendo regiões com diferentes graus de cristalinidade;
- O soluto apresenta maior afinidade pelo adsorvente que o solvente;
- Devido a alta afinidade do soluto pelo adsorvente ocorre uma penetração mais forte, isto também é verificado por causa da geometria molecular do adsorvente dentro de sua região cristalina.

As isotermas mais comuns utilizadas para descrever o fenômeno de adsorção em sistemas biológicos são as isotermas de Langmuir e as de Freundlich.

II.3.2.1 – Isoterma de Langmuir

Uma das isotermas clássicas apresentadas na literatura provém da teoria de Langmuir, que assume a formação de uma camada homogênea sobre a superfície sólida, sem que haja interações entre as moléculas adsorvidas. A representação matemática desta isoterma é apresentada de acordo com a Equação 9.

$$Q = \frac{Q_{\max} bC_p}{1 + bC_p} \quad (9)$$

na qual C_p é a concentração da espécie em solução que está em equilíbrio com a quantidade adsorvida Q , b é a constante de equilíbrio e Q_{\max} a máxima capacidade de adsorção.

Esta isoterma assume calor de adsorção constante, um número finito de sítios e a não existência de pontes de interação entre soluto-soluto, resultando um recobrimento em monocamada. A isoterma de Langmuir é bastante utilizada para descrever afinidade adsortiva.

Hipóteses a serem consideradas para o uso das isotermas de Langmuir :

- A superfície é tratada como sendo compostas por somente um tipo de sítio de adsorção;
- Todas as espécies adsorvidas interagem somente com um sítio ativo e não uns com os outros, ou seja, cada sítio pode acomodar somente uma molécula;
- Adsorção é limitada a monocamada;
- Somente uma espécie de adsorbato pode ser adsorvida (ausência de competitividade);
- Energia de adsorção de todos os sítios ativos são iguais e independentes da presença de espécies adsorvidas nos sítios vizinhos;
- Solução é diluída;
- Adsorção é reversível.

II.3.2.2 – Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich corresponde a adsorção em sítios não uniformes. Nesse caso o calor de adsorção frequentemente diminui com o aumento da cobertura na superfície. A falta de uniformidade, todavia, pode existir previamente nos diferentes sítios de adsorção ou ser causada pelas forças repulsivas entre átomos ou moléculas adsorvidas. Especialmente no caso da ligação entre a superfície e o adsorbato ser parcialmente iônico, as repulsões podem se tornar grandes, diminuindo notadamente o calor de adsorção em cobertura mais elevadas (Moore, 1976). A equação 10 descreve matematicamente esta isoterma.

$$Q = K_f \cdot C_p^{nf} \quad (10)$$

na qual K_f é a constante do isoterma de Freundlich e nf é o índice desta isoterma. Em muitos casos nf é menor que um. O cálculo dos parâmetros desta isoterma sugere a construção de um gráfico de $Q \times C_p$ nas coordenadas log-log, tornando os pontos experimentais na forma linear.

II.3.3 – Remoção por Adsorção – Troca Iônica

As algas têm sido propostas para tratamento de efluentes industriais (Darnall et al., 1986) e monitoramento de Cu e Hg em estuários (Seeliger e Cordazzo, 1982), tendo em vista a natureza dos processos de adsorção de metais em paredes celulares de algas. Nestes processos admite-se a ocorrência de retenção dos metais por dois mecanismos : Adsorção com o metal podendo se ligar aos diferentes sítios livres das algas, sem troca de carga e Troca iônica com o metal trocando com outro íon existente nas paredes das células das algas.

Volesky (1990), em um estudo que mostrou que biomassa de fungo tratada com soluções de Ca^{2+} e Na^+ liberou estes cátions de metal leve na solução enquanto sorvia Zn^{2+} e Pb^{2+} . Mais adiante, a quantidade de metal pesado passado para a biomassa e o metal leve passado para o líquido mostrava ser aproximadamente iguais. A existência dos dois tipos de ligação metal-alga foi evidenciada pelo aparecimento de duas diferentes inclinações na isoterma linearizada segundo o modelo de Langmuir.

A provável troca de íon deve-se a presença de grupos carboxil fracamente ácidos (RCOOH). Segundo Crist et al., (1988) o processo é essencialmente de troca iônica com prótons e metais da parede celular, principalmente Ca e Mg. As constantes de equilíbrio encontrada para vários metais são assim essencialmente as constantes de troca iônica para Ca e Mg ligados com ânions dos carboidratos.

A contribuição de outros grupos funcionais presentes nas células e nas paredes das células de algas e fungos, como os grupos ROSO_3^- (Grupo sulfato altamente ácido) e os grupos de amino chitin ($\text{R}_2\text{-NH}$) e chitosan (R-NH_2) eram também sujeitos a análises. Todas estas trocas apresentam uma dependência do pH. O pH para máxima retenção é maior para os grupos amino que para os grupos carboxil, mas a retenção por grupo amino é aproximadamente 10% da capacidade de retenção total destes fungos.

Grupo carboxil são reconhecidos por suas altas afinidades por prótons. Porém, há uma desvantagem por usar biomassa lavada por ácido. São afetados por prótons na forma H-saturada.

Conversão da forma-H para Na e/ou Ca/Mg por lavagem com solução de NaHCO_3 a capacidade da coluna mais que triplicou. Formas Na e K não são estáveis para biosorventes de algas.

É recomendado a forma H e Ca para remoção de metais pesados de água contendo baixa e alta concentração de metais, respectivamente.

Este modelo de remoção de metais pesados é válido para o processo de bioadsorção em algas por adsorção (mais especificamente troca iônica) está no capítulo III, que analisa o processo batelada, processo contínuo e isoterma de adsorção.

CAPÍTULO III

MODELAGEM PARA O PROCESSO

III.1 – Análise das Isotermas para o processo

O conceito clássico de troca de iônica baseado nas constantes de equilíbrio de troca e fatores de separação pode ser aplicado para o processo de retenção de metal pesado através de algas. Uma análise quantitativa do processo de equilíbrio metal-alga é realizada procurando-se descrever os resultados da isoterma experimental. Considerando-se um contato superficial por adsorção/troca iônica, foram propostos modelos do tipo Langmuir de primeira e segunda ordem e modelo de Freundlich para serem avaliados.

Com os conceitos mostrados no capítulo II utilizamos as isotermas de Langmuir, Langmuir de segunda ordem e Freundlich para verificar por qual delas o nosso processo pode ser representado adequadamente.

A biossorção de metais por algas marinhas inativadas foi avaliada de forma distinta do que se faz usualmente para a avaliação da captação de metais por algas vivas. Neste caso, a biossorção do metal se baseia na consideração de que apenas a adsorção é o mecanismo atuante na captação, sem o envolvimento metabólico. Assim sendo, para os estudos das isotermas de equilíbrio, estudo do processo em batelada e o estudo do processo contínuo utilizaram-se os conceitos do mecanismo de adsorção.

III.1.1 – Isoterma de Langmuir de primeira ordem

O processo de equilíbrio de biossorção metal-alga pode ser representado pela isoterma de Langmuir de primeira ordem, apresentada na forma linearizada como :

$$\frac{[C_p]}{Q} = \frac{[C_p]}{Q_{\max}} + \frac{1}{bQ_{\max}} \quad (11)$$

na qual $[C_P]$ é a concentração das espécies livres em solução (mg.L^{-1}), Q (mg.g^{-1}) é a quantidade adsorvida no equilíbrio, Q_{\max} é a quantidade máxima adsorvida (mg.g^{-1}) e b é a constante de equilíbrio (L.mg^{-1}).

III.1.2 – Isoterma de Langmuir de segunda ordem

Seguindo modelo sugerido por Matos (1998), essa abordagem leva em conta o processo de troca iônica representado pela interação entre a solução de metal e o adsorvente alga expresso. Considera-se a concentração do metal pesado Cromo(III) elevada ao quadrado, como mostrado na Equação 12. Nestas bases, propõe-se um desenvolvimento de tipo Langmuir levando-se em conta a etapa de troca iônica.



Pelo fato de ser uma taxa de segunda ordem no equilíbrio tem-se acesso a nova isoterma de adsorção :

$$\frac{Q}{Q_{\max}} = \frac{b_2 [C_P]^2}{1 + b_2 [C_P]^2} \quad (13)$$

cuja expressão na forma linearizada utilizada para a análise do processo segue o modelo da Equação 14.

$$\frac{[C_P]^2}{Q} = \frac{[C_P]^2}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max} b_2} \quad (14)$$

sendo b_2 a constante para o modelo da isoterma considerando troca iônica.

III.1.3 – Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich corresponde a adsorção em sítios não uniformes. Para o processo de retenção do metal, a Equação 10 mostrada no capítulo II descreve matematicamente esta isoterma.

$$Q = K_f [C_p]^{nf} \quad (10)$$

na qual K_f é a constante da isoterma de Freundlich e nf é o índice desta isoterma.

Os estudos destas isotermas foram realizados para verificar qual das isotermas melhor representa o processo de retenção de metais pesados através de algas. A isoterma de Langmuir é a mais utilizada nos processos de adsorção. A isoterma de Langmuir de segunda ordem foi criada especificamente para o processo de retenção do Cromo(III) e do Cromo (VI) que pode ser reduzido para Cromo(III) durante o processo de retenção. A isoterma de Freundlich também é muito utilizada para os processos de adsorção.

Na Figura 8, tem-se o fluxograma para execução do programa em Fortran para as isotermas de adsorção estudadas para o processo de bioadsorção.

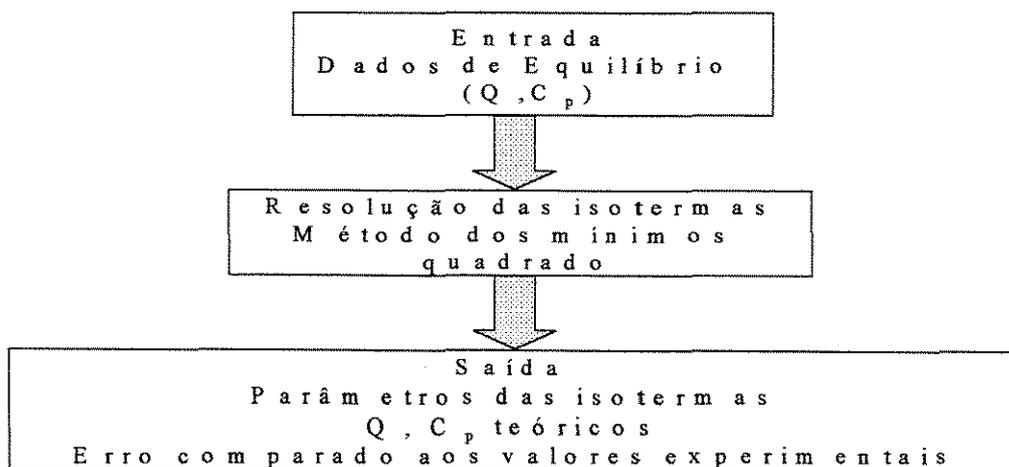


Figura 8 – Fluxograma para execução do programa em Fortran para obtenção dos parâmetros utilizados para as isotermas de adsorção.

III.2 – Análise para o processo em Batelada

Processos de bioadsorção envolvem a fase sólida (sorvente) e a fase líquida (solvente) contendo uma espécie dissolvida para ser adsorvida (solvato, íons metálicos). Devido a alta afinidade do sorvente pelo solvato, o metal é atraído para o sólido por meio de diferentes mecanismos. A evolução do processo para um componente se dá no sentido de um gradiente de concentração do seio do fluido para a superfície do sólido. Este processo é realizado até atingir um equilíbrio do potencial químico, ou seja, das concentrações entre a quantidade de espécie sólida sorvida e sua porção que permanece na solução (Concentração de equilíbrio ou final ou residual, C_f). O grau de afinidade do sorvente e o solvato determina a distribuição entre a fase líquida e a fase sólida. A qualidade do sorvente é julgada de acordo com a quantidade de solvato que ele pode reter na forma imobilizada.

A determinação da retenção do metal (Q) pelo biosorvente é realizada sobre o balanço material do sistema de adsorção do metal pesado que desaparece da solução e é adsorvido para a fase sólida. A retenção por adsorção (Q) pode ser expressa em diferentes unidades.

A evolução cinética do processo de retenção sobre o sólido no sentido do estabelecimento do equilíbrio, sob a ação de um processo de transferência de massa, é analisada para uma interação líquido-sólido de um componente, considerando etapas consecutivas de adsorção e troca iônica, com controle evidenciado para o processo de adsorção.

Tem-se o modelo da força linear motriz, como mostrado na Equação 15.

$$\frac{dC}{dt} = -K_m a (C - C_p) \quad (15)$$

Sendo $K_m a$ o coeficiente de transferência de massa (min^{-1}), C a concentração da espécie química retida pela alga (mg/L) e C_p a concentração da espécie na solução que está em equilíbrio com a concentração na fase sólida (mg/L).

A quantidade de metal adsorvido pela massa (alga) pode ser expresso como :

$$Q = \frac{V(C_0 - C_f)}{M} \quad (16)$$

na qual Q é a quantidade de metal adsorvido (mg de metal/g de alga), V é o volume da solução em litros, M é a massa de alga, C₀ é a concentração inicial da solução e C_f a concentração final da solução (mg de metal/L).

Fazendo uma balanço de massa para o metal pesado no processo de retenção, tem-se a Equação 17.

$$WsQ + C = C_0 \quad (17)$$

na qual Ws é a relação entre massa de alga e o volume da solução, C é a concentração do metal(mg de metal/Litro de solução) e C₀ é a concentração inicial da solução.

Considerando existir condições de equilíbrio na interface líquido-partícula e seguindo o modelo de Langmuir, temos :

$$Q = \frac{Q_{\max} bC_p}{(1 + bC_p)} \quad (9)$$

Da literatura (Volesky, (1998), Puranik, (1999)) verificou-se que a isoterma do tipo Langmuir é a mais utilizada para representar a relação de equilíbrio entre as concentrações nas fases sólida e líquida. Através dos resultados mostrados no Capítulo IV, verificou-se que esta isoterma foi a que melhor representou as relações de equilíbrio para a bioissorção. Assim sendo, utilizou-se esta isoterma para a modelagem do processo de bioissorção em batelada.

Combinando Equações 15 e 17.

$$W_s \left(\frac{dQ}{dt} \right) = K_m a (C - C_p) \quad (18)$$

Diferenciando a Equação 9, para que assim possa ser comparada com a Equação 18, temos :

$$\frac{dQ}{dt} = \left(\frac{dC_p}{dt} \right) \left[\frac{Q_{\max} b}{(1 + bC_p)^2} \right] \quad (19)$$

Substituindo Equação 19 na Equação 18.

$$\frac{dC_p}{dt} = \left(\frac{K_m a}{W_s Q_{\max} b} \right) [(C - C_p)(1 + bC_p)^2] \quad (20)$$

Para melhor representar o nosso modelo e viabilizar a programação, utilizou-se variáveis adimensionais para a concentração, tais como :

$$C^* = C/C_0 \quad \text{e} \quad C_p^* = C_p/C_0$$

na qual C^* é a concentração adimensional para a concentração da solução e C_p^* é a concentração adimensional para a concentração da solução em equilíbrio com a concentração na fase sólida.

Assim, as Equações 15 e 20, se reduzem a :

$$\frac{dC^*}{dt} = -K_m a (C^* - C_p^*) \quad (21)$$

$$\frac{dC_p^*}{dt} = \left(\frac{K_m a}{W_s Q_{\max} b} \right) [(C^* - C_p^*)(1 + bC_0 C_p^*)^2] \quad (22)$$

Estas equações podem ser resolvidas pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem.

Tendo como condições de contorno :

$$t = 0 \quad C^* = 1$$

$$t = 0 \quad C_p^* = 0$$

Para resolução das equações pelo método de Runge-Kutta, são necessários alguns dados de entrada, tais como :

- Massa de adsorvente (g) e Volume da solução (L), ou seja, W_s ;
- K_{ma} - Coeficiente volumétrico de transferência de massa (min^{-1});
- Q_{max} - Quantidade máxima de retenção de metal pela alga (mg/g);
- b - Constante da Isoterma de Langmuir (L/mg).

ou, os seguintes dados :

- Massa de adsorvente (g) e Volume da solução (L), ou seja, W_s ;
- Dados de entrada : C^* e C_p^* .

Tem-se na Figura 9 o fluxograma de execução para o processo em batelada.

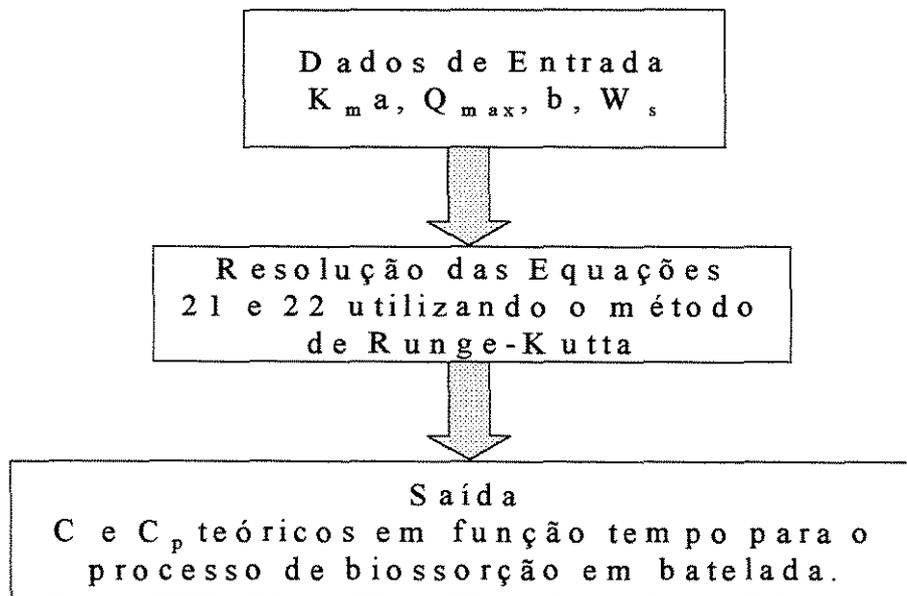


Figura 9 – Fluxograma para execução do programa em Fortran para o processo de bioadsorção em batelada tendo como dados de entrada os parâmetros cinéticos do processo.

Na Figura 10, tem-se o fluxograma de execução do programa para o processo em batelada tendo como dados de entrada os parâmetros utilizados nas isotermas de adsorção, massa do adsorvente, volume da solução e concentração do soluto na solução em função do tempo.

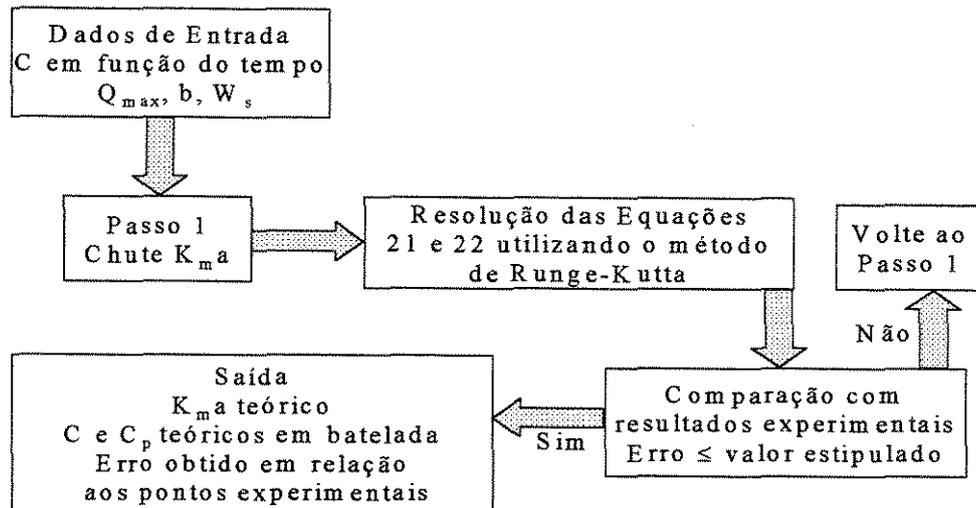


Figura 10 – Fluxograma para execução do programa em Fortran para o processo em batelada, tendo como dados de entrada os parâmetros utilizados na isoterma de Langmuir e variação da concentração do soluto na solução em função do tempo.

III.3 – Obtenção do valor do K_{eq} no processo batelada para ser utilizado no processo contínuo

Nesta etapa, para a elaboração modelo contínuo, não se utilizou as isotermas mostradas anteriormente para a relação de equilíbrio, mas sim uma relação linear para este equilíbrio, mostrado na Equação (23).

$$Q = K_{eq} C_p \quad (23)$$

Assim, a partir de valores de Q em função de C_p , considera-se uma relação linear para este equilíbrio para o modelo contínuo.

Utilizou-se esta relação linear para viabilizar a modelagem do processo contínuo, já que o modelo necessita de derivadas de Q em função de C_p , como mostrado na seção III.4. Se fosse utilizado a isoterma de Langmuir, como mostrado para o processo batelada, isto dificultaria a resolução analítica para o processo contínuo.

Pode-se utilizar esta aproximação já que as isotermas de adsorção mostram uma relação de Q em função de C_p . Uma primeira aproximação seria que esta relação fosse do tipo linear. Apesar de ser uma aproximação grosseira e apresentar um erro comparado aos valores experimentais maior que as outras isotermas.

O Fluxograma do programa de execução para a obtenção do K_{eq} é idêntico ao fluxograma da Seção III.1 gerando K_{eq} como parâmetro de saída. Na Figura 11 tem-se o fluxograma para este programa.

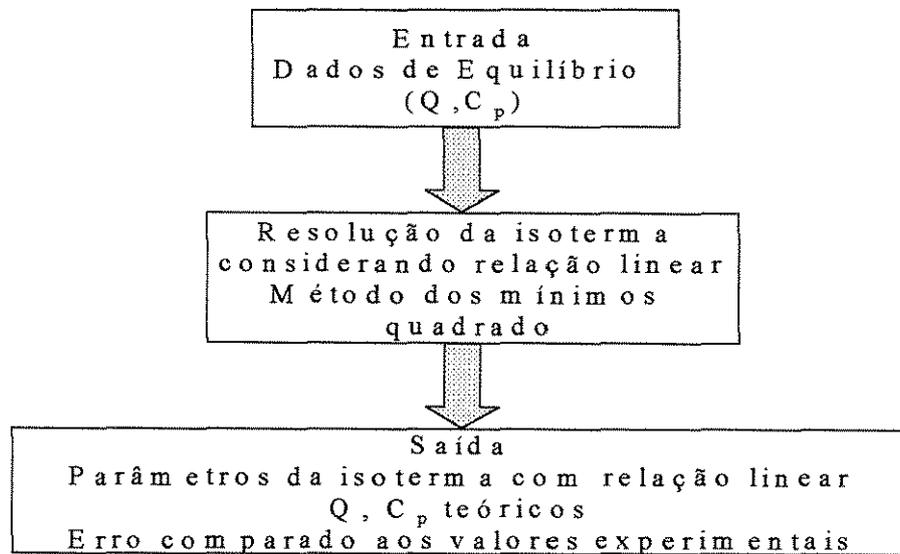


Figura 11 - Fluxograma para execução do programa em Fortran para obtenção dos parâmetros necessários para a relação de equilíbrio linear para o processo de adsorção.

III.4 – Análise para o processo contínuo em leito fixo.

Para a solução analítica do processo de retenção de metais pesados em algas, foram feitas algumas considerações :

- controle por transferência de massa externa líquido-sólido;
- há rápido estabelecimento de equilíbrio de adsorção/troca iônica;
- os efeitos de escoamento não incorrem em dispersão axial ou radial, restringindo-se à convecção forçada na fase líquida;
- processos difusivos intraparticulares são negligenciados, utilizando partículas das algas de tamanho reduzidos. Como exemplo de dados obtidos de literatura verifica-se que o tamanho das partículas ($d_p = 4,2 \times 10^{-4}$ m), utilizada por Matos, 1998.

Considerando equilíbrio na forma de troca iônica segundo a Equação 24, com uma solução contendo metal pesado (A), tem-se:



Supondo que nas proximidades das partículas sólidas existe um local de equilíbrio, fez-se uma aproximação considerando um modelo linear, como mostrado na Seção III.3. Assim, a isoterma de equilíbrio para o processo contínuo foi expressa pela Equação 23.

$$Q = K_{eq} C_p \quad (23)$$

Aplicando a lei da conservação de massa para o conteúdo de soluto adsorvido em ambas as fases, chegou-se a Equação 25.

$$v_o AC(Z, t) - v_o AC(Z + \Delta Z, t) = \varepsilon A \Delta Z \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon) A \Delta Z \rho_s \frac{\partial Q}{\partial t} \quad (25)$$

sendo que ε indica a fração de vazios, $(1-\varepsilon)$ é o volume fracional ocupado pela fase sólida e v_o é a velocidade superficial do fluido. Dividindo-se por $A\Delta Z$ e tomando o limite para a Equação 25, obtemos o balanço global para o soluto, como sendo :

$$-v_o \frac{\partial C}{\partial Z} = \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1-\varepsilon)\rho_s \frac{\partial Q}{\partial t} \quad (26)$$

Fazendo-se o balanço na fase sólida, similarmente ao balanço global para o soluto, levando em conta que a adsorção remove o material da fase fluida e adiciona na fase sólida, chega-se a seguinte expressão :

$$A\Delta Z(1-\varepsilon)\rho_s \frac{\partial Q}{\partial t} = K_m a(C - C_p)A\Delta Z \quad (27)$$

Dividindo-se toda expressão pelo volume elementar ($A\Delta Z$), temos :

$$(1-\varepsilon)\rho_s \frac{\partial Q}{\partial t} = K_m a(C - C_p) \quad (28)$$

O nosso sistema agora apresenta as seguintes Equações (23, 26 e 28).

Observando as equações, verifica-se que temos um sistema de :

- 3 Equações : 23, 26 e 28;
- 3 incógnitas : C, C_p e Q.

Pode-se reduzir o número de equações do modelo eliminando Q, substituindo a Equação 23, nas Equações 26 e 28.

$$\varepsilon v_L \frac{\partial C}{\partial Z} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1-\varepsilon)\rho_s K_{eq} \frac{\partial C_p}{\partial t} = 0 \quad (29)$$

$$(1-\varepsilon)\rho_s K_{eq} \frac{\partial C_p}{\partial t} = K_m a(C - C_p) \quad (30)$$

Para este sistema temos as seguintes condições :

- Condições de entrada no leito

$$C(0, t) = C_0 \quad (31)$$

- Condições iniciais :

$$C(Z, 0) = 0 \quad \text{e} \quad C_p(Z, 0) = 0 \quad (32)$$

Mostrando que na entrada do leito a composição de alimentação é constante.

Reescrevendo a Equação 29, dividindo os dois lados da equação por ε , temos :

$$v_L \frac{\partial C}{\partial Z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_s K_{eq} \frac{\partial C_p}{\partial t} = 0 \quad (33)$$

Com a utilização da correção do tempo, ou seja, o tempo relativo, que consiste no intervalo até que o tempo de residência local seja excedido. Este tempo é expresso pela seguinte equação :

$$\theta = t - \frac{Z}{v_L} \quad (34)$$

Com isso o nosso sistema muda de variável.

$$C(Z, t) = C(Z, \theta) \quad \text{e} \quad C_p(Z, t) = C_p(Z, \theta) \quad (35)$$

Com esta transformação, escrevendo a diferencial total e expandindo esta diferencial pela regra da cadeia, temos :

$$\frac{\partial C}{\partial Z} dZ + \frac{\partial C}{\partial t} dt = \frac{\partial C}{\partial Z} dZ + \frac{\partial C}{\partial \theta} d\theta \quad (36)$$

substituindo o diferencial da Equação 34 e multiplicando toda Equação 36 por dZ e dt, chegamos a seguinte conclusão :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial \theta} \quad (37)$$

e conseqüentemente

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{\partial C_p}{\partial \theta} \quad (38)$$

Com estas modificações as Equações do sistema (30 e 33), podem ser alteradas para:

$$v_L \frac{\partial C}{\partial Z} = - \left(\frac{K_m a}{\varepsilon} \right) (C - C_p) \quad (39)$$

$$(1 - \varepsilon) \rho_s K_{eq} \frac{\partial C_p}{\partial \theta} = K_m a (C - C_p) \quad (40)$$

Podemos definir variáveis adimensionais para o tempo e espaço, a partir das variáveis das Equações (39 e 40), tornando assim nossas equações mais compactas. Estas novas variáveis são :

- Variável adimensional espacial :

$$\zeta = \left(\frac{K_m a}{\varepsilon} \right) \frac{Z}{v_L} \quad (41)$$

- Variável adimensional temporal :

$$\tau = \left[\frac{K_m a}{K_{eq} \rho_s (1 - \varepsilon)} \right] \theta \quad (42)$$

Com estas novas variáveis o nosso sistema (Equações 39 e 40), passa a ser da seguinte forma :

$$\frac{\partial C}{\partial \zeta} = -[C - C_p] \quad (43)$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial \tau} = [C - C_p] \quad (44)$$

Para este sistema temos as seguintes condições :

- Condições de entrada no leito

$$C(0, \tau) = C_0 \quad (45)$$

- Condições iniciais

$$C(\zeta, 0) = 0 \quad \text{e} \quad C_p(\zeta, 0) = 0 \quad (46)$$

Para a nossa solução analítica pode-se aplicar transformada de Laplace ou Colocação Ortogonal. Utilizou-se transformada de Laplace em relação ao tempo espacial τ para a resolução da solução analítica aproximada. Esta transformada pode ser utilizada já que C e C_p são funções das variáveis adimensionais τ e ζ . Aplicando Laplace para as Equações (43 e 44), temos :

$$\frac{\partial C(\zeta, S)}{\partial \zeta} = -[C(\zeta, S) - C_p(\zeta, S)] \quad (47)$$

$$SC_p(\zeta, S) = [C(\zeta, S) - C_p(\zeta, S)] \quad (48)$$

Isolando C_p da Equação 48 e adicionando na Equação 47, obtemos a seguinte equação :

$$\frac{\partial C}{\partial \zeta} = -C + \frac{C}{S+1} = -C \frac{S}{S+1} \quad (49)$$

Cuja integral é :

$$C(\zeta, S) = A(S) \exp\left(-\frac{S}{S+1}\zeta\right) = A \exp(-\zeta) \exp\left(\frac{\zeta}{S+1}\right) \quad (50)$$

onde $A(S)$ é uma constante arbitrária. Utilizando as condições de contorno, tem-se:

$$\text{Para } z = 0 \quad \zeta = 0 \quad C = C_0 \quad \exp(0) = 1$$

Assim, $A(S) = C_0/S$, já que a condição de contorno $C = C_0$, para a transformada de Laplace é $C(S) = C_0/S$. Com isto, a equação 50 pode ser escrita como :

$$C(\zeta, S) = \frac{C_0}{S} \exp(-\zeta) \exp\left(\frac{\zeta}{S+1}\right) \quad (51)$$

Podemos transformar os termos de exponenciais para facilitar o trabalho. Esta expressão pode ser modificada por :

$$\exp(-\zeta) \exp\left(\frac{\zeta}{S+1}\right) = 1 - \frac{S}{S+1} \int \exp(-\zeta) \exp\left(\frac{\zeta}{S+1}\right) d\zeta \quad (52)$$

Substituindo na Equação 51, temos:

$$C(\zeta, S) = C_0 \left[\frac{1}{S} - \int \frac{\exp(-\zeta) \exp\left(\frac{\zeta}{S+1}\right)}{S+1} d\zeta \right] \quad (53)$$

Fazendo a inversão do domínio de laplace, para o termo $1/S$, tem-se :

$$\mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{S} \right] = 1 \quad (54)$$

falta agora fazer a inversão do domínio de laplace para o termo da integral da Equação 53.

Partindo pela definição da exponencial, fazendo uma expansão da exponencial na forma de um somatório, temos :

$$e^{\frac{-a}{S+1}} = \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{a^m}{m!} \frac{1}{(S+1)^m} \quad (55)$$

Para que possa ser utilizado no nosso termo na Equação 53, divide-se a Equação 55 por $S + 1$, obtendo a Equação 56.

$$\frac{e^{\frac{-a}{S+1}}}{S+1} = \frac{1}{S+1} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{a^m}{m!} \frac{1}{(S+1)^m} \quad (56)$$

Desenvolvendo este somatório, temos :

$$\frac{e^{\frac{-a}{S+1}}}{S+1} = \frac{1}{S+1} - \frac{a}{(S+1)^2} + \frac{a^2}{2!(S+1)^3} - \dots + (-1)^m \frac{a^m}{m!} \frac{1}{(S+1)^m} + \dots \quad (57)$$

As expressões a seguir mostram o mecanismo para resolução da transformada inversa para o termo da exponencial.

$$\mathcal{L}^{-1}\left[\frac{e^{\frac{-a}{S+1}}}{S+1}\right] = \ell^{-1}\left[\frac{1}{S+1}\right] + \ell^{-1}\left[\sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m a^m}{m!} \frac{1}{(S+1)^{m+1}}\right] \quad (58)$$

A inversa da transformada de $\frac{1}{S+1}$ é $e^{-\tau}$, assim temos :

$$\mathcal{L}^{-1}\left[\frac{e^{\frac{-a}{S+1}}}{S+1}\right] = e^{-\tau} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m a^m}{m!} \ell^{-1}\left[\frac{1}{(S+1)^{m+1}}\right] \quad (59)$$

Multiplicando e dividindo o segundo termo por $m!$, chega-se a Equação 60.

$$\mathcal{L}^{-1}\left[\frac{e^{\frac{-a}{S+1}}}{S+1}\right] = e^{-\tau} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m a^m}{m!} \ell^{-1}\left[\frac{m!}{m!(S+1)^{m+1}}\right] \quad (60)$$

A inversa da transformada de $\frac{m!}{(S+1)^{m+1}}$ é $e^{-\tau}\tau^m$, obtendo a Equação 61.

$$\mathcal{L}^{-1}\left[\frac{e^{\frac{-a}{S+1}}}{S+1}\right] = e^{-\tau} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m a^m}{m!^2} e^{-\tau}\tau^m \quad (61)$$

Agrupando os termos, tem-se :

$$\mathcal{L}^{-1}\left[\frac{e^{\frac{-a}{S+1}}}{S+1}\right] = e^{-\tau} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m (a\tau)^m}{m!^2} \quad (62)$$

Para obter uma expressão conhecida matematicamente, para o termo $(a\tau)^m$ fez-se arranjos matemáticos. Todos estes arranjos não alteram a nossa expressão, com isto, obtivemos a Equação 63.

$$\mathcal{L}^{-1} \left[\frac{e^{\frac{-a}{S+1}}}{S+1} \right] = e^{-\tau} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m!^2} \left(\frac{2\sqrt{a\tau}}{2} \right)^{2m} \quad (63)$$

Esta equação, segunda teoria nos dá uma função de Bessel, como mostrado na Equação 64.

$$\mathcal{L}^{-1} \left[\frac{e^{\frac{-a}{S+1}}}{S+1} \right] = e^{-\tau} J_0(2\sqrt{a\tau}) \quad (64)$$

No nosso modelo, $a = -\zeta$. Não existe função de Bessel para termos negativos, no entanto, esta função pode ser transformada como mostrado na Equação 65, que passa a ser uma função de Bessel de primeira ordem.

$$J_0(2\sqrt{-\zeta\tau}) = I_0(2\sqrt{\zeta\tau}) \quad (65)$$

Substituindo agora, a Equação 65 na Equação 64, temos :

$$\mathcal{L}^{-1} \left[\frac{e^{\frac{-a}{S+1}}}{S+1} \right] = e^{-\tau} I_0(2\sqrt{\zeta\tau}) \quad (66)$$

Assim, a inversão do domínio de laplace para a Equação 53 pode ser definido como:

$$C = C_0 \left[1 - \int \exp(-\zeta) \exp(-\tau) I_0(2\sqrt{\zeta\tau}) d\zeta \right] \quad (67)$$

A Equação 67 é correta para valores em que $\tau > 0$, pelo fato do termo de correção do tempo θ . Assim podemos definir a expressão como :

$$\begin{aligned} \text{Para } \tau \leq 0 & \quad C = 0 \\ \text{Para } \tau > 0 & \quad C = C_0 \left[1 - \int \exp(-\zeta) \exp(-\tau) I_0(2\sqrt{\zeta\tau}) d\zeta \right] \end{aligned} \quad (68)$$

Com esta expressão podemos analisar o comportamento da concentração em função do tempo para o processo de retenção de metal pesado através da bioissorção, tendo como dados de entrada :

- 1 – a concentração inicial;
- 2 – o K_{eq} ;
- 3 – o K_{ma} ;
- 4 – a porosidade do meio;
- 5 – a velocidade linear;
- 6 – a densidade do sólido (Alga);
- 7 – o comprimento do leito.

Na Figura 11 tem-se o fluxograma para a execução do programa em Fortran para o processo de bioissorção em leito fixo.

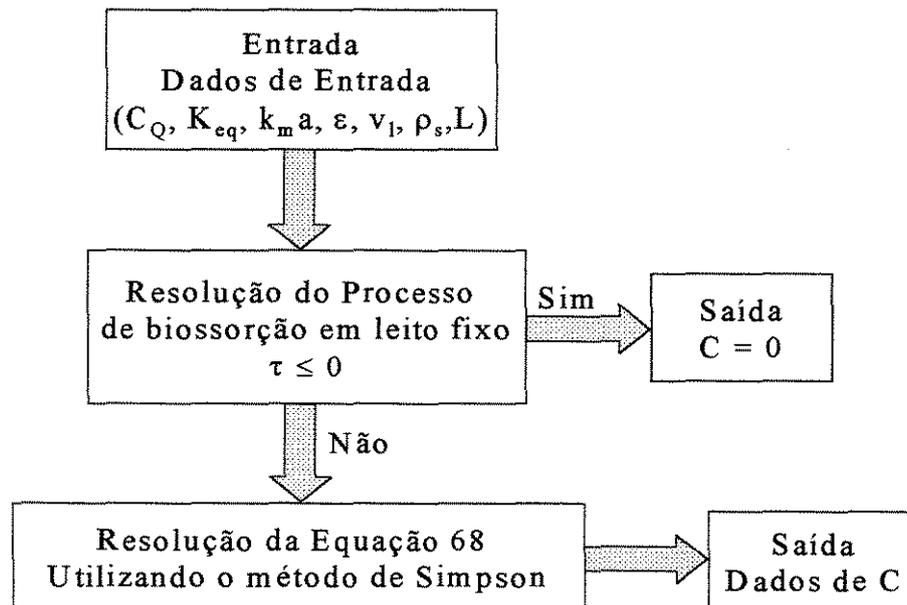


Figura 12 – Fluxograma para a execução do programa em Fortran para o processo de bioissorção em leito fixo.

Com estas deduções pôde-se construir programas na linguagem FORTRAN para o desenvolvimento do modelo, foram construídos programas com as seguintes utilidades :

Apêndice 1 – Programa em FORTRAN para o cálculo das Isotermas de Adsorção.

Apêndice 2 – Programa que estima o valor de K_{eq} para o processo batelada para ser utilizado no processo contínuo.

Apêndice 3 – Programa que estima os valores de concentração em função do tempo para o processo batelada com os parâmetros cinéticos dados.

Apêndice 4 – Programa que estima o valor do K_{ma} a partir de resultados experimentais de concentração em função do tempo.

Apêndice 5 – Programa para o cálculo do comportamento do processo em leito fixo, processo contínuo.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo apresentaremos os resultados gerados pelos programas criados em FORTRAN para a modelagem de processos de retenção de metais pesados através de algas. Estes estudos foram destinados à retenção de Cr, Pb e Zn isolados, com os pontos experimentais obtidos pela literatura (Matos, 1998; Hayashi, 1998; Puranik, 1999). Para este processo de retenção foram analisados os processos em Batelada, contínuo e um estudo das isoterma de adsorção.

Para o estudo deste processo de retenção de metais pesados através de algas elaborou-se os seguintes programas :

- Programa Isoterma.F90 : estuda as relações de equilíbrio do processo, isoterma de adsorção;
- Programa Linear.F90 : estuda as relações de equilíbrio do processo, considerando uma relação linear entre as concentrações na solução e no sólido;
- Programa Bateladac.F90 : estuda o processo batelada gerando os valores da concentração na solução em função do tempo;
- Programa Bateladak.F90 : gera o melhor K_m para o processo batelada, a partir de dados de concentração na solução em função do tempo e os parâmetros necessários para as isoterma de Langmuir;
- Programa Contínuo.F90 : estima o comportamento do processo contínuo para a biossorção.

IV.1 – Estudo das isotermas de adsorção para o processo

Para esta etapa foi criado um programa que compara o comportamento do processo de retenção (relações de equilíbrio) com as isotermas de adsorção que podem representar esta relação de equilíbrio entre a concentração do metal na solução e a concentração do metal adsorvida. Criou-se assim, programa em Fortran 90 (Apêndice 1) que verifica a melhor isoterma para o sistema. O programa analisa os pontos experimentais obtidos da literatura, através das isotermas de Langmuir, Langmuir de segunda ordem e Freundlich que estão representadas nas Equações 11,14 e 10 respectivamente, mostradas em detalhes no Capítulo III.

Todas as análises feitas nesta seção utilizaram o programa Isoterma.F90 para a execução dos dados experimentais obtidos da literatura e obtenção dos parâmetros das relações de equilíbrios necessários para as isotermas estudadas no processo.

Utilizando a metodologia proposta para as isotermas de adsorção (III.2.), foi executado o programa para os dados de Cr(III) (Matos, 1998) e Cr(VI) (Hayashi, 1998). O programa gerou, a partir dos pontos experimentais, os parâmetros necessários para cada isoterma em estudo. O programa também gerou relações de equilíbrio entre as concentrações do metal na solução e no sólido, comparando estes valores com os pontos experimentais obtidos da literatura e gerando os desvios (erros) entre pontos obtidos pelo programa (computacional) e os valores obtidos experimentalmente.

Para o estudo do Cromo III, com pontos experimentais obtidos de Matos, 1998, o programa gerou as isotermas mostradas na Figura 13. Nesta figura, tem-se as isotermas de Langmuir, Langmuir de segunda ordem, Freundlich e os pontos experimentais.

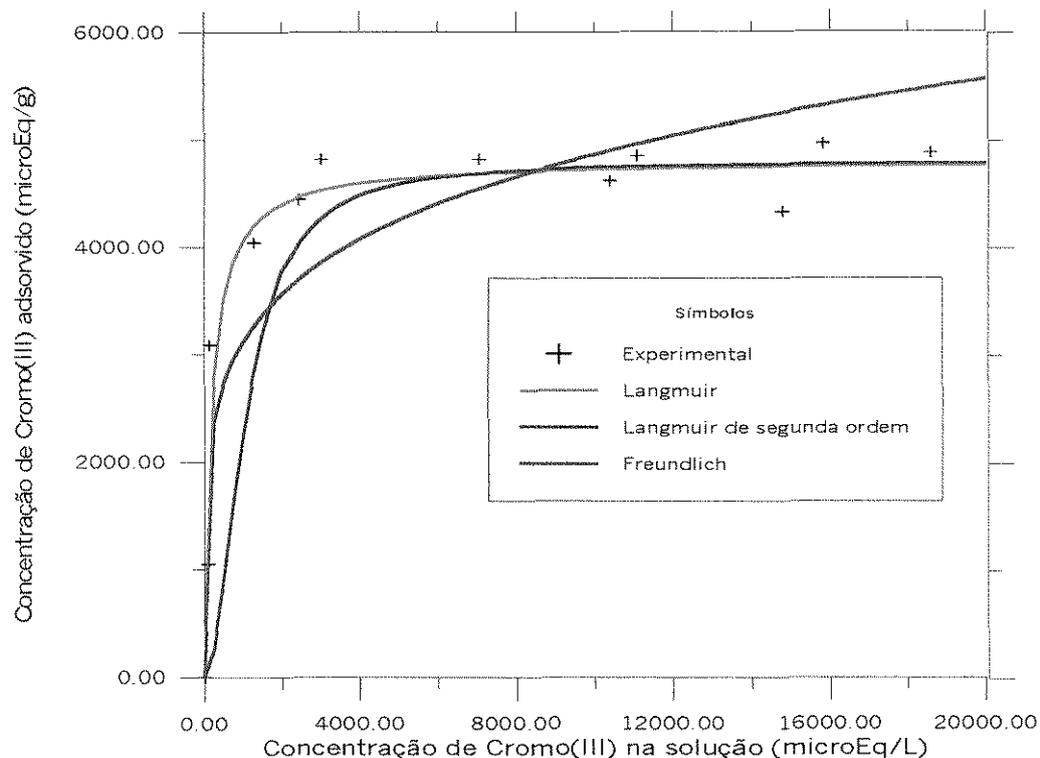


Figura 13 - Isothermas para o processo de retenção de Cromo (III), através de algas arribadas.(Matos, 1998)

Através da Figura 13 observa-se que as isothermas geradas apresentam um comportamento similar em relação aos valores experimentais, cada uma apresentando seus respectivos desvios relativos em relação aos dados experimentais. Os parâmetros necessários para as isothermas e gerados pelo programa computacional Isotherma.F90 (Apêndice 1) estão mostrados na Tabela 3. Este programa gera todos os parâmetros necessários para as isothermas de Langmuir, Langmuir de segunda ordem e Freundlich. Para este processo os dados experimentais apresentam a tendência de isothermas de Langmuir em todas as faixas de concentração.

Tabela 3 – Parâmetros obtidos pelo programa (ISO.F90) para o processo de retenção de Cromo III através de algas arribadas estudadas por Matos, 1998.

| Parâmetros | Langmuir | Langmuir 2ª ordem | Freundlich |
|--|----------|------------------------|------------------------|
| Q_{max} (mg/g) | 83,3123 | 83,0723 | - |
| b (L/mg) | 0.3112 | - | - |
| b_2 (L ² /mg ²) | - | $2,9453 \cdot 10^{-3}$ | - |
| k_f | - | - | 47,0576 |
| n_f | - | - | $1,9373 \cdot 10^{-1}$ |

Os erros obtidos destas isotermas comparados com os valores experimentais foram calculado como mostra a Equação 69, abaixo :

$$\text{Desvio} = \frac{|\text{ValorExperimental} - \text{ValorTeórico}|}{|\text{ValorExperimental}|} \quad (69)$$

Foram obtidos desvios de 11,41 % para a isoterma de Langmuir, 24,587 % para a isoterma de Langmuir de segunda ordem e de 21,057 % para a isoterma de Freundlich para os dados de Matos(1998).

A isoterma de Langmuir de segunda ordem, levou em consideração que para a taxa de reação do processo, a relação com a concentração de Cromo (III) fosse de segunda ordem, daí o fato de a Equação 14 mostrar a concentração do metal elevado ao quadrado. No entanto, de acordo com Pimentel (1998), Cromo (III) não reage na forma Cr^{3+} e sim na for $Cr(OH)^{2+}$, apresentando uma relação de 1:1 para a troca iônica com o metal Ca^{2+} para ocupar sítio ativo no sólido (alga). Assim, percebe-se que a melhor isoterma neste caso continua sendo a isoterma de Langmuir.

Para os dados de Cromo (VI), obtidos da literatura (Hayashi, 1998) pôde-se construir as Figuras 14 e 15, mostrando os pontos experimentais juntamente com as

isotermas geradas pelo programa Isoterma.F90 (Apêndice 1). Os parâmetros necessários para as isotermas gerados pelo programa estão apresentados nas Tabelas 4 e 5.

Estudou-se também as isotermas de Langmuir de segunda ordem para o Cromo VI, pelo fato de que este metal pode ser reduzido a Cromo III dependendo das condições do processo de retenção e assim apresentar um comportamento similar com o representado pela isoterma de Langmuir de segunda ordem.

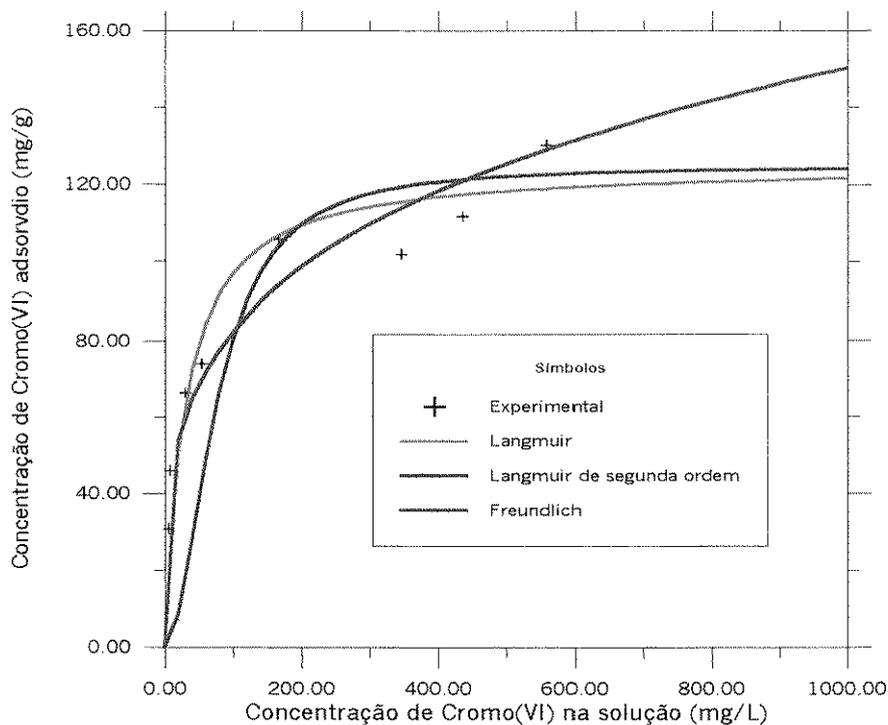


Figura 14 - Isotermas para o processo de retenção de Cromo(VI) através da alga *Sargassum* sp. (Hayashi, 1998).

Para os dados gerados através do programa criado para a análise das isotermas (Apêndice 1), mostrados na Figura 14 e os parâmetros obtidos mostrados na Tabela 4, os desvios obtidos, foram de 15,78% para a isoterma de Langmuir, 43,37 % para a isoterma de Langmuir de segunda ordem e de 10,34% para a isoterma de Freundlich.

Com os dados obtidos da literatura (Hayashi, 1998), de concentração de Cromo(VI) adsorvido em função da concentração de Cromo (VI) na solução construiu-se a Figura 15

juntamente com as isotermas geradas pelo programa em Fortran mostrado no Apêndice 1 (Isoterma.F90).

Tabela 4 – Dados obtidos pelo programa (ISO.F90) para o processo de retenção de Cromo VI através da alga *Sargassum sp.* estudada por Hayashi, 1998.

| Parâmetros | Langmuir | Langmuir 2ª ordem | Freundlich |
|--|----------|-------------------------|------------------------|
| Q_{max} (mg/g) | 125,283 | 124,896 | - |
| b (L/mg) | 3,4143 | - | - |
| b_2 (L ² /mg ²) | - | $1,79209 \cdot 10^{-4}$ | - |
| k_f | - | - | 24,54078 |
| n_f | - | - | $2,6242 \cdot 10^{-1}$ |

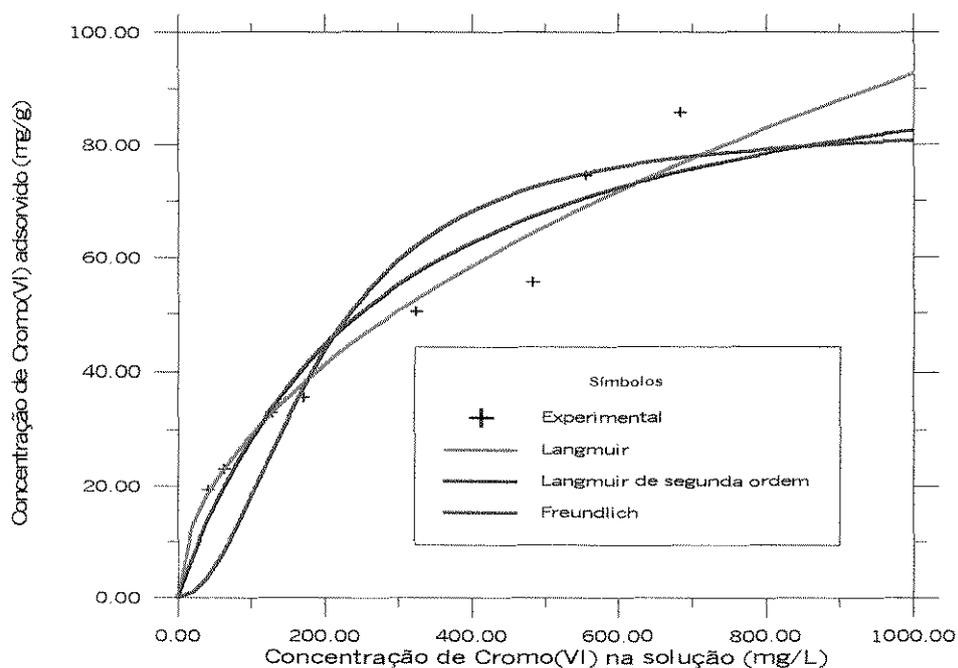


Figura 15 - Isotermas para o processo de retenção de Cromo(VI) através da alga *Sargassum sp.* (Hayashi, 1998)

Os parâmetros gerados pelo programa em Fortran mostrado no Apêndice 1 necessários para as isotermas são mostrados na Tabela 5.

As Figuras 14 e 15 foram criadas a partir de duas bases de dados distintas, obtidas da literatura (Hayashi, 1998), sob as mesmas condições para o processo. Com isto, gerou-se estas figuras para verificar os parâmetros utilizados nas relações de equilíbrio para o processo de bioissorção.

O valores obtidos pelas isotermas apresentaram desvios comparados aos valores experimentais, utilizando a Equação 69, na ordem de 13,93% para a isoterma de Langmuir, 29,34 % para a isoterma de Langmuir de segunda ordem e de 62,64 % para a isoterma de Freundlich.

Este alto valor do desvio para a isoterma de Freundlich nos mostra uma grande variação nos desvios gerados para esta isoterma no processo de retenção de metais pesados através das algas. Enquanto que a isoterma de Langmuir apresenta desvios na faixa de 15%. Isto anula a primeira consideração de que a isoterma de Freundlich seria a que melhor representaria o nosso processo. De acordo com os desvios mostrados anteriormente.

Tabela 5 – Dados obtidos pelo programa (ISO.F90) para o processo de retenção de Cromo VI através da alga *Sargassum* sp. estudada por Hayashi, 1998.

| Parâmetros | Langmuir | Langmuir 2 ^a ordem | Freundlich |
|--|-----------|-------------------------------|-------------------|
| Q_{max} (mg/g) | 105,088 | 83,777 | - |
| b (L/mg) | 3,6797112 | - | - |
| b_2 (L ² /mg ²) | - | $2,72149*10^{-5}$ | - |
| k_f | - | - | 28,54078 |
| n_f | - | - | $5,04381*10^{-1}$ |

Através das Figuras 13, 14 e 15 e os parâmetros gerados pelo programa Isoterma.F90 (Apêndice 1) mostrados nas Tabelas 3, 4 e 5 observa-se que o programa gerou pontos próximos aos experimentais, sendo que, para a isoterma de Langmuir obteve-se desvios na faixa de 15 %, para a isoterma de Langmuir de segunda ordem na faixa de 30 % e a de Freundlich na faixa de 20 % e esta isoterma apresentou grandes desvios para o Cr(VI).

Adotando a isoterma de Langmuir, como a que melhor representa o processo, pôde-se compará-la com outros valores obtidos da literatura, Tabela 6. O nosso programa gerou valores para as duas últimas linhas da tabela em que se tem valores para retenção de metais pesados através de algas arribadas para o Cromo (III) e Sargassum Sp. para a retenção de Cromo(VI).

Tabela 6 – Tabela para comparação dos parâmetros cinéticos necessários para a análise da isoterma de Langmuir na bioissorção através de algas.

| | b(L/mg) | Q _{max} (mg/g) | Metal | Referência |
|-----------------|------------------------|-------------------------|-----------|---------------|
| Sargassum Sp. | 131.83 | 49.32 | Cádmio | Costa, 1996 |
| Padina Sp | 10.41 | 32.84 | Cádmio | Costa, 1996 |
| Turfa | 2.330*10 ⁻² | 26.56 | Cromo III | Sharma, 1993 |
| Algas Arribadas | 0.31 | 83.29 | Cromo III | Matos, 1998 |
| Sargassum Sp. | 3.4143 | 125.28 | Cromo VI | Hayashi, 1999 |

Analisando as relações de equilíbrio para o processo de bioissorção para as algas citadas na Tabela 6, percebe-se que as algas analisadas pelo processo estudado para retenção de Cromo III e Cromo VI através de Algas arribadas e Sargassum sp., respectivamente, apresentam valores dos parâmetros cinéticos superiores aos comparados para a retenção de Cádmio e retenção de Cromo III através de Turfa, sendo que Turfa não é uma espécie de alga. Não se pode comparar as retenções pelo fato de não se saber as condições de operação para os outros dados, mas mesmo assim pode-se verificar que existe uma grande afinidade do adsorbato pelo adsorvente para os dados de Matos (1998) e Hayashi (1999).

Valores de Q_{max} = 125,28 mg de Cromo VI/g de alga, sendo superior aos valores mostrados na Tabela 6, mostram a possibilidade de emprego desta alga (Sargassum sp.) no processo de remoção de metais pesados em efluentes líquidos através da bioissorção. O parâmetro b, também mostra uma grande afinidade da alga pelo metal pesado em estudo (Cromo VI).

IV.2 – Estudo do modelo para o processo em batelada

Seguindo a evolução cinética do processo de retenção, segundo o modelo guiado pela força motriz linear, balanço de massa e isoterma do tipo Langmuir, que foi a que melhor representou o processo de retenção de metais pesados através de algas, desenvolveu-se o modelo de retenção de metais em batelada.

Foi desenvolvido um programa para analisar o valor do coeficiente volumétrico de transferência de massa e assim analisar o comportamento do processo de retenção em batelada. Para isto utilizou-se a seqüência mostrada no Capítulo III, seção III.2. Estes programas são mostrados nos Apêndices 3 e 4, no qual, a partir da solução analítica para o processo de retenção de metal pesado e utilização do método de Runge-Kutta estudou-se o comportamento do processo em batelada para reter metais através de algas.

Com relação aos dados de Cr(III), (Matos, 1998), obteve-se como resultados da execução do Programa Bateladak.F90, valores mostrados na Tabela 7 e na Figura 16.

Tabela 7 – Tabela com dados experimentais de Cromo (III) (Matos, 1998) e valores obtidos pelo Programa para o sistema batelada.

| Tempo (min) | Concentração de Cr (III) Experimental (mg/L) | Concentração de Cr(III) Teórica (Programa) (mg/L) | Desvio (%) |
|-------------|---|--|------------|
| 0.5 | 704,00 | 751,82 | 6,79 |
| 1 | 698,00 | 724,66 | 3,82 |
| 5 | 602,00 | 535,93 | 10,98 |
| 30 | 210,00 | 86,33 | 58,90 |
| 60 | 13,97 | 10,26 | 26,55 |
| 120 | 0,25 | 1,09 | 336,00 |
| 180 | 0,14 | 0,981 | 600,71 |
| 240 | 0,13 | 0,980 | 653,84 |

Este programa, a partir de dados experimentais de concentração do metal na solução em função do tempo, executou o modelo proposto para o processo utilizando o método de Runge-Kutta e gerou os parâmetros necessários para o processo e os pontos da concentração do metal em função do tempo a partir dos parâmetros gerados pelo programa, como mostrado na Tabela 7. Com o programa mostrado no Apêndice 4, obteve-se o coeficiente volumétrico de transferência de massa (K_{ma}) e a partir deste coeficiente, os valores teóricos de concentração em função do tempo. Estes valores teóricos foram comparados com os valores obtidos experimentalmente e assim verificou-se a validade desta solução analítica para o processo de retenção de metais através de algas.

Observa-se na Tabela 7 valores distantes, principalmente, nos tempos de 30 minutos e acima 120 minutos. Estas diferenças gerou desvios e o programa calculou K_{ma} para este processo igual a $7,32 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. A simulação do programa Bateladak.F90 comparando com os dados experimentais de Matos (1998) são mostrados na Figura 16.

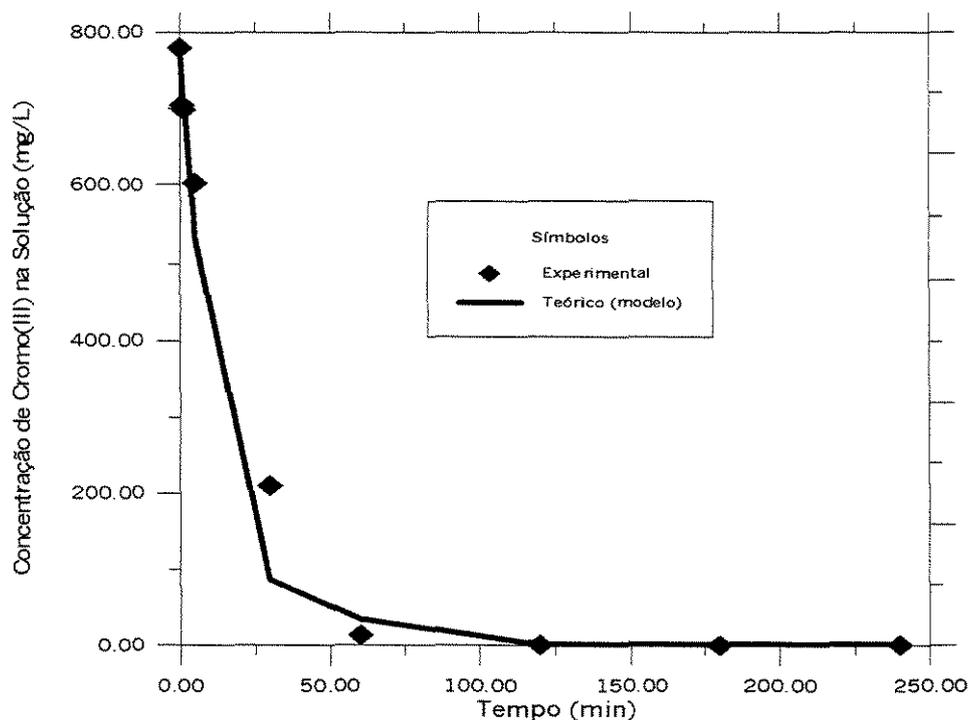


Figura 16 – Evolução cinética para a remoção de Cromo (III), com relação aos pontos experimentais e os pontos teóricos.

Uma primeira análise, verifica-se que o modelo não apresenta valores bons comparados aos valores experimentais. Porém, observando a Figura 16, verifica-se que o programa apresenta um comportamento similar ao processo de bioadsorção para o sistema em batelada.

Devido a escassez de dados de bioadsorção em algas na literatura, verificou-se a necessidade da procura de outros dados para validar o programa. Para isto, utilizou-se valores de retenção de Pb e Zn (Tabelas 8 e 9) através de bactérias, já que bactérias apresentam comportamentos de retenção de metais pesados parecido aos comportamentos das algas. Obtiveram-se valores na execução do Programa Batelada.F90 mostrados nas Figuras 17 até a 22.

Na Tabela 8 têm-se os parâmetros necessários para a execução do processo de retenção de chumbo em um processo batelada, gerando as curvas ajustadas mostradas nas Figuras 17, 18 e 19.

Tabela 8 – Tabela com dados de retenção de Chumbo em bactérias, Puranik (1999).

| | <i>S. cinnamoneum</i> | <i>P. chrysogenum</i> | <i>Citrobacter sp.</i> |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| Q_{max} (mg/g) | 74.6 | 49.8 | 68.8 |
| b (1/mg) | 0.026 | 0.013 | 0.11 |
| W_s (g/L) | 4.0 | 4.0 | 2.0 |
| K_{ma} (min^{-1}) | 0.06 | 0.03 | 0.1 |

Um dos motivos que levou a utilização destes dados experimentais de retenção de metais pesados através de bactérias, foi o fato de que para esses dados, conhecia-se todos os parâmetros necessários para a execução do programa e assim poderíamos analisar a validade do programa para o processo de bioadsorção, sendo que, o processo de retenção de metais através de bactérias apresentam o mesmo comportamento que a retenção através de algas, no qual se considera um processo de adsorção.

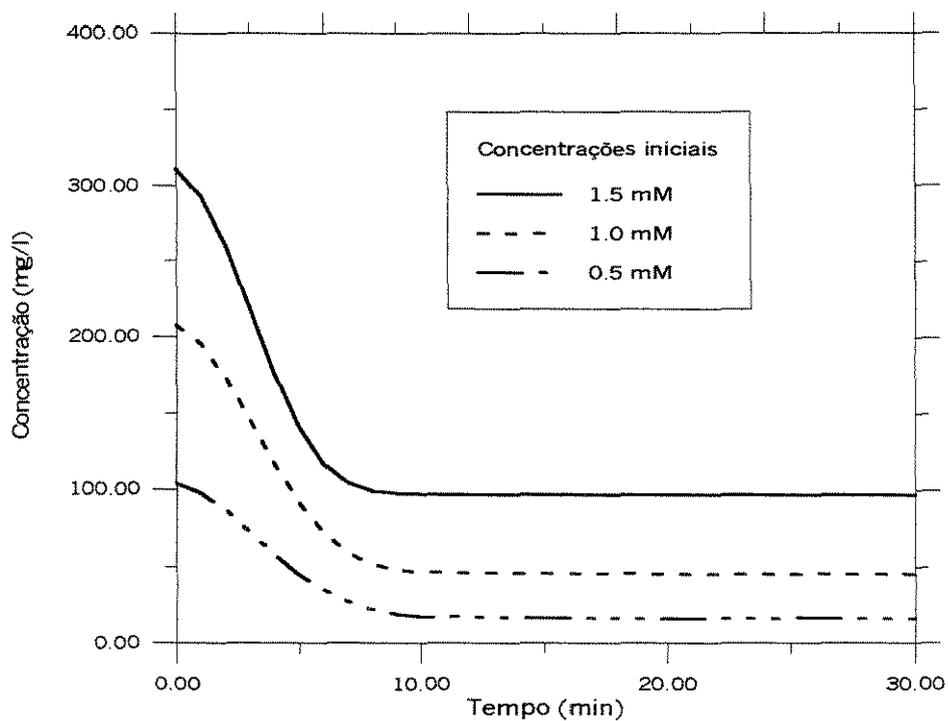


Figura 17 – Cinética de bioadsorção de chumbo por *S. cinnamomeum*.

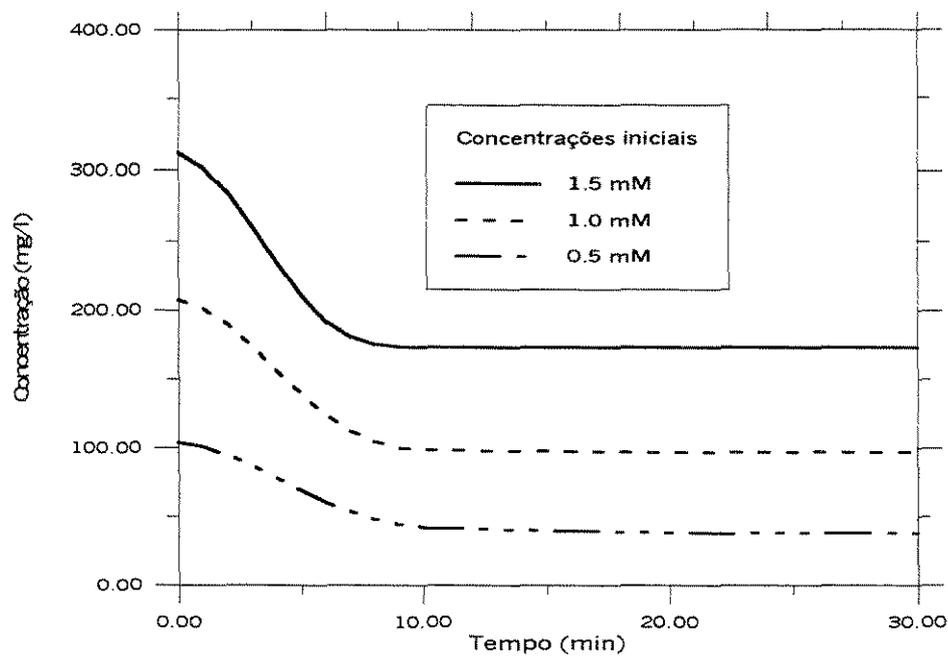


Figura 18 – Cinética de bioadsorção de chumbo por *P. chrysogenum*.

Puranik (1999) observou que a melhor isoterma é a de Langmuir e que o comportamento é similar com o utilizado para a retenção de Cromo (III) e Cromo(VI).

Através destas figuras pode-se observar que o modelo proposto gerou pontos compatíveis com os pontos obtidos da literatura (Puranik, 1999) para a retenção de metais pesados através de algas, onde o tempo necessário para o processo de retenção é de aproximadamente 10 minutos, após este tempo obtém-se um equilíbrio onde não ocorre mais retenção do metal pesado, como mostrado nas figuras 17 a 22.

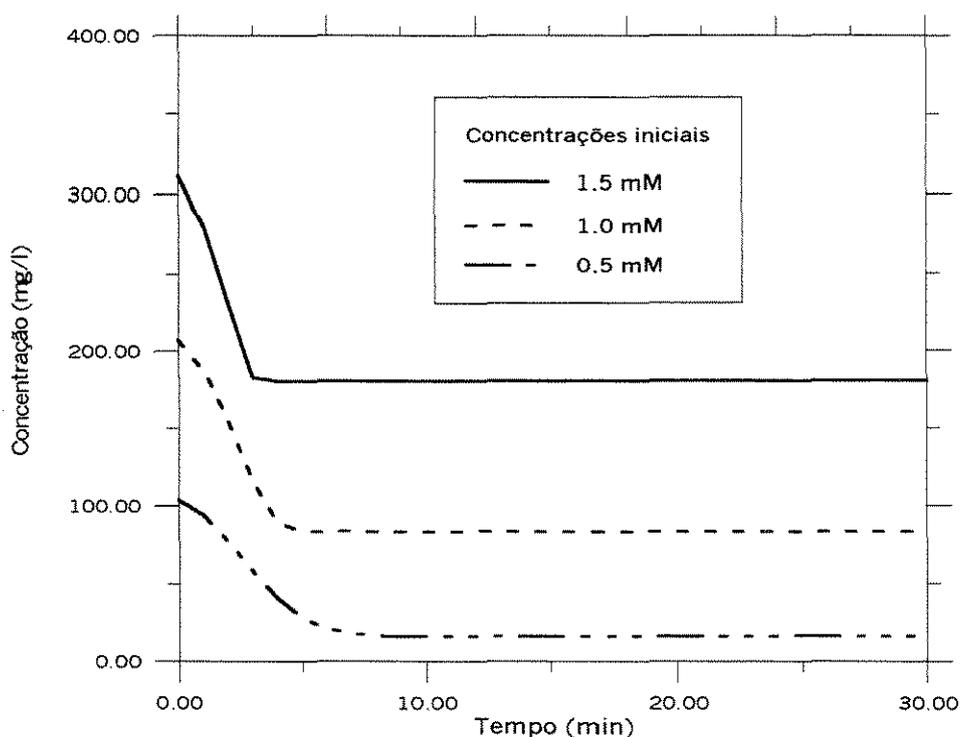
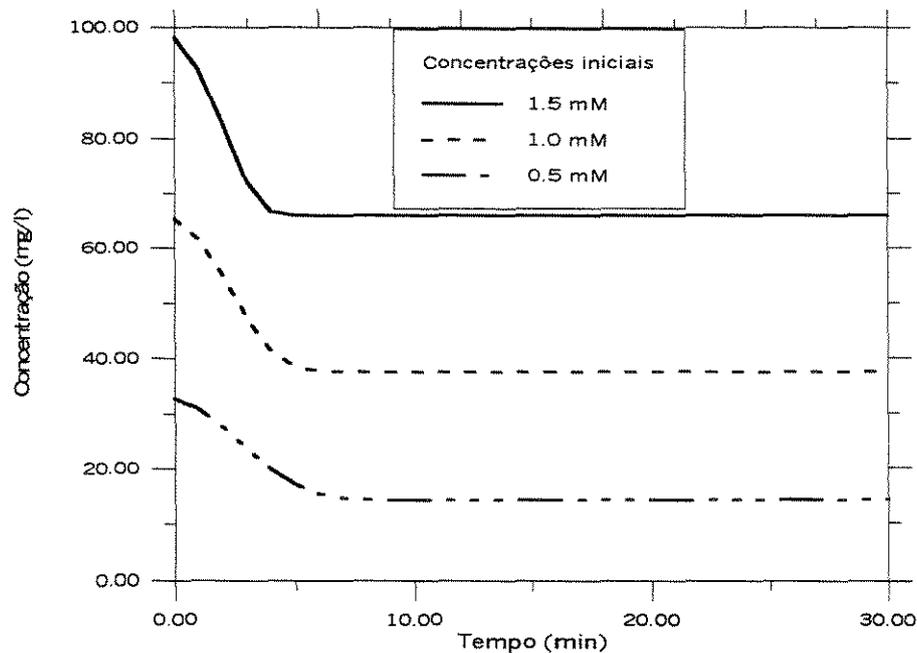


Figura 19 – Cinética de biossorção de chumbo por *Citrobacter*.

Puranik (1999) também apresenta dados de retenção de Zinco através de bactérias. Estes valores mostrados na Tabela 9 também foram utilizados para gerar as Figuras 20, 21 e 22 utilizando o modelo proposto para a retenção de metais pesados através de algas, já que o comportamento da retenção em bactérias é similar com o da retenção de metais através de algas.

Tabela 9 – Tabela com dados de retenção de Zinco em bactérias, Puranik (1999).

| | <i>S. cinnamoneum</i> | <i>P. chrysogenum</i> | <i>Citrobacter sp.</i> |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| Q_{max} (mg/g) | 10,1 | 6,0 | 7,6 |
| b (1/mg) | 0,06 | 0,1 | 0,16 |
| W_s (g/L) | 4,0 | 4,0 | 2,0 |
| K_{ma} (min^{-1}) | 0,06 | 0,03 | 0,1 |

Figura 20 – Cinética de biossorção de zinco por *S. cinnamoneum*.

O programa utilizado para a utilização dos dados obtidos da retenção de metais através de bactérias segue o modelo mostrado na seção III.2, só que sua execução é diferente da utilizada para os dados de Matos(1998) na Figura 16 e Hayashi (1998) na Figura 24. Como os dados de Puranik nos dá todos os parâmetros é possível utilizá-los e obter os valores da Concentração do metal na solução com o tempo. Já os dados obtidos da literatura de Matos(1998) e Hayashi(1998) são da concentração em função do tempo, assim o programa estima valores de K_{ma} e compara os valores de concentração obtidos do programa com os valores experimentais sendo que o melhor valor do K_{ma} é aquele que

apresenta menor erro comparando os valores da concentração da solução obtidos do programa comparados com os valores experimentais.

Para a execução dos dados obtidos por Puranik (1999) utilizou-se o programa mostrado no Apêndice 3 (Bateladac.F90), enquanto os dados obtidos de Matos (1998) e Hayashi (1998) utilizou-se o programa mostrado no Apêndice 4 (Bateladak.F90).

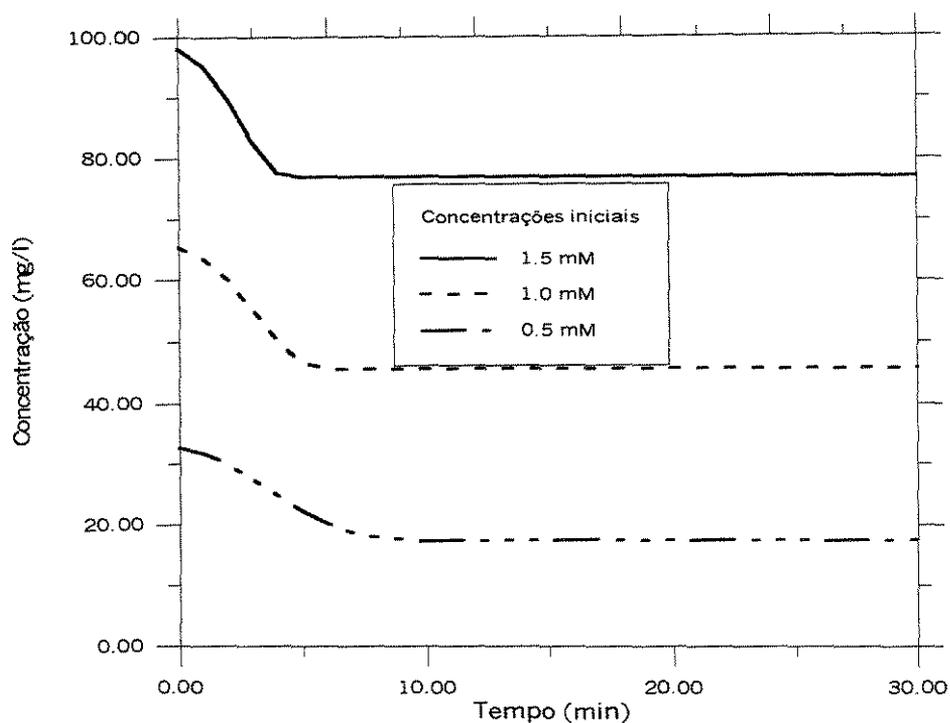


Figura 21 – Cinética de biossorção de zinco por *P. chrysogenum*.

De acordo com Puranik (1999), o comportamento de retenção ocorre em um tempo de aproximadamente 10 minutos, que se pode observar perfeitamente através das Figuras 17 a 22, nos mostrando este comportamento. Não foi possível analisar o erro para estes metais, mas observando o gráfico do comportamento experimental mostrado na literatura, verifica-se a proximidade do gráfico gerado pelo nosso modelo utilizando os valores dos parâmetros cinéticos dados por Puranik (1999), Isto nos mostra a validade do nosso programa para o estudo da retenção de metais pesados através de bactérias para o processo batelada, que apresenta o mesmo comportamento do processo de retenção de metais pesados através de algas.

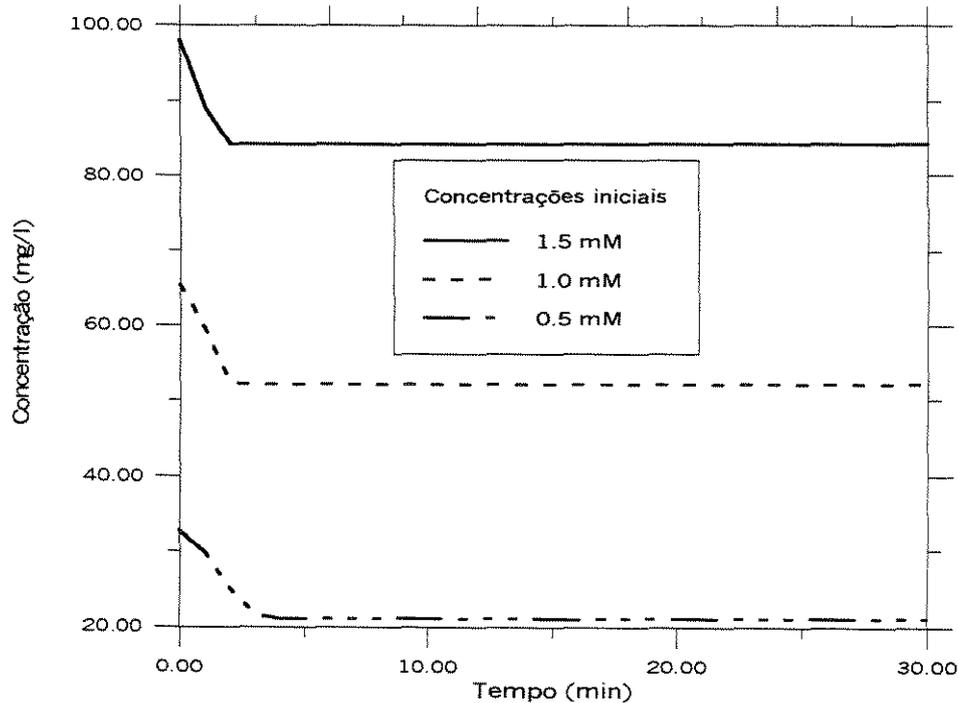


Figura 22 – Cinética de biossorção de zinco por *Citrobacter*.

A Figura 23 mostra os gráficos obtidos por Puranik (1999) para a retenção de zinco através de bactérias e com isso pôde-se comparar os valores gerados pelo programa Bateladac.F90 mostrados nas Figuras 20 a 22.

Dando prosseguimento para testar a validade do programa, fez-se um estudo para a remoção de Cromo (VI), a partir de pontos experimentais obtidos por Hayashi (1998), obtendo assim, valores mostrados na Tabela 10 e Figura 24. Estes pontos foram obtidos com facilidade por se tratar de uma tese desenvolvida no mesmo laboratório onde se elaborou o programa para o comportamento de retenção de metais pesados através de algas.

Estes pontos foram utilizados para a execução do Programa Bateladac.F90, seguindo os mesmos passos mostrados para o Cromo(III), Pb e Zn. De acordo com a Tabela 10 verifica-se que os resultados foram melhores que os gerados para o Cromo(III). O desvio obtido da concentração gerada pelo programa (teoricamente) comparado ao da concentração realizada através de ensaios experimentais, seguindo a Equação 69, foi de 18,21 %. Lembrando que para este processo os pontos experimentais foram os valores da

concentração em função do tempo, com estes pontos utilizou-se o programa mostrado no Apêndice 4.

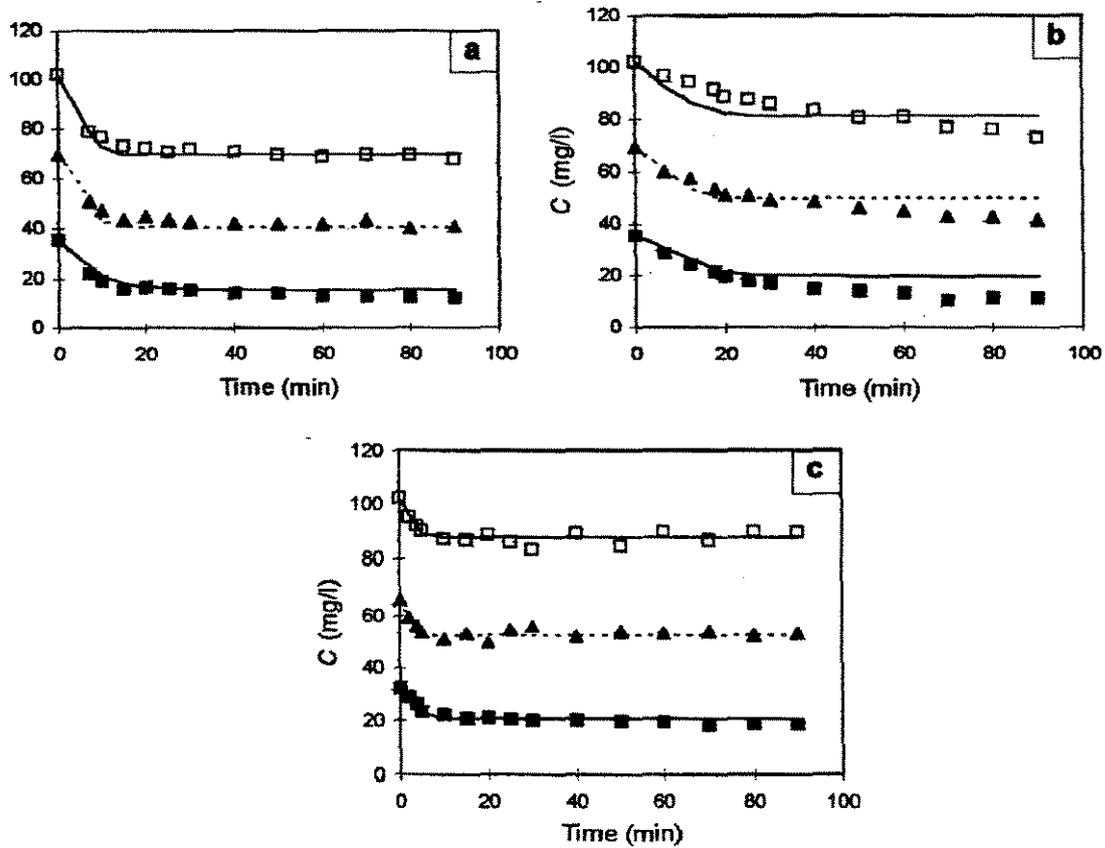


Figura 23 : Cinética de bioadsorção de zinco por (a) *S. cinnamoneum*, (b) *P. chrysogenum* e (c) *Citrobacter*. sendo, □ para uma concentração inicial de zinco na solução de 1,5 mM, ▲ para uma concentração de 1,0 mM e ■ para uma concentração inicial de zinco na solução de 0,5 mM.

Com os pontos gerados pelo programa e mostrado na Tabela 10, construiu-se o Gráfico mostrando a evolução cinética para a remoção de Cromo (VI), através de algas, mostrado na Figura 24.

Tabela 10 - Tabela com dados experimentais (Hayashi, 1999) e valores obtidos pelo Programa para o sistema batelada.

| Tempo (min) | Concentração Cromo (VI) Experimental (mg/L) | Concentração Cromo(VI) Teórico (Programa) (mg/L) | Desvio (%) |
|-------------|--|---|------------|
| 2 | 107,50 | 143,25 | 33,25 |
| 4 | 96,00 | 136,50 | 42,19 |
| 10 | 94,83 | 119,19 | 25,69 |
| 15 | 89,25 | 106,25 | 19,05 |
| 20 | 84,75 | 94,73 | 11,78 |
| 40 | 59,87 | 59,84 | 0,0501 |
| 60 | 49,97 | 38,31 | 23,33 |
| 120 | 26,10 | 26,13 | 0,115 |
| 180 | 23,11 | 26,13 | 13,07 |
| 240 | 23,00 | 26,13 | 13,61 |

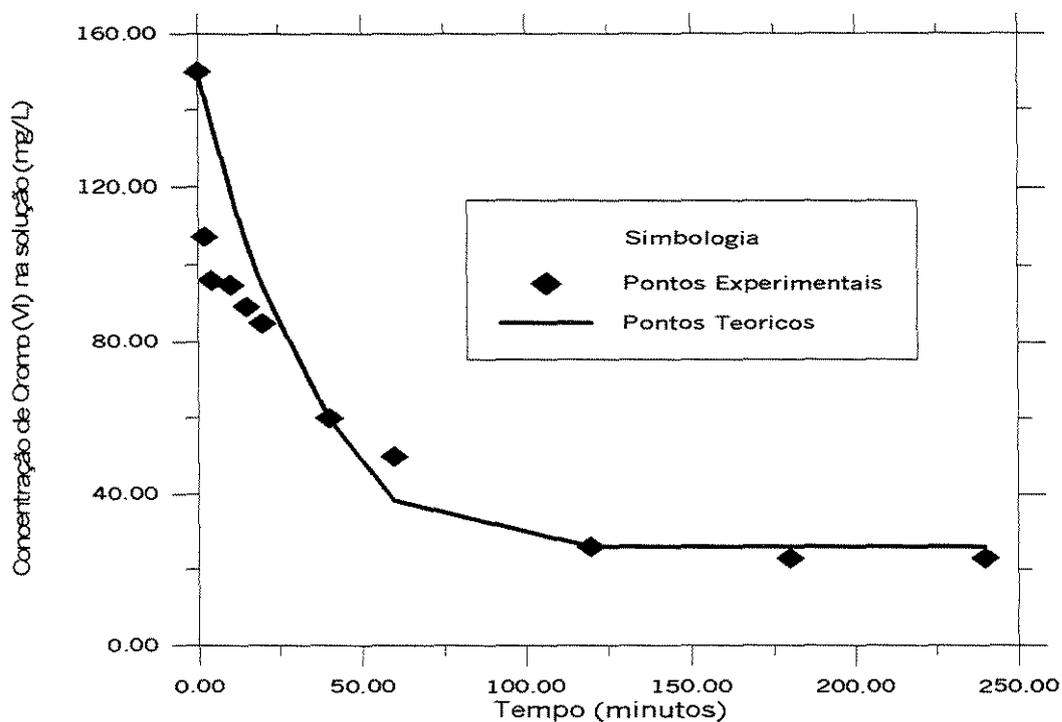


Figura 24 - Evolução cinética para a remoção de Cromo (VI), com relação aos pontos experimentais e os pontos teóricos.

O modelo apresenta um desvio pequeno comparado aos valores obtidos da concentração com os valores experimentais, um desvio de 18,21 % mostrado pelo programa computacional. O programa também gerou K_m igual a $2,30 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Isto valida a utilização do programa para o estudo deste processo. Observa-se na Figura 24 que nos primeiros minutos tem-se um erro maior comparado aos tempos posteriores, isto se dá ao fato de o processo ser muito rápido e nos tempos iniciais pode-se ter erros devido a análise da concentração em função do tempo experimentalmente. Deve-se tomar cuidado com as análises experimentais nos instantes iniciais pelo fato do processo ser muito rápido como mostra a Figura 24. De acordo com Puranik (1999), o processo acontece nos 10 minutos iniciais, sendo que praticamente toda a retenção do metal acontece neste intervalo de tempo, isto vale para os processos de retenção de bactérias para Zn e Pb, já para Cromo através de algas o tempo de retenção é diferente dependendo das condições de operações utilizadas mostradas nos dados de Matos (1998) e Hayashi (1999).

Verificando as Figuras e Tabelas mostradas na seção IV.2, nota-se que os programas gerados podem ser utilizados para a análise do comportamento do processo de retenção de metais pesados através de algas em um sistema batelada. Deve-se observar a presença de dois programas que podem ser executados a partir dos valores experimentais obtidos da literatura, como foi dito anteriormente. O programa do Apêndice 3 (Bateladac.F90) que utiliza dos dados da literatura obtidos por Puranik mostrou bom comportamento comparado com os gráficos mostrado pelo próprio autor (Puranik, 1999), já o programa mostrado no Apêndice 4 (Bateladak.F90), que utiliza como dados de entrada a concentração da solução em função do tempo, estes dados obtidos através de Hayashi (1998), mostrou bons resultados e um erro pequeno comparado com os valores experimentais.

IV.3 – Estudo do modelo para o processo contínuo

Para esta última etapa, elaborou-se um programa que analisa o comportamento de retenção de metais pesados através de algas para um processo contínuo. Para isso, após o estudo das equações de balanço para o processo, chegou-se a equação 68 que foi utilizada para a construção do programa.

$$\begin{aligned} \text{Para } \tau \leq 0 & \quad C = 0 \\ \text{Para } \tau > 0 & \quad C = C_0 \left[1 - \int \exp(-\zeta) \exp(-\tau) I_0(2\sqrt{\zeta\tau}) d\zeta \right] \end{aligned} \quad (68)$$

Para uma primeira análise do comportamento do nosso leito, como a consideração do equilíbrio não é em relação a isoterma de Langmuir que melhor representou o modelo mas o comportamento linear entre as concentrações na solução e no partícula sólida (Alga). Desenvolveu-se um programa para o cálculo do K_{eq} que nos dá esta relação linear, o programa elaborado (Apêndice 2) gerou valor de $K_{eq} = 1,5443 \cdot 10^{-1}$, com um desvio de 33,07 %, a partir de dados de concentração de Cromo(VI) obtidos pela literatura, Hayashi (1998), mostrados na Tabela 11. Este erro pode ser decorrente de um comportamento linear não ser uma aproximação muito boa, em relação a consideração de isoterma de Langmuir que apresenta erro de 13,93 %. A razão de se utilizar o comportamento linear ao invés da isoterma de Langmuir é para obter uma solução analítica aproximada para a resolução do modelo contínuo. A utilização da isoterma de Langmuir não foi utilizada, pois a mesma tornaria a solução analítica deste trabalho mais complexa, e o objetivo desta etapa foi de propor uma metodologia para prever o comportamento de um leito fixo visando a retenção de metais através de algas.

Não foi possível a obtenção de dados para o processo contínuo de retenção de Cromo(VI), assim os valores obtidos neste programa, considera alguns parâmetros para analisar os pontos. Como estimativa utilizou-se uma configuração de leito de 10 cm de altura com 1,0 cm de diâmetro. Outros parâmetros estimados são mostrados na Tabela 12.

Tabela 11 – Dados de equilíbrio para retenção de cromo através da alga *Sargassum* Sp. (Hayashi, 1998)

| Concentração de Cr(VI) solução (mg/L) | Concentração de Cr(VI) adsorvido na alga (mg/g) |
|---------------------------------------|---|
| 40,89 | 19,39 |
| 62,53 | 23,1 |
| 127,83 | 32,97 |
| 170,74 | 35,67 |
| 322,71 | 50,39 |
| 482,54 | 55,66 |
| 553,59 | 74,54 |
| 683,66 | 85,79 |

Utilizou-se este valor de K_{eq} , K_m do processo batelada e estimativas de outros parâmetros necessários para a execução do programa para o processo contínuo, que está apresentado no Apêndice 5 (Contínuo.F90). Fez-se necessário uma estimativa, que não foi possível a obtenção de dados do processo contínuo para retenção de Cromo (VI) em *Sargassum* Sp. Com os dados estimados apresentados na Tabela 12, foram gerados os dados do comportamento do processo mostrados na Figura 25.

Para estes parâmetros (K_{eq} e K_m) obtidos pelos programas Linear.F90 e Bateladak.F90 respectivamente, não foi feita nenhuma correção para o processo contínuo e os outros parâmetros foram estimados para poder avaliar os resultados gerados pelo programa (Contínuo.F90) para este processo contínuo de retenção de metais pesados através de algas. Este comportamento pode ser observado através da Curva de *Breakthrough* mostrada na Figura 25.

Tabela 12 – Parâmetros adotados para a obtenção do provável comportamento do leito fixo para a retenção de Cromo(VI) através de Sargassum Sp.

| | |
|-----------------------------------|------------------------|
| $K_{m,a}$ (min^{-1}) | $2,30 \cdot 10^{-2}$ |
| K_{eq} (L de solução/g de alga) | $1,5543 \cdot 10^{-1}$ |
| C_o (mg/L) | 250 |
| Z (cm) | 10 |
| Densidade da alga (g/L) | 1,1452 |
| Porosidade | 0,52 |
| v_o (cm/min) | 0,2 |
| Tempo (min) | 200 |

Através da análise do processo contínuo, podemos observar a curva *Breakthrough* estimada para o processo. A comparação destes resultados não foi possível devido a falta de dados experimentais. Mas, pode-se prever algumas fontes de erros gerados, como :

- Utilização de uma relação de equilíbrio linear ao invés da utilização de uma isoterma característica para o processo;
- Utilização de $K_{m,a}$ obtido para o processo batelada sem a transposição para o processo contínuo;
- Não analisar a influência do pH para o processo, onde se leva em conta que este parâmetro é controlado para que se tenha um valor constante;
- Utilizar uma solução analítica aproximada, que no nosso caso se utiliza uma função de Bessel que pode ser truncada em vários pontos, sendo assim isto também pode acarretar um erro.

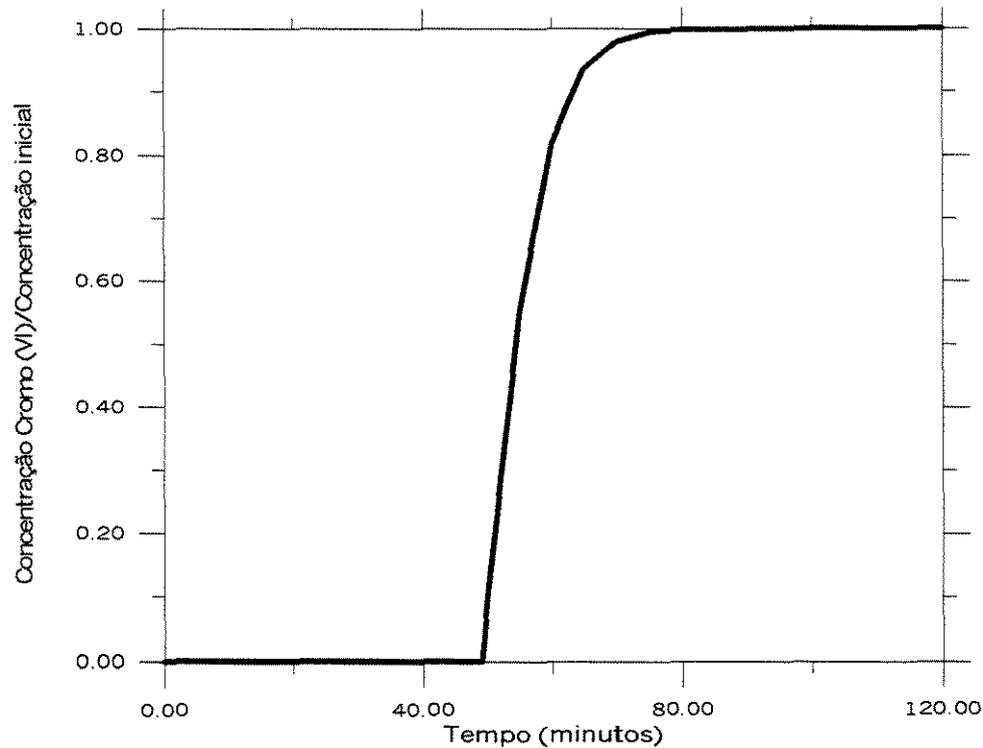


Figura 25 – Comportamento para o processo contínuo para retenção de Cromo(VI), segundo o modelo criado.

Esta curva pode nos fornecer o tempo de operação da coluna para um limite de concentração adotado, o tempo de saturação da coluna e pode-se observar que a Figura 25 apresenta uma forma similar em relação às curvas mostradas na literatura.

Com o que foi apresentado neste capítulo foi possível verificar :

- validade para o programa das isotermas a partir de dados obtidos da literatura e analisar a isoterma que melhor representa o processo;
- estudar o comportamento linear para a relação de equilíbrio através do K_{eq} ;
- estudar o comportamento do processo batelada para a bioadsorção;
- estimar o comportamento para o processo contínuo da bioadsorção.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

V.1 – CONCLUSÕES

Com este trabalho de modelagem para o estudo do comportamento de retenção de metais pesados através de algas via solução analítica, pôde-se apresentar uma proposta alternativa de tratamento de rejeitos aquosos por um processo de biossorção líquido-sólido, para alguns tipos de algas. Com a elaboração destes programas, pôde-se concluir :

- Para as isotermas de adsorção obteve-se resultados muito bons, já que os desvios dos valores obtidos pelo programa comparados com os valores experimentais são pequenos. Também observou-se que a isoterma de Langmuir é a que melhor representa o processo, já que as outras apresentam grande variação, em relação aos desvios de alguns dados (Cromo III) para outros dados obtidos da literatura (Cromo VI).

Outro fator que se deve comentar é o estudo da isoterma de Langmuir de segunda ordem, em função de suposições feitas por Matos(1998) para a troca iônica do Cromo (III) na biomassa (Alga). No entanto, nosso estudo veio corroborar o trabalho de Pimentel (1999), de que a reação de Cromo III com a alga é na forma $Cr(OH)^{2+}$, assim a reação é de um sítio ativo da alga para uma molécula de Cromo(III) e não como previsto por Matos(1998). Verificando assim, que a Isoterma de Langmuir é a que melhor representa o processo de retenção de metais pesados através de algas em um efluente contendo apenas um metal.

- Para o processo em batelada os programas (Bateladac.F90 e Bateladak.F90) presentes nos Apêndices 3 e 4 mostraram bons resultados para os dados de Puranik(1999) e Hayashi (1998) como mostrados nas Figuras presentes nos Capítulo IV (Figuras 17 a 24).

Com isto, verifica-se que a análise do processo em batelada utilizando a Isoterma de Langmuir é válido.

Para os dados de Matos(1998) o programa gerou resultados satisfatórios para o processo em batelada, apresentado comportamento similar com os dados experimentais. Matos (1998) desenvolveu um método semelhante, utilizando uma relação de equilíbrio linear, como mostrado no Apêndice 2 (o nosso programa utiliza esta consideração para o processo contínuo).

- No Apêndice 2 apresenta-se um programa que calcula a constante de equilíbrio do sistema, considerando esta relação como sendo linear. Esta aproximação não é satisfatória, visto que a melhor relação de equilíbrio é adquirida utilizando a isoterma de Langmuir. Fez-se esta consideração para facilitar o modelo proposto para o processo contínuo. Os resultados das execuções dos programas da isoterma de Langmuir e da relação linear mostraram desvios comparados aos valores experimentais de 13,93% e 33,07% respectivamente.

- Não avaliou-se os resultados gerados para o modelo do processo contínuo, visto a falta de dados experimentais e segundo Volesky (1999) o estudo para o processo contínuo ainda não pode ser compreendido devido a falta de definição nos mecanismos de retenção dos metais nas algas. Foi possível ainda neste trabalho propor uma metodologia para uma estimativa para o processo contínuo e obtenção da curva *Breakthrough* para o processo.

V.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para completar os estudos sobre modelagem para retenção de metais pesados através de algas, tanto no processo batelada quanto no processo contínuo, são sugeridos as seguintes análises :

- Estudo experimental para o processo contínuo com um metal pesado para analisar a validade do programa desenvolvido nesta tese;

- Solução numérica para o processo batelada e contínuo para a retenção de apenas um metal pesado no seu efluente e comparação com a solução analítica apresentada nesta tese;

- Estudo experimental em um efluente contendo mais que um metal pesado;

- Modelagem para o processo batelada para retenção de metais pesados , efluente multicomponente, via solução numérica e comparação com os resultados experimentais;

- Modelagem para o processo contínuo para retenção de metais pesados através de algas com mais de um metal no efluente e comparação com os resultados experimentais, a modelagem feita via solução numérica.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMORIM, W.B., HAYASHI, M.A., SILVA, M.G.C., PIMENTEL, P.F. (1999), Otimização do processo de dessorção de cromo hexavalente, Empromer.

ANDRADE, J.C. (1980), Efeitos térmicos e radiolíticos em cristais de $K_2Cr_2O_4$ dopados com ^{51}Cr , UNICAMP, 1980, Tese (Doutorado).

BAES, C. F., MESMER, R.E., (1976), The hydrolysis of Cations, John Wiley, New York, 211-218.

BARKLEY, N. F., (1990), US. Environmental Protection Agency, EPA, 540, 90/005.

BARONE, R. H. D. T., (1973), Perfil analítico do zinco, R.J., DNPM.

BATALHA, B. L. PARLATORE, A. C., (1977), Controle e qualidade da água para consumo humano : bases conceituais e operacionais, São Paulo, CETESB.

BEVERIDGE, T. J., (1989), Annual review of microbiology, 43, 147-171.

BICUDO, C. E. M., BICUDO, R. M. T., (1970), Algas de águas continentais brasileiras, Fundação Brasileira para o desenvolvimento do ensino de ciências, USP, São Paulo.

BOECKX, R. L., (1986), Lead poisoning in children, Analytical Chemistry, 58, 274-286.

BOYD, C. E., (1968), Fresh water plants; a potencial source of protein, Economic Botany, 22, 359-368.

BRAILE, P. M., CAVALCANTE, J. E. W. A., (1993), Manual de tratamento de águas residuárias industriais. São Paulo, CETESB.

BRESCIANI FILHO, E., (1974), Emprego do chumbo e zinco e suas ligas, São Paulo, ABM.

BUAT-MENARD, P. E., (1984), Fluxes of metals through the atmosphere and ocean, Changing Metal Cycles and Human Health, New York.

CAMARA NETO, C., 1971, Contribuição ao conhecimento qualitativo das “arribadas” da Redinha. Inst. Biol. Mar., UFRN, 5, 37

CARY, E. E., ALLAWAY, W. H., OLSON, O. E., (1977) Journal Agricultural and Food Chemistry, 25, 305.

CHERRY, K. F., (1982), Planting waste treatment, Ann Arbor Science Publishers.

COLTON, R., (1987) Chromium, Coordination Chemistry Reviews, 78, 1.

COOPER, J. N., STAUDT, G. E., SMALSER, M. L., SETTZO, L. M., HAIGHT, G. P., (1973), Ligand Capture in Reductions of Chromium (VI), Inorganic Chemistry, 12, 2075.

COSTA, A. C. A., FRANÇA, F. P., (1996), Cadmium Uptake by Biosorbents Seaweeds : Adsorption Isotherms and Some Process Conditions, Separation Science and Technology, 31(17), 2373-2383.

COTTON, F. A., WIKINSON, G., (1988), Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley, New York, ed. 5, 679-697.

CRIST, R. H., BERHOLSER, K., SHANK, N., NGUYEN, M., (1981), Nature of Bonding between Metallic Ions and Algae Cell Walls, Environmental Science Technology, 15(10), 1212-1217.

CRIST, R. H., MARTIN, J. R., GUPTILL, P. W., ESLINGER, J.M., CRIST, D. R., (1988), Interaction of Metals and Protons with Algae. 2 – Ion Exchange in Adsorption and Displacement by Protons, Environ. Sci. Technol., 24(3), 337-342.

DARNALL, D. W., GREENE, B., HOSEA, M., McPHERSON, R. A., HENZL, M., ALEXANDER, M. D., (1986), Environmental Science Technology, 20, 206-208.

DELLIEN, I., HALL, F. M., HEPLER, L. G.,(1976), Chromium, Molybdenum and Tungsten : Thermodynamic Properties, Chemical Equilibria and Standard Potentials, Chemical Reviews. 76, 283.

DUGAN, P. R., (1970), Biochemical ecology of water pollution., In : FAO. Pollution., New York, 311.

EGGETT, J. M., THORPE, T. M., (1978), Mobilization of chromium from fly ash particulates by aqueous systems modeling natural waters, Journal of Environmental Health, 13, 295-313.

EPA, (1979), Methods for chemical analysis of water and wastes, EPA 600/4-79-020, US Environmental Protection Agency.

ESPENSON, J. H., BAKAC, A., (1993), Chromium Complexes Derived from Molecular Oxygen, Accounts of Chemical Research., 26, 519.

FORSTNER, U., (1984), Metal pollution of terrestrial waters, Changing Metal Cycles and Human Health, New York, 71-94.

FORTESCUE, J. A. C., (1980) Environmental Geochemistry – A Holistic Approach, Ecological Studies, 35.

FRANCHINI, I., MUTTI, A., (1988), Selected Toxicological Aspects of Chromium (VI) compounds, *Science of Total Environmental*, 71, 379.

GOULD, E. S., (1962), *Inorganic Reactions and Structure*, Rinehart & Winston, New York.

GREENE, B., HOSEA, J. M., MCPHERSON, R. A., HENZL, M. T., ALEXANDER, M. D., DARNALL, D. W., (1986), Interaction of Gold(I) and Gold(II) Complexes With Algal Biomass, *Environ. Sci. Technol.*, 20(6), 627-632.

GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A., (1986) *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford.

HARRIS, P. O., RAMELOW, G. J., (1990), *Environmental Science Technology*, 24, 220-228.

HAYASHI, M.A., AMORIM, W.B., SILVA, M.G.C., PIMENTEL, P.F., (1999), Análise da relação Cr(VI)/Cr(III) durante o mecanismo de remoção de Cromo Hexavalente em algas marinhas, ENEMP.

HAYASHI, M.A., SILVA, M.G.C., RONCETTI, R. P., (1998), Bioadsorção de Cromo Hexavalente em Algas marinhas, ENEMP.

HUANG, C. P., MOREHART, A. L., (1990), *Water Research*, 24, 433-439.

KELLER, P. C., (1993), *Zinc*, The new Grolier, Grolier Elet. Publishing.

KIMBELL, C. L., PANULAS, J., (1984), *Minerals in the world economy*, *Minerals Yearbook*, 1-35

KORAZAC, Z., PLAVSIC, M., VILICIC, V., (1989), *Biological Chemistry*, 6, 411-442.

KUYUKAK, N., VOLESKY, B., (1988), *Biotechnology Letters.*, 10, 137-142.

- KUYUKAK, N., VOLESKY, B., (1989), *Biotechnology and Bioengineering.*, 33, 809.
- KUYUKAK, N., VOLESKY, B., (1990), *Biosorption by Algal Biomass*, In *Biosorption of Heavy Metals* (B. Volesky, Ed.), CRC Press, Boca Raton, 173-198.
- LAKCHMAN, G., 1979, *An ecosystem approach to the treatment of waste water*, *Journal of Environmental Quality*, 8, 353-361.
- LAN, C. R., TSENG, C. L., YANG, M. H., ALFASSI, Z. B., (1991), *Two-step coprecipitation method for differentiating chromium species in water followed by determination of chromium by neutron activation analysis*, *Analyst*, 116, 35.
- LELAND, H.V., LUOMA, S. N., ELDER, J. F., WILKES, D. J., (1978), *Heavy metals and related trace elements*, *Journal Water Pollut.*, June, 1469-1514.
- MATOS, M. G. N., (1998), *Remoção de Cromo de efluentes industrial por interação de algas*, UFPE, 100p. Tese (Mestrado).
- MOORE, J. W., RAMAMOORTHY, S., (1984), *Heavy metals in natural waters applied monitoring and impact assessment*, Springer Verlag, New York, 58-76.
- NRIAGU, J.O., (1988), *Historical Perspectives – Chromium in the natural and Human Environments*, John Wiley, New York, p. 1.
- NRIAGU, J.O., (1988), *Production and uses of Chromium – Chromium in the natural and Human Environments*, 1988, John Wiley, New York, p. 81.
- OHLWEILER, O. A., (1976), *Química analítica quantitativa*, Livros técnicos e científicos, 2ª ed., 687,R.J.,
- OLIVEIRA FILHO, E. C., (1977), *Algas marinhas bentônicas do Brasil*, USP, São Paulo.

OSCIK, J., 1982, Adsorption, Ellis Horwood, Chichester, 32.

PEARLMUTTER, N. L., LEMBI, C. A., (1980), Journal Phycological., 16, 602-616.

PERCIVAL, E., (1979), British Phycological Journal, 14, 103-117.

PIMENTEL, P., VOLESKY, B., KRATOCHVIL, D., (1998), Removal of Trivalent and Hexavalent Chromium by Seaweed Biosorbent, Environ. Sci. Technol., 32, 2693-2698.

PIJCK, J., (1964), Radiochemistry of Chromium, 1964, Nuclear Science Series, USAEC-NAS-NS-3007.

PURANIK, P. R., MODAK, J. M., PAKNIKAR, K. M., 1999, A comparative study of the mass transfer kinetics of metal biosorptions by microbial biomass, Hydrometallurgy, 52, 189-197.

REDDY, K. R., DeBUSK, W. F., (1985), Nutrient removal potential of selected aquatic macrophytes, Journal Envir. Qual., 14, 459-462.

REES, D. A., (1972), Chemistry and Industry, 8, 630-636.

ROUND, F. E., (1983), Biologia das algas, 2^a ed., Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro.

ROCHA, A. J. D., (1973), Perfil analítico do chumbo, R.J., DNPM.

RUTHVEN, D.M., 1984, Principles of adsorption and adsorption processes, Wiley, New York.

SCHINEIDER, I. A. H.; RUBIO, J., (1994), Novo processo de tratamento de efluentes contendo metais pesados, Egatea, 22, 1, 15-25.

SCHWARZ, K., MERTZ, W.M., Arch. Biochem. Biophys., 1959, 85.

SCOTT, C. D., (1992), *Biotechnology and Bioengineering*, 39, 1064-1068.

SEELIGER, U., CORDAZZO, C., (1982), *Environmental Pollution*, 29, 197-206.

SENGUPTA, A.K, CLIFFORD, D., 1986, Chromate ion exchange mechanism for cooling water, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25, 249-258.

SHUPACK, S. I., (1991), The Chemistry of Chromium and Some Resulting Analytical Problems, *Environmental Health Perspect.*, 92, 7.

SMILLIE, R. H., HUNTER, K., LOUITIT, M. W., (1981), Reduction of chromium(VI) by bacterially produced hydrogen sulphide in a marine environment, *Water Research*, 15, 1351-1354.

SMITH, J.V., 1978, *Amer. Mineral Soc., Special Paper* 1, 281.

SRIVASTAVA, R.K., GUPTA, S. K., NIGAM, K.D.P., VASUDEVAN, P., 1994, Treatment of Chromium and Nickel in wastewater by using Aquatic Plants, *Water Research*, 28(7), 1631-1638.

STINSON, M. K., (1979), Emerging Technology for treatment of electroplating wastewaters, *Water-1978, AIChE Symp.*, 75, 270-284.

SUNDA, W. G., GUILLARD, R. R. L. J., (1976), *Mar. Res.*, 34, 511-529.

TOLEDO, T. A. N., (1953), *Estudo experimental do agar-agar brasileiro*, USP, São Paulo.

USEPA 440/1-74-007-a, (1974), Development document for effluent limitations guidelines and new source performance standards for the major inorganic products segment of the inorganic chemicals manufacturing point source category.

VAN CUTSEM, P., GILLET, C. (1982), *Journal Exp. Bot.*, 33, 847-853.

VAN CUTSEM, P., GILLET, C. (1983), *Plant. Physiol.*, 73, 865-867.

VAN CUTSEM, P., MESTDAGH, M. N., ROUXHET, P. G., GILLET, C. (1984), *React. Polym., Ion Exchange*, 2, 31-35.

VOLESKY, B., (1988), *Removal and Recovery of metals by Biosorbent Materials*, *Biotechnology*, 2, 135-149.

VOLESKY, B., KUYUKAK, N., (1990), *Biosorption by Algal Biomass*, in *Biosorption of Heavy Metals*, CRC Press, Boca Raton, 173-198.

VOLESKY, B., SCHIEWER, S., (1997), *Modeling of the Proton-Metal Ion Exchange in Biosorption*, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 3049-3058.

VOLESKY, B., PIMENTEL, P., KRATOCHVIL, D., (1998), *Removal of Trivalent and Hexavalent Chromium by Seaweed Biosorbent*, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2693-2698.

XUE, H. B., STUMM, W., SIGG, L., (1988), *Water Research*, 22, 917-926.

YASSI, A., NIEBOER, E., (1988), *Chromium in natural and human environmental*, Wiley Interscience, New York, 95-443.

YOUNG, D.M., CROWELL, A.D., 1962, *Physical adsorption of gases*, London.

WATKINS, J. W. H., ELDER, R. C., GREENE, B., DARNALL, D. W., (1987), *Inorg. Chem.*, 26, 1147-1151.

WALDRON, H. A., (1980), *Metals in the environment*, Academic Press, London, 155-197.

Apêndice 1.

Neste apêndice é apresentado o programa Isoterma.F90 que determina o valor dos parâmetros necessários para as isotermas de Langmuir, Langmuir de segunda ordem e Freundlich. Determina também o desvio destas isotermas em relação aos dados experimentais, analisando qual isoterma melhor representa o processo de biossorção.

APÊNDICE 1

Programa em FORTRAN para o cálculo das Isotermas de Adsorção.

```
PROGRAM ISOTERMA
IMPLICIT NONE
! ESTE PROGRAMA ESTIMA OS PARAMETROS NECESSARIOS PARA AS
! ISOTERMAS
! A PARTIR DA VARIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO NO SOLIDO E NA SOLUCAO.
! DENTRO DO ARQUIVO DE DADOS DEVE CONTER :
! 1 - NÚMERO DE PONTOS
! 2 - CONCENTRAÇÃO NO SOLIDO
! 3 - CONCENTRAÇÃO NO LIQUIDO
! 4 - VOLUME DA SOLUÇÃO EM LITROS
! 5 - MASSA DO SÓLIDO EM GRAMAS
!
! DECLARAÇÃO DAS VARIÁVEIS
!
INTEGER N,I,J
REAL C(100), Q(100)
!
! CONSTRUÇÃO DE UM ARQUIVO PARA LEITURA DOS DADOS
! EXPERIMENTAIS
!
OPEN(1, FILE = 'datia9.dat')
!
! LEITURA DOS DADOS
!
READ(1,*) N
DO I = 1,N
  READ(1,*) C(I), Q(I)
END DO
```

```

WRITE(*,*)'ESTE PROGRAMA ESTIMA OS PARAMETROS NECESSARIOS PARA'
WRITE(*,*)'AS ISOTERMAS A PARTIR DA VARIACAO DA CONCENTRACAO'
WRITE(*,*)'NO SOLIDO E NA SOLUCAO'
WRITE(*,*)'PRESS ANY KEY TO CONTINUE'
READ(*,*)
!
! IMPRESSÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS
!
WRITE(*,*)
WRITE(*,*)'NUMERO DE PONTOS'
WRITE(*,*) N
WRITE(*,*)
WRITE(*,*) 'RELACAO DE EQUILIBRIO ENTRE AS CONCENTRACOES'
WRITE(*,*) 'NA SOLUCAO E NO SOLIDO (ALGA)'
DO I = 1,N
  WRITE(*,*) C(I), Q(I)
END DO
WRITE(*,*)
WRITE(*,*)'PRESS ANY KEY TO CONTINUE'
READ(*,*)
!
! CONSTRUÇÃO DE UM MENU PARA ESCOLHER QUAL ISOTERMA ANALISAR
!
J = 6
DO WHILE (J /= 0)
WRITE(*,*) 'OPCOES :'
WRITE(*,*) '1 - ISOTERMA DE LANGMUIR'
WRITE(*,*) '2 - ISOTERMA DE LANGMUIR DE SEGUNDA ORDEM'
WRITE(*,*) '3 - ISOTERMA DE FREUDLICH'
WRITE(*,*) '0 - SAIR'
WRITE(*,*) 'ENTRE COM A OPCAO :!'
!
! LEITURA DA OPÇÃO

```

UNICAMP
 BIBLIOTECA CENTRAL
 SEÇÃO CIRCULANTE

```
!  
READ(*,*) J  
!  
! CHAMADA DA SUBROTINA DESEJADA  
!  
SELECT CASE (J)  
  CASE(1)  
    CALL ISOLANG(N,Q,C)  
  CASE(2)  
    CALL ISOTROCA(N,Q,C)  
  CASE(3)  
    CALL ISOFRE(N,Q,C)  
END SELECT  
END DO  
!  
CONTAINS  
!  
! SUBROTINA DA ISOTERMA DE LANGMUIR  
!  
SUBROUTINE ISOLANG(N,Q,C)  
IMPLICIT NONE  
!  
! DECLARAÇÃO DAS VARIÁVEIS  
!  
REAL S1, S2, S3, S4, S5, A1, A2, B, X1, X2, Qmax, ERRO, SOMA  
INTEGER N, I, J  
REAL C(100), Q(100), Y(100), CT(100), QT(100), QE(100), ER(100)  
!  
! CONSTRUÇÃO DE UM ARQUIVO PARA A IMPRESSÃO DOS RESULTADOS  
!  
OPEN(2, FILE = 'datc1.dat')  
DO I = 1, N  
  Y(I) = C(I)/Q(I)
```

```

END DO
!
! RESOLUÇÃO UTILIZANDO O METODO DOS MINIMOS QUADRADOS
!
S1 = 0
S2 = 0
S3 = 0
S4 = 0
S5 = 0
DO I = 1,N
  S1 = S1 + Y(I)*C(I)
  S2 = S2 + C(I)**2
  S3 = S3 + Y(I)**2
  S4 = S4 + C(I)
  S5 = S5 + Y(I)
END DO
X1 = S5 - (N*S1)/S4
X2 = S4 - (N*S2)/S4
A1 = X1/X2
A2 = (S1 - S2*A1)/S4
Qmax = 1/A1
B = 1/(Qmax*A2)
!
! IMPRESSÃO DOS RESULTADOS
!
WRITE(*,*) 'ESTIMATIVA DE Qmax PARA O SISTEMA EM BATELADA'
WRITE(*,*) Qmax
WRITE(*,*) 'ESTIMATIVA DE B PARA O SISTEMA EM BATELADA'
WRITE(*,*) B
WRITE(2,*) 'ESTIMATIVA DE Qmax PARA O SISTEMA EM BATELADA'
WRITE(2,*) Qmax
WRITE(2,*) 'ESTIMATIVA DE B PARA O SISTEMA EM BATELADA'
WRITE(2,*) B

```

```
WRITE(*,*) 'PRESS ANY KEY TO CONTINUE'
READ(*,*)
!
! ANALISE DO VALOR OBTIDO CONSIDERANDO O ERRO ABSOLUTO
!
WRITE(*,*) 'SOLUCAO TEORICA PARA A RELACAO DE EQUILIBRIO ENTRE'
WRITE(*,*) 'AS CONCENTRACOES UTILIZANDO OS PARAMETROS OBTIDOS'
J = 0
DO I = 0,20000, 200
    J = J + 1
    CT(J) = I
END DO
DO I = 1,J
     $QT(I) = ((Q_{max} * B * CT(I)) / (1 + B * CT(I)))$ 
END DO
!
! IMPRESSÃO DO Q OBTIDO TEORICAMENTE
!
WRITE(*,*) 'VALORES DA RELACAO DE EQUILIBRIO ENTRE AS'
WRITE(*,*) 'CONCENTRACOES NA SOLUCAO E NO SOLIDO(ALGA)'
WRITE(2,*) 'VALORES DA RELACAO DE EQUILIBRIO ENTRE AS'
WRITE(2,*) 'CONCENTRACOES NA SOLUCAO E NO SOLIDO(ALGA)'
DO I = 1,J
    WRITE(*,*) CT(I), QT(I)
    WRITE(2,*) CT(I), QT(I)
END DO
DO I = 1,N
     $QE(I) = ((Q_{max} * B * C(I)) / (1 + B * C(I)))$ 
END DO
!
! ANALISE DO ERRO
!
SOMA = 0
```

```

DO I = 1,N
  ER(I) = ABS(((Q(I)-QE(I))/(Q(I))))
  SOMA = SOMA + ABS(((Q(I)-QE(I))/(Q(I))))
END DO
ERRO = SOMA/N
!
! IMPRESSÃO DO ERRO
!
WRITE(*,*) ' Q EXPERIMENTAL   Q TEORICO   ERRO'
WRITE(2,*) ' Q EXPERIMENTAL   Q TEORICO   ERRO'

DO I = 1,N
  WRITE(*,*) Q(I), QE(I), ER(I)
  WRITE(2,*) Q(I), QE(I), ER(I)
END DO
WRITE(*,*) 'ERRO TOTAL= ', ERRO
WRITE(2,*) 'ERRO TOTAL= ', ERRO
RETURN
END SUBROUTINE ISOLANG
!
! SUBROTINA PARA A ANALISE DA ISOTERMA CONSIDERANDO REAÇÃO DE
! TROCA IONICA DURANTE O PROCESSO
!
SUBROUTINE ISOTROCA(N,Q,C)
IMPLICIT NONE
!
! DECLARAÇÃO DAS VARIÁVEIS
!
REAL S1, S2, S3, S4, S5, A1, A2, X1, X2, B2, Qmax, ERRO, SOMA
INTEGER N,I,J
REAL C(100), Q(100), Y(100), W(100), QT(100), CT(100),QE(100), ER(100)
!
! CONSTRUÇÃO DE UM ARQUIVO PARA IMPRESSÃO DOS RESULTADOS

```

```
!  
OPEN(3, FILE = 'datc2.dat')  
DO I = 1,N  
  Y(I) = (C(I)**2)/Q(I)  
  W(I) = (C(I)**2)  
END DO  
!  
! RESOLUÇÃO UTILIZANDO O MÉTODO DOS MINIMOS QUADRADOS  
!  
S1 = 0  
S2 = 0  
S3 = 0  
S4 = 0  
S5 = 0  
DO I = 1,N  
  S1 = S1 + Y(I)*W(I)  
  S2 = S2 + W(I)**2  
  S3 = S3 + Y(I)**2  
  S4 = S4 + W(I)  
  S5 = S5 + Y(I)  
END DO  
X1 = S5 - (N*S1)/S4  
X2 = S4 - (N*S2)/S4  
A1 = X1/X2  
A2 = (S1 - S2*A1)/S4  
Qmax = 1/A1  
B2 = 1/(Qmax*A2)  
!  
! IMPRESSÃO DOS RESULTADOS  
!  
WRITE(*,*) 'ESTIMATIVA DE Qmax PARA O SISTEMA EM BATELADA'  
WRITE(*,*) Qmax  
WRITE(*,*) 'ESTIMATIVA DE b PARA O SISTEMA EM BATELADA'
```

```

WRITE(*,*) B2
WRITE(3,*) 'ESTIMATIVA DE Qmax PARA O SISTEMA EM BATELADA'
WRITE(3,*) Qmax
WRITE(3,*) 'ESTIMATIVA DE b PARA O SISTEMA EM BATELADA'
WRITE(3,*) B2
WRITE(*,*) 'PRESS ANY KEY TO CONTINUE'
READ(*,*)
!
! ANALISE DOS RESULTADOS OBTIDOS
!
WRITE(*,*) 'SOLUCAO TEORICA PARA A RELACAO DE EQUILIBRIO ENTRE'
WRITE(*,*) 'AS CONCENTRACOES UTILIZANDO OS PARAMETROS OBTIDOS'
J = 0
DO I = 0,20000, 200
  J = J + 1
  CT(J) = I
END DO
DO I = 1,J
  QT(I) = ((Qmax*B2*(CT(I)**2))/(1+B2*(CT(I)**2)))
END DO
!
! IMPRESSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS TEORICAMENTE
!
WRITE(*,*) 'VALORES DA RELACAO DE EQUILIBRIO ENTRE AS'
WRITE(*,*) 'CONCENTRACOES NA SOLUCAO E NO SOLIDO(ALGA)'
WRITE(3,*) 'VALORES DA RELACAO DE EQUILIBRIO ENTRE AS'
WRITE(3,*) 'CONCENTRACOES NA SOLUCAO E NO SOLIDO(ALGA)'
DO I = 1,J
  WRITE(*,*) CT(I), QT(I)
  WRITE(3,*) CT(I), QT(I)
END DO
DO I = 1,N
  QE(I) = ((Qmax*B2*(C(I)**2))/(1+B2*(C(I)**2)))

```

```
END DO
!
! COMPARAÇÃO COM OS PONTOS EXPERIMENTAIS E OBTENÇÃO DO ERRO
! ABSOLUTO
!
SOMA = 0
DO I = 1,N
  ER(I) = ABS(((Q(I)-QE(I))/(Q(I))))
  SOMA = SOMA + ABS(((Q(I)-QE(I))/(Q(I))))
END DO
ERRO = SOMA/N
!
! IMPRESSÃO DOS RESULTADOS
!
WRITE(*,*) ' Q EXPERIMENTAL   Q TEORICO   ERRO'
WRITE(3,*) ' Q EXPERIMENTAL   Q TEORICO   ERRO'
DO I = 1,N
  WRITE(*,*) Q(I), QE(I), ER(I)
  WRITE(3,*) Q(I), QE(I), ER(I)
END DO
WRITE(*,*) 'ERRO TOTAL = ', ERRO
WRITE(3,*) 'ERRO TOTAL = ', ERRO
RETURN
END SUBROUTINE ISOTROCA
!
! SUBROTINA PARA ANALISE DA ISOTERMA DE FREUDLICH
!
SUBROUTINE ISOFRE(N,Q,C)
IMPLICIT NONE
!
! DECLARAÇÃO DAS VARIÁVEIS
!
REAL S1, S2, S3, S4, S5, A1, A2, X1, X2, Nf, Kf, ERRO, SOMA
```

INTEGER N,I,J

REAL C(100), Q(100), Y(100), W(100), QT(100), CT(100), QE(100), ER(100)

!

! CONSTRUÇÃO DE UM ARQUIVO PARA IMPRESSÃO DOS RESULTADOS

!

OPEN(4, FILE = 'datc3.dat')

DO I = 1,N

Y(I) = LOG10(Q(I))

W(I) = LOG10(C(I))

END DO

!

! RESOLUÇÃO PELO MÉTODO DOS MINIMOS QUADRADOS

!

S1 = 0

S2 = 0

S3 = 0

S4 = 0

S5 = 0

DO I = 1,N

S1 = S1 + Y(I)*W(I)

S2 = S2 + W(I)**2

S3 = S3 + Y(I)**2

S4 = S4 + W(I)

S5 = S5 + Y(I)

END DO

X1 = S5 - (N*S1)/S4

X2 = S4 - (N*S2)/S4

A1 = X1/X2

A2 = (S1 - S2*A1)/S4

Nf = A1

Kf = 10**A2

!

! IMPRESSÃO DOS RESULTADOS

```
!  
WRITE(*,*) 'ESTIMATIVA DE Nf PARA O SISTEMA EM BATELADA'  
WRITE(*,*) Nf  
WRITE(*,*) 'ESTIMATIVA DE Kf PARA O SISTEMA EM BATELADA'  
WRITE(*,*) Kf  
WRITE(4,*) 'ESTIMATIVA DE Nf PARA O SISTEMA EM BATELADA'  
WRITE(4,*) Nf  
WRITE(4,*) 'ESTIMATIVA DE Kf PARA O SISTEMA EM BATELADA'  
WRITE(4,*) Kf  
WRITE(*,*) 'PRESS ANY KEY TO CONTINUE'  
READ(*,*)  
!  
! ANALISE DOS RESULTADOS OBTIDOS  
!  
WRITE(*,*) 'SOLUCAO TEORICA PARA A RELACAO DE EQUILIBRIO ENTRE'  
WRITE(*,*) 'AS CONCENTRACOES UTILIZANDO OS PARAMETROS OBTIDOS'  
J = 0  
DO I = 0,20000, 200  
    J = J + 1  
    CT(J) = I  
END DO  
DO I = 1,J  
    QT(I) = Kf*(CT(I)**Nf)  
END DO  
!  
! IMPRESSÃO DOS VALORES OBTIDOS TEORICAMENTE  
!  
WRITE(*,*) 'VALORES DA RELACAO DE EQUILIBRIO ENTRE AS'  
WRITE(*,*) 'CONCENTRACOES NA SOLUCAO E NO SOLIDO(ALGA)'  
WRITE(4,*) 'VALORES DA RELACAO DE EQUILIBRIO ENTRE AS'  
WRITE(4,*) 'CONCENTRACOES NA SOLUCAO E NO SOLIDO(ALGA)'  
DO I = 1,J  
    WRITE(*,*) CT(I), QT(I)
```

```

WRITE(4,*) CT(I), QT(I)
END DO
DO I = 1,N
  QE(I) = Kf*(C(I)**Nf)
END DO
!
! ANALISE DO ERRO ABSOLUTO OBTIDO
!
SOMA = 0
DO I = 1,N
  ER(I) = ABS(((Q(I)-QE(I))/(Q(I))))
  SOMA = SOMA + ABS(((Q(I)-QE(I))/(Q(I))))
END DO
ERRO = SOMA/N
!
! IMPRESSÃO DOS RESULTADOS
!
WRITE(*,*) ' Q EXPERIMENTAL   Q TEORICO   ERRO'
WRITE(4,*) ' Q EXPERIMENTAL   Q TEORICO   ERRO'
DO I = 1,N
  WRITE(*,*) Q(I), QE(I), ER(I)
  WRITE(4,*) Q(I), QE(I), ER(I)
END DO
WRITE(*,*) 'ERRO TOTAL = ', ERRO
WRITE(4,*) 'ERRO TOTAL = ', ERRO
RETURN
END SUBROUTINE ISOFRE

END PROGRAM ISOTERMA

```

Apêndice 2.

Este apêndice mostra o programa em Fortran Linear.F90 que determina o K_{eq} para a relação de equilíbrio de biossorção como sendo linear.

APÊNDICE 2

Programa que estima o valor de K_{eq} para o processo batelada para ser utilizado no processo contínuo

PROGRAM LINEAR

IMPLICIT NONE

! ESTE PROGRAMA ESTIMA O VALOR DO K_{eq} A PARTIR DA VARIÇÃO DA

! CONCENTRAÇÃO NO MEIO LÍQUIDO EM RELACAO AO MEIO SÓLIDO.

! CONSIDERACAO DE RELACAO DE EQUILIBRIO LINEAR

!

! DECLARAÇÃO DAS VARIÁVEIS

!

REAL K_{eq} , S1, S2, S3, S4, S5, A1, A2, X1, X2, ERRO, SOMA, RESTO

INTEGER N,I

REAL CP(100), Q(100), ER(100), QT(100)

!

! CONSTRUÇÃO DE UM ARQUIVO PARA LEITURA DOS DADOS

!

OPEN(1, FILE = 'DADOSA.dat')

OPEN(2, FILE = 'DATA.dat')

!

! LEITURA DOS DADOS

!

READ(1,*) N

DO I = 1,N

 READ(1,*) CP(I), Q(I)

END DO

WRITE(*,*)'ESTE PROGRAMA ESTIMA O VALOR DO K_{eq} A PARTIR DA '

WRITE(*,*)'VARIACAO DA CONCENTRACAO NO MEIO LIQUIDO PARA O MEIO '

WRITE(*,*)'SOLIDO, TENDO TAMBEM COMO PARAMETROS O NUMERO DE '

WRITE(*,*)'PONTOS MEDIDOS E CONCENTRACAO INICIAL E DE EQUILIBRIO.'

```

WRITE(*,*)
WRITE(*,*)'PRESS ANY KEY TO CONTINUE'
READ(*,*)
WRITE(*,*)'NUMERO DE PONTOS'
WRITE(*,*) N
WRITE(*,*)
WRITE(*,*)'PRESS ANY KEY TO CONTINUE'
READ(*,*)
WRITE(*,*)'CONCENTRACAO DA FASE SOLIDA EM FUNCAO DA FASE
WRITE(*,*)'LIQUIDA PARA OS N PONTOS'
!
! IMPRESSÃO DOS PONTOS EXPERIMENTAIS
!
DO I = 1,N
  WRITE(*,*) Q(I), CP(I)
END DO
WRITE(*,*)'PRESS ANY KEY TO CONTINUE'
READ(*,*)
!
! RESOLUÇÃO UTILIZANDO O METODO DE REGRESSÃO LINEAR
!
S1 = 0
S2 = 0
S3 = 0
S4 = 0
S5 = 0
DO I = 1,N
  S1 = S1 + Q(I)*CP(I)
  S2 = S2 + CP(I)**2
  S3 = S3 + Q(I)**2
  S4 = S4 + CP(I)
  S5 = S5 + Q(I)
END DO

```

$$X1 = S5 - (N*S1)/S4$$

$$X2 = S4 - (N*S2)/S4$$

$$A1 = X1/X2$$

$$A2 = (S1 - S2*A1)/S4$$

$$K_{eq} = A1$$

$$RESTO = A2$$

WRITE(*,*) 'ESTIMATIVA DE K_{eq} PARA O SISTEMA EM BATELADA'

WRITE(*,*) K_{eq}

WRITE(2,*) 'ESTIMATIVA DE K_{eq} PARA O SISTEMA EM BATELADA'

WRITE(2,*) K_{eq}

!

! ANALISE DO VALOR OBTIDO. OBTENÇÃO DE Q A PARTIR DO K_{eq} OBTIDO

!

DO I = 1,N

$$QT(I) = K_{eq} * CP(I) + RESTO$$

END DO

!

! ANALISE DO ERRO ABSOLUTO OBTIDO

!

$$SOMA = 0$$

DO I = 1,N

$$ER(I) = ABS((Q(I) - QT(I))/Q(I))$$

$$SOMA = SOMA + ER(I)$$

END DO

$$ERRO = SOMA/N$$

!

! IMPRESSÃO DOS RESULTADOS

!

WRITE(*,*) ' Q EXPERIMENTAL Q TEORICO ERRO'

WRITE(2,*) ' Q EXPERIMENTAL Q TEORICO ERRO'

DO I = 1,N

WRITE(*,*) Q(I), QT(I), ER(I)

WRITE(2,*) Q(I), QT(I), ER(I)

END DO

WRITE(*,*) 'ERRO TOTAL =', ERRO

WRITE(2,*) 'ERRO TOTAL =', ERRO

END PROGRAM LINEAR

Apêndice 3.

Neste apêndice é apresentado o programa Bateladac.F90 que, a partir de dados dos parâmetros cinéticos para o processo batelada, calcula os valores da variação da concentração em função do tempo para o processo de bio sorção.

APÊNDICE 3

Programa que estima os valores de concentração em função do tempo para o processo batelada com os parâmetros cinéticos dados.

PROGRAM BATELADAC

IMPLICIT NONE

!

! ESTE PROGRAMA CALCULA A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO METAL

! EM FUNÇÃO DO TEMPO A PARTIR DE PARÂMETROS CÍNÉTICOS DADOS.

! SÃO DADOS :

! K_{ma} - COEFICIENTE DE TRANFERÊNCIA DE MASSA (1/MINUTO)

! C₀ - CONCENTRAÇÃO INICIAL DA SOLUÇÃO (MILIGRAMA/LITRO)

! Q_{max} - CONCENTRAÇÃO MÁXIMA DE RETENÇÃO NO SÓLIDO

! (MILIGRAMA/GRAMA)

! B - PARÂMETRO PARA A ISOTERMA DE LANGMUIR (LITRO/MILIGRAMA),

! JUNTAMENTE COM Q_{max}

! M - MASSA DE SÓLIDO (ALGA) (GRAMAS)

! V - VOLUME DA SOLUÇÃO (LITROS)

!

! DECLARAÇÃO DAS VARIÁVEIS.

!

REAL K_{ma}, Q_{max}, B, C₀, C_e, C_{pe}, T, W_s, M, V, A, P, X

REAL K_{ce1}, K_{ce2}, K_{ce3}, K_{ce4}, K_{cpe1}, K_{cpe2}, K_{cpe3}, K_{cpe4}

REAL C(100), CP(100)

INTEGER I

!

! CRIANDO ARQUIVO PARA LEITURA DE DADOS

!

OPEN(1, FILE = 'DADOS.dat')

OPEN(2, FILE = 'DATA.dat')

!

! LEITURA DE DADOS

!

READ(1,*) CO

READ(1,*) Kma

READ(1,*) Qmax

READ(1,*) B

READ(1,*) M

READ(1,*) V

READ(1,*) T

Ws = M/V

A = (Kma/(Ws*Qmax*B))

!

! SEGUINDO O MODELO CINÉTICO PARA A TRANSFERÊNCIA DE MASSA PARA

! O PROCESSO EM BATELADA TEMOS AS SEGUINTE EQUAÇÕES:

! $dCE/dT = -Kma*(CE - CPE)$

! $dCPE/dT = (Kma/Ws*Qmax*B)[(CE-CPE)(1+B*CO*CPE)**2]$

! COM AS SEGUINTE CONDIÇÕES DE CONTORNO :

! T = 0 ; CE = 1

! T = 0 ; CPE = 0

! COM ISSO PODE-SE APLICAR RUNGE-KUTTA DE QUARTA ORDEM E ASSIM

! DETERMINAR A VARIAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO COM O TEMPO.

!

! RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES PELO MÉTODO DE RUNGE-KUTTA

!

DO I = 1 , T

P = 0.1

X = 0

CE = 1

CPE = 0

DO WHILE (X.LT.I)

KCE1 = - P*Kma*(CE-CPE)

KCPE1 = P*A*(CE-CPE)*((1+B*CO*CPE)**2)

KCE2 = - P*Kma*((CE+KCE1/2)-(CPE+KCPE1/2))

$$KCPE2 = P * A * ((CE + KCE1/2) - (CPE + KCPE1/2)) * ((1 + B * CO * (CPE + KCPE1/2)) ** 2)$$

$$KCE3 = - P * Kma * ((CE + KCE2/2) - (CPE + KCPE2/2))$$

$$KCPE3 = P * A * ((CE + KCE2/2) - (CPE + KCPE2/2)) * ((1 + B * CO * (CPE + KCPE2/2)) ** 2)$$

$$KCE4 = - P * Kma * ((CE + KCE3) - (CPE + KCPE3))$$

$$KCPE4 = P * A * ((CE + KCE3) - (CPE - KCPE3)) * ((1 + B * CO * (CPE + KCPE3)) ** 2)$$

$$CE = CE + ((KCE1 + 2 * KCE2 + 2 * KCE3 + KCE4) / 6)$$

$$CPE = CPE + ((KCPE1 + 2 * KCPE2 + 2 * KCPE3 + KCPE4) / 6)$$

$$X = X + P$$

END DO

$$C(I) = CE * CO$$

$$CP(I) = CPE * CO$$

END DO

!

! IMPRESSÃO DOS RESULTADOS

!

WRITE(*,*) 'CONCENTRAÇÃO TEMPO'

WRITE(2,*) 'CONCENTRAÇÃO TEMPO'

DO I = 1, T

 WRITE(*,*) C(I), I

 WRITE(2,*) C(I), I

END DO

END PROGRAM BATELADAC

Apêndice 4.

Este apêndice mostra o programa desenvolvido na linguagem Fortran Bateladak.F90 que, a partir de dados experimentais da variação da concentração na solução em função do tempo e parâmetros utilizados na isoterma de Langmuir, determina o K_m para o processo batelada e o desvio dos valores obtidos pelo programa comparado aos dados experimentais da concentração.

APÊNDICE 4

Programa que estima o valor do K_{ma} a partir de resultados experimentais de concentração em função do tempo.

PROGRAM BATELADAK

IMPLICIT NONE

! ESTE PROGRAMA CALCULA O K_{ma} A PARTIR DA CONCENTRAÇÃO DO
! METAL EM FUNÇÃO DO TEMPO E PARÂMETROS DE EQUILÍBRIO DADOS.

!

! DECLARAÇÃO DAS VARAVEIS

!

REAL K_{ma} , Q_{max} , B, CO, W_s , M, V, A, J, Z, SOMA, KCPE1, KCPE2

REAL ERROC, EROC, CE, CPE, P, X, KCE1,KCE2,KCE3,KCE4, KCPE3, KCPE4

REAL C(100), T(100), CT(100), CPT(100), CTE(100)

INTEGER I,N

!

! CONSTRUÇÃO DE ARQUIVOS PARA LEITURA DE DADOS E IMPRESSÃO DOS

! RESULTADOS

!

OPEN(1, FILE = 'DADOS.dat')

OPEN(2, FILE = 'DATAK.dat')

!

! LEITURA DOS DADOS

!

READ(1,*) N

READ(1,*) CO

READ(1,*) Q_{max}

READ(1,*) B

READ(1,*) M

READ(1,*) V

DO I = 1,N

```

READ(1,*) C(I), T(I)
END DO
Ws = M/V
!
! SEGUINDO O MODELO CINÉTICO PARA A TRANSFERÊNCIA DE MASSA PARA
! O PROCESSO EM BATELADA TEMOS AS SEGUINTE EQUAÇÕES:
!      dCE/dT = -Kma*(CE - CPE)
!      dCPE/dT = (Kma/Ws*Qmax*B)/((CE-CPE)*(1+B*CO*CPE)**2)
! COM AS SEGUINTE CONDIÇÕES DE CONTORNO :
!      T = 0 ; CE = 1
!      T = 0 ; CPE = 0
! COM ALGUNS PARÂMETROS DE EQUILIBRIO (Qmax, B) E A VARIAÇÃO DE
! CONCENTRAÇÃO COM O TEMPO PODE-SE DETERMINAR O Kma UTILIZANDO
! O MÉTODO DE RUNGE-KUTTA DE QUARTA ORDEM
!
! RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES PELO MÉTODO DE RUNGE-KUTTA
!
EROC = 100000000
Kma = 0
DO J = 1,10000
  Z = J/10000
  A = (Z/(Ws*Qmax*B))
  SOMA = 0
  DO I = 1 , N
    P = 0.1
    X = 0
    CE = 1
    CPE = 0
    DO WHILE (X.LT.T(I))
      KCE1 = - P*Z*(CE-CPE)
      KCPE1 = P*A*(CE-CPE)*((1+B*CO*CPE)**2)
      KCE2 = - P*Z*((CE+KCE1/2)-(CPE+KCPE1/2))
      KCPE2 = P*A*((CE+KCE1/2)-(CPE+KCPE1/2))*((1+B*CO*(CPE+KCPE1/2))**2)

```

```

      KCE3 = - P*Z*((CE+KCE2/2)-(CPE+KCPE2/2))
KCPE3 = P*A*((CE+KCE2/2)-(CPE+KCPE2/2))*((1+B*CO*(CPE+KCPE2/2))**2)
      KCE4 = - P*Z*((CE+KCE3)-(CPE+KCPE3))
      KCPE4 = P*A*((CE+KCE3)-(CPE+KCPE3))*((1+B*CO*(CPE+KCPE3))**2)
      CE = CE + ((KCE1+2*KCE2+2*KCE3+KCE4)/6)
      CPE = CPE + ((KCPE1+2*KCPE2+2*KCPE3+KCPE4)/6)
      X = X + P
END DO

      CT(I) = CE*CO
      CPT(I) = CPE*CO
      SOMA = SOMA + ABS(((C(I)-CT(I))/C(I)))
END DO
!
! COMPARAÇÃO COM O RESULTADO EXPERIMENTAL
!
      ERROC = SOMA/N
      IF (ERROC.LT.EROC) THEN
          EROC = ERROC
          Kma = Z
          DO I = 1,N
              CTE(I) = CT(I)
          END DO
      END IF
END DO
!
! IMPRESSÃO DOS RESULTADOS
!
      WRITE(*,*) 'CONCENTRAÇÃO   TEMPO'
      WRITE(2,*) 'CONCENTRAÇÃO   TEMPO'
      DO I = 1,N
          WRITE(*,*) C(I), CTE(I), T(I)
          WRITE(2,*) C(I), CTE(I), T(I)
      END DO

```

```
WRITE(*,*) 'ESTIMATIVA DE  $K_{ma}$  PARA O SISTEMA EM BATELADA'  
WRITE(2,*) 'ESTIMATIVA DE  $K_{ma}$  PARA O SISTEMA EM BATELADA'  
WRITE(*,*)  $K_{ma}$   
WRITE(2,*)  $K_{ma}$   
WRITE(*,*) 'ERRO ABSOLUTO = ', EROC  
WRITE(2,*) 'ERRO ABSOLUTO = ', EROC  
END PROGRAM BATELADAK
```

Apêndice 5.

Este apêndice mostra o programa elaborado em linguagem Fortran Continuo.F90, a partir da solução analítica aproximada mostrada na Equação 68, que estuda o comportamento do processo contínuo para a retenção de metais pesados através de algas.

APÊNDICE 5

Programa para o cálculo do comportamento do processo em um leito fixo –
processo contínuo.

PROGRAM CONTINUO

IMPLICIT NONE

!

! DECLARAÇÃO DAS VARIÁVEIS

!

REAL K_{ma}, K_{eq}, Co, T, Z, VL, E, TAL, TETA, QUI, A, B, Ms

REAL EPS, AREA, FUNC

EXTERNAL FUNC

INTEGER NF, I

REAL C(20000), D(20000)

!

! DECLARAÇÃO DAS CONSTANTES

!

DATA A, EPS/0.D0, 1.D-6/

!

! ARQUIVOS PARA LEITURA DE DADOS E IMPRESSÃO DOS RESULTADOS

!

OPEN(1, FILE = 'DADOS.dat')

OPEN(2, FILE = 'CONT.dat')

! ESTE PROGRAMA CALCULA A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO METAL

! PESADO DE UM EFLUENTE PELA RETENÇÃO DO MESMO POR ITERAÇÃO

! COM ALGAS. NA SUPERFÍCIE OCORRE INTERAÇÃO POR ADSORÇÃO OU

! ADICIONALMENTE POR TROCA IÔNICA. A EVOLUÇÃO DO PROCESSO PARA

! UM COMPONENTE SE DÁ NO SENTIDO DE UM GRADIENTE DE

! CONCENTRAÇÃO DO SEIO DO FLUIDO PARA A SUPERFÍCIE DO SÓLIDO. O

! EFEITO DO GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO FUNCIONA COMO MOTRIZ DA

! TRANSFERÊNCIA DE MASSA DO COMPONENTE DA FASE LÍQUIDA PARA A

! FASE SOLIDA. DETALHES INERENTES À PRÁTICA DE CERTOS PROCESSOS
! DE ADSORÇÃO LÍQUIDO SÓLIDO A LEITO FIXO SÃO TOMADOS COMO BASE
! PARA PROPOSIÇÃO DE UM PRIMEIRO MODELO QUE PERMITE A ANÁLISE DO
! PROCESSO DE RETENÇÃO CONTÍNUO EM LEITO FIXO.

!

! ESTE PROGRAMA UTILIZA A REGRA DE SIMPSON PARA A INTEGRAÇÃO
! DA FUNÇÃO ENTRE OS LIMITES A E B PARA UMA PRECISÃO DESEJADA.

!

WRITE(*,*) 'ESTE PROGRAMA CALCULA A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO'
WRITE(*,*) 'DO METAL PESADO DE UM EFLUENTE PELA RETENÇÃO DO'
WRITE(*,*) 'MESMO POR ITERAÇÃO COM ALGAS.'

!

! LEITURA DOS DADOS DO ARQUIVO

!

READ(1,*) Kma

READ(1,*) Keq

READ(1,*) Co

READ(1,*) Z

READ(1,*) E

READ(1,*) VL

READ(1,*) Ms

READ(1,*) T

!

! RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO UTILIZANDO O MÉTODO DE SIMPSON

!

DO I = 1,T

 TETA = I - Z/VL

 QUI = ((Kma*Z)/(E*VL))

 B = QUI

 TAL = ((Kma*TETA)/(Keq*Ms*(1-E)))

 IF (TAL>0) THEN

!

! CHAMADA DA SUBROTINA INTEGRA PARA RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO

```
!  
CALL INTEGRA(FUNC,A,B,TAL,EPS,AREA,NF)  
D(I) = 1 - AREA  
    C(I) = D(I)*Co  
ELSE  
    D(I) = 0  
    C(I) = D(I)*Co  
END IF  
END DO  
!  
! IMPRESSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS  
!  
WRITE(*,*) 'TEMPO  C(I)/Co  CONCENTRACAO'  
WRITE(2,*) 'TEMPO  C(I)/Co  CONCENTRACAO'  
DO I = 1,T  
    WRITE(*,*) I, D(I), C(I)  
    WRITE(2,*) I, D(I), C(I)  
END DO  
WRITE(*,*) 'O VALOR DO Kma E :', Kma  
WRITE(*,*) 'O VALOR DO Keq E :', Keq  
WRITE(*,*) 'CONCENTRAÇÃO INICIAL :', Co  
WRITE(*,*) 'COMPRIMENTO DO LEITO :', Z  
WRITE(*,*) 'POROSIDADE :', E  
WRITE(*,*) 'VELOCIDADE :', VL  
WRITE(2,*) 'O VALOR DO Kma E :', Kma  
WRITE(2,*) 'O VALOR DO Keq E :', Keq  
WRITE(2,*) 'CONCENTRAÇÃO INICIAL :', Co  
WRITE(2,*) 'COMPRIMENTO DO LEITO :', Z  
WRITE(2,*) 'POROSIDADE :', E  
WRITE(2,*) 'VELOCIDADE :', VL  
!  
CONTAINS  
!
```

```

! SUBROTINA QUE RESOLVE A INTEGRAL PELO METODO DE SIMPSON
!
SUBROUTINE INTEGRA(FUNC,A,B,TAL,EPS,AREA,N)
!
! DECLARAÇÃO DAS VARIÁVEIS
!
REAL FUNC, A, B, EPS, AREA, DX, X, SUMEVN, ENDS, AREOLD, SUMODD, DX2
REAL TAL, Z
INTEGER N, MAXIT, ITER, NM, J
EXTERNAL FUNC
DATA MAXIT/15/
!
! CALCULO DA AREA INICIAL USANDO 3 PONTOS
!
N = 3
DX = (B-A)/2.D0
X = A + DX
SUMEVN = FUNC(TAL,X)
ENDS = FUNC(TAL,A) + FUNC(TAL,B)
AREOLD = DX*(ENDS+4.D0*SUMEVN)/3.D0
SUMODD = 0.D0
!
! CALCULO DA AREA UTILIZANDO 5,9,17,33,... PONTOS
!
DO ITER = 1, MAXIT
  DX2 = DX
  DX = DX/2.D0
  N = 2*N-1
  NM = N-1
  SUMODD = SUMODD + SUMEVN
  SUMEVN = 0.D0
  X = A + DX
  DO J = 2, NM, 2

```

```
SUMEVN = SUMEVN + FUNC(TAL,X)
      X = X + DX2
END DO
AREA = DX*(ENDS+4.D0*SUMEVN+2.D0*SUMODD)/3.D0
Z = ABS(((AREA-AREOLD)/AREA))
IF (Z<EPS) THEN
  RETURN
END IF
AREOLD = AREA
END DO
WRITE(5,40)
40 FORMAT(1X,'!! WARNING - INTEGRAL NAO CONVERGE!!!')
RETURN
END SUBROUTINE INTEGRA
END PROGRAM CONTINUO
!
! FUNCAO QUE CONTEM A EXPRESSÃO A SER INTEGRADA
!
DOUBLE PRECISION FUNCTION FUNC(TAL,X)
USE MSIMSL
REAL L, TAL, G, X
L = 2*((X*TAL)**0.5)
G = BSI0(L)
FUNC = (EXP(-X)*EXP(-TAL)*G)
RETURN
END FUNCTION FUNC
```