

Biossorção de cromo(III) em coluna de leito fixo

Biosorption of chromium(III) in fixed bed column

Márcia Teresinha Veit

Dr^a. em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá/UEM
Departamento de Engenharia Química da UNIOESTE
Rua da Faculdade, 645, Jardim La Salle, CEP: 85903-000, Toledo, PR, Brasil
marcia_veit@yahoo.com.br

Edson Antonio da Silva

Dr. em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP
Departamento de Engenharia Química da UNIOESTE
Rua da Faculdade, 645, Jardim La Salle, CEP: 85903-000, Toledo, PR, Brasil
edsondeq@unioeste.br

Márcia Regina Fagundes-Klen

Dr^a. em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá/UEM
Departamento de Engenharia Química da UNIOESTE
Rua da Faculdade, 645, Jardim La Salle, CEP: 85903-000, Toledo, PR, Brasil
fklen@bol.com.br

Célia Regina Granhen Tavares

Dr^a. em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro e INSA-Toulouse/UFRJ
Departamento de Engenharia Química da UEM
Av. Colombo, 5790, Bloco D-90, CEP: 85903-000, Maringá, PR, Brasil
celia@deq.uem.br

Gilberto da Cunha Gonçalves

Dr. em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá/UEM
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR
Rua XV de Novembro, 2191, CEP: 85920-040, Centro, Toledo, PR, Brasil
cunha@utfpr.edu.br

Resumo

A remoção de cromo (III) empregando a biomassa da alga marinha pré-tratada *Sargassum filipendula* foi investigada em coluna de leito fixo. Nos experimentos realizados cerca de 8 g do biossorvente de diâmetro médio 2,6 mm foram depositados na coluna. As condições de operação foram: pH da solução de alimentação de 3,0, temperatura de 30°C, vazão de 6 mL.min⁻¹ e concentrações de alimentação de cromo de 0,95, 1,45, 1,99, 2,82, 4,79 e 5,78 meq.L⁻¹. Os dados experimentais de equilíbrio obtidos foram ajustados empregando o modelo da isoterma irreversível ($q_{\max} = 1,93 \text{ meq.g}^{-1}$) e o modelo de Langmuir obtido em sistema batelada foram utilizados para simular a biossorção do íon cromo. As curvas de ruptura obtidas experimentalmente foram modeladas

Abstract

The chromium (III) uptake on pre-treated seaweed *Sargassum filipendula* biomass was investigated in fixed bed. In the experiments 8 g of the biosorbent of 2.6 mm diameter medium were deposited in the column. The operation conditions were: feed solution pH of 3, temperature of 30°C, flow rate of 6 mL.min⁻¹ and feed concentrations of chromium of 0.95, 1.45, 1.99, 2.82, 4.79 and 5.78 meq.L⁻¹. The experimental equilibrium data in the column and batch systems have been analyzed using the irreversible isotherm ($q_{\max} = 1.93 \text{ meq.g}^{-1}$) and the Langmuir isotherm, respectively, for simulate the sorption of chromium ion. The rupture curves obtained experimentally were modeled mathematically using a model that considers the mass transfer in the solid phase as the controlling step. The mass transfer in the solid (K)

matematicamente empregando-se um modelo que considera a transferência de massa na fase sólida como etapa controladora do processo. A transferência de massa no sólido (K) foi influenciada pela concentração inicial do cromo na faixa estudada.

was influenced by the initial chromium concentration in the studied range.

Palavras-chave: biossorção, cromo, leito fixo.

Key words: biosorption, chromium, bed fixed.

1. Introdução

A produção de compostos de cromo pela indústria química no mundo é da ordem de 107 toneladas por ano, sendo 60-70% usado em ligas, incluindo aço inoxidável, e 15% usado em processos químicos industriais, principalmente no curtimento de couro, pigmentos, eletroquímica e tratamento das águas usadas em torres de resfriamento (inibidor da corrosão) (Cervantes *et al.*, 2001). O seu amplo uso tem transformado o cromo em um sério poluente do ar, solo e água. Nas águas naturais, o cromo raramente está presente, sendo sua ocorrência vinculada ao lançamento de resíduos industriais e sua toxicidade associada ao seu estado de valência, pH e efeitos sinérgicos ou antagônicos com outros constituintes do meio hídrico (Costa, 1998).

Uma das alternativas na remoção de metais pesados de efluentes é a tecnologia de biossorção, que faz uso de material de origem biológica como adsorvente, tais como, bactérias, fungos e algas, na remoção passiva de íons metálicos (Volesky, 1990). Dentre os materiais biológicos utilizados, as algas marinhas têm recebido maior atenção por apresentarem boas capacidades adsorventes e com a vantagem de serem encontrados em abundância nas praias.

O processo de biossorção envolve uma variedade de mecanismos destacando-se a: troca iônica, complexação, adsorção física e/ou química, coordenação, quelação e microprecipitação inorgânica (Sag e Kutsal, 1996). Apesar da troca iônica ser considerado o principal mecanismo de remoção de íons metálicos pelos biossorventes algáceos, geralmente o tratamento dos dados de equilíbrio é feito na forma de isotermas de adsorção.

A biossorção geralmente é acompanhada por um processo de lixiviação. Alguns autores recomendam o pré-tratamento químico e térmico da biomassa para prevenir a lixiviação de compostos orgânicos da estrutura do biossorvente, e aumentar a sua estabilidade mecânica (Matheickal *et al.*, 1999; Matheickal e Yu, 1999).

No trabalho desenvolvido por Matheickal *et al.* (1999) o pré-tratamento da biomassa *in natura* da alga marinha *Durvillae potatorum* (DP95Ca) com cloreto de cálcio e o subsequente tratamento térmico comprovaram que o tratamento substancialmente promove a estabilidade da biomassa em termos de características de lixiviação, pois quantidades desprezíveis de carbono orgânico total foram liberadas pela biomassa tratada comparadas a biomassa não tratada. Essa diminuição da lixiviação orgânica após o tratamento químico (CaCl₂) e térmico se deve principalmente à reação cruzada que acontece nas moléculas

de alginato, resultando em uma associação cooperativa de longas regiões de cadeias poliméricas, com estrutura tipo "caixa de ovos", o que melhora a estabilidade dos polímeros. Esta melhora também pode ser parcialmente atribuída ao tratamento térmico ao qual a biomassa foi submetida.

Para Brady e Tobin (1994), os pré-tratamentos afetam claramente a integridade das biomassas de diferentes maneiras, resultando em diferentes características de adsorção/troca iônica.

O processo de adsorção em colunas de leito fixo é o mais empregado entre os sistemas contínuos, pois apresentam como vantagens o pequeno espaço, a simples operação, a possibilidade de tratamento de grandes volumes de efluentes de forma contínua e variações na concentração de metais na alimentação, além é claro, da fácil ampliação da escala de laboratório para a escala industrial (Costa, 1998; Valdman *et al.*, 2001).

Nas colunas de leito fixo, o desempenho dos adsorventes é realizado por meio da análise das curvas de concentração de efluente versus tempo (curvas de ruptura), as quais são dependentes da vazão, do equilíbrio de adsorção e dos efeitos de transferência de massa no leito (Geankoplis, 1993).

O tratamento dos dados experimentais de equilíbrio geralmente é realizado por meio das isotermas de adsorção, as quais relacionam a quantidade de metal captado por unidade de massa adsorvente, (meq.g^{-1}), com a concentração de equilíbrio na fase fluida, (meq.L^{-1}).

Os modelos de isotermas mais empregados para representar a biossorção de metais são os modelos de Langmuir e Freundlich. A expressão do modelo de Langmuir para sistema monocomponente é dada por:

$$q_j^* = \frac{q_m b_j C_j^*}{1 + b_j C_j^*} \quad (1)$$

q_m é a quantidade máxima adsorvida de metal por unidade de massa de biomassa (meq.g^{-1}) e b_j é a constante relacionada com a energia de adsorção (L.mg^{-1}).

Nos casos em que o modelo de Langmuir não ajusta bem os dados experimentais de equilíbrio, considera-se geralmente que a adsorção ocorreu em multicamadas. Entretanto, esta não conformidade pode também indicar que a adsorção pode estar envolvendo mais de um tipo de ligação (iônica e covalente) (Avery e Tobin, 1993).

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura em multicamadas, e não prevê a saturação da superfície baseada no processo de adsorção. Ela corresponde a uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes. Este modelo é representado pela seguinte equação:

$$q_j^* = a(C_j^*)^n \quad (2)$$

a e n são os parâmetros do modelo de Freundlich.

Os resultados obtidos com o modelo de Freundlich não podem ser extrapolados, por se tratar de um modelo empírico, e deve ser empregado apenas em faixas limitadas, na qual foi feito o ajuste do modelo.

Nenhuma conclusão preditiva pode ser feita para sistemas que operem sob diferentes condições, uma vez que os modelos (Langmuir e Freundlich) não incorporam os efeitos de qualquer outro fator ambiental externo (Volesky e Holan, 1995).

Para a aplicação industrial da biossorção é necessário o conhecimento das condições químicas e físicas do meio aquoso e do material biossorvente, além é claro, da compreensão dos dados de equilíbrio bem como dos efeitos de transferência de massa e da dinâmica do processo (Barros *et al.*, 2001). O projeto de equipamentos de processos de separação, tais como colunas de adsorção, é realizado geralmente mediante o emprego de modelos matemáticos. O desenvolvimento de modelos matemáticos e a simulação computacional do processo de biossorção de metais pesados apresentam-se como uma importante ferramenta, pois permite a transferência de tecnologia da escala laboratorial para industrial. Os modelos matemáticos e as técnicas computacionais, quando adequados, auxiliam na identificação dos fenômenos (mecanismos) envolvidos no processo, na análise e interpretação dos dados de equilíbrio e dos testes dinâmicos experimentais em um sistema multivariável, na predição de respostas a mudanças de condições de operação e na otimização dos processos (Cossich, 2000; Volesky, 2001).

Assim, os objetivos deste trabalho foram: (i) obter a isoterma dinâmica de adsorção para o íon cromo usando a biomassa de alga marinha pré-tratada *Sargassum filipendula*; (ii) modelar a biossorção de cromo em coluna de leito fixo utilizando dados de equilíbrio obtidos em sistema contínuo e batelada; (iii) comparar e analisar os perfis das curvas de ruptura experimentais com as simuladas, usando o modelo de transferência de massa no sólido, proposto por Silva (2001).

2. Materiais e Métodos

2.1. Preparação do Biossorvente

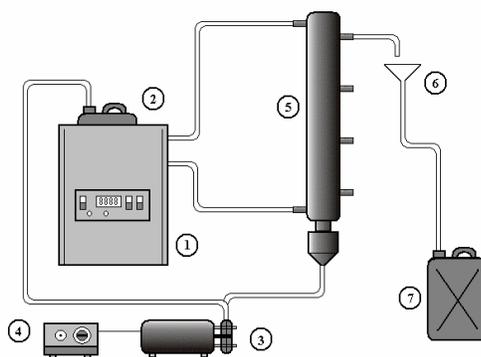
A biomassa utilizada foi a alga marinha marrom *Sargassum filipendula*, comumente encontrada na costa litorânea do Brasil. A alga foi lavada com água corrente, enxaguada em água destilada e seca a 60°C por 24 horas. O pré-tratamento químico da biomassa foi feito numa relação, de 25 g de biomassa *in natura* por litro de solução de cálcio 0,2 M, segundo Matheickal e Yu (1999). O tempo de contato entre a biomassa e a solução de cálcio foi de 24 horas, sob baixa agitação e em temperatura ambiente ($\cong 25^\circ\text{C}$). O pH inicial da solução de CaCl_2 foi ajustada em 5,0 usando HCl 1,0N. Então, a biomassa foi lavada sucessivas vezes com água destilada e seca a 60°C por 24 horas, triturada e separada em diferentes frações de tamanho. As partículas de diâmetro médio de 2,6 mm foram utilizadas para os experimentos em coluna.

2.2. Solução de Cromo

Todas as soluções metálicas foram preparadas a partir do sal $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em água deionizada.

2.3. Sorção em Coluna de Leito Fixo

O módulo experimental utilizado era constituído de uma coluna de aço inoxidável, encamisada, com 2,8 cm de diâmetro interno e 50 cm de altura, acoplada a uma bomba peristáltica (Cole Parmer, 6-600 rpm) e a um banho termostático (Marconi MA184) (Figura 1). Os experimentos foram realizados com uma altura do leito de 30,6 cm, cerca de 8g de biossorvente, temperatura da solução metálica de alimentação de 30°C, pH da solução de alimentação ajustado em torno de 3,0 usando HCl concentrado, vazão de 6 mL.min⁻¹ e concentrações de alimentação de 0,95, 1,45, 1,99, 2,82, 4,79 e 5,78 meq.L⁻¹. Amostras na saída da coluna foram coletadas em intervalos de tempo pré-estabelecidos e analisadas, por espectrofotometria de absorção atômica (Varian Spectr AA-10 plus), em relação às concentrações dos íons cromo, cálcio e magnésio. Os valores de pH também foram monitorados nas amostras coletadas (marca Digimed, Modelo DM-2).



- | | |
|--|---------------------------------|
| 1) Banho termostático (Marconi MA184) | 5) Coluna encamisada |
| 2) Tanque de alimentação (5 L) | 6) Coletor de amostra |
| 3) Bomba peristáltica (Cole Parmer, 6-600 rpm) | 7) Tanque coletor do alimentado |
| 4) Controlador de vazão | |

Figura 1: Módulo experimental de biossorção em coluna de leito fixo (Fonte: Veit, 2006).

A quantidade de íons cromo removidos pelo biossorvente na coluna foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$q_{eq} = \frac{C_0 \dot{Q}}{1000 m_s} \int_0^t \left(1 - C_{out}|_{z=L} / C_0 \right) dt \quad (3)$$

em que, q_{eq} é a concentração de equilíbrio de cromo no biossorvente (meq.g⁻¹), $C_{out}|_{z=L}$ é a concentração de cromo na saída da coluna (meq.L⁻¹), C_0 é a concentração de cromo na entrada da coluna (meq.L⁻¹), \dot{Q} é a vazão (cm³.min⁻¹); m_s é a massa seca de biomassa (g) e t é o tempo (min). A integral apresentada $\left(1 - C_{out}|_{z=L} / C_0 \right)$ na Eq. (3) foi resolvida por meio de integração numérica.

A porosidade (ϵ) foi determinada ao final de cada experimento, de acordo com metodologia proposta por Cossich (2000). A base da coluna foi aberta e a solução contida no interior da mesma foi drenada por 24 horas. Com uma bomba peristáltica, água deionizada, contida em um recipiente, foi alimentada para a coluna até o enchimento do leito (V_v). Este volume de água deionizada foi obtido pela diferença entre o volume inicial e final contido no recipiente. A porosidade (ϵ) foi calculada pela Eq. (4):

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V_L} \quad (4)$$

em que V_v é o volume vazio do leito e V_L é o volume do leito.

2.4. Modelo Matemático

Os dados experimentais das curvas de ruptura foram ajustados empregando o modelo matemático LDF (Linear Drive Force) desenvolvido por Silva (2001). Este modelo foi baseado num balanço de massa em um volume da coluna para a fase líquida e para a fase sólida (biossorvente), assumindo as seguintes hipóteses: processo isotérmico e isobárico; propriedades físicas das fases fluida e sólida constantes; escoamento empistonado; queda de pressão e dispersão radial desprezíveis.

O balanço de massa na fase fluida foi representado pela Eq. (5):

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + \rho_B \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial \tau} = -\frac{\partial C}{\partial \xi} + \frac{1}{Pe_B} \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} \quad (5)$$

com as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$C(\xi, 0) = C_0$$

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

$$\text{em } \xi = 1, \quad \frac{\partial C}{\partial \xi} = 0$$

em que C é a concentração de cromo no seio da fase fluida (meq.L^{-1}), q é a concentração de cromo adsorvido no biossorvente (meq.g^{-1}), ρ_B é a densidade do leito (g.L^{-1}), ε é a porosidade do leito, D_B é o coeficiente de dispersão axial ($\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$), z é a coordenada axial na coluna (cm), u é a velocidade superficial (cm.min^{-1}), L é o comprimento do leito (cm), t é o tempo (min), τ é o tempo adimensional ($t.u/L$), ξ é a coordenada axial adimensional (z/L) e Pe_B é o número de Peclet para o leito ($L.u/D_B$).

Para representar a taxa de adsorção foi empregado o modelo que considera o gradiente de concentração na fase sólida como força motriz para a transferência de massa (LDF) no processo. Esta taxa de adsorção é representada pela seguinte equação:

$$\frac{\partial q}{\partial \tau} = -St_D (q - q_{eq}) \quad (6)$$

com a seguinte condição inicial: $q(\xi, 0) = q_0$

em que, q_0 é a concentração inicial de cromo no biossorvente (meq.g^{-1}), q_{eq} é a concentração de cromo no biossorvente no equilíbrio (meq.g^{-1}), St_D é o número de Stanton ($K.u/L$), K é o coeficiente global de transferência de massa no biossorvente (min^{-1}).

A relação de equilíbrio nas fases foi representada pela isoterma irreversível ($q_{\max} = 1,933 \text{ meq g}^{-1}$) e de Langmuir ($q_{\max} = 2,610 \text{ meq g}^{-1}$, $b = 4,09 \text{ L meq}^{-1}$; $q_{\max} = 2,077 \text{ meq g}^{-1}$, $b = 4,264 \text{ L meq}^{-1}$).

Silva (2001) utilizou para a solução do sistema de equações parciais o método do volume finito descrito por Maliska (1995). A discretização deste sistema de equações em (ne) elementos resultou em um sistema de equação ordinária, o qual foi resolvido utilizando a sub-rotina DASSL (Petzold, 1982), cujo código fonte está na linguagem computacional FORTRAN. Esta sub-rotina resolve sistemas de equações algébricas/diferenciais e utiliza fórmulas de diferenciação para trás.

O coeficiente de dispersão axial e o coeficiente de transferência de massa global na fase sólida foram estimados a partir dos dados experimentais das curvas de ruptura. Esses parâmetros foram obtidos pela minimização de uma função objetivo (Eq. 7) usando o método de Nelder e Mead (Nelder e Mead, 1965):

$$F = \sum_{i=1}^{np} (C_{sai}^{Exp} - C_{sai}^{Mod})^2 \quad (7)$$

em que C_{sai}^{Exp} é a concentração de cromo experimental na saída da coluna (meq.L^{-1}), C_{sai}^{Mod} é a concentração de cromo na saída da coluna determinada pela solução do modelo (meq.L^{-1}) e np é o número de pontos experimentais.

3. Resultados e Discussão

Foram realizados seis ensaios de biossorção do cromo em coluna de leito fixo com as seguintes concentrações de alimentação: 0,95, 1,45, 1,99, 2,82, 4,79 e 5,78 meq.L^{-1} . Na Figura 2 são apresentados os dados experimentais de equilíbrio obtido para a biossorção do íon cromo pela biomassa pré-tratada, bem como os dados experimentais obtidos por Silva (2001) em coluna de leito fixo para as diferentes concentrações de cromo utilizando a alga marinha *in natura Sargassum* sp. Os dados experimentais obtidos em sistema dinâmico para a remoção do íon cromo a partir das curvas de ruptura apresentaram um comportamento anômalo. O ajuste dos dados pelos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, para o sistema monocomponente, não forneceram resultados satisfatórios (R^2 baixo). Sendo assim, empregou-se uma isoterma irreversível ($q_{\max} = 1,933 \text{ meq g}^{-1}$) para o ajuste dos dados experimentais obtidos em coluna.

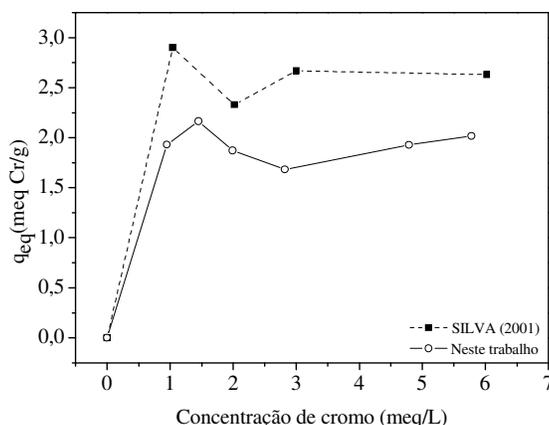


Figura 2: Dados experimentais de sorção do Cr (III) empregando biomassa algácea pré-tratada em coluna de leito fixo.

Na Figura 2 se verifica que tanto os dados experimentais obtidos por Silva (2001) para o sistema Cromo-*Sargassum* sp. *in natura*, quanto os dados experimentais obtidos neste trabalho para o sistema Cromo-*Sargassum filipendula* pré-tratada apresentaram comportamentos semelhantes. Um dos prováveis motivos do comportamento anômalo (maior adsorção do cromo nos menores níveis de concentração) da isoterma do cromo pode estar relacionado com a especiação (Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$) nos diferentes níveis de concentração no interior da coluna, que afetou a quantidade adsorvida.

A modelagem e simulação das curvas de ruptura da biossorção de cromo em uma coluna de leito fixo requerem expressões matemáticas para representar o equilíbrio entre as fases fluida e sólida. Para tanto, foram empregados diferentes tipos de isotermas, modelo de isoterma irreversível cujo parâmetro foi ajustado a partir dos dados de equilíbrio obtidos nos experimentos em coluna e o modelo de isoterma de Langmuir cujos parâmetros foram obtidos por Seolatto (2005) e Silva (2001) em ensaios em reator batelada.

Os parâmetros do modelo de Langmuir, q_{max} e b , obtidos para o sistema batelada por Seolatto (2005) e Silva (2001) foram estimados usando o método de regressão não-linear e seus valores, bem como algumas das condições de operação são apresentadas na Tabela 1. O parâmetro da isoterma irreversível (q_{max}) obtido neste trabalho empregado para o sistema dinâmico foi de $1,933 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$.

Tabela 1: Constantes de Langmuir obtidas para o sistema batelada por Silva (2001) e Seolatto (2005) e constantes da isoterma dinâmica irreversível.

	Sistema Batelada		Sistema Contínuo
	Silva (2001)	Seolatto (2005)	Neste Trabalho
q_{max} (meq·g ⁻¹)	2,610	2,077	1,933
b (L·meq ⁻¹)	4,090	4,264	-
Alga	<i>Sargassum</i> sp.	<i>Sargassum filipendula</i>	<i>Sargassum filipendula</i>
Tratamento	<i>in natura</i>	CaCl ₂ 0,2M	CaCl ₂ 0,2M
Sal metálico	CrK(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	CrCl ₃ ·6H ₂ O	CrCl ₃ ·6H ₂ O
pH	3,5	3,0	3,0
T (°C)	30	30	30

Verifica-se na Tabela 1 que a constante de adsorção (b) e a capacidade máxima de remoção (q_{max}) do cromo para formar a monocamada sobre a superfície da biomassa pré-tratada para a isoterma

de Langmuir não diferiu muito entre os sistemas batelada, apesar de terem sido empregados sais, algas, pHs e tratamentos diferentes.

As condições de temperatura e pH empregadas neste trabalho foram idênticas as condições empregadas por Seolatto (2005). O valor do parâmetro da isoterma dinâmica irreversível foi próximo ao valor encontrado por Seolatto (2005). Entretanto, os resultados sugerem que a condição de equilíbrio de adsorção no sistema batelada (Seolatto, 2005) e contínuo é semelhante para o íon cromo.

Mungasavalli *et al.* (2007) empregaram a biomassa fúngica morta de *Aspergillus niger* na remoção de cromo(VI) em sistema batelada e coluna. Estes autores relatam uma capacidade máxima de adsorção de cromo(VI) maior em sistema batelada (11,6 mg/g) comparada ao sistema contínuo (5 mg/g). Vieira *et al.* (2008) estudaram a remoção do íon cromo(VI) pela biomassa de alga marinha *Sargassum* sp. em coluna de leito fixo e obtiveram uma capacidade de biossorção equivalente a 19,06 mg de Cr(VI)/g de biossorvente nas condições otimizadas. Estes estudos demonstram de fato que cada tipo de biomassa, *in natura* ou pré-tratada, fornece resultados distintos quando em contato com diferentes soluções metálicas e sistemas (batelada e contínuo).

Silva *et al.* (2002) encontraram valores da capacidade de remoção do íon cobre utilizando a biomassa de alga marinha nos experimentos em coluna e em reator batelada discrepantes. Nos experimentos em coluna de leito fixo, o parâmetro q_{max} foi de 3,57 meq.g⁻¹, enquanto nos experimentos em reator batelada a capacidade máxima de remoção foi de 2,17 meq.g⁻¹.

Foi investigado o efeito das relações de equilíbrio (isoterma de Langmuir e isoterma irreversível) nas curvas de rupturas simuladas pelo modelo. Os resultados das curvas de ruptura experimentais e simuladas para a biossorção de cromo são apresentadas na Figura 3.

Independente da isoterma obtida nos experimentos em coluna de leito fixo ou em reator batelada empregada no modelo matemático para simular as curvas de ruptura da remoção do íon cromo em coluna de leito fixo os resultados foram semelhantes.

Os dados de equilíbrio de cromo no sistema batelada (Silva, 2001; Seolatto, 2005) e dinâmico foram capazes de representar o equilíbrio na coluna. Neste caso, para o íon cromo, a isoterma batelada descreveu apropriadamente a condição de equilíbrio da coluna.

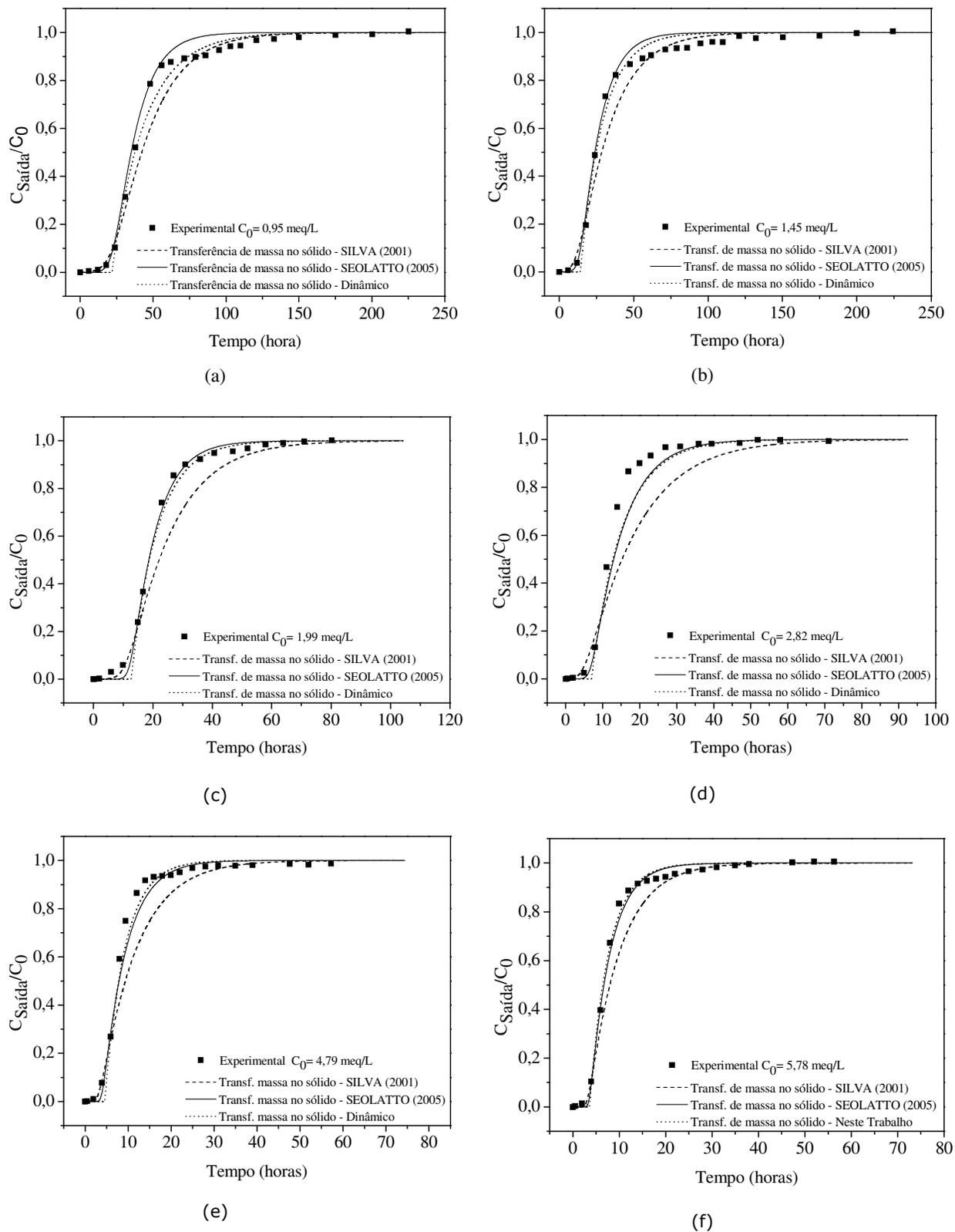


Figura 3: Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo.

Conforme se observa na Figura 3 (a e b), em baixas concentrações de alimentação do íon cromo, há um aumento do tempo de ruptura da coluna que passa a saturar após um longo tempo de operação.

Os resultados apresentados na Figura 3 mostram que houve uma concordância entre as curvas de ruptura experimentais e simuladas, quando utilizado o parâmetro do modelo de isoterma irreversível e de Langmuir (Seolatto, 2005) para o sistema dinâmico. Com exceção da menor concentração inicial de cromo, as curvas simuladas utilizando os dados de equilíbrio da isoterma irreversível se sobrepõem às curvas simuladas utilizando os dados de equilíbrio obtidos em batelada por Seolatto (2005).

Como já era esperado, por se tratar de dados de equilíbrio obtidos sob diferentes condições experimentais para o íon cromo (pH), as curvas de ruptura simuladas utilizando os parâmetros de equilíbrio de Silva (2001) não representaram tão bem os dados experimentais em coluna quanto os outros dois modelos de isoterma (irreversível e Langmuir) testados.

Também se observou que quanto mais elevadas às concentrações iniciais de cromo, menor foi o tempo de ruptura e mais rapidamente ocorreu a saturação do material biossorvente, originando diferenciadas formas e inclinações da curva de ruptura (mais íngremes). Estas características são resultados das relações da isoterma de adsorção de equilíbrio e da transferência de massa dentro da coluna (Silva *et al.*, 2002).

Cossich *et al.* (2004) também empregaram os parâmetros da isoterma de Langmuir obtidas em sistema batelada para o íon cromo para modelar e simular os dados das curvas de ruptura experimentais em regime contínuo. Os autores verificaram que os dados de equilíbrio em batelada representaram apropriadamente os dados de equilíbrio do cromo em coluna.

Sánchez *et al.* (1999) investigaram a capacidade de adsorção em sistema monocomponente em sistema batelada e contínuo dos íons cobre e zinco pela alga marinha *C. nodosa*. Eles observaram que a capacidade máxima de adsorção do íon cobre não depende da forma de operação, batelada ou contínuo, pois apresentou valores praticamente iguais tanto em sistema contínuo em torno de 53,74 mg.g⁻¹ (0,85 mmol.g⁻¹), quanto em sistema batelada (0,81 mmol.g⁻¹). Contudo, para o íon zinco um comportamento diferente foi observado, isto é, a capacidade máxima de adsorção se mostrou dependente do sistema empregado, apresentando remoção em torno de 52,73 mg.g⁻¹ (0,80 mmol.g⁻¹) em regime contínuo contra 0,68 mmol.g⁻¹ em batelada. Veit *et al.* (2005) obtiveram uma capacidade máxima de remoção do íon níquel em coluna empregando a biomassa de *Sargassum filipendula* em torno de 36,8% maior comparado ao sistema batelada ($q_{\max} = 1,577$ meq.g⁻¹) obtido por Seolatto (2005), sob semelhantes condições operacionais.

Desta forma, dependendo do íon metálico investigado, os dados de equilíbrio obtidos em sistema batelada nem sempre podem representar adequadamente os dados de curvas de ruptura experimentais.

Na Tabela 2 são apresentadas a porosidade e densidade do leito, assim como os coeficientes de transferência de massa (K) e dispersão axial (D_L) estimados com o modelo matemático para diferentes concentrações de alimentação do íon cromo e empregando diferentes relações de equilíbrio.

Tabela 2: Condições operacionais da coluna, propriedades do leito e os parâmetros de coeficiente de transferência de massa ajustados.

Conc. (meq/L)	ρ_L (g/L)	ϵ_L	Seolatto (2005)			Silva (2001)		Neste Trabalho		
			$K \times 10^{-3}$ (min^{-1})	$D_L \times 10^{-2}$ (cm^2/min)	Função Objetivo	$K \times 10^{-3}$ (min^{-1})	$D_L \times 10^{-2}$ (cm^2/min)	Função Objetivo	$K \times 10^{-3}$ (min^{-1})	Função Objetivo
0,95	41,62	0,88	1,46	1,0	0,040	0,89	1,4	0,085	0,74	0,027
1,45	41,62	0,88	1,57	1,2	0,035	0,95	1,2	0,076	1,10	0,026
1,99	41,63	0,88	2,44	1,3	0,009	1,35	1,2	0,146	1,89	0,012
2,82	41,62	0,88	2,32	1,2	0,085	1,37	1,8	0,354	2,00	0,079
4,79	41,58	0,88	3,36	1,8	0,044	2,15	2,1	0,233	3,60	0,032
5,78	41,63	0,88	4,11	2,5	0,013	2,71	1,0	0,121	4,05	0,011

Os valores de função objetivo foram pequenos para o sistema contínuo empregando dados de equilíbrio da isoterma irreversível, o que demonstra coerência entre os dados experimentais e simulados para a concentração de cromo na saída da coluna. O mesmo também foi observado quando os dados de equilíbrio da isoterma de Langmuir obtidas em sistema batelada foram empregados, representando adequadamente os resultados experimentais.

Os valores do coeficiente de transferência de massa na fase sólida calculados para o sistema dinâmico mudaram com a concentração inicial de cromo, indicando a dependência deste parâmetro em relação à concentração do íon em solução na coluna de leito fixo (Tabela 2). A Figura 4 representa os valores estimados do coeficiente de transferência de massa na fase sólida em função da concentração da alimentação do cromo, na qual verifica para as três situações estudadas, valor crescente para o coeficiente de transferência de massa (K).

Na Figura 4 obteve-se uma relação linear entre o coeficiente de transferência de massa no sólido e a concentração de alimentação do cromo, correlacionada por uma equação para cada caso, respectivamente.

Uma relação linear entre o coeficiente de transferência de massa e a concentração do íon cromo também foi obtida por Silva (2001).

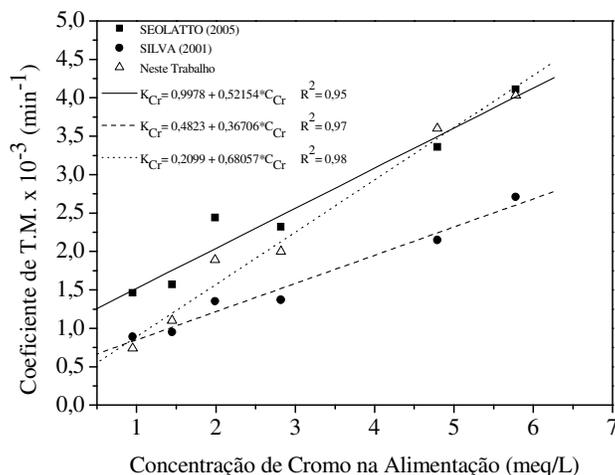


Figura 4: Coeficiente de transferência de massa (K) em função da concentração de cromo (C_0).

Os resultados da quantidade dos íons cálcio e magnésio liberados a partir do material biossorvente à medida que o íon cromo foi removido da solução são apresentados na Figura 5. Observou-se uma crescente liberação dos íons cálcio e magnésio em solução no início do processo de biossorção. Com o decorrer do tempo a quantidade de cromo removida diminui e conseqüentemente as quantidades dos íons cálcio e magnésio também diminuem. Os resultados mostraram que não houve uma relação estequiométrica de troca entre o íon cromo captado da solução e dos íons cálcio e magnésio liberados pelo material biossorvente no sistema.

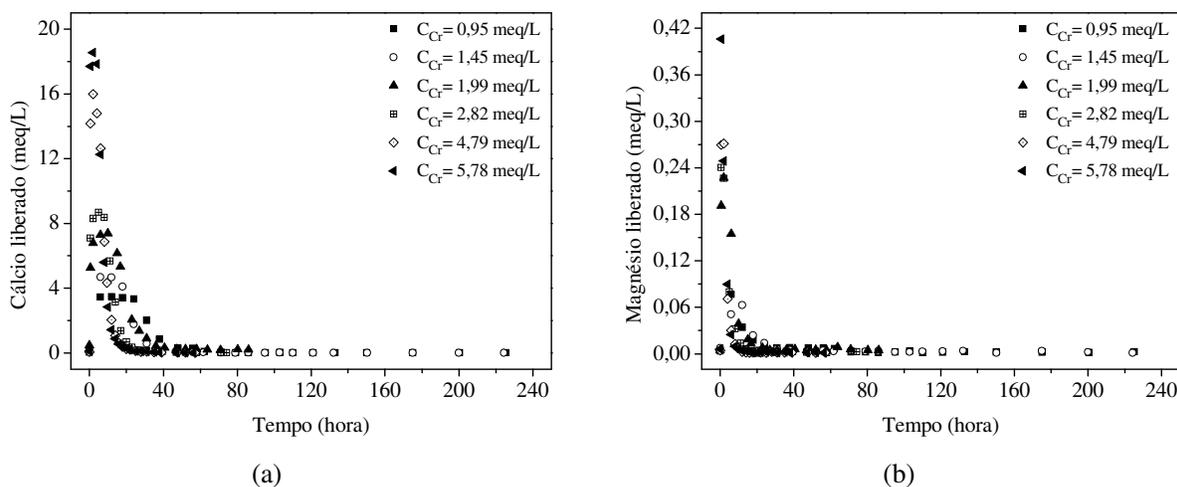


Figura 5: Liberação de íons cálcio (a) e magnésio (b) pelo biossorvente em solução nas diferentes concentrações do íon cromo.

A Figura 6 representa o comportamento do pH e da captação do íon cromo pelo material biossorvente em cada concentração de solução na saída da coluna em função do tempo. O pH da fase fluida na saída da coluna diminuiu ao longo do tempo de operação até atingir o pH de alimentação ajustado em 3,0. Este comportamento é verificado para todos os casos em tempo igual ou menor a 25 horas.

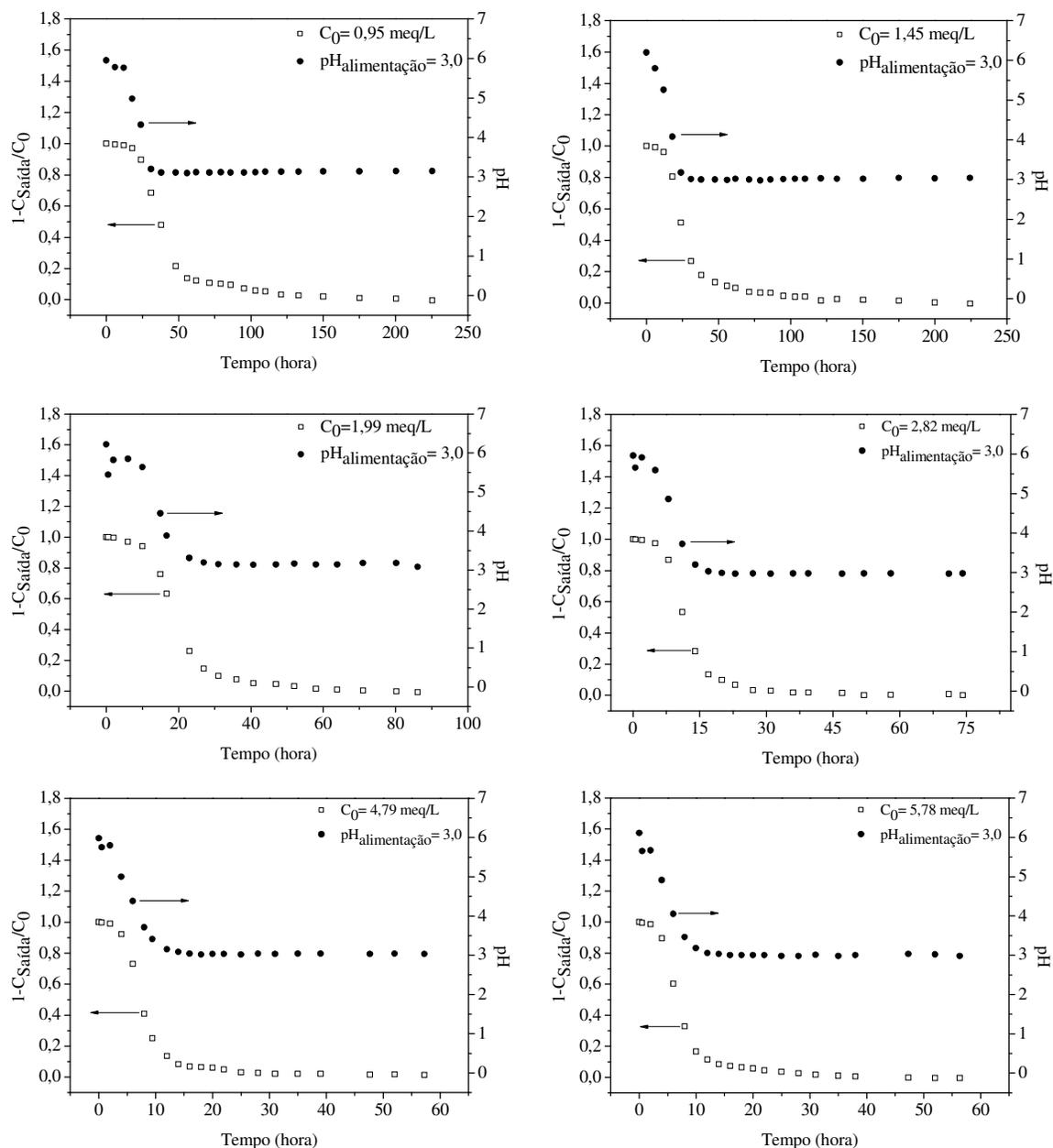


Figura 6: Variação do pH e da captação do íon cromo pelo biossorvente para as curvas de ruptura experimental em diferentes concentrações de solução em função do tempo.

Os resultados demonstram que à medida que a coluna saturava devido à remoção do íon cromo, o pH da amostra coletada no topo da coluna tendia a alcançar o pH da solução de alimentação. O aumento inicial do pH da solução na saída da coluna pode ser em decorrência da remoção do íon cromo e a liberação dos íons cálcio pela biomassa. Com o decorrer do tempo diminui a remoção do íon cromo e o pH diminui até alcançar o pH da solução de alimentação.

Vijayaraghavan *et al.* (2005), estudando a remoção de íons cobre, cobalto e níquel, por uma alga marinha verde, também acompanharam o perfil do pH ao longo do experimento. Os autores verificaram um comportamento semelhante ao observado neste trabalho. Inicialmente verificou-se um inesperado aumento do pH da solução na saída da coluna e com o decorrer do processo o pH tendeu a diminuir com o avanço do tempo até alcançar novamente o pH da solução de entrada. Conforme os autores, esse comportamento é atribuído ao mecanismo de troca iônica entre a biomassa e os íons metálicos em solução.

4. Conclusão

Neste trabalho foi estudada a biossorção de cromo empregando a alga marinha pré-tratada *Sargassum filipendula* em coluna de leito fixo. Os dados de equilíbrio em colunas de leito fixo, em pH 3,0 e temperatura de 30°C, na remoção do íon cromo foram ajustados empregando o modelo de isoterma irreversível ($q_{\max}=1,933 \text{ meq.g}^{-1}$). As curvas de ruptura calculadas foram comparadas com os dados experimentais. Os resultados obtidos com as simulações empregando a isoterma obtida em sistema contínuo (modelo irreversível) e as obtidas por Seolatto (2005) e Silva (2001) em sistema batelada forneceram resultados muito semelhantes. Os resultados sugerem que a condição de equilíbrio de adsorção para o íon cromo não foi modificada pela forma de operação (batelada e contínuo). Os coeficientes de transferência de massa no sólido (K), calculados em função da concentração inicial de alimentação de cromo puderam ser representadas por uma relação linear nas condições experimentais estudadas.

Referências

- AVERY, S.V.; TOBIN, J.M., 1993. Mechanism of Adsorption of Hard and Soft Metal-Ions to *Saccharomyces-Cerevisiae* and Influence of Hard and Soft Anions. *Applied And Environmental Microbiology*, **59**:2851-2856.
- BARROS, M.A.S.D.; ARROYO, P.A.; SOUSA-AGUIAR, E.F., AVILA, P., 2001. Problemas Ambientales con Soluciones Catalíticas, CYTED – Ciência y Tecnología para el Desarrollo, 1ª ed., Madri, 185 p.
- BRADY, J.M.; TOBIN, J.M., 1994. Adsorption of Metal Ions by *Rhizopus arrhizus* biomass: Characterization Studies. *Enzyme Microbial Technology*, **16**:671-675.

- CERVANTES, C.; CAMPOS-GARCIA, J.; DEVARIS, S.; CORONA, F.G.; HERMINIA, L.T.; GUZMÁN, J.C.T.; TAVERA, H.L., 2001. Interactions of Chromium with Microorganisms and Plants. *FEMS Microbiology Reviews*, **25**:335-347.
- COSSICH, E.S. 2000. *Biossorção de Cromo(III) pela Biomassa da Alga Marinha Sargassum sp.* Campinas, SP. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 139 p.
- COSSICH, E.S.; SILVA, E.A.; TAVARES, C.R.G., CARDOZO FILHO, L.; RAVAGNANI, T.M.K., 2004. Biosorption of Chromium(III) by Biomass of Seaweed *Sargassum sp.* in a Fixed-Bed Column. *Adsorption*, **10**:129-138.
- COSTA, C.A. 1998. *Sorção de Íons Cobre, Níquel e Zinco com o Rejeito do Beneficiamento de Carvões e Outros Materiais Alternativo.* Porto Alegre, RS. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 64 p.
- GEANKOPLIS, C.J. 1993. *Transport Processes and Unit Operations.* 4ª ed., EUA, PTR Prentice Hall, 1026 p.
- MALISKA, C.R. 1995. *Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional.* Rio de Janeiro, Editora S.A., 424 p.
- MATHEICKAL, J.T.; YU, Q.; WOODBURN, G.M. 1999. Biosorption of Cadmium (II) from Aqueous Solutions by Pre-Treated Biomass of Marine Alga *Durvillaea potatorum*. *Water Research*, **33**:335-342.
- MATHEICKAL, J.T.; YU, Q. 1999. Biosorption of Lead (II) and Copper (II) from Aqueous Solutions by Pre-Treated Biomass of Australian Marine Alga. *Bioresouce Technology*, **69**:223-229.
- MUNGASAVALLI, D.P.; VIRARAGHAVAN, T.; JIN, Y.C. 2007. Biosorption of chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus niger*: Batch and column studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **301**:214-223.
- NELDER, J.A.; MEAD, R. 1965. A Simplex Method for Function Minimization. *The Computer Journal*, **7**:308-313.
- PETZOLD, L.R. 1982. A description of DASSL: A Differential/Algebraic Equation System Solver. STR, SAND82-8637, Livermore.
- SAG, Y.; KUTSAL, T. 1996. The Selective Biosorption of Chromium (VI) and Copper (II) Ions from Binary Metal Mixtures by *Rhizopus arrhizus* Biomass. *Process Biochemistry*, **31**(6):561-572.
- SANCHEZ, A.; BALLESTER, A.; BLÁZQUEZ, M. A.; GONZÁLEZ, F.; MUNOZ, J.; HAMMAINI, A. 1999. Biosorption of Copper and Zinc by *Cymodocea nodosa*. *FEMS Microbiology Reviews*, **23**:527-536.
- SEOLATTO, A. A. 2005. *Biossorção de Cromo e Níquel por Biomassa da Alga Marinha Sargassum filipendula.* Maringá, PR. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá, 100 p.
- SILVA, E. A. 2001. *Estudo da Remoção dos Íons Cromo(III) e Cobre(II) em Colunas de Leito Fixo pela Alga Marinha Sargassum sp.* Campinas, SP. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 165 p.
- SILVA, E.A.; COSSICH, E.S.; TAVARES, C.R.G.; FILHO, L.C.; GUIRARDELLO, R. 2002. Modeling of Copper(II) Biosorption by Marine Alga *Sargassum sp.* in Fixed-Bed Column. *Process Biochemistry*, **38**:791-799.

- VALDMAN, E.; ERIJMAN, L.; PESSOA, F.L.P.; LEITE, S.G.F. 2001. *Continuous Biosorption of Cu and Zn by Immobilized Waste Biomass Sargassum sp. Process Biochemistry*, **36**:869-873.
- VEIT, M.T.; SEOLATTO, A.A.; TAVARES, C.R.G.; SILVA, E.A.; COSSICH, E.S.; PONTEL, E.A.G. 2005. Nickel (II) Dynamics Sorption by Pré-Treated *Sargassum filipendula* Biomass in a Fixed Bed Column. *In: 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering; 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering*, Rio de Janeiro, 2005. Anais... CD-ROM.
- VEIT, M.T. 2006. *Estimação de Parâmetros de Transferência de Massa para Biossorção de Cromo (III) e Níquel (II) num Sistema Contínuo em Coluna de Leito Fixo pela Biomassa de Alga Marinha Sargassum filipendula*. Maringá, PR. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Maringá, 190 p.
- VIEIRA, M.G.A.; OISIOVICI, R.M.; GIMENES, M.L.; SILVA, M.G.C. 2008. Biosorption of chromium(VI) using a *Sargassum sp.* packed-bed column. *Bioresource Technology*, **99**:3094-3099.
- VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. 2005. Biosorption of Copper, Cobalt and Nickel by Marine Green Alga *Ulva reticulata* in a Packed Column. *Chemosphere*, **60**:419-426.
- VOLESKY, B. 1990. *Biosorption of Heavy Metals*. Boston, CRC Press Inc., 396 p.
- VOLESKY, B. 2001. Detoxification of Metal-Bearing Effluents: Biosorption for the Next Century. *Hydrometallurgy*, **59**:203-216.
- VOLESKY, B.; HOLAN, Z.R. 1995. Biosorption of Heavy Metals. *Biotechnol. Prog.*, **11**:235-250.

Submissão: 20/07/2008
Aceite: 20/08/2008