

Efeito da vazão volumétrica nas curvas de ruptura para o sistema de bioissorção de Cr (III) e Ni (II)

Effect of volumetric flow rate on the breakthrough curves for the biosorption of Cr (III) and Ni (II)

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, Toledo, PR, Brasil, 85903-000
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, Toledo, PR, Brasil, 85903-000
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, Toledo, PR, Brasil, 85903-000
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, Maringá, PR, Brasil, 85903-000,
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, Centro, Toledo, PR, Brasil, 85920-040
gilcunhagon@yahoo.com.br

Resumo

Em um leito fixo, o comportamento de adsorção baseia-se nas zonas de transferência de massa (ZTM). Para uma vazão de operação na qual a coluna forneça curvas de ruptura próximas a idealidade, tem-se uma menor ZTM e uma minimização das resistências difusionais. Assim, o objetivo deste trabalho foi investigar o efeito da vazão nas curvas de ruptura para o processo de bioissorção monocomponente do íon cromo e níquel pela biomassa de *Sargassum filipendula* pré-tratada. A concentração de alimentação dos íons foi mantida

Abstract

In a fixed bed, sorption behavior is based on the mass transfer zones (MTZ). For a given operational flow rate, in which the column yields breakthrough curves close to ideality, the MTZ is smaller and the diffusional resistances are minimal. Thus, the objective of this work was to investigate the effect of the flow rate on the breakthrough curves for the process of monocomponent biosorption of chromium and nickel ions by *Sargassum filipendula* pre-treated biomass. The concentration of ions in the feed was kept constant around 2 meq/L, while the flow rate was varied: 2, 4, 6, and 8 mL/min. The

constante em torno de 2 meq/L, enquanto a vazão foi variada em 2, 4, 6 e 8 mL/min. Os resultados obtidos indicaram a vazão volumétrica de 2 mL/min como a melhor condição de operação para ambos os sistemas, apresentando a maior capacidade útil do leito empacotado (t_u/t_t) e retenção dos íons metálicos (Q_{tu}).

obtained results pointed out to the volumetric flow rate of 2 mL/min as the best operational condition for both systems, presenting the largest capacity of the packed bed (t_u/t_t) and the highest retention of metallic ions (Q_{tu}).

Palavras-chave: leito fixo, bioissorção, vazão volumétrica.

Key words: fixed bed, biosorption, volumetric flow rate.

1. Introdução

Existe uma grande preocupação com os efeitos dos metais pesados nos corpos receptores, e aos riscos à saúde pública. Essa preocupação já se estendeu aos efluentes líquidos que possuem metais pesados com particularidades de elevada toxicidade (Veit *et al.*, 2009).

A bioissorção é um processo baseado na capacidade de remoção de metais pesados de águas residuárias por materiais biológicos, tais como fungos, algas e bactérias. Os sistemas contínuos mais comumente utilizados para essa finalidade são os de leito fixo, no qual a operação de adsorção baseia-se nas zonas de transferência de massa (ZTM), considerada a porção do leito na qual o componente iônico presente na solução de alimentação é transferido para a fase sólida do sistema (Geankoplis, 1993).

A compreensão dos efeitos de transferência de massa nestes processos em contínuo se faz necessário para aplicações em escala, em que se busca manter baixos níveis de íons metálicos nos efluentes.

Segundo Geankoplis (1993), a zona de transferência de massa (ZTM), bem como os coeficientes de transferência de massa dependem de fatores, tais como, vazão volumétrica, diâmetro de partícula e concentração inicial da solução.

Cossich (2000) mostrou que o efeito do diâmetro da partícula da biomassa algácea *Sargassum* sp. não apresentava interferência na cinética de adsorção do íon cromo em sistema batelada.

Seolatto (2005) avaliou a cinética de bioissorção do cromo e do níquel em dois diferentes tamanhos de bioissorvente *Sargassum filipendula* (0,22 e 2,20 mm de diâmetro médio) e três diferentes velocidades de agitação (0, 100 e 200 rpm). Os resultados mostraram que tanto o diâmetro da partícula quanto a velocidade de agitação não influenciaram de forma significativa na taxa de bioissorção dos metais em sistema batelada. O autor verificou para a maior velocidade de agitação, uma variação mais acentuada da concentração de cromo e de níquel no início do teste cinético. Contudo, ao final do experimento a concentração nas diferentes velocidades de agitação praticamente se igualaram. Esse comportamento de variação foi atribuído ao fato de que quanto maior a agitação menor a resistência no filme líquido e mais rapidamente ocorre a adsorção.

Segundo Ko *et al.* (2001), as resistências de transferência de massa no filme líquido e na partícula estão presentes na adsorção em batelada.

Portanto, experimentos com controle da velocidade de agitação são muito importantes, pois eles podem servir como base para identificar qual o mecanismo de transferência de massa é predominante. Quando a velocidade não interfere na taxa de adsorção, isto indica que a transferência de massa no sólido predomina.

Segundo Ko *et al.* (2001), macroscopicamente, o aumento da vazão volumétrica resulta em uma diminuição do tempo de residência do fluido no leito, e conseqüentemente em uma baixa utilização da capacidade de adsorção do leito. Microscopicamente, é esperado que o aumento da vazão volumétrica diminua a resistência à difusão no filme, sem alterar a difusão do íon no interior da partícula. Conforme os autores, elevadas vazões volumétricas resultam em pequenas resistências no filme líquido e elevados valores do coeficiente de transferência de massa externo.

O coeficiente de transferência de massa aumenta com a velocidade do fluido, desta forma a cinética de transferência de massa aumenta com a vazão volumétrica, resultando em curvas de ruptura mais inclinadas, com pontos de ruptura mais tardios e pontos de saturação precoces (Soriano *et al.*, 2003).

Contudo, o aumento da vazão do fluido pode também resultar em um aumento do comprimento da ZTM, pois o fenômeno de transferência de massa para a troca pode não ser capaz de acompanhar as altas taxas de transferência de massa necessárias para uma alta vazão (Watson, 1999). Quando isto ocorre, são observadas diferentes inclinações das curvas de ruptura. Este comportamento foi observado por Valdman *et al.* (2001) no estudo da bioadsorção dos íons metálicos zinco e cobre pela biomassa algácea *Sargassum* sp.

Neste contexto, o presente estudo visa avaliar o efeito da vazão volumétrica nas curvas de ruptura para o sistema monocomponente de bioadsorção de cromo e níquel em solução.

2. Materiais e Métodos

2.1 Biomassa pré-tratada

A biomassa utilizada foi à alga marinha marrom *Sargassum filipendula*, disponibilizada comercialmente pela empresa ASSESSA – Ind. Comércio e Exportação Ltda, RJ. A biomassa foi lavada em água corrente, enxaguada com água destilada e seca a 60 °C por 24 horas. Essa biomassa foi pré-tratada quimicamente com cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (marca Nuclear), numa relação, segundo Matheickal e Yu (1999), de 25 g de biomassa *in natura* por litro de solução (0,2 mol/L CaCl_2) e mantida em contato sob baixa agitação por 24 horas. O pH da solução inicial foi ajustado em 5,0 empregando-se soluções de hidróxido de sódio 0,1 mol/L (Matheickal *et al.*, 1999; Matheickal e Yu, 1999; Yu *et al.*, 2000). A biomassa pré-tratada foi então seca a 60 °C por 24 horas, triturada e separada em diferentes frações de tamanho. Esse pré-tratamento foi realizado com o intuito de reduzir a lixiviação orgânica do bioadsorvente aumentando sua estabilidade.

2.2 Preparação e operação da coluna de bioissorção de cromo e níquel

O módulo experimental utilizado consistiu de uma coluna de aço inoxidável, encamisada, com 2,8 cm de diâmetro interno e 50 cm de altura, acoplada a uma bomba peristáltica (Cole Parmer, 6-600 rpm) e a um banho termostático (Marconi). O empacotamento do leito, altura de leito de 30,6 cm, foi realizado empregando 8 g da alga marinha pré-tratada de *Sargassum filipendula* de diâmetro médio de 2,6 mm (base seca). A concentração da solução de cromo e níquel utilizada para alimentar a coluna foi cerca de 2 meq/L, pH de 3 e temperatura de 30°C. As vazões de operação estudadas foram de 2, 4, 6 e 8 mL/min em sentido ascendente. Amostras na saída da coluna foram retiradas regularmente, e analisadas quanto as concentrações residuais dos íons cromo e níquel por espectrometria de absorção atômica (Varian SpectrAA-10 plus). As amostras foram coletadas até que o equilíbrio ($C=C_{eq}=C_0$) fosse alcançado no sistema (exaustão da coluna).

2.3. Cálculo da capacidade de bioissorção da coluna

A partir do balanço de massa dos íons na coluna (equilíbrio) e das curvas de ruptura experimentais pode-se determinar a quantidade total do íon metálico removido:

$$Q_{eq} = \frac{C_j^0 \dot{Q}}{1000 m_s} \int_0^t \left(1 - C_j \Big|_{z=L} / C_j^0 \right) dt \quad (1)$$

em que,

Q_{eq} = capacidade de bioissorção do íon metálico j em equilíbrio (meq/g);

$C_j \Big|_{z=L}$ = concentração do íon metálico j na saída da coluna (meq/L);

C_j^0 = concentração inicial do íon metálico j na alimentação (meq/L);

\dot{Q} = vazão volumétrica da solução metálica (cm³/min);

t = tempo (min);

m_s = massa seca do material bioissorvente (g).

2.4 Cálculo da zona de transferência de massa na bioissorção dos íons cromo e níquel em sistema monocomponente

Para o cálculo da ZTM é necessário, inicialmente calcular os tempos equivalentes à capacidade útil da coluna (t_u) e o tempo de saturação (t_t). De acordo com Geankoplis (1993), considerando o ponto de ruptura como a coordenada (C_b , t_b) e realizando um balanço de massa na coluna, o tempo equivalente à capacidade útil do leito, tempo de saturação, (t_u) até o tempo do ponto de ruptura (t_r) pode ser calculado pela equação (2):

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_j}{C_j^0}\right) dt \quad (2)$$

Da mesma forma, o tempo equivalente à quantidade de soluto trocada se todo o leito estivesse em equilíbrio com a alimentação (t_t) pode ser calculado pela equação (3):

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C_j}{C_j^0}\right) dt \quad (3)$$

A partir do tempo adimensional t é possível obter quantitativamente o comprimento da ZTM do leito. O parâmetro $t = t_u/t_t$ corresponde a fração do comprimento útil da coluna até o ponto de ruptura. Assim, a altura útil da coluna é dada por:

$$H_u = \tau H_t \quad (4)$$

como,

$$H_t = H_u + ZTM \quad (5)$$

Assim, a ZTM que corresponde à diferença entre a altura total e útil do leito pode ser calculada pela expressão:

$$ZTM = (1 - \tau) H_t \quad (6)$$

A quantidade de massa de metal bio sorvida até o ponto de ruptura (Q_{tu}) pode ser calculada pela equação (7):

$$Q_{tu} = t_u \dot{Q} C_0 \quad (7)$$

em que,

Q_{tu} = quantidade de massa de metal bio sorvida (meq)

C_0 = concentração inicial de alimentação (meq/L)

t_u = tempo equivalente à capacidade útil do leito (h)

\dot{Q} = vazão volumétrica (L/h)

3. Resultados e Discussão

Os experimentos dinâmicos realizados neste trabalho consistiram em avaliar os efeitos da vazão volumétrica (redução da resistência de transferência de massa) de operação da coluna para os sistemas de cromo e níquel monocomponente.

As curvas de ruptura obtidas para o íon cromo e para o íon níquel na saída da coluna nas diferentes vazões de operação (2, 4, 6 e 8 mL/min) são apresentadas nas Figuras 1(a) e 1(b), respectivamente.

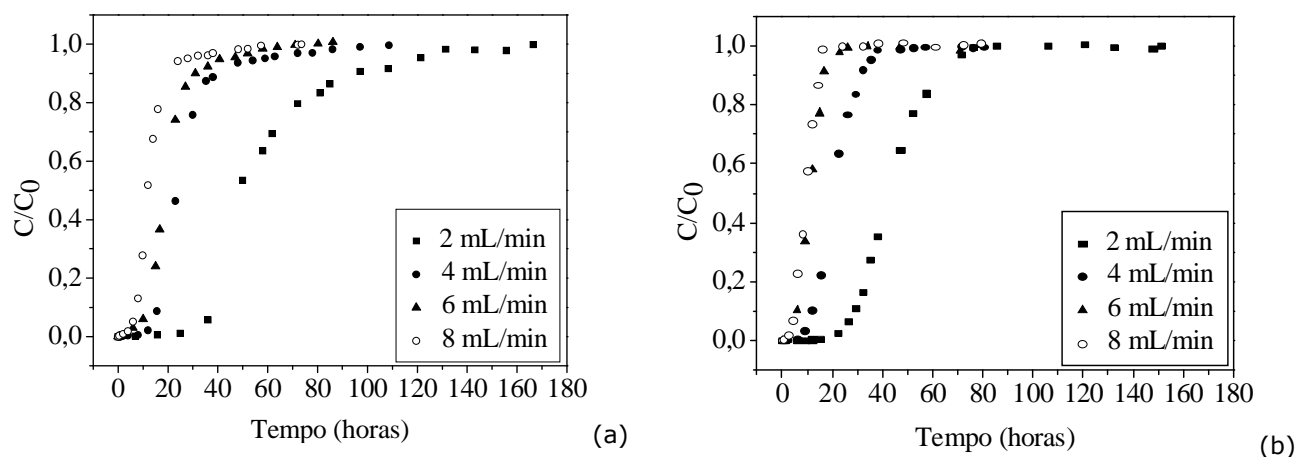


Figura 1: Curvas de ruptura da bioissorção nas diferentes vazões para o íon cromo (a) e o íon níquel (b) (diâmetro de partícula = 2,6 mm).

As curvas de ruptura obtidas para ambos os sistemas monocomponente demonstraram que o aumento da vazão fez com que a saturação do leito bioissorvente ocorresse mais rapidamente, diminuindo em decorrência o tempo médio de residência do fluido na coluna, concordando com resultados de Santhy e Selvapathy (2006). De fato, observa-se que o ponto de ruptura diminuiu com o aumento da vazão volumétrica.

A operação de uma coluna de leito fixo contém duas regiões: (i) a zona de saturação, na qual o adsorvente está em equilíbrio com a solução alimentada, e; (ii) a zona de troca, na qual ainda ocorre o processo de troca, a chamada zona de transferência de massa (ZTM) (McCabe *et al.*, 2001).

De acordo com Geankoplis (1993), a zona de transferência de massa (ZTM) representada pela região curvilínea da curva de ruptura delinea uma extensão do leito na qual a concentração passa do ponto de ruptura para o ponto de exaustão do leito. Assim, quanto menor o comprimento da ZTM, mais próximo da idealidade (função degrau) o sistema se encontra, indicando uma menor resistência difusional.

Na Tabela 1 são apresentados os valores calculados para: (i) a quantidade removida do metal pelo bioissorvente até a saturação (Q_{eq}) calculada pela Equação (1); (ii) o tempo equivalente à capacidade útil do leito (t_u) até o tempo do ponto de ruptura (t_b), calculado pela Equação (2); (iii) o tempo equivalente à quantidade de soluto trocada se todo o leito estivesse em equilíbrio com a alimentação (t_t), calculada pela Equação (3); (iv) ZTM, correspondente à diferença entre a altura total e útil do leito, calculada pela Equação (6), e; (v) Q_{tu} , quantidade de massa de metal bioisorvida até o ponto de ruptura, calculada pela Equação (7).

Tabela 1: Parâmetros da bioadsorção de cromo e níquel pela biomassa *Sargassum filipendula*.

Metal	Vazão (mL/min)	q_{eq} (meq/g)	t_u (h)	t_t (h)	t_u/t_t	H_t (cm)	ZTM (cm)	Q_{tu} (meq)
Cromo	2	1,64	35,49	59,01	0,60	30,6	12,15	7,77
	4	1,67	13,35	27,23	0,49	30,6	15,54	6,28
	6	1,78	8,48	20,76	0,41	30,6	18,05	6,08
	8	1,63	5,78	13,92	0,42	30,6	17,83	5,44
Níquel	2	1,39	24,47	43,79	0,56	30,6	13,45	6,30
	4	1,33	9,63	21,22	0,45	30,6	16,66	4,87
	6	1,06	3,73	11,67	0,32	30,6	20,75	2,84
	8	1,24	3,36	9,46	0,36	30,6	19,67	3,66

A vazão volumétrica pode atuar sobre a zona de transferência de massa de duas maneiras (aumentando ou diminuindo), cuja influencia é definida pela etapa controladora de transferência de massa (resistência no filme externo e interno). No processo de adsorção, o aumento da vazão resulta numa redução da resistência de transferência de massa no filme líquido, conseqüentemente, uma redução da zona de transferência de massa (ZTM) (Vijayaranghavan *et al.*, 2005). Contudo, a partir de uma determinada vazão este efeito não é significativo e pode-se então selecionar uma vazão ótima que minimize as resistências difusionais para a realização dos experimentos. Continuando-se a aumentar a vazão se chega a um ponto em que ocorrerá um aumento da ZTM, pois o fluido não terá tempo de residência suficiente para que ocorra a adsorção (resistência intrapartícula). Nestes casos, o aumento da vazão resulta num aumento do comprimento da ZTM, pois o fenômeno de transferência de massa para a troca pode não ser capaz de acompanhar as altas taxas de transferência de massa necessárias para uma alta vazão. Quando isso ocorre, são observadas diferenças nas inclinações das curvas de ruptura. É o que se verifica neste estudo para a bioadsorção do íon cromo e níquel pela biomassa *Sargassum filipendula* conforme Figura 1 e os dados apresentados na Tabela 1.

Vijayaranghavan *et al.* (2005) observaram em seus estudos que a zona de transferência de massa (ZTM) apresentou valores menores à medida que a vazão de operação do sistema aumentava. Entretanto, as maiores remoções de cobre, cobalto e níquel, a partir da concentração inicial de 100 mg/L, pela alga marinha verde *Ulva reticulata* foram obtidos para a menor vazão, 5 mL/min.

Conforme Ko *et al.* (2000), nos casos em que o processo de adsorção é controlado pela resistência à transferência de massa no interior da partícula: baixas vazões volumétricas resultam em elevados tempos de residência, permitindo que ocorra a adsorção, conseqüentemente, aumentando a capacidade de adsorção. Comportamento este verificado nos ensaios experimentais realizados, que mostram que a difusão intra-partícula é a etapa dominante do processo.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 1, nota-se que os menores valores calculados para a ZTM, bem como a maior capacidade útil do leito empacotado (t_u/t_t) e retenção dos íons cromo e

níquel corresponderam à menor vazão de operação da coluna, isto é 2 mL/min, na qual tem-se a resistências difusionais minimizadas. Observa-se também, que o maior tempo para que ocorresse a ruptura (t_u) e para a saturação do leito (t_t) ocorreu na bioissorção do íon cromo, demonstrando uma maior afinidade do bioissorvente algáceo pelo metal cromo, e conseqüentemente uma maior remoção deste íon da solução até a capacidade útil do leito.

4. Conclusão

O estudo indicou que a abundante e barata alga marinha marrom *Sargassum filipendula* pode ser usada como material bioissorvente na remoção dos íons metálicos cromo e níquel em solução. Os ensaios experimentais em coluna realizados em diferentes vazões volumétricas com o intuito de determinar aquela que minimiza as resistências difusionais bem como a zona de transferência de massa (ZTM) indicaram a vazão volumétrica de 2 mL/min como aquela que resultou numa melhor condição de operação para ambos os sistemas, uma vez que nesta condição foram obtidos os maiores valores da capacidade útil do leito empacotado (t_u/t_t) e maior retenção dos íons metálicos (Q_{tu}).

Referências

- COSSICH, E.S. 2000. *Bioissorção de Cromo(III) pela Biomassa da Alga Marinha Sargassum sp.* Campinas, SP. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 139 p.
- GEANKOPLIS, C.J. 1993. *Transport processes and unit operations*. 4ª ed., New York, PTR Prentice Hall, 1026 p.
- KO, D.D.K.; PORTER, J.F.; MCKAY, G. 2000. Optimised correlations for the fixed-bed adsorption of metal ions on bone char. *Chemical Engineering Science*, **55**:5819-5829.
- KO, D.C.K.; PORTER, J.F.; MACKAY, G. 2001. Film-pore diffusion of copper and cadmium ions onto bone char. *Water Research*, **35**:3876-3886.
- MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. 2001. *Unit operations of chemical engineering*. 6ª ed., New York, Editora McGraw-Hill, 1114 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, *Bioresource Technology*, **69**:223-229.
- SANTHY, K.; SELVAPATHY, P. 2006. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. *Bioresource Technology*, **97**:1329-1336.
- SEOLATTO, A. A., 2005. *Bioissorção de cromo e níquel por biomassa da alga marinha Sargassum filipendula*. Maringá, PR. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá, 100 p.

- SORIANO, R.; BAUTISTA, L.F.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. 2003. Use of a diffusion model for mono and bicomponent anion-exchange of two isoenzymes of glucoamylase form *Aspergillus niger* in a Fixed Bed. *Biotechnology Prog.*, **19**:1283-1291.
- 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.; SILVA, E.A.; FAGUNDES-KLEN, M.R.; TAVARES, C.R.G.; GONÇALVES, G.C. 2009. Bio sorção de Níquel e Cromo de um Efluente de Galvanoplastia utilizando Alga Marinha Pré-tratada em Coluna. *Acta Scientiarum Technology*, **31**(2) [no prelo].
- VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. 2005. Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulate* in a packed column. *Chemosphere*, **60**:419-426.
- YU, Q.; KAEWSARN, P.; DUONG, L.V. 2000. Electron microscopy study of biosorbents from marine macro alga *durvillae potatorum*. *Chemosphere*, **41**:589-594.
- WATSON, J.S. 1999. *Separation methods for waste and environmental applications*. New York, Marcel Dekker Inc., 600 p.

Submissão: 02/04/2009
Aceite: 24/04/2009