

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese de Doutorado

**MODELAGEM DA ADSORÇÃO DE MANGANÊS EM
CARVÃO DE OSSOS BOVINOS**

Autor: Márcio Eustáquio Maria

Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur

Maio/2016

Márcio Eustáquio Maria

**MODELAGEM DA ADSORÇÃO DE MANGANÊS EM
CARVÃO DE OSSOS BOVINOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica,
Materiais e de Minas

Área de concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

Maio 2016

M332m

Maria, Márcio Eustáquio.

Modelagem da adsorção de manganês em carvão de ossos bovinos
[manuscrito] / Márcio Eustáquio Maria.- 2016.
xv, 86 f., enc.: il.

Orientador: Marcelo Borges Mansur.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais,
Escola de Engenharia.

Anexos: f.73-86.

Bibliografia: f.62-72.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses.
3. Modelos matemáticos - Teses. 4. Adsorção - Teses. 5. Manganês - Teses.
I. Mansur, Marcelo Borges. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola
de Engenharia. II. Título.

CDU: 669(043)

Dedicatória

Para minha mãe, Nelci, sábia pela
escola da vida.

Agradecimentos

Ao professor Marcelo Mansur pela orientação sempre presente, críticas construtivas e valiosas contribuições para este trabalho.

Agradeço a todos os colaboradores da UFMG, e em especial, à Cida e ao Nelson sempre disponíveis e prestativos.

Aos demais professores e aos vários colegas de doutorado.

Às instituições de ensino, nas quais trabalho, e que me possibilitaram a obtenção de recursos financeiros para a realização deste trabalho.

Aos professores Ester Naves e Márcio Matias que me mostraram que o mestrado é o primeiro passo para o doutorado.

Agradeço ao Ministério da Educação e Cultura (MEC), à Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas (PPGEM) da UFMG, à CAPES, CNPQ e INCT-Acqua.

À minha querida mãe que enxergou tão longe.

Agradeço a Deus que me deu a consciência das tarefas que me cabem realizar

Sumário

1. Introdução	1
2. Objetivos	5
2.1. Objetivo geral	5
2.2. Objetivos específicos	5
3. Fundamentos sobre adsorção	6
3.1. Introdução	6
3.2. Carvão de ossos bovinos	9
3.3. Adsorção descontínua em um banho finito ou em batelada	12
3.4. Adsorção contínua em colunas de leito fixo	16
4. Modelagem da adsorção descontínua de manganês em carvão de ossos bovinos em um banho finito	25
4.1. Introdução	25
4.2. Desenvolvimento dos modelos	26
4.2.1. Modelo da difusão (DM)	26
4.2.2. Modelo topoquímico (SCM, do inglês <i>shrinking core model</i>)	28
4.3. Solução numérica de modelos e estimação de parâmetros	32
4.4. Resultados e discussão	33
4.5. Conclusões	41
5. Modelagem da adsorção contínua de manganês em carvão de ossos bovinos em uma coluna de leito fixo	42
5.1. Introdução	43
5.2. Desenvolvimento do modelo contínuo	45
5.3. Solução numérica e estimação dos parâmetros	49
5.4. Resultados e discussão	50
5.5. Análise de sensibilidade do modelo	56
5.6. Conclusões	58
6. Contribuição original ao conhecimento	60
7. Trabalhos futuros	61
8. Referências bibliográficas	62
Anexos	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Adsorção de espécies em um adsorvente poroso (Adaptado de Pereira <i>et al.</i> , 2003)	6
Figura 3.2. Formas típicas de isotermas de adsorção (Adaptado de Cooney, 1999)	8
Figura 3.3. Estrutura porosa do carvão de ossos bovinos (Guedes <i>et al.</i> , 2005)	10
Figura 3.4. Tipos de poros em partículas de carvão ativado e que afetam a área superficial do adsorvente (CREMASCO, 2000)	11
Figura 3.5. Representação esquemática do sistema em batelada (Fonte própria)	13
Figura 3.6. Representação esquemática de uma coluna de adsorção de leito fixo (Fonte própria)	17
Figura 3.7. Perfil de concentração ao longo da coluna de leito fixo em fluxo descendente (Adaptado de OLIVEIRA, 2009)	18
Figura 3.8. Curva típica de saturação referente ao esquema mostrado na Figura 3.7 (Adaptado de LUZ, 2009)	20
Figura 3.9. Efeito do pH inicial do efluente de DAM na adsorção de manganês com carvão de ossos bovinos em uma coluna de leito fixo ($Q = 3.0\text{ml/min}$, massa = 20g, 417-833 μm , curvas contínuas obtidas utilizando-se o modelo de Thomas. Ao elevar o pH de 2,96 para 5,5 alguns metais presentes no efluente precipitaram, o que aumentou o tempo para saturar o leito) (Sicupira <i>et al.</i> , 2015)	22
Figura 4.1. Regiões da partícula de carvão de ossos segundo o modelo topoquímico (Fonte própria)	29
Figura 4.2. Efeito do diâmetro da partícula na adsorção do manganês no carvão de ossos ($S/L = 2/400\text{g/ml}$; $C_0 = 100\text{mg/l}$; $\text{pH}_i = 5.76$)	34
Figura 4.3. Efeito da razão sólido-líquido na adsorção de manganês em carvão de ossos bovinos ($d_p = 0.417\text{-}0.833\text{mm}$; $C_0 = 100\text{mg/l}$; $\text{pH}_i = 5.76$)	36
Figura 4.4. Parâmetros de transporte k_e and D_{ef} ajustados pelos modelos da difusão e do topoquímico	37-39
Figura 5.1. Esquema da coluna de adsorção de acordo com o modelo backmixing (Fonte própria)	47
Figura 5.2. Esquema da partícula adsorvente de acordo com o modelo topoquímico no estágio i (Fonte própria)	47

- Figura 5.3. Efeito dos parâmetros de ajuste do modelo backmixing nas concentrações na saída da coluna: (a) Número de estágios teóricos, (b) Coeficiente de *backmixing* 51/52
- Figura 5.4. Efeito da vazão de alimentação na concentração de manganês na saída da coluna ($N = 5$ estágios, $h = 8\text{cm}$) 54
- Figura 5.5. Efeito da altura do leito fixo na concentração de manganês na saída da coluna ($N = 5$ estágios, $Q = 7,5\text{ml/min}$) 55
- Figura 5.6. Efeito da vazão de alimentação na concentração de manganês na saída da coluna ($C_0 = 1\text{ mg/l}$, $h = 16\text{cm}$) 57
- Figura 5.7. Efeito da altura do leito na concentração de manganês na saída da coluna ($C_0 = 1\text{mg/l}$, $Q = 7.5\text{ml/min}$) 58

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Condições operacionais utilizadas para simular a adsorção descontínua de manganês em carvão de ossos bovinos conforme SICUPIRA <i>et al.</i> (2014)	33
Tabela 4.2: Parâmetros para os modelos da difusão e topoquímico com relação ao efeito do diâmetro da partícula (razão S/L = 2/400g/ml; $C_0 = 100\text{mg/l}$; $\text{pH}_i = 5,76$)	35
Tabela 4.3: Parâmetros para os modelos da difusão e topoquímico com relação ao efeito da razão sólido-líquido ($d_p = 0.417\text{-}0.833\text{mm}$; $C_0 = 100\text{mg/l}$; $\text{pH}_i = 5,76$)	36
Tabela 5.1. Parâmetros da coluna utilizados por SICUPIRA <i>et al.</i> (2015)	50
Tabela 5.2. Parâmetros hidrodinâmicos, cinético-difusivos do modelo proposto, nas condições operacionais avaliadas por SICUPIRA <i>et al.</i> (2015)	53
Tabela 5.3. Concentração de íons de manganês Mn^{2+} adsorvida no carvão de ossos em função da vazão de alimentação ($t=6240\text{min}$)	57

LISTA DE SÍMBOLOS

a	parâmetro de afinidade da isoterma de Langmuir (l/mg)
A_L	área superficial do leito fixo (m^2/g)
A_s	área superficial das partículas adsorventes (m^2/m^3)
b	coeficiente estequiométrico definido pela eq. (5.1)
B	sólido reagente definido pela eq. (5.1) (-)
Bi_m	número de Biot da transferência de massa (-)
C	concentração de manganês no seio da fase fluida externa a partícula (mol/l)
c	concentração de manganês na solução que preenche os poros das partículas no sistema em batelada (mol/l)
C_{calc}	concentração calculada (mol/l)
C_{exp}	concentração experimental (mol/l)
C_s	concentração de metal na superfície da partícula (mg/g)
C_i	concentração de manganês no seio externo da fase externa no estágio i (mg/l)
C_0	concentração de alimentação de manganês na fase aquosa (mg/l)
D_{ef}	coeficiente de difusão efetivo (m^2/s)
d_p	diâmetro da partícula adsorvente (m)
D_{mn}	difusividade molecular do manganês na água (m^2/s)
D_s	coeficiente de difusão efetivo na matriz sólida (m^2/s)
E	coeficiente de dispersão axial (m^2/s)
$f(c, q)$	função baseada numa relação de equilíbrio como Langmuir ou Freundlich
F	função objetivo definida pela eq. (5.9) (-)
h	altura do leito fixo (m)
k_e	coeficiente de transferência de massa na fase aquosa externa (m/s)
k_f	capacidade máxima de adsorção da isoterma de Freundlich (-)
k_r	constante de velocidade de reação química (m/s)
N	números de estágios teóricos (-)
Q	vazão de alimentação da coluna (m^3/s)
q	concentração de metal adsorvida no sólido (mg/g)
q_i	concentração de manganês imobilizado dentro da partícula de carvão de osso no estágio i (mg/g)
q_m	capacidade máxima de adsorção da isoterma de Langmuir (mg/g)
q_0	concentração inicial do metal na fase sólida (mg/g)

r	distância radial do centro da partícula, $0 < r < R_p$ (m)
r_c	raio do núcleo não reagido (m)
R	raio da coluna (m)
R_p	raio da partícula de adsorvente (m)
R^2	coeficiente de determinação (-)
$r_{c,i}$	raio do núcleo não reagido no estágio i (m)
Sh	número de Sherwood (-)
t	tempo (s)
V	volume (l)
u_0	velocidade média de escoamento da fase aquosa (m/g)
W	massa de carvão de ossos (g)

LETRAS GREGAS

ε	porosidade da partícula (-)
ρ	densidade real da partícula de carvão de osso (g/m^3)
ρ_a	densidade aparente da partícula de carvão de osso (g/m^3)
α	coeficiente de retromistura (-)
ϕ	<i>hold-up</i> da coluna (-)
τ	Tempo médio de residência na coluna (s)

RESUMO

No presente estudo, foi desenvolvida a modelagem matemática da dinâmica de adsorção da espécie manganês Mn^{2+} em carvão de ossos bovinos. O sistema foi equacionado em duas etapas e validado utilizando-se dados experimentais obtidos em ensaios de laboratório: (i) Modelagem da adsorção descontínua em um ensaio de volume finito (batelada); e (ii) Modelagem da adsorção contínua em uma coluna de leito fixo. Para a adsorção descontínua, duas formulações matemáticas foram adotadas para descrever o processo difusional intrapartícula: modelo da difusão e modelo topoquímico (ou modelo do núcleo não reagido). Para o modelo da difusão, utilizou-se um sistema de equações diferenciais parciais, e para o modelo topoquímico, um sistema de equações diferenciais ordinárias (problema de valor inicial). Ambas descreveram adequadamente o comportamento experimental da adsorção de manganês, nas condições experimentais avaliadas ($R^2 > 0,97$ e erro relativo $< 15\%$). A adsorção do íon metálico Mn^{2+} foi favorecida quando foram utilizadas partículas menores, em decorrência do aumento na área de contato e o melhor acesso de manganês aos sítios ativos, e maiores razões sólido-líquido, em decorrência do aumento no número de sítios ativos disponíveis. Particularmente o modelo de difusão descreveu melhor a operação quando partículas pequenas foram empregadas ($d_p \leq 0,147\text{mm}$), enquanto que o modelo topoquímico descreveu melhor a operação para partículas adsorventes maiores ($d_p > 0,147\text{mm}$). Na segunda etapa do trabalho, optou-se pelo modelo topoquímico para descrever o processo cinético-difusivo intrapartícula e o modelo *backmixing* para descrever o escoamento da fase aquosa através da coluna, resultando em um sistema de equações diferenciais ordinárias (problema de valor inicial). O modelo foi usado para simular as condições experimentais avaliadas, i.e., efeito da vazão de alimentação da coluna (3,0-7,5ml/min) e da altura do leito (8-16cm), descrevendo adequadamente os comportamentos esperados ($R^2 > 0,99$ e erro relativo $< 15\%$). Parâmetros hidrodinâmicos e cinético-difusivos foram obtidos por meio do ajuste dos modelos desenvolvidos aos dados experimentais. Em todas as condições do estudo, a difusão intrapartícula foi a etapa mais lenta do processo e, por essa razão, controlou o processo global de adsorção de manganês. O trabalho resultou no desenvolvimento de um modelo matemático relativamente simples para descrever a dinâmica da adsorção de manganês (Mn^{2+}) em colunas de leito fixo, sem a necessidade de equações diferenciais parciais e sem

dispensar o rigor descritivo dos principais fenômenos envolvidos que ocorrem simultaneamente durante a operação.

Palavras-chave: adsorção; manganês; carvão de ossos bovinos; modelagem matemática; banho finito; coluna de leito fixo.

ABSTRACT

In the present study, a mathematical model was developed to describe the dynamics of manganese adsorption onto bovine bone char. The model was developed in two steps and validated using experimental data obtained by Sicupira (2012): (i) Modeling of batch adsorption in a finite batch volume, and (ii) Modeling of the continuous adsorption in a fixed bed column. In the first step, two mathematical formulations were used to describe the intraparticle diffusional process: diffusion model and shrinking core model. The first formulation consists of a partial differential equations system, while the second consists of an ordinary differential equations system (initial value problem). Both formulations adequately described the experimental adsorption behavior of manganese onto bone char in operating conditions evaluated experimentally ($R^2 > 0.97$ and relative error $< 15\%$). The metal adsorption was enhanced when smaller particles were used, due to the increase in the contact area and easier manganese access to the active sites, and when larger solid-liquid ratios were used, due to the increase in the number of active sites available. Particularly the diffusion model best described the batch operation when small particles were employed ($d_p \leq 0.147\text{mm}$), while the shrinking core model best described the operation when larger adsorbent particles were used ($d_p > 0.147\text{mm}$). In the second step of the work, the shrinking core model was chosen to describe the kinetic-diffusive intraparticle process and the backmixing model was chosen to describe the hydrodynamics of the column, resulting in an ordinary differential equations system (initial value problem). The model was used to simulate the experimental conditions evaluated, namely, the feed flow of the column (3.0 to 7.5ml/min) and the bed column height (8-16cm). The model adequately described the experimental behavior expected ($R^2 > 0.99$ and relative error $< 15\%$). Hydrodynamic and kinetic-diffusive parameters were obtained by data fitting using the developed models. In all studied conditions, the intraparticle diffusion represented the slowest step of the process, and consequently controlled the overall manganese adsorption process. This work contributed to the development of a relatively simple mathematical model to describe the dynamics of adsorption of metals in fixed bed columns, without using partial differential equations and keeping the rigorous description of the main phenomena that occur simultaneously during operation.

Keywords: adsorption; manganese; bovine bone char; mathematical modeling; batch operation; fixed bed column.

1. Introdução

O tratamento convencional de efluentes aquosos contendo metais é normalmente baseado na precipitação química por meio da adição de um agente precipitante específico. Em geral, usa-se cal ou barrilha para elevar o pH da solução e, assim, promover a hidrólise do(s) íon(s) metálico(s). Trata-se de um método relativamente simples do ponto de vista operacional e bastante eficiente. Porém, dependendo dos metais presentes e de outras características do efluente (tipo de ligantes, teor de matéria orgânica, pH, turbidez, etc), alcançar os padrões de lançamento estabelecidos pela legislação (CONAMA, 2005) pode se tornar uma atividade difícil e onerosa (BARROS *et al.*, 2004). Esta é uma limitação particular no tratamento de efluentes sulfúricos contendo manganês, como é o caso do efluente de Drenagem Ácida de Mina (DAM) gerado no Complexo Mínero-Industrial de Poços de Caldas (CIPC), em Minas Gerais, antiga mina de urânio pertencente às Indústrias Nucleares do Brasil S.A. (INB) e que se encontra atualmente fechada. A precipitação do manganês com cal requer a elevação do pH desde o patamar entre 2 e 3 (faixa usual de DAM) até 11, filtração para separação sólido-líquido e, em seguida, correção para neutralização do pH do efluente tratado isento de manganês visando descarte. Este tratamento é oneroso por consumir volumes expressivos de reagentes, além de resultar na geração de quantidades consideráveis de lamas que necessitam de disposição adequada (FERNANDES *et al.*, 2001).

Estudo recente revela que a remoção do manganês presente em soluções sulfúricas como os efluentes de DAM poderia ser realizada utilizando-se adsorção em carvão de ossos bovinos, em pH neutro (SICUPIRA, 2012). Segundo esta proposta de tratamento, o pH do efluente seria elevado até a faixa de aproximadamente 6-7, somente, o que promoveria a precipitação da maioria dos metais presentes em solução, à exceção do manganês, resultando em significativa redução no consumo de agente precipitante e na conseqüente diminuição no volume de lama gerada. Outra vantagem é que a dissolução da calcita presente no carvão de ossos bovinos manteria o pH do efluente em valores próximos à neutralidade (efeito tampão), eliminando, assim, custos adicionais de correção do pH final do efluente para o descarte. O método foi testado com sucesso em escala de laboratório, tendo sido avaliadas as operações em batelada e em colunas de leito fixo.

Para a aplicação desse método em larga escala vislumbra-se o projeto de colunas de leito fixo, dada a necessidade de uso reduzido de espaço físico, a possibilidade de reuso do material adsorvente mediante eluição dos leitos carregados, o tratamento contínuo de elevados volumes de solução aquosa em concentrações variadas, a simplicidade operacional, dentre outras vantagens comumente apontadas ao uso de colunas de adsorção (CHERN e CHIEN, 2002; SELATINA *et al.*, 2004). A eficiência na utilização de uma coluna de adsorção de leito fixo em escala industrial para o tratamento de soluções aquosas contendo íons metálicos depende de um modelo matemático que descreva adequadamente os fenômenos que ocorrem simultaneamente nesse reator durante sua operação, a saber, a hidrodinâmica, a transferência de massa e as reações químicas no interior das partículas adsorventes (NOUH *et al.*, 2010). Tais fenômenos obedecem a leis específicas para quantificar a concentração de metais que, por sua vez, variam com a posição axial na coluna, com o tempo, e ainda com o raio das partículas adsorventes, logo um modelo matemático detalhado envolve sistemas de equações diferenciais parciais cuja solução numérica é trabalhosa. Por essa razão, é comum encontrar na literatura soluções simplificadas que resultam em equações simples ou relações semi-empíricas que, embora de uso mais fácil, apresentam precisão e faixas de aplicação limitadas.

Diante deste contexto, o objetivo deste trabalho de Doutorado é contribuir com uma solução intermediária para o conhecimento na área de adsorção. Assim, pretende-se, propor um desenvolvimento matemático que preserve a descrição fenomenológica rigorosa dos processos de transferência inerentes à adsorção de espécies metálicas em operações com colunas de leito fixo, e que seja constituído por equações matemáticas mais simples de serem resolvidas numericamente. Para tal, o trabalho foi dividido em duas etapas: (1) modelagem da adsorção descontínua em um banho de volume finito (em batelada), e (2) modelagem da adsorção contínua em colunas de leito fixo. Em ambas etapas, os modelos desenvolvidos foram confrontados com dados experimentais obtidos por Sicupira (2012) para adsorção de manganês presente em soluções aquosas sulfúricas utilizando-se carvão de ossos bovinos.

Para a modelagem da adsorção descontínua de íons de manganês Mn^{2+} em um ensaio de volume finito, duas abordagens foram avaliadas (FOGLER, 2002): o modelo fenomenológico e o modelo topoquímico (ou modelo do núcleo não-reagido). Na

primeira, as taxas de transferência de massa externa e interna às partículas foram obtidas mediante balanços de massa diferencial, de modo que a adsorção de metal nas partículas se dá pelos fenômenos de difusão-reação química ocorrendo simultaneamente em toda a extensão das partículas esféricas porosas. Assim, é possível calcular as variações na concentração de manganês nas fases líquida e sólida com o tempo e a posição radial do adsorvente, empregando-se sistemas de equações diferenciais parciais. Já na segunda abordagem, considerou-se a existência de duas regiões (reagida e não-reagida) bem definidas no interior das partículas de adsorvente, cuja frente de reação depende somente do tempo. Embora também baseada em equações fundamentais de balanços de massa, a abordagem topoquímica é matematicamente mais simples que a fenomenológica, pois utiliza sistemas de equações diferenciais ordinárias em que a concentração de manganês nas fases líquida e sólida depende exclusivamente do tempo (problema de valor inicial).

Para a modelagem da adsorção contínua de manganês em colunas de leito fixo, além dos efeitos cinético-difusivos, é preciso incluir uma descrição matemática para reproduzir a hidrodinâmica do escoamento da fase líquida externa ao leito de partículas. Para tal, utilizou-se o modelo de retromistura (ou *backmixing*), desenvolvido para descrever a mistura axial em colunas diversas e aplicado na modelagem de colunas estagiadas (agitadas e pulsadas) de extração por solventes (VIDAURRI e SHERK, 1985; MANSUR *et al.*, 2003). A análise da dispersão axial em colunas recheadas é feita normalmente empregando-se o clássico modelo da dispersão axial, que é obtido a partir de um balanço diferencial ao longo da coluna considerando-se efeitos difusivos e convectivos, com as concentrações da espécie adsorvida dependendo do tempo e da posição axial da coluna. A mistura axial é quantificada utilizando-se uma constante equivalente ao coeficiente de difusão da Lei de Fick, com a hidrodinâmica ao longo da coluna sendo descrita por uma equação diferencial parcial. Já para o modelo de retromistura, considera-se a coluna como uma série de tanques com mistura perfeita, interconectados, através dos quais se verifica fluxos líquidos entre os tanques adjacentes em sentido ascendente e descendente, sendo o fluxo ascendente decorrente da mistura axial. Por essa razão, as concentrações de manganês variam apenas com o tempo, em cada estágio, permitindo descrever a hidrodinâmica na coluna mediante um sistema de equações diferenciais ordinárias (problema de valor inicial). Apesar de ser matematicamente mais simples que o modelo da dispersão axial, o modelo de

backmixing consegue descrever os diversos padrões de escoamento da fase fluida através da coluna de leito fixo de modo equivalente (ROD *et al.*, 1983; LORENZ *et al.*, 1990; MANSUR *et al.*, 2003).

Em suma, abordagens matemáticas distintas foram avaliadas na descrição dos fenômenos de transferência que ocorrem na adsorção de manganês em carvão de ossos bovinos, tanto na operação descontínua em um banho finito quanto na operação contínua em colunas de leito fixo. Embora a modelagem desenvolvida tenha sido aplicada a um sistema específico, é possível estendê-lo a outros sistemas metálicos e outros materiais adsorventes semelhantes. Desta maneira, pretende-se, com este estudo, contribuir para a obtenção de modelos mais simples do ponto de vista matemático sem que haja perda na qualidade e no rigor da descrição dos fenômenos hidrodinâmicos e cinético-difusivos envolvidos nos processos de adsorção de metais em carvões ativados, passíveis de serem empregados em rotinas de engenharia para o projeto de colunas e/ou otimização de processos.

2. Objetivos

Objetivo geral

Desenvolver uma formulação matemática que descreva adequadamente a hidrodinâmica, a transferência de massa e as reações químicas que acontecem no processo de remoção de íons metálicos Mn^{2+} presentes em soluções aquosas e fixação destes íons na superfície das partículas de carvão de ossos bovinos.

Objetivos específicos

O trabalho foi dividido em 2 etapas principais:

- Estudo da operação em batelada: (i) Desenvolvimento de modelo topoquímico aplicado à descrição cinético-difusiva da adsorção de manganês em partículas carvão de ossos bovinos; (ii) Desenvolvimento de modelo clássico baseado em balanços de massa infinitesimais, denominado de modelo da difusão, para fins de comparação.
- Estudo da operação contínua em coluna: (i) Desenvolvimento de modelo acoplando as abordagens de retromistura (ou *backmixing*) e topoquímico para descrever, respectivamente, o comportamento hidrodinâmico e cinético-difusivo da adsorção de manganês em colunas de leito fixo contendo carvão de ossos bovinos; (ii) Validar o modelo proposto utilizando-se os dados experimentais do comportamento dinâmico da adsorção de manganês obtidos por Sicupira (2012).

3. Fundamentos sobre adsorção

Uma breve revisão bibliográfica voltada aos fundamentos da adsorção de espécies metálicas em materiais adsorventes é apresentada neste capítulo, incluindo detalhes sobre o carvão de ossos bovinos. O equacionamento da adsorção de metais em batelada e em colunas de leito fixo também é tratado, incluindo breve revisão da literatura sobre a modelagem de ambos os modos de operação, evidenciando as dificuldades apontadas e alternativas apresentadas na literatura.

3.1. Introdução

A adsorção é um fenômeno de superfície em que uma espécie denominada adsorvato, no caso específico, um íon metálico presente em uma dada solução aquosa, é removida dessa solução e acumulada na superfície de uma fase sólida, denominada adsorvente, em virtude de uma diferença de concentração ou potencial químico (RUTHVEN, 1984). O íon metálico ao entrar em contato com a superfície do sólido adsorvente fica exposto à força de atração dos átomos interiores do adsorvente, entretanto, não é submetido à ação da força de atração dos átomos presentes na fase líquida próxima à interface sólido-líquido. Logo, surge uma força resultante com direção normal à superfície do adsorvente, com sentido para o interior poroso do sólido, que atrai as espécies metálicas a serem adsorvidas (SUZUKI, 1994; MAK e CHEN, 2004) como mostrado esquematicamente na Figura 3.1.

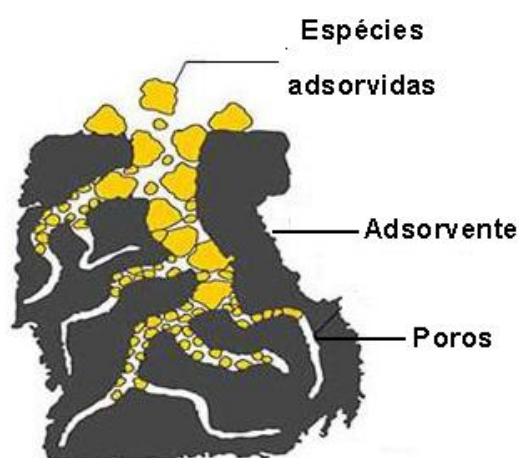


Figura 3.1. Adsorção de espécies em um adsorvente poroso (Adaptado de Pereira *et al.*, 2003).

A adsorção de íons metálicos na superfície do adsorvente é classificada como física ou química, a depender da natureza das forças atuantes no processo. A adsorção é denominada física quando as espécies removidas da fase aquosa são fixadas na superfície do adsorvente por intermédio de forças de atração de van der Waals, as quais têm longo alcance, porém são fracas. O equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa do adsorvente (KANNAN e SUNDARAM, 2001). A adsorção é denominada química quando existe o compartilhamento de elétrons entre os compostos adsorvidos e a superfície do adsorvente, resultando na modificação da distribuição das cargas eletrônicas da molécula adsorvida, cujas forças de ligação são do mesmo tipo das ligações químicas (SEKAR *et al.*, 2004).

Em um sistema fechado, o equilíbrio é atingido quando os potenciais químicos do íon metálico na fase fluida e no adsorvente se igualam (KUMAR e SIVANESAN, 2006; BASIBUYUK e FORSTER, 2003). Nesta situação, a concentração do íon metálico na fase aquosa externa e interna às partículas de adsorvente também são idênticas. O conhecimento da condição de equilíbrio na adsorção é importante no direcionamento da escolha do material adsorvente mais adequado para a remoção de dada(s) espécie(s) metálica(s) presente(s) em soluções aquosas. Tal estimativa é feita por meio da capacidade de carregamento do carvão, q_e , a qual relaciona a capacidade máxima de carregamento em massa da espécie metálica adsorvida, no equilíbrio, por massa de adsorvente seco (GULNAZ *et al.*, 2005; XIAO, 2005). Este parâmetro pode ser obtido colocando-se soluções aquosas variadas contendo concentrações conhecidas do soluto em contato com quantidades em massa definidas do adsorvente. Considera-se que a diferença entre a concentração da espécie de interesse inicialmente adicionada e aquela remanescente na solução em equilíbrio está relacionada à massa da espécie adsorvida nas partículas do material adsorvente. Assim, conhecendo-se os valores experimentais do carregamento de metal acumulado no material adsorvente, q_e , em equilíbrio com as concentrações do metal na fase aquosa, C_e , é possível construir curvas denominadas isotermas de adsorção. As isotermas constituem ferramenta importante para melhor compreender os mecanismos de retenção de espécies na superfície dos adsorventes, verificar a afinidade entre a superfície e as espécies metálicas, e para comparar a eficiência de adsorventes diferentes em relação à adsorção de um metal em

particular (AZIZIAN, 2004). Os comportamentos típicos de isothermas de adsorção encontram-se mostrados na Figura 3.2.

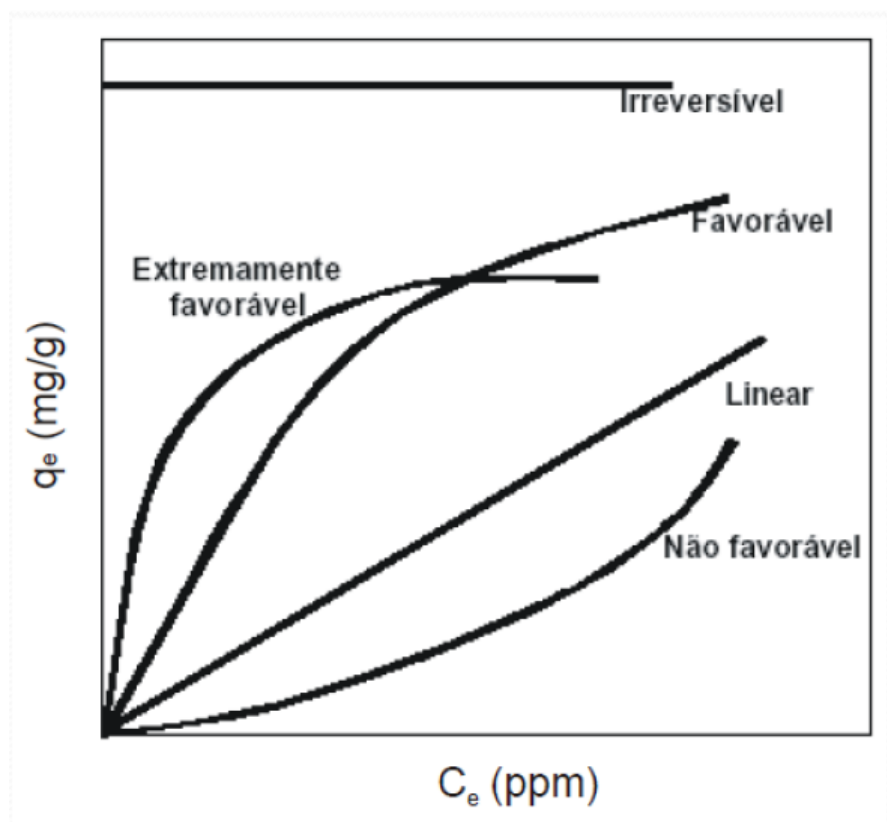


Figura 3.2. Formas típicas de isothermas de adsorção (Adaptado de Ruthven, 1984).

De uma forma simplificada, qualquer isoterma com curvatura voltada para cima é tida como desfavorável, sendo favorável a isoterma com a curvatura oposta. Diversos modelos de adsorção são empregadas na representação de isothermas e, dentre elas, pode-se citar as isothermas de Freundlich e de Langmuir.

A isoterma de Freundlich é uma expressão empírica que descreve a adsorção em superfícies heterogêneas ou superfícies contendo sítios com afinidades variadas. Nesse modelo, considera-se que os sítios com ligação mais forte são ocupados primeiro e que a força de ligação diminui com o grau de ocupação dos sítios. Assim, tal isoterma descreve o equilíbrio em sistemas nos quais ocorre a formação de multicamadas, ao invés de uma única camada (MALKOK e NIHOGLU, 2006; BARAL *et al.*, 2009). A isoterma de Freundlich é dada por:

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.1)$$

em que os termos k_f e n são constantes determinadas empiricamente. O termo k_f está relacionado à capacidade máxima de adsorção e o termo $1/n$ à intensidade da adsorção.

A isoterma de Langmuir descreve o equilíbrio da adsorção na superfície do adsorvente supondo-se a formação de uma monocamada. Neste modelo, considera-se que a superfície do sólido é coberta por um número fixo de sítios, e que cada um deles é ocupado por apenas uma única espécie adsorvida. Considera-se também que as espécies adsorvidas não interagem com as espécies vizinhas, não “saltam” ou deslocam de um sítio para o outro, e que o processo de adsorção ocorre até a ocupação de todos os sítios existentes na superfície do material adsorvente (BODMANN e DICK, 2004; ALLEN *et al.*, 2004). A isoterma de Langmuir é dada por:

$$q_e = \frac{aq_m C_e}{1 + aC_e} \quad (3.2)$$

em que q_m e a representam, respectivamente, a capacidade de adsorção máxima e o parâmetro de afinidade da equação de Langmuir.

3.2. Carvão de ossos bovinos

O carvão de ossos bovinos é um material adsorvente obtido a partir, da realização de um processamento térmico, na faixa de temperatura entre 500⁰C e 800⁰C, em ossos bovinos secos e triturados, conforme descrito no anexo A. Este adsorvente é produzido a fim de disponibilizar uma estrutura porosa bem desenvolvida, com área superficial interna elevada. A estrutura do carvão de ossos é constituída de microcristais dispostos aleatoriamente pelo material e pelos espaços que surgem entre eles (DOGAN *et al.*, 2000; Al-DEGS *et al.*, 2008), como mostrada na Figura 3.3.

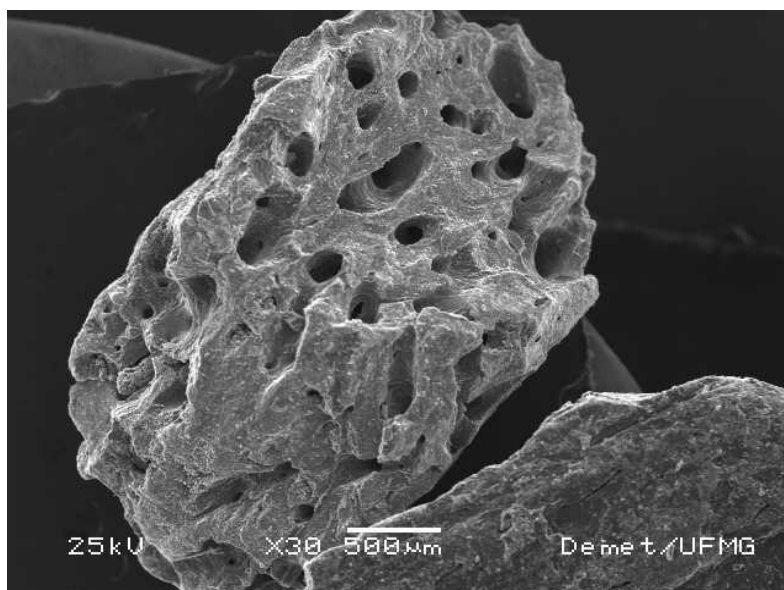


Figura 3.3. Estrutura porosa do carvão de ossos bovinos (Guedes *et al.*, 2005).

A capacidade adsorptiva do carvão de ossos bovinos, assim como de qualquer outro material adsorvente de natureza carbonácea, depende de propriedades físico-químicas, em especial da porosidade, área superficial e constituição química. A porosidade é uma medida da fração de espaços vazios de uma partícula e constitui aspecto importante na avaliação do desempenho de adsorventes. Tal propriedade se relaciona com as propriedades mecânicas do carvão, logo seu conhecimento é fundamental para a concepção e seleção do tipo de equipamento a ser empregado em processos de adsorção em larga escala. Por essa razão é importante determiná-la a fim de desenvolver sistemas adsorptivos com estrutura porosa adequada para assegurar elevado desempenho do adsorvente nas aplicações industriais (SÃG *et al.*, 2000; NAMANE, 2005). Segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), a classificação dos sólidos porosos quanto à porosidade segue a seguinte relação com o diâmetro dos seus poros: (i) macroporos, se a distribuição de diâmetros for maior que 50nm; (ii) mesoporos, se a distribuição de diâmetros estiver compreendida entre 2 e 50nm, e (iii) microporos, se a distribuição de diâmetros for menor que 2nm (ROUQUEROL *et al.*, 1994; ALHAMED, 2009). A extensão dos poros contribui de maneira distinta para a adsorção de espécies em carvões ativados, como mostrado esquematicamente na Figura 3.1. Os microporos possibilitam a adsorção de moléculas com dimensões reduzidas. Já os mesoporos permitem a adsorção de moléculas com dimensões maiores, enquanto os macroporos constituem um meio de

acesso para as moléculas que são removidas da solução aquosa para os sítios do carvão (JEON *et al.*, 2000; GURSES, 2003). Segundo SICUPIRA *et al.* (2014), o carvão de ossos bovinos é constituído majoritariamente por macroporos e mesoporos, conforme descrito no anexo A.

A área superficial específica de uma partícula adsorvente constitui a área total dos poros por unidade de massa ou volume total da partícula. Tal propriedade é decorrente da existência de poros conectados e abertos não conectados que contribuem efetivamente para o processo de adsorção. Os poros não conectados, ao contrário dos anteriores, não influenciam o processo adsorptivo, uma vez que se encontram isolados no interior da matriz sólida e fora do alcance do fluido que contém o adsorvato (PELEKANI e SNOEYINK, 2000; YU *et al.*, 2011). No caso do carvão de ossos bovinos, em consequência de sua natureza porosa (volume total de poros = $0,275\text{cm}^3/\text{g}$), a área superficial do carvão de ossos bovinos é de $93\text{m}^2/\text{g}$ (SICUPIRA *et al.*, 2014). Uma partícula mostrando tais tipos de poros é apresentada na Figura 3.4, a fim de facilitar a compreensão da área superficial da partícula de carvões ativados.

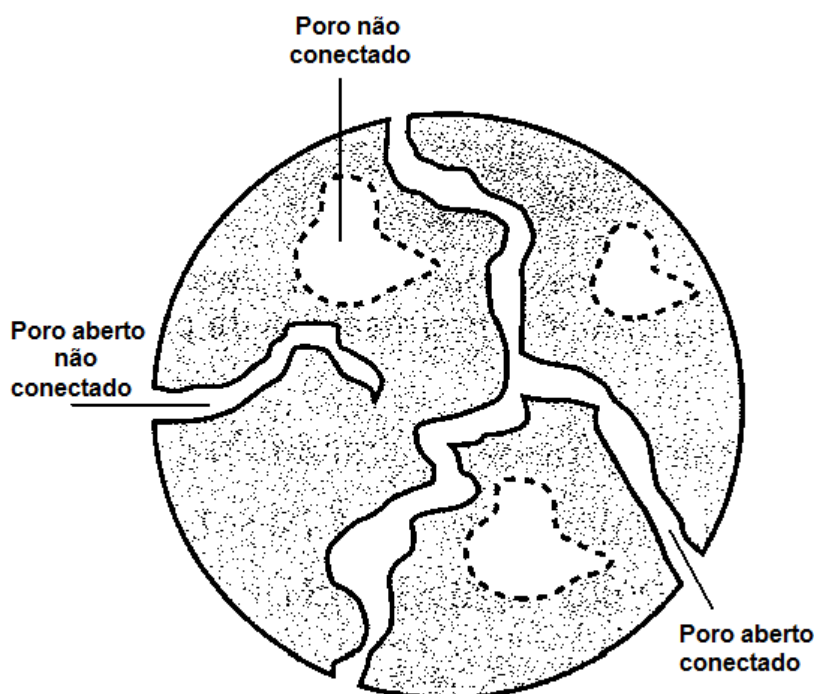


Figura 3.4. Tipos de poros em partículas de carvão ativado e que afetam a área superficial do adsorvente (CREMASCO, 2000).

Por fim, com relação à constituição química, o carvão de ossos bovinos apresenta aproximadamente 75% de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), 10% de carbono orgânico e, dependendo do tratamento térmico, 15% de calcita (CaCO_3), conforme demonstrado no anexo A. Os elementos cálcio e fósforo encontram-se presentes em maior proporção na composição química do carvão de ossos, fato que decorre da composição química da estrutura óssea bovina utilizada na produção do carvão (NASRIN *et al.*, 2000; LYUBCHIK e GALUSHKO, 2004). A reduzida quantidade de carbono no carvão de ossos bovinos o diferencia dos carvões ativados convencionais, que são constituídos majoritariamente por carbono. De fato, o carbonato de cálcio (CaCO_3) confere características alcalinas ao carvão de ossos bovinos, às quais são importantes no tratamento de efluentes contendo diversas espécies em solução (YUN e CHOY, 1999). Como apontado por SICUPIRA *et al.* (2014), esta é uma das principais vantagens para uso no polimento da solução aquosa contendo íons de manganês visando à remoção de íons de manganês Mn^{2+} em pH aproximadamente neutro.

3.3. Adsorção descontínua em um banho finito ou em batelada

No processo de adsorção em batelada, um dado volume de uma solução aquosa com concentração inicial conhecida da espécie de interesse é colocado em contato com uma massa definida de adsorvente (sistema fechado), como mostrado esquematicamente na Figura 3.5. A solução aquosa é colocada em contato com uma massa conhecida de carvão de ossos bovinos. As duas fases são colocadas sob agitação mecânica empregando-se um impelidor, sob agitação magnética, ou ainda sob agitação orbital em um *shaker*, constituindo uma polpa de razão sólido/líquido conhecida. O processo é conduzido em temperatura constante.

Durante a agitação da polpa ocorrem simultaneamente fenômenos de transporte (movimento e massa) e reações químicas. É possível imaginar que o processo de adsorção do íon metálico nas partículas do carvão de ossos ocorra por meio de quatro etapas distintas: (i) transferência de massa externa às partículas de carvão, (ii) difusão intra-partícula na fase fluida que preenche os poros do carvão ativado, (iii) fixação do metal no carvão ativado via reação química ou forças de atração, e, por fim (iv) difusão intra-partícula do metal adsorvido na fase sólida.

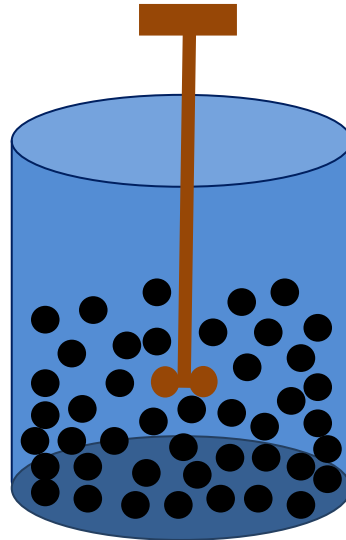


Figura 3.5. Representação esquemática do sistema em batelada (Fonte própria).

A transferência de massa externa às partículas decorre da diferença de concentração de metal entre o seio da solução aquosa e a interface sólido-líquido. Tal processo é favorecido pela agitação da polpa. A rigor, o transporte do metal encontra-se sujeito a efeitos difusivos e convectivos ocorrendo simultaneamente em todo o volume de solução aquosa externa, porém, para fins de simplificação, considera-se a existência de uma película hipotética ao redor das partículas. Desta maneira, a solução externa à película encontra-se em mistura perfeita (concentração do metal homogênea e variável apenas com o tempo em qualquer posição do seio da fase aquosa) e a transferência de massa do metal ocorre apenas através da película, cuja espessura depende do nível de agitação do sistema. Assim, fazendo-se um balanço de massa em um elemento de volume infinitesimal na película externa às partículas é possível estabelecer a variação temporal da concentração de metal na solução em função do fluxo N_m de metal em direção à superfície externa das partículas esféricas (AKUSU e ISOGLU, 2005; MUNGASAVALLI *et al.*, 2007), ou seja:

$$-\frac{dC}{dt} = A_s N_m = k_e A_s (C - C_s|_{r=R_p}) \quad (3.3)$$

que se encontra sujeita à seguinte condição inicial:

$$C(0) = C_0 \quad (3.4)$$

em que C , k_e , A_s , V e C_s representam, respectivamente, a concentração de metal no seio da solução externa às partículas, o coeficiente de transferência de massa externo, a área superficial total das partículas ($A_s = A/V$), o volume da solução e a concentração de metal na superfície externa da partícula (em $r = R_p$), enquanto C_0 é a concentração inicial de metal na fase aquosa. O coeficiente de transferência de massa deve ser estimado a partir do ajuste dos modelos aos dados experimentais, porém, também é possível obter uma estimativa razoável empregando-se correlações empíricas apropriadas (CUSSLER, 2007; SESHADRI *et al.*, 2010).

Após atravessar o filme líquido, o metal presente na solução aquosa pode sofrer dois processos distintos. Num deles, parte da espécie metálica reage, fixando-se na superfície externa da partícula. No outro, a parcela restante do metal é transportada para o interior das partículas de adsorvente, difundindo-se através de uma rede de poros tortuosos. Como a partícula porosa do adsorvente é constituída por uma fase sólida contendo sítios ativos e por poros que são preenchidos pela fase aquosa, parte do metal que se difunde nos poros do adsorvente fixa-se no sólido (ALLEN, 2003; MALIK *et al.*, 2005).

Considerando-se as partículas perfeitamente esféricas de raio R , a diferença de concentração de metal no fluido que preenche os poros do adsorvente estabelece o transporte difusivo radial do metal em direção ao centro da partícula e, conseqüentemente, ao encontro ocasional das paredes internas dos poros nas quais o metal é adsorvido (INCROPERA *et al.*, 2007; SARI e TUZEN, 2009). A partícula porosa apresenta caminhos tortuosos com largura e comprimento diferentes, por esta razão a difusão intra-partícula é descrita empregando-se um coeficiente de difusão efetivo D_{ef} , cujo valor depende da espécie que se difunde, no meio o qual ocorre a difusão, além de características do material adsorvente como porosidade e tortuosidade. Tem-se, pois, que a redução da largura dos poros e/ou o aumento da extensão do caminho, por meio dos quais o metal deve penetrar, aumenta a duração do processo de transporte da espécie metálica (BIRD *et al.*, 2002; GUNAY *et al.*, 2007). Assim, na maioria dos sistemas adsorptivos, a difusão intra-partícula constitui-se na etapa mais lenta do processo, controlando toda a adsorção, sendo dada por:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) - k_r f(c, q) \quad (3.5)$$

a qual encontra-se sujeita às condições inicial, de contorno e de simetria apresentadas, respectivamente, a seguir:

$$c(r, 0) = 0 \quad (3.6a)$$

$$-D_{ef} \left. \frac{dc}{dr} \right|_{r=R} = k_e (C - C_s) \quad (3.6b)$$

$$\left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (3.6c)$$

em que c , q , k_r e $f(c, q)$ representam, respectivamente, a concentração de metal na solução que preenche os poros das partículas, a concentração de metal adsorvida no sólido, a constante de velocidade de reação química e uma função baseada numa relação de equilíbrio como Langmuir ou Freundlich, por exemplo. As equações (3.3) e (3.5) encontram-se acopladas pela condição de contorno na superfície da partícula, eq. (3.6b), que estabelece a relação entre os fluxos difusivos externo e interno.

Há, ainda, a possibilidade de que uma parcela do metal adsorvido difunda-se pela matriz sólida do adsorvente em decorrência da diferença de concentração no interior da partícula. Neste caso, o equilíbrio da adsorção deve ser descrito pelo modelo de Freundlich. O efeito global da difusão do metal no sólido é quantificado pelo coeficiente de difusão efetivo na matriz sólida D_s . Caso não haja difusão do metal adsorvido, então $D_s = 0$. A taxa de adsorção do metal na fase sólida q em uma partícula adsorvente esférica de raio R , homogeneamente porosa, é dada por:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) + k_r f(c, q) \quad (3.7)$$

a qual encontra-se sujeita às condições inicial, de contorno e de simetria apresentadas, respectivamente, a seguir:

$$q(r,0) = 0 \quad (3.8a)$$

$$q(R,t) = q_o \quad (3.8b)$$

$$\left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (3.8c)$$

As equações (3.3)-(3.8) constituem o modelo clássico da difusão. A obtenção do perfil de concentração transiente de metal em um sistema de adsorção em batelada requer, portanto, a solução do sistema de equações diferenciais parciais, além da estimação de parâmetros cinético-difusivos a partir de ajuste do modelo a dados experimentais. Dada a complexidade matemática requerida, recorre-se normalmente a modelos simplificados disponíveis na literatura. De fato, para que seja possível obter uma solução analítica a partir das equações diferenciais parciais apresentadas, é preciso considerar, por exemplo, relação de equilíbrio linear (DAVIS *et al.*, 2000; CUSSLER, 2007), resistência apenas de difusão intra-partícula, exclusão dos efeitos de reação química, dentre outros aspectos, o que limita a aplicabilidade em algumas situações reais. Por estas razões, é comum avaliar o processo de adsorção em batelada utilizando-se modelos puramente cinéticos como os de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens, e, assim, inferir indiretamente sobre os fenômenos ocorridos no sistema sob estudo a depender de qual modelo cinético melhor descreve o comportamento experimental. Por exemplo, quando o modelo cinético de pseudo-primeira ordem ajusta-se melhor aos dados experimentais, pode-se inferir que a adsorção é descrita predominantemente por efeitos de transferência de massa na fase fluida externa (ANNADURAI *et al.*, 2008), enquanto que o modelo de pseudo-segunda ordem representa melhor sistemas em que ocorre quimiosorção (HO, 2006).

3.4. Adsorção contínua em colunas de leito fixo

A importância do estudo da adsorção em batelada reside na obtenção de informações referentes à cinética e à termodinâmica dos sistemas de interesse, além de estimativas do efeito das contribuições que afetam os fenômenos de transporte inerentes ao processo de adsorção. Na prática, porém, é preciso desenvolver as condições que

possibilitem a operação contínua em colunas de leito fixo, uma vez que o tratamento de soluções aquosas em larga escala é mais adequado em tais sistemas, tanto do ponto de vista técnico quanto do ponto de vista econômico.

O sistema contínuo em que se utiliza uma coluna de leito fixo é um cilindro oco, cujo volume interno é preenchido por um leito de partículas de material adsorvente com granulometria conhecida. Conseqüentemente, tem-se uma região ocupada por partículas sólidas porosas e outra contendo espaços vazios contendo o líquido, o que estabelece o *hold-up* do leito ou fração de vazios. O empacotamento das partículas de adsorvente é feito de modo a garantir que a fase sólida que constitui o recheio se mantenha estática durante a operação do leito (ALHAMED, 2009; OGUZ e ERSOY, 2010). Um desenho esquemático de uma coluna de leito fixo é apresentado na Figura 3.6.

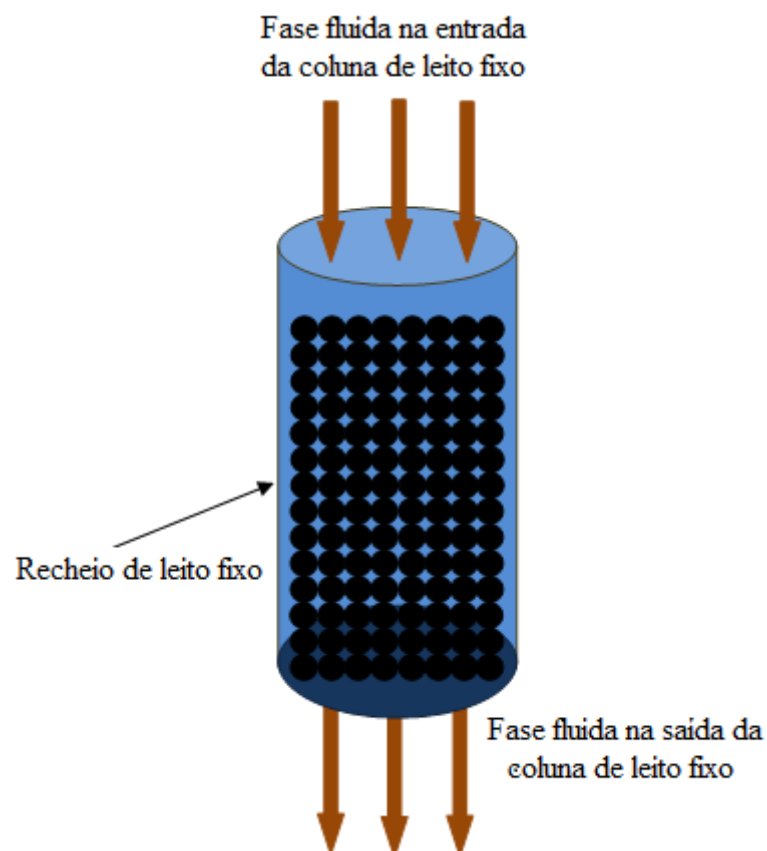


Figura 3.6. Representação esquemática de uma coluna de adsorção de leito fixo.

Considerando-se o tratamento de soluções aquosas contendo metais, a fase líquida é alimentada continuamente (vazão Q e concentração de alimentação C_0) na

entrada superior da coluna e escoar por meio do leito fixo de material adsorvente, em fluxo descendente ou ascendente, até atingir a saída localizada na base da coluna. Uma vez definido o sentido de operação da alimentação, o metal presente na fase aquosa que atravessa a coluna é adsorvido nos sítios ativos das partículas de adsorvente que compõem o recheio. A capacidade de adsorção da coluna é reduzida continuamente à medida que o metal presente na solução aquosa é fixado no leito fixo, como mostrado esquematicamente na Figura 3.7 (ÖZACAR e SENGIL, 2003; HAMDAR, 2009) para o fluxo descendente.

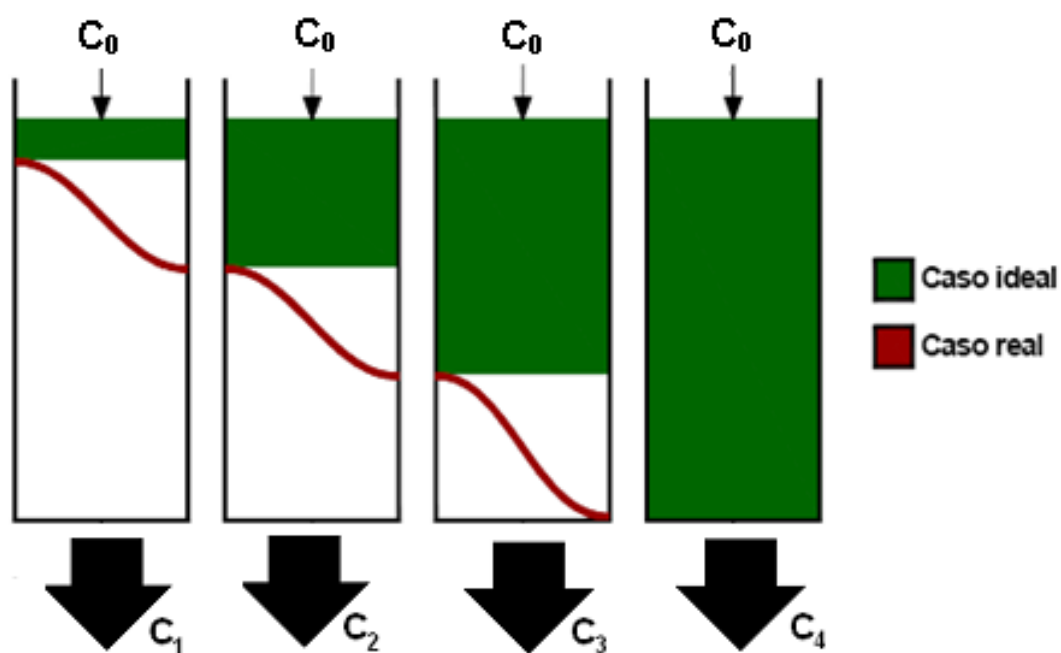


Figura 3.7. Perfil de concentração ao longo da coluna de leito fixo em fluxo descendente (Adaptado de OLIVEIRA, 2009).

A análise da Figura 3.7 revela que, no início do processo, o metal presente na solução aquosa alimentada no topo do leito fixo é adsorvido nas camadas de partículas de carvão mais próximas à entrada da coluna. A partir desse instante, são estabelecidas no leito fixo duas regiões nas quais não há gradiente de concentração: uma região carregada com os íons do metal e outra disponível para a adsorção. A interface entre ambas as regiões é denominada zona de transferência de massa (*ZTM*) e, nessa região, o acentuado gradiente de concentração promove o transporte do metal da fase fluida para as partículas de adsorvente. A *ZTM* é deslocada no sentido descendente, ou seja, o metal

presente na solução aquosa transpõe as camadas de partículas já carregadas, sendo adsorvido em uma camada de adsorvente sucessiva, ainda não ocupada (CHATZOPOULOS *et al.*, 1993; HAN *et al.*, 2006).

No início do processo, as concentrações de metal C_1 e C_2 medidas na solução aquosa na saída do leito têm valores reduzidos ou são praticamente nulos devido à existência de uma pronunciada região do leito ainda não ocupada pelo metal. Ao se atingir uma concentração C_3 exigida para o tratamento de um íon metálico em particular na saída do leito, tem-se a concentração de ruptura. O volume de líquido tratado até este momento constitui o volume de ruptura, sendo um indicativo do ponto prático em que se observa a diminuição da eficiência da operação. Para um volume de fase aquosa maior que o volume de ruptura, o metal presente na solução aquosa é adsorvido nas camadas de partículas próximas à saída da coluna de adsorção (AKSU e GÖNEM, 2004; CHU, 2004), logo a concentração de metal na fase fluida na saída da coluna aumenta rapidamente até alcançar a concentração de metal C_0 alimentada, tem-se a concentração de saturação C_4 . Atingindo-se a saturação, a operação da coluna deve ser interrompida e o leito carregado poderá ser regenerado ou substituído para utilização em novos ciclos de sorção. A regeneração da coluna geralmente ocorre mediante a eluição do leito de partículas carregado com uma solução adequada para a remoção dos íons metálicos fixados nas partículas de adsorvente (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2005; PREETHA e VIRUTHAGIRI, 2007).

O perfil da concentração normalizado C/C_0 de metal na fase fluida na saída do leito fixo em relação ao tempo de operação da coluna ou em relação ao volume de solução aquosa passada através da coluna constitui a curva de saturação (YAN *et al.*, 2001; HAMEED, 2009). As concentrações normalizadas são estabelecidas pela razão entre as concentrações de metal C na solução aquosa na saída do leito e a concentração de metal C_0 alimentada. O volume de solução aquosa que passou pela coluna é determinado multiplicando-se a vazão do fluido pelo tempo de operação da coluna (ABDEL-JABBAR *et al.*, 2001; KUNDU e GUPTA, 2007). Uma curva típica de saturação é mostrada na Figura 3.8, na qual se observa a relação com as diversas condições da *ZTM* durante a operação da coluna mostrada na Figura 3.7.

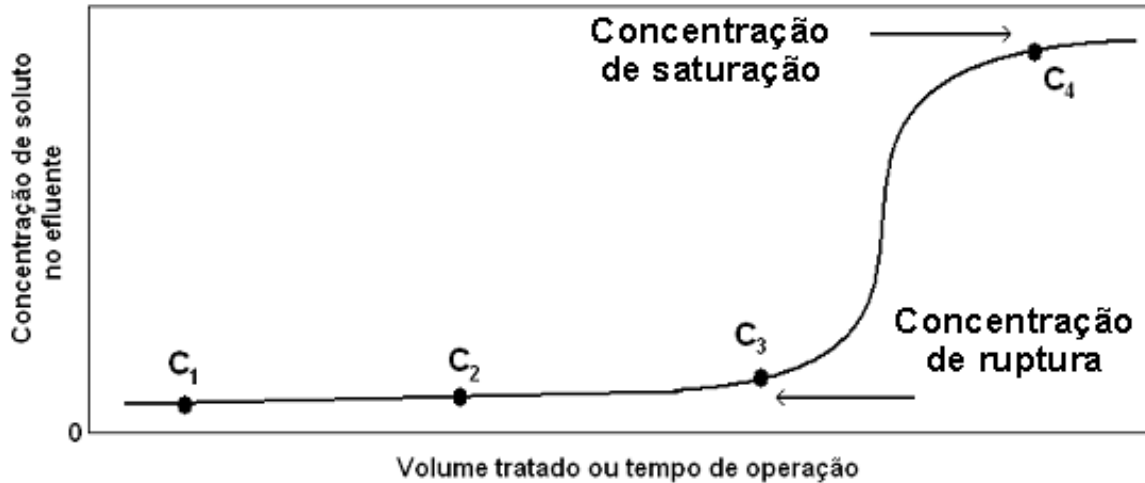


Figura 3.8. Curva de saturação típica referente ao esquema mostrado na Figura 3.7
(Adaptado de LUZ, 2009).

A análise da dinâmica de transferência de massa no leito fixo é feita observando-se a curva de saturação. As concentrações de ruptura e de saturação dependem do tipo de isoterma que descreve o equilíbrio da adsorção do metal nas partículas de adsorvente, da geometria da coluna e das condições operacionais impostas ao leito, como vazão da fase aquosa, temperatura, altura da coluna e concentração inicial do metal na fase aquosa de alimentação. Assim, fazendo-se um balanço de massa infinitesimal em um leito de partículas consideradas perfeitamente esféricas, a concentração de metal na fase aquosa externa às partículas $C(z,t)$ é dada pelo modelo da dispersão (CUSSLER, 2007; POKHREL e VIJAIARAGHAVAN, 2008):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = E \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u_0 \frac{\partial C}{\partial z} - \left(\frac{1-\phi}{\phi} \right) k_e A_L (C - C_s|_{r=R_p}) \quad (3.9)$$

o qual encontra-se sujeito às condições inicial, de contorno e de simetria apresentadas, respectivamente, a seguir:

$$C(z,0) = 0 \quad (3.10a)$$

$$C(0,t) = C_0 \quad (3.10b)$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (3.10c)$$

em que ϕ , E , u_0 e A_L representam, respectivamente, o *hold-up* (ou fração de vazio) do leito, o coeficiente de dispersão axial, a velocidade média de escoamento da fase aquosa e a área superficial do leito de partículas. O termo à esquerda da eq. (3.9) representa o acúmulo de metal no volume diferencial de leito, o primeiro termo à direita descreve a dispersão axial na coluna e representa a contribuição difusiva ao processo de adsorção no fluxo da fase aquosa ao longo do leito de partículas, o segundo termo à direita representa a contribuição convectiva e o último termo, a parcela de metal que se transfere por adsorção nas partículas de material adsorvente. Na ausência de dispersão axial, a fase fluida move-se através do leito fixo conforme um escoamento empistonado ideal, ou seja, todas as porções de fluido deslocam-se de modo idêntico e apresentam, portanto, o mesmo tempo de residência no interior da coluna (LEVENSPIEL, 2000).

A descrição matemática completa da adsorção de metais em uma coluna de leito fixo requer a solução da eq. (3.9) acoplada às eqs. (3.5) e (3.7) para descrever o perfil de concentração de metal nas fases aquosa e sólida dentro das partículas, respectivamente, em cada posição axial da coluna. A solução dessas equações é complicada, e por essa razão, soluções simplificadas são comumente encontradas na literatura e frequentemente utilizadas por experimentalistas. Dentre os vários modelos simplificados, vale citar os de Bohart-Adams (BOHART e ADAMS, 1920), Thomas (THOMAS, 1944), Yoon-Nelson (YOON e NELSON, 1984), Clark (CLARK, 1987) e Tempo de serviço *versus* Profundidade do leito (BDST, do inglês *Bed Depth Service Time*) (GHRIBI e CHLENDI, 2011). Todos estes modelos são constituídos por equações relativamente simples e de fácil utilização que são úteis para estabelecer estimativas preliminares do processo de adsorção de espécies em materiais adsorventes.

Segundo SICUPIRA *et al.* (2015), o modelo de Thomas, mesmo simplista, descreveu satisfatoriamente ($0,95 \leq R^2 \leq 0,99$) os dados experimentais de adsorção de manganês em colunas de leito fixo contendo carvão de ossos bovinos (granulometria 417-833 μ m), a partir de soluções sulfúricas sintéticas e também com o efluente real de DAM produzido pela CIPC como mostrado na Figura 3.9. Em termos comparativos, um

ajuste menos preciso foi obtido na descrição dos mesmos dados experimentais utilizando-se o modelo Bohart-Adams ($0,67 \leq R^2 \leq 0,87$). A adequação (ou não) de um dado modelo para descrição de um conjunto de dados experimentais leva à conclusão que o comportamento do sistema real segue (ou não) as considerações nas quais o modelo foi desenvolvido. Os ensaios foram realizados em uma coluna com 2,2cm de diâmetro, variando-se a vazão de alimentação da solução aquosa (3,0 e 7,5mL/min) e a altura do leito (8 e 16cm) utilizando-se massas distintas de carvão (20 e 40g).

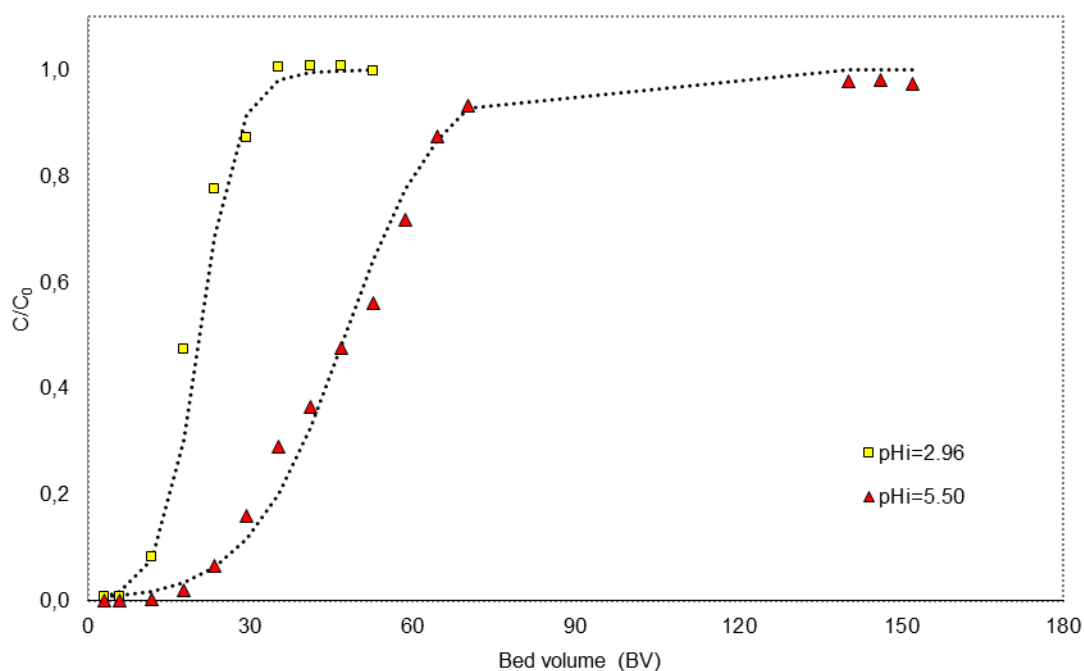


Figura 3.9. Efeito do pH inicial do efluente de DAM na adsorção de manganês com carvão de ossos bovinos em uma coluna de leito fixo ($Q = 3.0\text{ml/min}$, massa = 20g, 417-833 μm , curvas contínuas obtidas utilizando-se o modelo de Thomas. Ao elevar o pH de 2,96 para 5,5 alguns metais presentes no efluente precipitaram, o que aumentou o tempo para saturar o leito) (Sicupira *et al.*, 2015)

VIJAYARAGHAVAN *et al.* (2005) investigaram a remoção de níquel contido em solução aquosa utilizando-se um adsorvente obtido a partir de casca de caranguejo. Os ensaios foram realizados em uma coluna de leito fixo com um diâmetro interno de 2cm e 35cm de altura. As variáveis operacionais altura de leito e vazão de entrada variaram, respectivamente, de 15 a 25cm e de 5 a 20ml/min. O efeito da altura do leito não se mostrou pronunciado na remoção de níquel, enquanto o aumento na vazão

resultou em diminuição na adsorção de níquel como consequência do menor tempo de residência do soluto na coluna. O modelo BDST foi utilizado para analisar os dados experimentais e obter os parâmetros para o projeto da coluna de leito fixo. O modelo foi considerado eficiente na descrição da remoção de níquel, uma vez que o coeficiente de determinação $R^2 = 0,998$ foi obtido.

HASFALINA *et al.* (2012) investigaram a adsorção de cobre (II) presente em uma solução aquosa utilizando-se uma coluna de leito fixo com 10cm de diâmetro e 70cm de altura contendo fibras de kenaf (*Hibiscus cannabinus*). Nesse trabalho, a altura do leito variou de 15 a 30cm (em intervalos de 5cm) e as vazões de alimentação utilizadas nos testes foram 4,6 e 9,0ml/min. O efeito destas variáveis operacionais foi avaliado utilizando-se o modelo BDST. A maior capacidade de carregamento do leito foi de 47,27mg/g usando uma solução contendo 100mg/l de cobre (II), 6ml/min de vazão de alimentação e 20cm de altura de leito. O modelo BDST mostrou-se adequado na descrição dos dados experimentais obtidos na remoção de cobre (II) utilizando-se a fibra de kenaf, uma vez que coeficientes de correlação $R^2 > 0,91$ foram obtidos.

KO *et al.* (2000) investigaram a adsorção dos íons cobre e cádmio utilizando-se colunas de leito fixo com 4,5cm de diâmetro e 25cm de altura. Os efeitos das variáveis operacionais vazão de alimentação, concentração inicial dos metais e diâmetro das partículas de carvão foram avaliados. Os autores utilizaram um modelo da dispersão considerando-se as resistências à transferência de massa externa e interna. Inicialmente foi realizada uma análise de sensibilidade do modelo para avaliar a influência do coeficiente de transferência de massa externa (resistência da película externa às partículas), do coeficiente de difusão efetivo (difusão intra-partícula) e da capacidade de carregamento da fase sólida. Observou-se que o coeficiente de difusão intra-partícula D_{ef} afetou acentuadamente a inclinação da curva de ruptura, ao contrário do coeficiente de transferência de massa externo k_e que apresentou efeito desprezível nas condições experimentais estudadas ($Bi_m > 100$, indicando pouca resistência na película externa). Porém, segundo os autores, o parâmetro principal para ajustar os dados experimentais ao modelo foi a capacidade de carregamento do carvão, $q_e = 0,70 \pm 0,04$ mmol/g para cobre e $q_e = 0,45 \pm 0,03$ mmol/g para cádmio. O modelo aplicado mostrou-se adequado, uma vez que o erro médio percentual foi inferior a 12% na reprodução das curvas de ruptura do leito fixo, nas condições operacionais estudadas.

SINGH *et al.* (2009) avaliaram a eficiência da utilização de um carvão ativado comercial na remoção de furfural presente em solução aquosa, usando colunas de leito fixo contínuo. Os autores avaliaram a influência das variáveis operacionais altura do leito (15-60cm), concentração de furfural na alimentação (50-200mg/l), vazão de alimentação (0,02-0,04l/min) e diâmetro da coluna (2-4cm) na extração de furfural da fase fluida e retenção desta espécie no leito fixo adsorvente. Os resultados mostraram que a coluna de adsorção saturou mais lentamente devido ao aumento da altura do leito fixo e do diâmetro da coluna, ao passo que a saturação do leito ocorreu rapidamente devido ao crescimento da vazão de entrada e da concentração de furfural na fase fluida. O modelo de Thomas foi aplicado aos dados experimentais e os coeficientes de determinação (R^2) foram superiores a 0,95 para as variações na altura do leito, na concentração de furfural na fase fluida, na vazão de entrada e no diâmetro do leito fixo.

4. Modelagem da adsorção descontínua de manganês em carvão de ossos bovinos em um banho finito

Neste capítulo, são apresentados dois modelos matemáticos aplicados à adsorção descontínua de manganês em carvão de ossos bovinos: (i) modelo da difusão, e (ii) modelo topoquímico (também conhecido como modelo do núcleo não reagido). O primeiro é clássico, e foi desenvolvido para avaliar a precisão do segundo, que apresenta menor complexidade matemática e é pouco empregado na descrição de sistemas adsorptivos. O conteúdo deste capítulo constitui artigo publicado em 15/06/2016 no periódico científico *Brazilian Journal of Chemical Engineering*.

4.1. Introdução

A adsorção de íons metálicos em adsorventes de baixo custo, como o carvão de ossos bovinos, foi avaliada como um método para o tratamento de efluentes contendo manganês (SICUPIRA *et al.*, 2014). Os resultados experimentais obtidos por estes autores revelaram que a adsorção de manganês no carvão de ossos bovinos ocorreu de forma satisfatória, obedecendo a isoterma de equilíbrio de Langmuir ($q_m = 22\text{-}30\text{mg/g}$). Assim, no presente trabalho, dois modelos matemáticos distintos foram desenvolvidos para descrever a adsorção descontínua de manganês no carvão de ossos bovinos e, conseqüentemente, estimar os parâmetros de transporte necessários à modelagem da adsorção de manganês em operações contínuas empregando-se colunas de leito fixo.

No modelo de difusão, a concentração transiente de manganês é quantificada a partir de balanços de massa diferencial na fase aquosa externa e interna às partículas de adsorvente (COSTODES *et al.*, 2003). De acordo com este modelo, ambas as taxas de difusão intra-partícula e de reação química podem ocorrer simultaneamente, de modo que a concentração de metal no interior das partículas depende do tempo e do espaço. Por sua vez, no modelo topoquímico, duas regiões distintas (região de cinzas e região do núcleo não reagido) co-existem dentro das partículas, sendo que a frente de reação move-se em direção ao centro da partícula enquanto a adsorção prossegue. Neste caso, a concentração de íons manganês na fase fluida depende unicamente do tempo.

4.2. Desenvolvimento dos modelos

Os modelos para descrever a adsorção descontínua de manganês em carvão de ossos bovinos foram desenvolvidos com base nos pressupostos a seguir: (i) o sistema sólido-fluido é isotérmico; (ii) o fluido contendo manganês na concentração e pH inicial conhecidos é a água, tida como fluido incompressível com densidade e viscosidade constantes; (iii) as partículas adsorventes porosas do carvão de ossos bovinos são perfeitamente esféricas, contendo sítios ativos homogeneamente distribuídos; (iv) a reação química do manganês nas partículas de carvão de ossos bovinos obedece um mecanismo de quimiossorção (SICUPIRA *et al.*, 2014), sendo a cinética rápida suficiente a ponto de não influenciar no processo global da adsorção (TEIXEIRA *et al.*, 2001; LEE e MCKAY, 2004; JENA *et al.*, 2004); (v) o equilíbrio é descrito pela isoterma de adsorção de Langmuir (SICUPIRA *et al.*, 2014) (vi) o sistema polpa-fluido encontra-se perfeitamente misturado, de modo que o processo de transferência de massa externa ocorre apenas em um fino filme líquido ao redor das partículas; e (vii) a dissolução da calcita presente no carvão de ossos mantém o pH da fase aquosa constante, no caso em valores próximos à neutralidade (efeito tampão).

4.2.1. Modelo da difusão (DM)

A adsorção de manganês nas partículas do carvão, segundo o modelo de difusão, ocorre por meio das seguintes etapas descritas no item 3.3: transferência de massa externa, difusão intra-partícula na fase fluida e fixação do manganês no carvão de ossos. A etapa de difusão intra-partícula do manganês adsorvido na fase sólida foi desconsiderada, pois não há formação de multicamadas.

O sistema opera em batelada sendo perfeitamente misturado. Dessa maneira, há um filme líquido fino em torno das partículas esféricas de carvão de ossos cuja diferença de concentração de metal entre o seio da fase aquosa e a interface sólido-líquido estabelece o transporte difusivo de manganês através da película em direção à superfície externa da partícula. A realização de um balanço de massa no filme líquido estabelece que a transferência de massa de manganês é proporcional à diferença de concentração do metal na solução e na superfície das partículas de carvão de ossos:

$$-\frac{dC}{dt} = k_e A_{s,v} (C - C_s|_{r=R_p}) \quad (4.1)$$

em que C , k_e , $A_{s,v}$ e C_s representam, respectivamente, a concentração de manganês na solução aquosa externa (bulk ou seio da solução), o coeficiente de transferência de massa externo, a área superficial das partículas ($A_{s,v} = A/V$) e a concentração de manganês na superfície externa da partícula (em $r = R_p$).

A parcela de manganês que não é adsorvida na superfície externa das partículas é transportada para o seu interior através da fase aquosa que preenche uma rede tortuosa de poros. A diferença de concentração no interior da partícula esférica estabelece o transporte difusivo do manganês em direção às paredes dos poros nas quais ocorre o fenômeno da adsorção (INCROPERA *et al.*, 2007). O balanço diferencial de massa de manganês no interior das partículas esféricas considera: (i) transferência de massa de metal descrita matematicamente pela equação de difusão da lei de Fick, assumindo um coeficiente efetivo de difusão intra-partícula, cujo valor é constante e independente da concentração, e (ii) a taxa de adsorção de manganês no carvão de ossos é devido a reação química na superfície dos sítios ativos distribuídos homogeneamente na superfície interna da partícula (CRANK, 1975). Dessa maneira, obtém-se a equação (vide detalhamento no Apêndice A):

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) - \rho \frac{\partial q}{\partial t} \quad (4.2)$$

em que ε e ρ representam, respectivamente, a porosidade e a densidade das partículas. O manganês difunde através do fluido que preenche os poros das partículas de carvão de ossos bovinos até se fixar na superfície interna da fase sólida, conforme a taxa de adsorção $\frac{\partial q}{\partial t}$. A condição de equilíbrio entre a concentração adsorvida de manganês no carvão de ossos q e a concentração de manganês no fluido que preenche o interior da partícula c satisfaz a equação de Langmuir (SICUPIRA *et al.*, 2014):

$$q = \frac{aq_m c}{1 + ac} \quad (4.3)$$

A reação pela qual os íons de manganês são fixados na superfície do carvão de ossos ocorre mais rapidamente que o processo de difusão, e portanto, pode-se considerar a existência de um equilíbrio local entre as concentrações de manganês na fase fluida $c(r, t)$ e na fase sólida $q(r, t)$. Portanto, derivando a eq. (4.3) com o tempo, obtém-se:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{aq_m}{(1 + ac)^2} \frac{\partial c}{\partial t} \quad (4.4)$$

Substituindo a eq. (4.4) na eq. (4.2) e manipulando-se os termos (vide anexo B), obtém-se:

$$\left[\varepsilon + \frac{a\rho q_m}{(1 + ac)^2} \right] \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (4.5)$$

As eq. (4.1) e (4.5) estão sujeitas, respectivamente, às condições iniciais:

$$C(0) = C_0 \quad c(r, 0) = 0 \quad (4.6a)$$

enquanto a eq. (4.5) está sujeita, também, às condições de simetria e de contorno, respectivamente, descritas pelas eq. (4.6b) e (4.6c):

$$\left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (4.6b)$$

$$-D_{ef} \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R} = k_e A_s (C - C_s|_{r=R}) \quad (4.6c)$$

4.2.2. Modelo topoquímico (SCM, do inglês *shrinking core model*)

O modelo topoquímico ou modelo do núcleo não reagido é também utilizado para descrever a adsorção transiente de manganês no carvão de ossos bovinos na operação em batelada. O modelo pressupõe a existência de três regiões distintas na

partícula sólida porosa (FOGLER, 2002): (i) o núcleo não reagido, localizado entre $r = 0$ e $r = r_c$ que corresponde à região onde ainda não ocorreu a adsorção de manganês, (ii) A camada de cinzas, localizada entre $r = r_c$ e $r = R_p$ que corresponde à região em que a reação de adsorção já ocorreu, e (iii) a região externa na qual encontra-se a película externa ao redor da partícula esférica. Segundo a dinâmica do modelo, no tempo $t=0$, a interface de adsorção inicia-se na superfície externa da partícula de carvão de ossos localizada em $r = R_p$ e, desse instante em diante, tal interface é deslocada, na direção radial, para o centro do sólido. Dessa forma, gera-se um núcleo de material não reagido cuja dimensão é reduzida com o tempo e uma região de cinza cuja dimensão aumenta proporcionalmente (LEVENSPIEL, 2000), como mostrado esquematicamente na Figura 4.1.

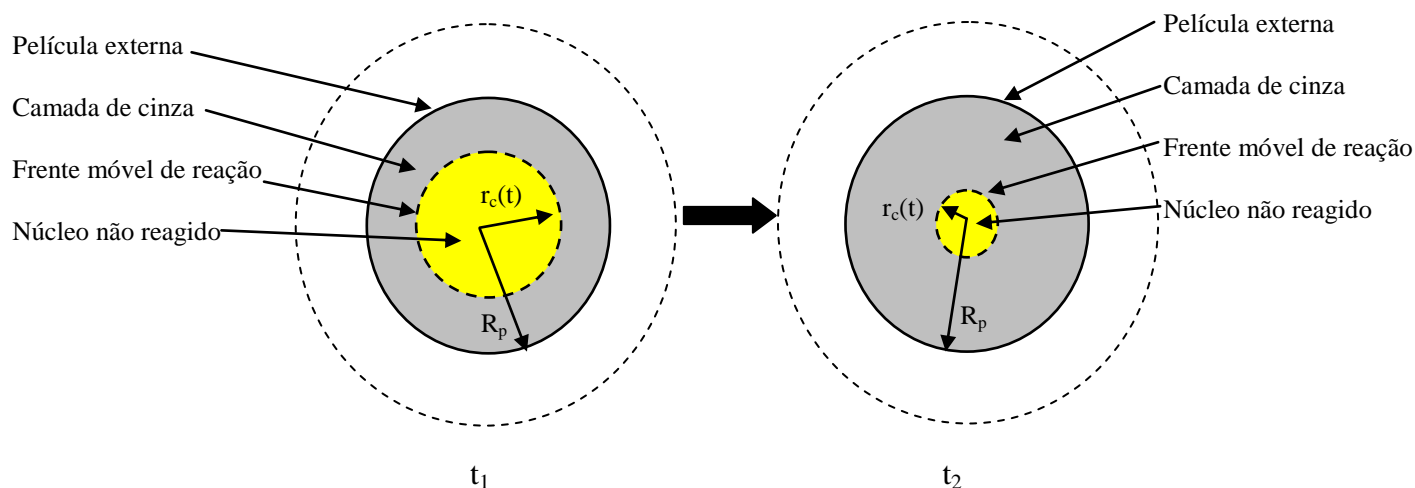


Figura 4.1. Regiões da partícula de carvão de ossos com o tempo segundo o modelo topoquímico, em que $t_2 > t_1$.

A utilização do modelo topoquímico para descrever o fenômeno de adsorção de manganês no carvão de ossos se baseia na consideração das etapas apresentadas a seguir (FOGLER, 2002):

- 1) Transferência de massa externa: consiste na transferência do manganês através do filme líquido em torno da partícula em direção à sua superfície externa, etapa esta que é idêntica à considerada no modelo da difusão.
- 2) Difusão através da camada de cinza: consiste na difusão do manganês por meio da camada de cinza em direção à superfície do núcleo central não reagido.

- 3) Reação química: consiste na adsorção do manganês na superfície do núcleo não reagido, considerando que a reação entre os íons Mn^{2+} e o reagente sólido B do carvão de ossos bovinos é irreversível e ocorre apenas na interface reagente-produto ($r = r_c$).



Cada uma dessas etapas contribui com uma resistência para o processo global de adsorção de manganês nas partículas porosas esféricas. No entanto, os efeitos dessas etapas são modificados na medida em que a reação de adsorção se desenvolve. No início do processo, por exemplo, as contribuições para o controle da adsorção decorrem da resistência ao transporte na camada limite externa e da taxa de adsorção na superfície da partícula, não havendo contribuição da resistência ao transporte difusivo do manganês na camada de cinzas que ainda não se formou. Entretanto, o efeito da resistência na camada de cinzas torna-se cada vez mais importante para o processo global de adsorção na medida em que a reação ocorre e a camada de cinza se torna cada vez mais espessa (HSU *et al.*, 2009). Logo, faz-se necessário considerar o efeito simultâneo das resistências das três etapas consideradas para descrever a cinética da adsorção do manganês na partícula esférica.

Para tal, o modelo assume válida a existência de uma aproximação pseudo-permanente. Considera, também, uma força-motriz linear para a transferência de massa externa e através da camada de cinzas, ao passo que a força-motriz na zona de reação incorpora a equação de equilíbrio, no caso, a isoterma de Langmuir. Assim, o fluxo transiente de manganês $N(t)$ através das três regiões que compõem a partícula de carvão é dado por (LEVENSPIEL, 2000; HAN, 2002):

$$N(t) = 4\pi R_p^2 k_e (C - C_s|_{r=R_p}) = \frac{4\pi D_{ef} (C_s|_{r=R_p} - C_s|_{r=r_c})}{\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R_p}} = 4\pi r_c^2 k_r \left[C_s|_{r=r_c} - \frac{q}{a(q_m - q)} \right] \quad (4.8)$$

Relacionando o fluxo $N(t)$ com os balanços de massa diferenciais ao redor do sistema, tem-se:

$$N(t) = -V \frac{dC}{dt} = W \frac{dq}{dt} = -\frac{4\pi\rho q_m r_c^2}{b} \frac{dr_c}{dt} \quad (4.9)$$

em que V , a , b , W , k_r e q_m representam, respectivamente, o volume da solução aquosa, o parâmetro de afinidade da isoterma de Langmuir, o coeficiente estequiométrico ($b = 1$), a massa de carvão de ossos, a constante da taxa de reação química de adsorção e a capacidade de adsorção máxima.

Caso uma das três etapas indicadas na eq. (4.8) seja comparativamente mais lenta que as demais, esta controlará o processo global de adsorção do metal. Três casos limites podem, então, ocorrer: (i) adsorção controlada pela transferência de massa externa (neste caso, $C_s|_{r=R_p} = 0$), (ii) adsorção controlada pela difusão na camada de cinzas (neste caso, $C_s|_{r=R_p} = C$ e $C_s|_{r=r_c} = 0$), e (iii) adsorção controlada pela reação química (neste caso, $C_s|_{r=r_c} = C$). Para cada situação, é possível obter uma expressão que permite calcular o tempo requerido para que a reação se processe a partir do raio R_p até r_c mediante integração de dr_c/dt com o tempo de 0 a t (LEVENSPIEL, 2000; FOGLER, 2002; HAN, 2002; BROUWERS e EIJK, 2002; SZUBERT *et al.*, 2006).

Caso todos os três mecanismos ocorram simultaneamente, as seguintes equações são obtidas, respectivamente, para o balanço de massa de manganês na solução aquosa, para o balanço de massa de manganês no sólido adsorvente e para a diminuição do raio do núcleo não reagido em relação ao tempo:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{\frac{4\pi R_p^2}{V} \left[C - \frac{q}{a(q_m - q)} \right]}{\frac{1}{k_e} + \frac{(R_p - r_c)R_p}{r_c D_{ef}} + \frac{R_p^2}{r_c^2 k_r}} \quad (4.10)$$

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\frac{4\pi R_p^2}{W} \left[C - \frac{q}{a(q_m - q)} \right]}{\frac{1}{k_e} + \frac{(R_p - r_c)R_p}{r_c D_{ef}} + \frac{R_p^2}{r_c^2 k_r}} \quad (4.11)$$

$$\frac{dr_c}{dt} = - \frac{\frac{bC}{\rho q_m} \left[C - \frac{q}{a(q_m - q)} \right]}{\frac{1}{k_e} + \frac{(R_p - r_c)R_p}{r_c D_{ef}} + \frac{R_p^2}{r_c^2 k_r}} \quad (4.12)$$

As eqs. (4.10), (4.11) e (4.12) estão sujeitas às condições iniciais descritas a seguir:

$$C(0) = C_0, \quad q(0) = 0 \quad \text{e} \quad r_c(0) = R_p \quad (4.13)$$

4.3. Solução numérica de modelos e estimação de parâmetros

Ambos os modelos desenvolvidos para descrever a adsorção descontínua de manganês em carvão de ossos bovinos foram resolvidos numericamente utilizando-se códigos computacionais escritos em linguagem Matlab. O modelo da difusão, eqs. (4.1) e (4.5), possui uma equação diferencial parcial que foi discretizada utilizando-se o método das diferenças finitas implícito (HOFFMAN, 1992; KIUSALAAS, 2005). A solução do modelo topoquímico, eqs. (4.10) a (4.12), foi obtida utilizando-se o método de Runge-Kutta de 4ª ordem. Mesma estratégia de solução numérica foi empregada por JENA *et al.* (2004) e por SARKAR e BANDYOPADHYAY (2011).

Os dados experimentais obtidos por SICUPIRA *et al.* (2014), utilizando-se uma solução de laboratório contendo íons de manganês Mn^{2+} , foram comparados com os perfis de concentração obtidos por ambos os modelos matemáticos. Os parâmetros cinético-difusivos k_e , D_{ef} e k_r foram obtidos numericamente pela minimização da função objetivo F utilizando-se uma rotina de otimização do software Matlab, que emprega o método simplex (LAGARIAS *et al.*, 1998; FINLAYSON, 2006). A função objetivo adotada neste trabalho foi o somatório dos quadrados das diferenças entre as concentrações calculadas C_{calc} e as experimentais C_{exp} .

$$F = \sum_{j=1}^{N_{exp}} (C_{calc,j} - C_{exp,j})^2 \quad (4.14)$$

O desvio percentual médio $E\%$ foi calculado utilizando-se a seguinte equação:

$$E\% = \frac{100}{N_{exp}} \sum_{j=1}^{N_{exp}} \frac{|C_{calc,j} - C_{exp,j}|}{C_{exp,j}} \quad (4.15)$$

4.4. Resultados e discussão

Inicialmente, as simulações foram realizadas para avaliar a consistência física de ambos os modelos na descrição do comportamento da adsorção descontínua de manganês em carvão de ossos bovinos. Em todas as condições avaliadas, a concentração de manganês diminuiu com o tempo até atingir uma dada condição de equilíbrio, dependendo da condição operacional, corroborando o comportamento experimental obtido por SICUPIRA *et al.* (2014). As simulações foram realizadas utilizando-se as condições mostradas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Condições operacionais utilizadas para simular a adsorção descontínua de manganês em carvão de ossos bovinos, conforme SICUPIRA *et al.* (2014).

Parâmetro	Símbolo	Unidade	Valor
Concentração inicial de manganês na fase aquosa	C_0	mg/l	100
Volume da fase aquosa	V	ml	400
Área superficial do carvão de ossos	$A_{s,w}$	m ² /g	93
Porosidade da partícula	ε	-	0,7975
Densidade real da partícula	ρ	g/m ³	2,9
Densidade aparente da partícula	ρ_a	g/m ³	0,5873

O efeito do diâmetro da partícula sobre a adsorção de manganês no carvão de ossos bovinos é mostrado na Figura 4.2. Os pontos representam os valores experimentais obtidos por SICUPIRA *et al.* (2014), enquanto as curvas representam as simulações realizadas utilizando-se o modelo de difusão (DM) e o modelo topoquímico ou do núcleo não reagido (SCM). Os parâmetros de ajuste encontram-se listados na

Tabela 4.2. Observa-se que a diminuição no diâmetro das partículas resulta em um tempo mais curto para alcançar o equilíbrio. A cinética da reação é muito rápida no início do processo, principalmente se partículas menores são utilizadas. Esse fato está relacionado com uma área de contato maior e, conseqüentemente, ao mais fácil acesso dos íons manganês aos sítios ativos do carvão de ossos bovinos. O diâmetro das partículas afeta a cinética de adsorção no início do processo, porém tem muito pouco efeito em intervalos longos de tempo. De acordo com o comportamento transiente mostrado na Figura 4.2, no entanto, estes efeitos são limitados quando as partículas com diâmetro $d_p \leq 0,147\text{mm}$ foram utilizadas.

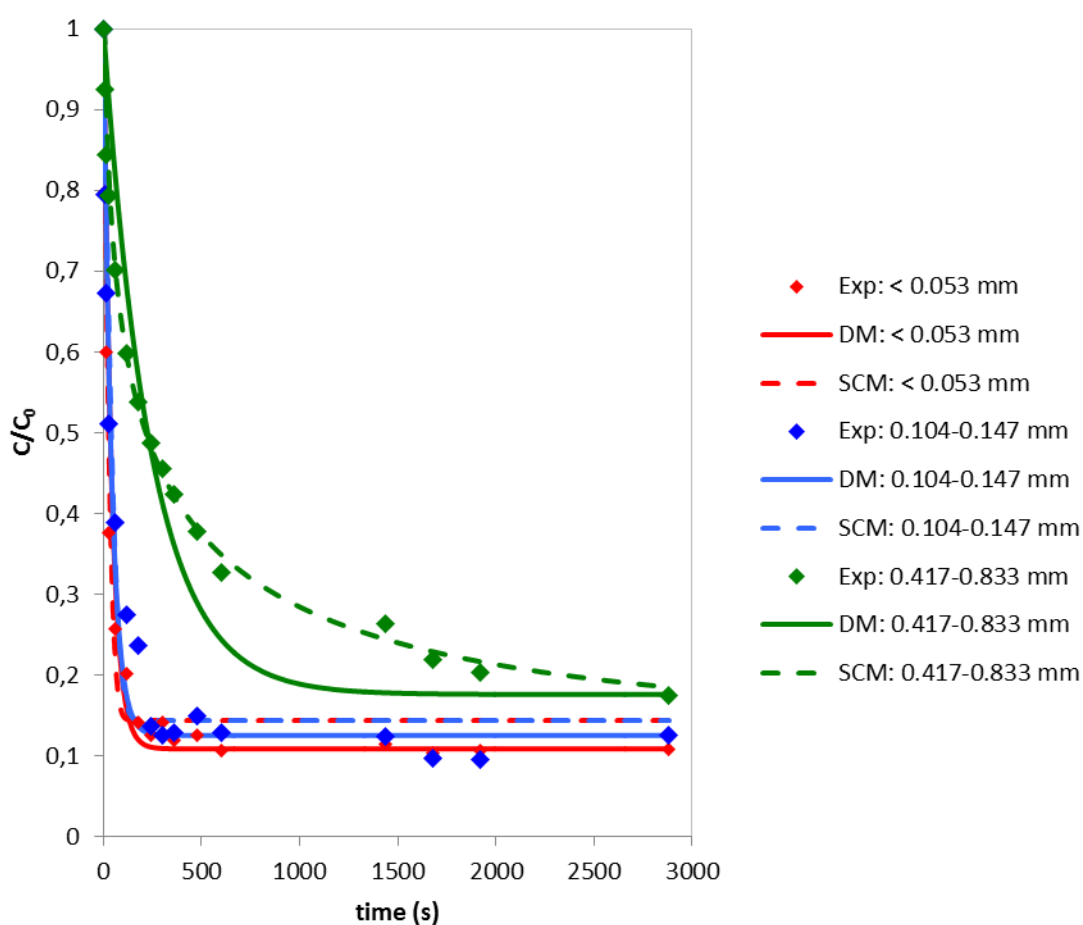


Figura 4.2. Efeito do diâmetro da partícula na adsorção do manganês em carvão de ossos bovinos (razão $S/L = 2/400\text{g/ml}$; $C_0 = 100\text{mg/l}$; $\text{pH}_i = 5,76$).

Ao comparar os resultados das simulações, obtidos com ambos os modelos, nota-se que o modelo de difusão descreveu de forma satisfatória o comportamento transiente experimental do sistema ($R^2 > 0,97$ e erro relativo $< 15\%$), mesmo quando

foram usadas partículas com menores diâmetros ($d_p \leq 0,147\text{mm}$). Nas condições operacionais analisadas, uma diminuição acentuada na concentração de manganês ocorreu no início do processo, seguida de um processo de estabilização. O modelo topoquímico também descreveu tal comportamento de modo satisfatório ($R^2 > 0,96$ e erro relativo $< 20\%$). No entanto, o resultado foi comparativamente inferior ao obtido pelo modelo de difusão quando partículas com menor diâmetro foram utilizadas, provavelmente porque, em dimensões menores, o núcleo não reagido e a região de cinzas possam não estar bem definidos. Por conseguinte, o modelo topoquímico reproduziu melhor o comportamento do sistema quando as partículas maiores do adsorvente são utilizadas ($d_p \geq 0,417\text{mm}$, com $R^2 > 0,99$ e erro relativo $< 3\%$).

Tabela 4.2. Parâmetros para os modelos da difusão e topoquímico com relação ao efeito do diâmetro de partícula (razão $S/L = 2/400\text{gm/l}$; $C_0 = 100\text{mg/l}$; $\text{pH}_i = 5,76$).

Diâmetro da partícula (mm)	Modelo da Difusão		Modelo Topoquímico	
	Coefficiente de correlação (R^2)	Erro percentual (%)	Coefficiente de correlação (R^2)	Erro percentual (%)
< 0,053	0,9701	14,2	0,9667	18,3
0,104-0,147	0,9719	13,7	0,9626	19,7
0,417-0,833	0,9731	13,9	0,9972	2,9

Em relação ao efeito da razão sólido/líquido, os resultados apresentados na Figura 4.3 revelam que uma porcentagem mais elevada de remoção de manganês foi obtida com o aumento da razão sólido/líquido, devido ao aumento no número de sítios ativos disponíveis no carvão de ossos. Como esperado, um maior tempo foi necessário para carregar o adsorvente com o aumento da razão sólido/líquido, apesar de as cinéticas de adsorção de manganês serem rápidas nos primeiros instantes. O modelo topoquímico se mostrou mais adequado na descrição dos dados experimentais ($R^2 > 0,99$ e erro relativo $< 10\%$) quando comparado ao modelo da difusão ($R^2 > 0,95$ e erro relativo $< 35\%$), conforme mostrado na Tabela 4.3.

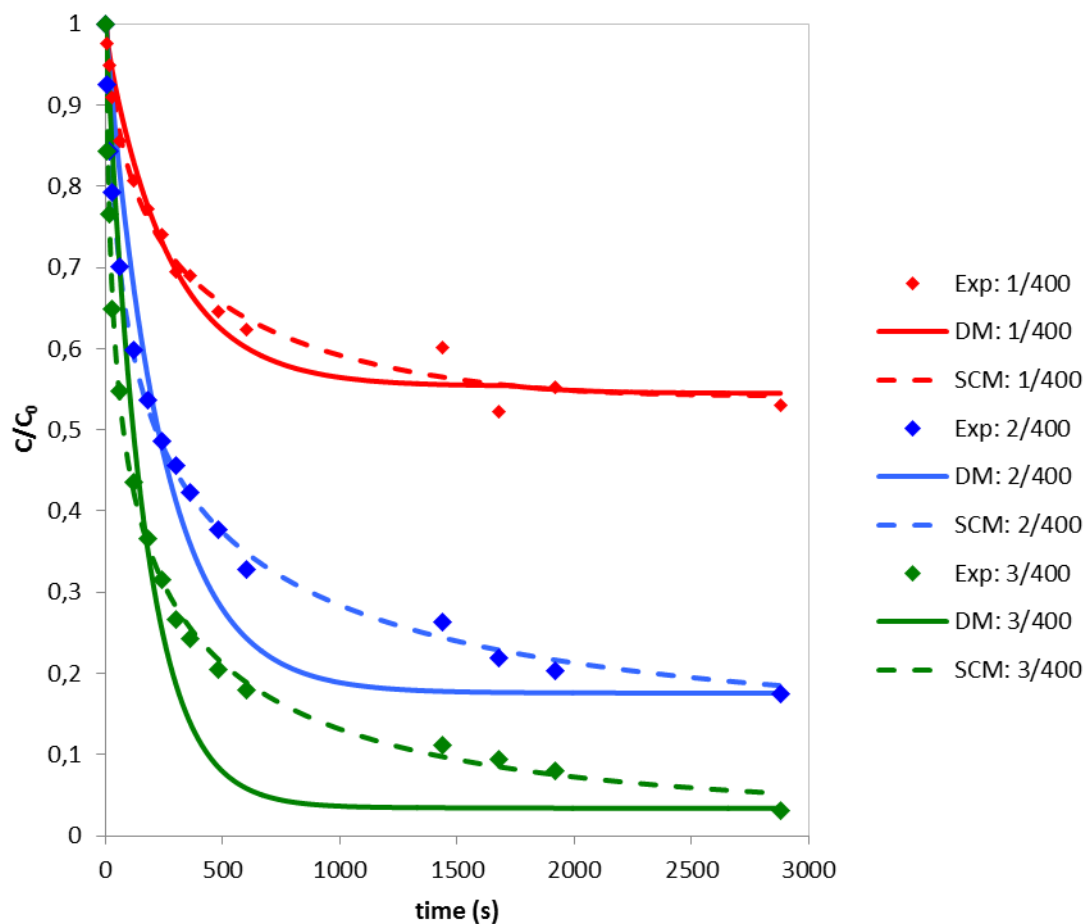


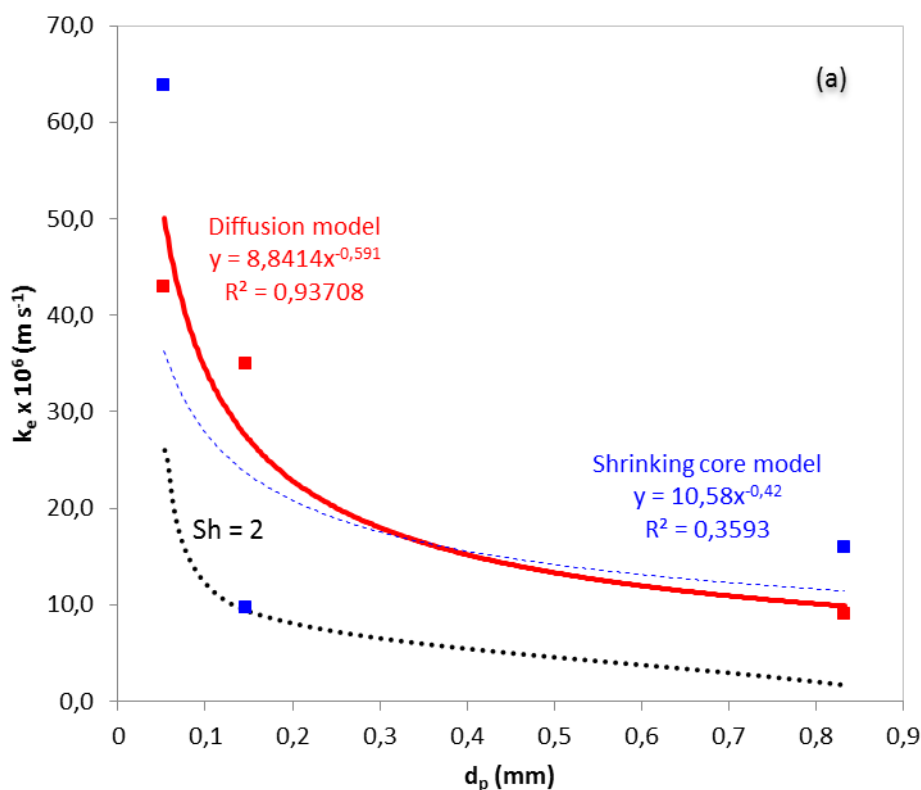
Figura 4.3. Efeito da razão sólido/líquido na adsorção de manganês em carvão de ossos bovinos ($d_p = 0,417-0,833\text{mm}$; $C_0 = 100\text{mg/l}$; $\text{pH}_i = 5,76$).

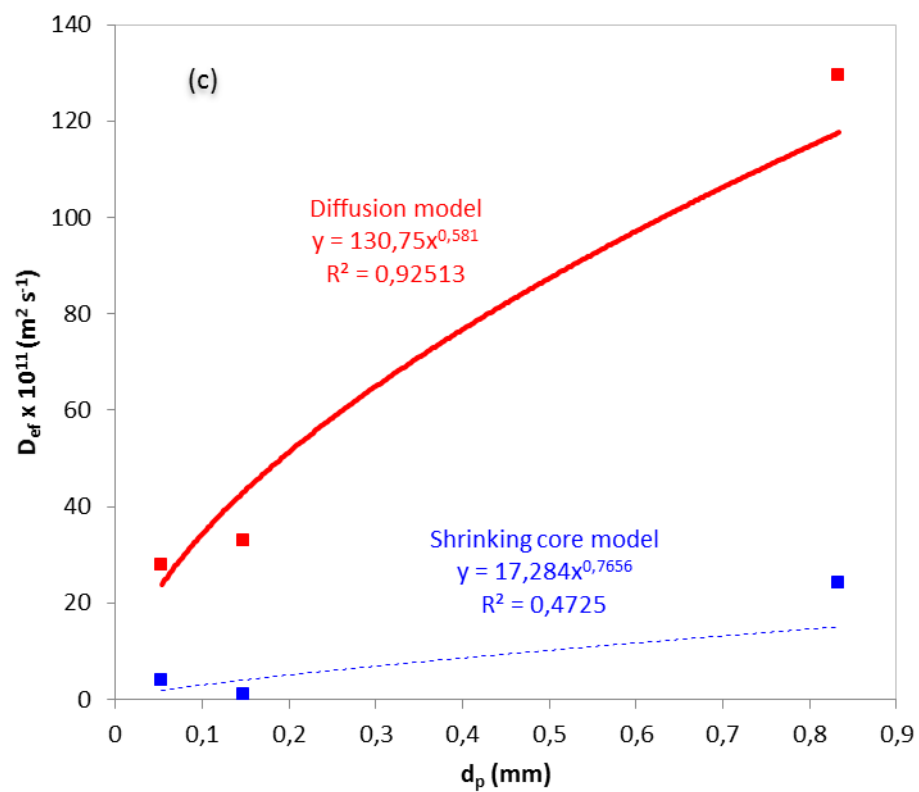
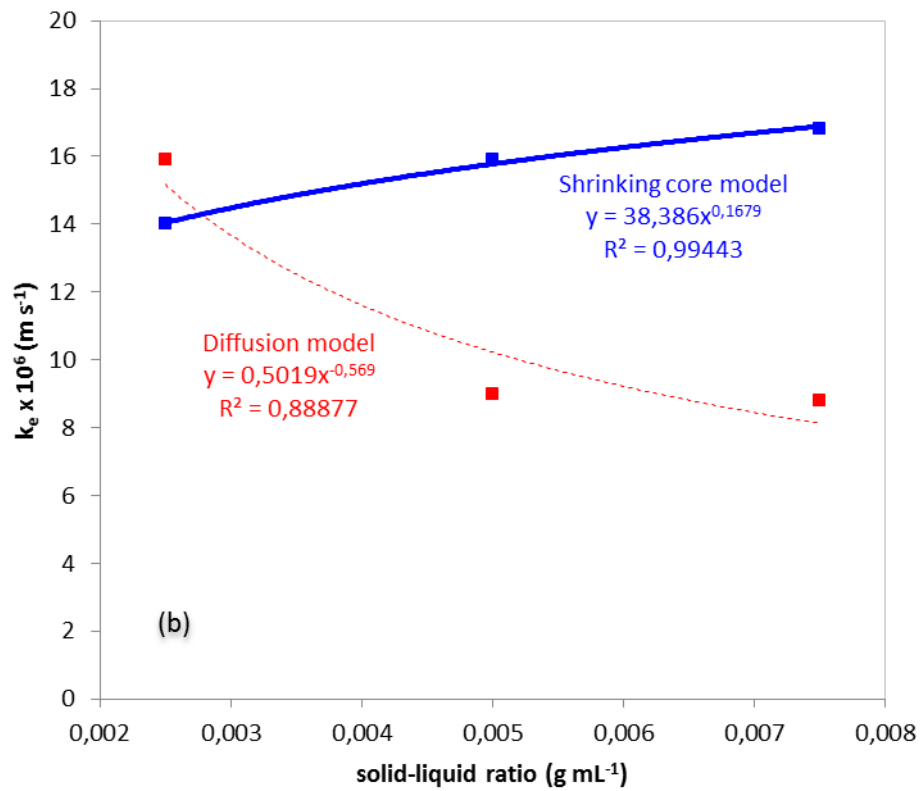
Tabela 4.3. Parâmetros de ajuste dos modelos da difusão e topoquímico com relação ao efeito da razão sólido/líquido ($d_p = 0,417-0,833\text{mm}$; $C_0 = 100\text{mg/l}$; $\text{pH}_i = 5,76$).

Razão sólido/líquido (g/ml)	Modelo da Difusão		Modelo Topoquímico	
	Coefficiente de correlação (R^2)	Erro médio percentual (%)	Coefficiente de correlação (R^2)	Erro médio percentual (%)
1/400	0,9833	2,8	0,9907	1,8
2/400	0,9731	13,9	0,9972	2,9
3/400	0,9597	32,8	0,9967	8,4

Os parâmetros de transporte k_e e D_{ef} estimados pelo ajuste dos modelos da difusão e topoquímico aos dados experimentais, assumindo-se uma reação instantânea

de adsorção de manganês no carvão de ossos bovinos, nas condições operacionais investigadas por SICUPIRA *et al.* (2014) são apresentados na Figura 4.4. O efeito de correlação entre os parâmetros ajustados não foi pronunciado, uma vez que, para cada condição de operação, as soluções praticamente convergiram para o mesmo resultado, mesmo quando diferentes valores iniciais dos parâmetros foram alimentados. Equações da lei de potência foram escolhidas para correlacionar os coeficientes de transporte como uma função das condições de operação investigadas. Tais equações são comumente usadas para descrever sistemas auto-semelhantes (sem escala de comprimento preferido), como verificado em estruturas ramificadas como fractais e partículas adsorventes (DO e NGUYEN, 1988). Como mostrado anteriormente, o modelo da difusão descreveu de forma mais satisfatória o efeito do tamanho da partícula, enquanto que o modelo topoquímico descreveu melhor o efeito da razão sólido/líquido. No entanto, as estimativas obtidas utilizando ambos os modelos foram incluídas na Figura 4.4. O modelo que apresentou maior coeficiente de determinação R^2 é representado por uma curva contínua larga, enquanto o modelo com menor coeficiente de determinação R^2 é representado por uma curva tracejada fina.





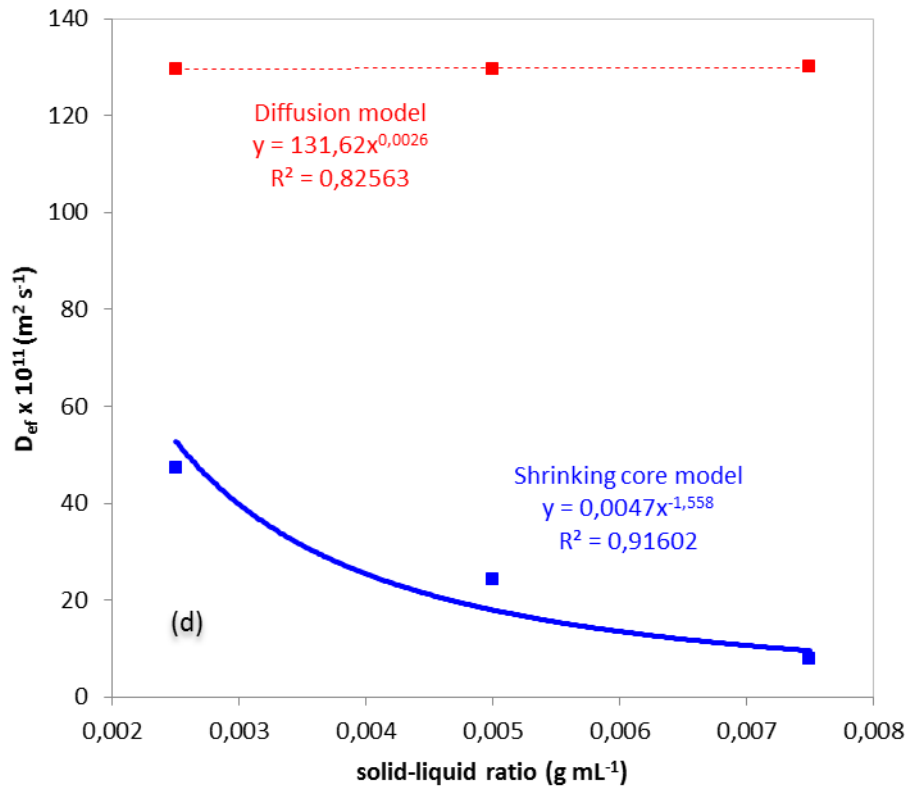


Figura 4.4. Parâmetros de transporte k_e e D_{ef} ajustados pelos modelos da difusão e topoquímico.

A dependência entre o coeficiente de transferência de massa externo e o diâmetro da partícula obtida por ambos os modelos, na média, foi $k_e \propto d_p^{-0.5}$, como mostrado na Figura 4.4a. Este resultado corrobora uma série de investigações anteriores (HARRIOTT, 1962; KUBOI *et al.*, 1974; ASAI *et al.*, 1988; ARMENANTE e KIRWAN, 1989; JADHAV e PANGARKAR, 1991). Valores do coeficiente de transferência de massa externa de manganês ao redor de uma esfera em um fluido estagnado infinito resulta em $Sh = 2$ (em que o número de Sherwood é dado por $Sh = \frac{k_e d_p}{D_{Mn}}$), com difusividade molecular do manganês na água $D_{Mn} = 6,88 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

em 25°C, de acordo com DOMENICO e SCHWARTZ (1998), cuja curva também é mostrada na Figura 4.4a. O desvio positivo do valor limite em $Sh = 2$ é atribuído à contribuição convectiva. Relativamente um maior desvio entre as estimativas dos dois modelos foi observado quando pequenas partículas foram utilizadas ($d_p \leq 0,147 \text{ mm}$), evidenciando a diminuição significativa na resistência de manganês na transferência de

massa externa quando micropartículas são usadas como material adsorvente. No que diz respeito ao efeito da razão sólido/líquido sobre o coeficiente de transferência de massa externo mostrado na Figura 4.4b, verificou-se ser de pouca importância, com valor médio de $k_e = (13 \pm 4) \times 10^{-6}$ m/s, considerando as estimativas de ambos os modelos, corroborando o trabalho experimental de ASAI *et al.* (1988).

Um efeito oposto entre a dependência do coeficiente de difusão intra-partícula e o diâmetro da partícula $D_{ef} \propto d_p^{0.6}$ foi identificado por ajuste dos dados experimentais ao modelo de difusão (Figura 4.4c). Como as resistências à transferência de massa externa e interna estão intimamente ligadas pela condição de contorno dada pela eq. (4.6c), logo uma maior resistência intra-partícula é esperada. O efeito resulta do maior caminho para a difusão intra-partícula de manganês quando maiores partículas de adsorvente são utilizadas. Portanto, os resultados obtidos podem ser eventualmente atribuídos à difusão nos poros de diferentes tamanhos. No que diz respeito ao efeito da razão sólido/líquido no coeficiente de difusão intra-partícula mostrado na Figura 4.4d, foi verificado um aumento significativo na resistência interna com o aumento na razão sólido/líquido (dependência $D_{ef} \propto (S/L)^{1.5}$), que se deve ao aumento na quantidade de partículas porosas.

O número de Biot da transferência de massa (que é análogo ao número de Biot da transferência de calor) é definido como a razão entre as resistências interna e externa à transferência de massa, ou seja: $Bi_m = \frac{k_e d_p}{D_{ef}}$. Se $Bi_m > 0,1$, a resistência à transferência de massa no interior das partículas é significativa e não pode ser desprezada (INCROPERA *et al.*, 2007). De acordo com tal parâmetro, a difusão do manganês nos poros do carvão de ossos bovinos é a etapa mais lenta do processo e, por esse motivo, controla a adsorção em todas as condições operacionais investigadas por SICUPIRA *et al.* (2014), uma vez que $Bi_m > 2$. Portanto, tem-se que o perfil de concentração de manganês não é uniforme ao longo do raio das partículas do material adsorvente.

4.5. Conclusões

A adsorção descontínua de manganês em carvão de ossos bovinos foi modelada utilizando-se duas abordagens matemáticas distintas considerando as partículas de carvão perfeitamente esféricas: o modelo da difusão e o modelo topoquímico. Os perfis de concentração simulados com ambos os modelos foram confrontados com os dados experimentais obtidos por SICUPIRA *et al.* (2014) e as seguintes conclusões foram obtidas:

- ambos os modelos descreveram adequadamente o comportamento transiente da adsorção de íons de manganês Mn^{2+} nas partículas de carvão de ossos. De fato, a concentração de manganês na fase aquosa externa diminuiu com o tempo até atingir uma certa condição de equilíbrio, que depende das condições operacionais estabelecidas;
- o modelo de difusão descreveu mais adequadamente o efeito do diâmetro da partícula, enquanto que o modelo topoquímico descreveu melhor o efeito da razão sólido-líquido. A adsorção de manganês foi favorecida quando: (i) partículas menores de adsorvente foram utilizadas, por proporcionar maior área de contato e um conseqüente acesso mais fácil aos sítios ativos do carvão de ossos, embora esse efeito seja limitado a diâmetros de partícula com $d_p \leq 0,147mm$, e (ii) maiores razões sólido-líquido foram utilizadas, devido ao aumento do número de sítios disponíveis para a reação de adsorção; e,
- os parâmetros de transferência de massa externa e intra-partícula foram avaliados variando-se o diâmetro das partículas e a razão sólido-líquido. As dependências identificadas no presente trabalho corroboraram estudos anteriores disponíveis na literatura. A transferência de massa intra-partícula é a etapa controladora da adsorção de manganês no carvão de ossos bovinos, nas condições de operacionais investigadas por SICUPIRA *et al.* (2014).

5. Modelagem da adsorção contínua de manganês em carvão de ossos bovinos em uma coluna de leito fixo

Neste capítulo apresenta-se o desenvolvimento de um modelo matemático para descrever a adsorção contínua de manganês em carvão de ossos bovinos em colunas de leito fixo. O modelo incorpora a existência de dispersão axial ao longo do leito, mediante uso da abordagem *backmixing* (ou retrofluxos). Incorpora, também, as resistências à transferência de massa interna e intra-partícula, bem como a resistência à reação química de adsorção do manganês nos sítios ativos do carvão de ossos bovinos, mediante uso da abordagem topoquímica, que se mostrou adequada à descrição do sistema operado descontinuamente (em batelada). O conteúdo deste capítulo constitui o artigo aceito em 05/04/2016 para publicação no periódico científico *Brazilian Journal of Chemical Engineering*

5.1. Introdução

A preocupação com a proteção do meio ambiente e a manutenção da saúde pública tem estimulado as indústrias a investirem no tratamento de seus efluentes. Além das tecnologias tradicionais, tais como precipitação química, tornou-se habitual utilizar métodos de separação mais eficazes e ou mais caros, como é o caso da troca iônica, adsorção, separação por membranas e métodos eletroquímicos (GOEL *et al.*, 2005). Neste contexto, a utilização de colunas de adsorção de leito fixo tem sido proposta para o tratamento de soluções aquosas diluídas para a remoção de vários metais. O método pode complementar as tecnologias tradicionais, visando o polimento de soluções aquosas para atender à legislação ambiental (VOLESKY, 2001; PEREIRA *et al.*, 2007). Dentre as vantagens do uso de colunas de adsorção, incluem-se a necessidade de um pequeno espaço físico, a possibilidade de reutilizar o material adsorvente, o tratamento contínuo de grandes volumes de soluções aquosas e a simplicidade operacional (CHERN e CHIEN, 2002; SELATINA *et al.*, 2004).

A avaliação da operação de uma coluna de adsorção de leito fixo em escala industrial requer o uso de um modelo matemático adequado, robusto e confiável para descrever os principais fenômenos que ocorrem simultaneamente no interior desse

reator em funcionamento contínuo, a saber, hidrodinâmica, transferência de massa e reações químicas (RODRIGUES *et al.*, 1989; NOUH *et al.*, 2010).

A análise da hidrodinâmica em colunas de leito fixo pode ser realizada por meio de diferentes aproximações matemáticas. Como nem todos os reatores tubulares exibem o comportamento do escoamento empistonado, alguns artifícios são requeridos para quantificar os desvios do escoamento ideal, como é o caso do modelo da dispersão axial (abordagem contínua) e o modelo *backmixing* ou retrofluxos (abordagem discreta) (ROININEN e ALOPAEUS, 2011). O escoamento empistonado constitui a abordagem matemática mais simples para descrever a hidrodinâmica em reatores tubulares. Considera-se que a fase fluida se move com escoamento similar ao de um pistão, logo os elementos de fluido movem com mesma velocidade e permanecem no interior da coluna exatamente o mesmo intervalo de tempo, isto é, os elementos de fluido apresentam o mesmo tempo de residência (FOGLER, 2002). Por desconsiderar os efeitos de mistura axial, o modelo empistonado é usado apenas em estimativas preliminares de engenharia (ALOPAEUS *et al.*, 2008; BOUFFARD e WEST-SELLS, 2009). A não incorporação dos efeitos de mistura axial no projeto de colunas pode resultar em soluções distantes da realidade por superestimar os reais valores das taxas de transferência de massa no interior deste tipo de reator. Segundo BART (2005), a transferência de massa em colunas pode ser reduzida em até 30% devido à presença de mistura axial.

A mistura axial no escoamento de fluidos em colunas industriais é provocada pela presença de fatores tais como o fluxo oscilatório, difusão molecular e turbulenta nas direções axial e radial, pequenos turbilhões e caminhos preferenciais (SAFARI *et al.*, 2012). Este fenômeno ocorre quando porções de fluido se movem em todas as direções, inclusive na direção oposta à direção principal do escoamento. Por esta razão, os elementos de fluido se deslocam em diferentes velocidades, oscilando em torno da velocidade principal prevista pelo modelo de escoamento empistonado. Portanto, a presença de mistura axial promove um espalhamento dos perfis de concentração na direção longitudinal, reduz as taxas de transferência de massa e, portanto, deve obrigatoriamente ser considerada no projeto de colunas (HATZIKIOSEYIAN *et al.*, 2001).

O modelo da dispersão axial foi originalmente proposto por DANCKWERTS (1953) e considera que todos os fatores que promovem o desvio do fluxo da fase fluida da condição de escoamento empistonado podem ser atribuídos a um único parâmetro E , denominado coeficiente de dispersão axial, que é determinado experimentalmente utilizando-se um método convencional de injeção de traçador:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = E \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u_0 \frac{\partial C}{\partial z} - \left(\frac{1-\phi}{\phi} \right) k_e A_L (C - C_s) \quad (5.1)$$

A estrutura matemática do modelo da dispersão axial consiste em uma equação diferencial parcial apresenta solução analítica somente em situações simplificadas. O modelo da dispersão axial constitui-se no modelo empistonado quando $E = 0$. Apesar da dificuldade matemática, o modelo da dispersão axial é considerado um modelo clássico que é aplicado na descrição de muitas situações, por exemplo, no reprocessamento de combustível, extração em biorreatores e tratamento de efluentes (FERNÁNDEZ *et al.*, 1994; TORAB-MOSTAEDI e SAFDARI, 2010).

O modelo de *backmixing* considera a coluna constituída por uma série de estágios interconectados através dos quais as fases escoam entre si, tendo sido bastante empregado na simulação de colunas de extração por solventes (VIDAURRI e SHERK, 1985; MANSUR *et al.*, 2003). A fase fluida nos estágios está perfeitamente misturada, assemelhando-se ao modelo clássico de tanques em série (MACMULLIN e WEBER, 1935), porém, com a presença de fluxos contrários entre os estágios adjacentes como decorrência da mistura axial na fase fluida ao longo da coluna. Como a coluna é representada como uma série de estágios comportando-se como tanques de mistura perfeita (CSTR – *Continuous Stirring Tank Reactors*), o modelo *backmixing* é constituído por um conjunto de equações diferenciais ordinárias.

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é propor um modelo matemático para descrever a adsorção contínua de manganês em carvão de ossos bovinos em uma coluna de leito fixo. Embora aplicado a uma separação específica, o modelo pode ser empregado para simular a remoção de outros metais presentes em soluções aquosas distintas, desde que tais fases fluidas atendam às considerações estabelecidas. Para o desenvolvimento do modelo, duas abordagens matemáticas foram incorporadas: (i) o

modelo *backmixing*, utilizado para descrever o escoamento do fluido no interior da coluna de leito fixo, e (ii) o modelo topoquímico, que se mostrou adequado para a descrição da adsorção descontínua de manganês em carvão de ossos bovinos, principalmente quando partículas maiores do adsorvente são utilizadas ($d_p \geq 0,417\text{mm}$, Capítulo 4).

O modelo proposto foi usado para estudar o comportamento do sistema com relação a variáveis de operação da coluna de leito fixo e para estimar parâmetros hidrodinâmicos e cinético-difusivos, nas condições operacionais investigadas. Uma vez validado, o modelo pode ser estendido para o projeto e a otimização de uma coluna de adsorção de leito fixo nas escalas piloto e industrial.

5.2. Desenvolvimento do modelo contínuo

O modelo desenvolvido para descrever a adsorção contínua de manganês em colunas de leito fixo é desenvolvido com base nos seguintes pressupostos:

- a) a coluna é um tubo cilíndrico com geometria constante, altura de leito h e raio da coluna R . A coluna é dividida em N estágios hipotéticos de mesmo volume V_i , nos quais a polpa (carvão + solução aquosa) é perfeitamente misturada, como mostrado esquematicamente na Figura 5.1;
- b) a fase aquosa é um fluido isotérmico e incompressível, alimentado no estágio 1 com vazão constante Q e a concentração inicial de manganês C_0 que escoam do topo à base da coluna;
- c) a fase sólida é estacionária e constitui o carvão de ossos bovinos que preenche a coluna. As partículas de carvão possuem geometria perfeitamente esférica, com raio R_p em que os sítios ativos estão homogeneamente distribuídos. Nenhum caminho preferencial dentro de leito sólido é considerado, logo as partículas encontram-se bem distribuídas dentro da coluna;
- d) o processo de adsorção de manganês no interior da coluna pode ocorrer até o leito fixo de carvão de ossos bovinos alcançar a condição de saturação, o que corresponde, portanto, à capacidade máxima de fixação de manganês q_m . Segundo SICUPIRA *et al.* (2014), a condição de equilíbrio é dada pela isoterma de Langmuir, enquanto que a reação química entre o manganês e o carvão de

- ossos bovinos é irreversível conforme a reação estequiométrica descrita na eq. (4.7);
- e) o pH da fase aquosa é mantido constante com o tempo e o comprimento da coluna, devido ao efeito tampão da dissolução da calcita presente no carvão de ossos bovinos (SICUPIRA *et al.*, 2014);
 - f) a fase aquosa sofre efeito da dispersão axial descrito pelo modelo de *backmixing* (ROD *et al.*, 1983; LORENZ *et al.*, 1990; MANSUR *et al.*, 2003), quantificado pelo coeficiente de *backmixing* α , constante ao longo de toda a coluna, e que corresponde à fração de líquido que escoar no sentido contrário ao fluxo aquoso principal (Figura 5.1);
 - g) a adsorção de manganês nas partículas de carvão de ossos bovinos é descrita pelo modelo topoquímico, o qual foi considerado adequado em etapa anterior do presente estudo (Capítulo 4). Segundo este modelo, as partículas esféricas de carvão de ossos encontram-se rodeadas por uma película aquosa externa. Dentro das partículas existem duas regiões distintas mostradas esquematicamente na Figura 5.2: (i) a camada de cinzas através da qual a difusão intra-partícula de manganês ocorre ($r_c \leq r < R_p$), e (ii) a região do núcleo não reagido ($0 \leq r \leq r_c$) que se move em direção ao centro da partícula à medida em que a reação química entre o metal e os sítios ativos ocorre;
 - h) as propriedades físicas da fase aquosa (densidade, viscosidade, tensão superficial), da fase sólida (raio de partícula e porosidade), e de empacotamento de leito (porosidade) são mantidas constantes com o tempo e o comprimento da coluna.

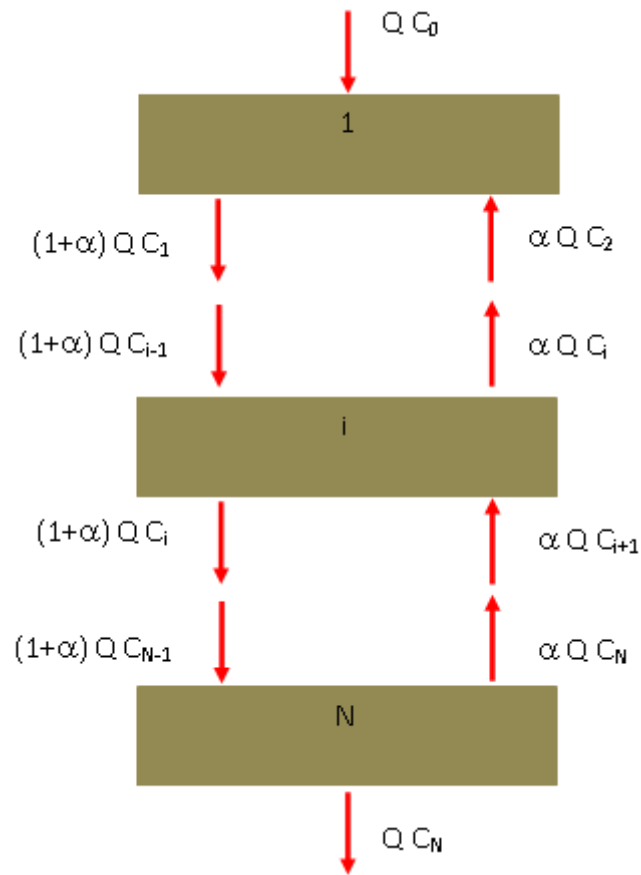


Figura 5.1. Esquema da coluna de adsorção de acordo com o modelo *backmixing*.

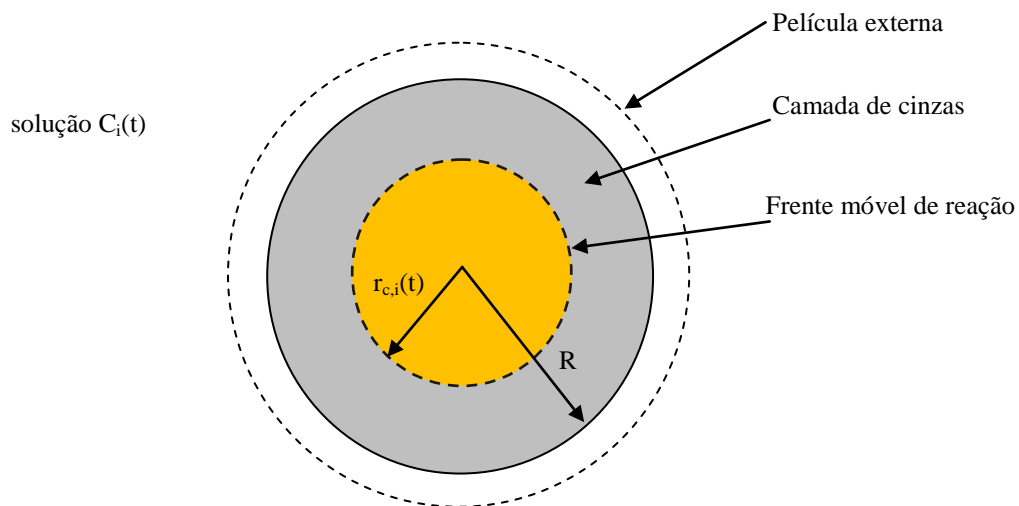


Figura 5.2. Esquema da partícula adsorvente de acordo com o modelo topoquímico no estágio i .

Uma vez estabelecidas tais condições, um balanço de massa realizado em cada um dos estágios da coluna de adsorção (estágios 1, i e N, em que $i = 2, \dots, N-1$), estabelece as seguintes equações:

- Balanço de massa de manganês na fase aquosa (estágios 1, i e N, respectivamente, em que $i = 2, \dots, N-1$).

$$(1-\phi)V_1 \frac{dC_1}{dt} = QC_0 + \alpha QC_2 - (1+\alpha)QC_1 - \frac{4\pi R_p^2 \left[C_1 - \frac{q_1}{a(q_m - q_1)} \right]}{\frac{1}{k_e} + \frac{(R_p - r_{c,1})R_p}{r_{c,1}D_{ef}} + \frac{R_p^2}{r_{c,1}^2 k_r}} \quad (5.2a)$$

$$(1-\phi)V_i \frac{dC_i}{dt} = (1+\alpha)QC_{i-1} + \alpha QC_{i+1} - (1+2\alpha)QC_i - \frac{4\pi R_p^2 \left[C_i - \frac{q_i}{a(q_m - q_i)} \right]}{\frac{1}{k_e} + \frac{(R_p - r_{c,i})R_p}{r_{c,i}D_{ef}} + \frac{R_p^2}{r_{c,i}^2 k_r}} \quad (5.2b)$$

$$(1-\phi)V_N \frac{dC_N}{dt} = (1+\alpha)QC_{N-1} - (1+\alpha)QC_N - \frac{4\pi R_p^2 \left[C_N - \frac{q_N}{a(q_m - q_N)} \right]}{\frac{1}{k_e} + \frac{(R_p - r_{c,N})R_p}{r_{c,N}D_{ef}} + \frac{R_p^2}{r_{c,N}^2 k_r}} \quad (5.2c)$$

- Balanço de massa de manganês na fase sólida (estágio $i = 1, \dots, N$)

$$\rho\phi V_i \frac{dq_i}{dt} = \frac{4\pi R_p^2 \left[C_i - \frac{q_i}{a(q_m - q_i)} \right]}{\frac{1}{k_e} + \frac{(R_p - r_{c,i})R_p}{r_{c,i}D_{ef}} + \frac{R_p^2}{r_{c,i}^2 k_r}} \quad (5.3)$$

- Varição da frente de reação nas partículas do adsorvente (estágios $i = 1, \dots, N$).

$$\frac{dr_{c,i}}{dt} = - \frac{bR_p^2 C_i \left[C_i - \frac{q_i}{a(q_m - q_i)} \right]}{\frac{1}{k_e} + \frac{(R_p - r_{c,i})R_p}{r_{c,i}D_{ef}} + \frac{R_p^2}{r_{c,i}^2 k_r}} \quad (5.4)$$

O modelo é constituído por um sistema contendo $3N$ equações diferenciais ordinárias, que devem ser resolvidas numericamente para estabelecer as concentrações teóricas de manganês ao longo dos diferentes estágios da coluna em função do tempo, a partir das seguintes condições iniciais:

$$C_i = 0; \quad q_i = 0; \quad \text{e} \quad r_{c,i} = R_p \quad i = 1, \dots, N \quad (5.5)$$

5.3. Solução numérica e estimação dos parâmetros

O modelo matemático desenvolvido, no presente trabalho, para descrever a adsorção contínua de manganês em carvão de ossos bovinos em uma coluna de leito fixo consiste em um sistema que contém $3N$ equações diferenciais ordinárias de 1ª ordem, eq. (5.2 a 5.4), sujeitas às condições iniciais dadas pela eq. (5.5). Diferentemente dos modelos de dispersão axial e de difusão, que resultam em um sistema de equações diferenciais parciais, a incorporação de modelos mais simples, como o modelo de *backmixing* e o topoquímico para descrever, respectivamente, a hidrodinâmica na coluna e o processo cinético-difusivo da adsorção de manganês no carvão de ossos bovinos, resulta em um sistema de equações diferenciais ordinárias simples, que são resolvidas numericamente pelo método de Runge–Kutta de 4ª ordem. O sistema não apresenta problema de rigidez para as condições operacionais avaliadas. No presente trabalho, a solução numérica do modelo foi obtida utilizando o software Matlab.

O modelo de *backmixing* acoplado ao modelo *topoquímico* contém diversos parâmetros que são estimados a partir dos dados experimentais obtidos por SICUPIRA *et al.* (2015). O número de estágios que representa a coluna foi estimado utilizando-se os dados experimentais no cálculo das funções de distribuição dos tempos de residência assumindo um modelo de tanques em série (FOGLER, 2002). Verificou-se que a coluna pode ser descrita utilizando entre 3-5 tanques ideais em série para as condições de operação estudadas, por conseguinte, $N = 5$ foi assumido em todos os cálculos.

Os coeficientes de *backmixing*, de transferência de massa na fase externa, de difusão intra-partícula e da taxa de reação química foram estimados minimizando-se uma função objetivo F . Para tal, foi utilizada uma rotina de otimização disponível no

software Matlab, que utiliza o método de busca direta simplex Nelder-Mead (NELDER e MEAD, 1965; GILAT e SUBRAMANIAN, 2014). A função objetivo adotada neste trabalho é o somatório do quadrado dos desvios entre os valores calculados da concentração C_{calc} e os resultados experimentais das concentrações de manganês C_{exp} :

$$F = \sum^{N_{exp}} (C_{calc} - C_{exp})^2 \quad (5.6)$$

O desvio médio percentual foi calculado para avaliar a proximidade entre as concentrações obtidas numericamente e os dados experimentais:

$$E\% = \frac{100}{N_{exp}} \sum_{j=1}^{N_{exp}} \frac{|C_{calc,j} - C_{exp,j}|}{C_{exp,j}} \quad (5.7)$$

5.4. Resultados e discussão

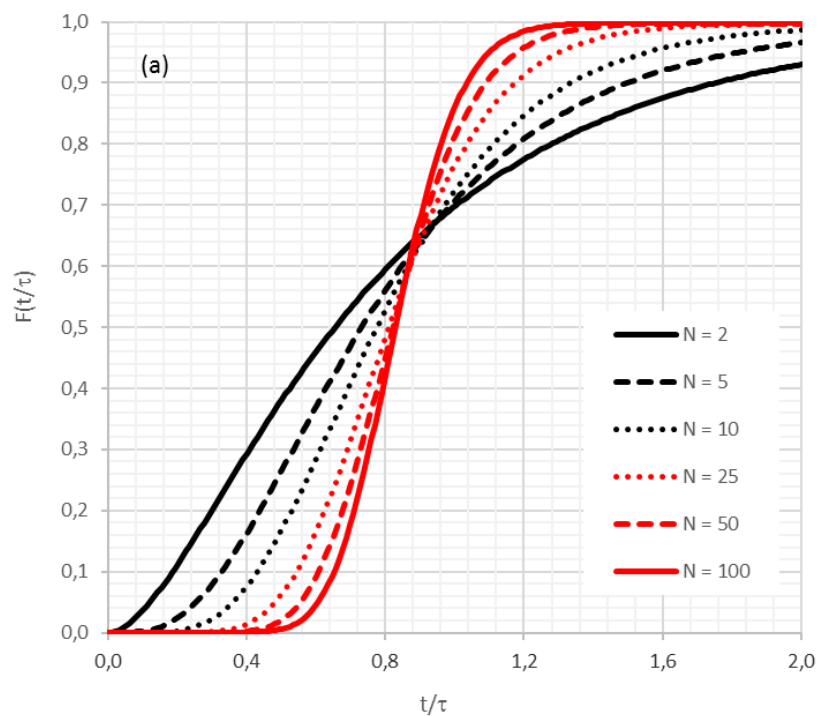
Os dados experimentais obtidos por SICUPIRA *et al.* (2015) para a adsorção contínua de manganês no carvão de ossos bovinos em colunas de leito fixo foram utilizados para avaliar a precisão do modelo desenvolvido neste trabalho. Os parâmetros característicos da coluna estão listados na Tabela 5.1. Os parâmetros de equilíbrio da adsorção de manganês no carvão de ossos bovinos obtidos por SICUPIRA *et al.* (2014) não variaram nas simulações ($a = 0,71/\text{mg}$ e $q_m = 18,8\text{mg/g}$).

Tabela 5.1. Parâmetros da coluna utilizados por SICUPIRA *et al.* (2015).

Porosidade do leito (-)	Densidade do leito (g/l)	Diâmetro da coluna (cm)	Diâmetro médio das partículas (cm)
0,77	650	2,2	0,03125

O efeito dos parâmetros de ajuste do modelo *backmixing* (número de estágios teóricos da coluna e coeficiente *backmixing*) nos padrões de escoamento da fase fluida por meio da coluna de leito fixo foi investigada para mostrar que o modelo de *backmixing* acoplado ao modelo *topoquímico* é equivalente ao modelo da dispersão axial acoplado ao modelo da difusão. Os resultados da influência de tais parâmetros na

simulação das concentrações de manganês na fase fluida na saída da coluna (curva $F(t/\tau)$, em que τ é o tempo médio de passagem através de toda a coluna) são mostrados na Figura 5.3. De acordo com a forma das curvas mostradas na Figura 5.3(a), pode ser visto que a resposta do modelo *backmixing* muda de uma condição de fluxo misto quando o número de estágios é pequeno (curva suave), aproximando-se gradualmente da condição de escoamento empistonado quando o número de estágios N cresce indefinidamente (curva íngreme). O efeito da mistura axial é mostrado na Figura 5.3(b), em que a resposta do modelo *backmixing* muda da condição de fluxo empistonado, quando $\alpha = 0$, para se aproximar gradualmente da condição de escoamento com mistura perfeita quando α é aumentado (curva suave). Embora seja matematicamente mais simples que o modelo da dispersão axial, o modelo de *backmixing* descreve de modo equivalente os diversos padrões de escoamento da fase fluida através da coluna de leito fixo.



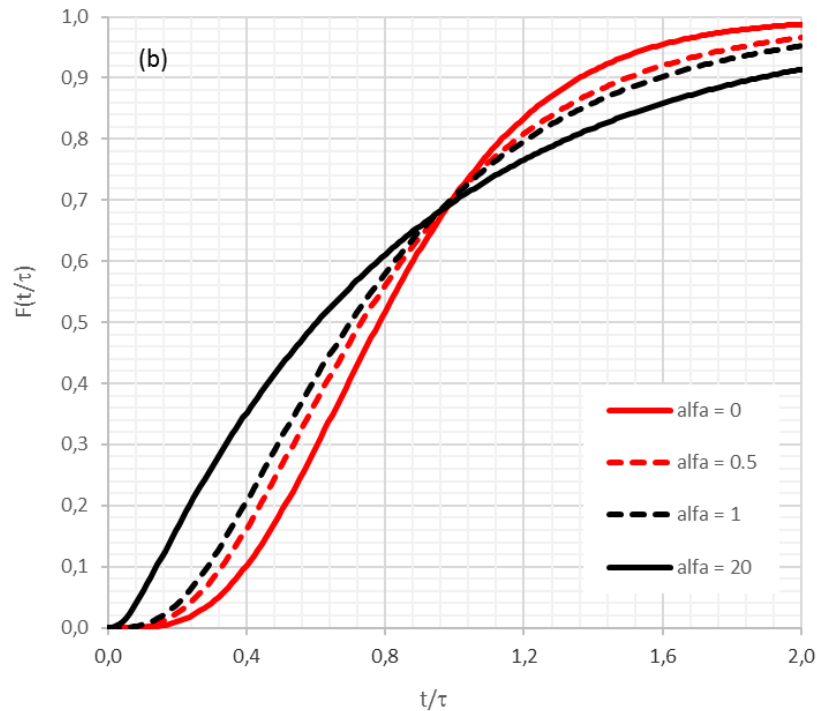


Figura 5.3. Efeito dos parâmetros de ajuste do modelo *backmixing* nas concentrações na saída da coluna: (a) número de estágios teóricos, e (b) coeficiente de *backmixing*.

Os efeitos das variáveis operacionais altura do leito (8 e 16cm) e vazão de alimentação (3 e 7,5ml/min) também foram avaliados. A consistência física foi observada em todas as simulações feitas. O modelo descreve de forma satisfatória a adsorção de manganês no carvão de ossos bovinos para as condições de operação da coluna analisadas, com coeficiente de correlação superior a 0,99 e o desvio percentual médio inferior a 15%. Assume-se que a coluna tenha alcançado as condições de saturação e de ruptura quando a concentração de manganês na saída do leito atinge, respectivamente, 5% e 95% da concentração de metal alimentado no topo da coluna. Um resumo dos valores encontrados nas simulações é apresentado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Parâmetros hidrodinâmicos, cinético-difusivos e de ajuste do modelo proposto, nas condições operacionais avaliadas por SICUPIRA *et al.* (2015).

Altura do leito fixo (cm)	8	8	16
Vazão da alimentação (ml/min)	3	7,5	7,5
Concentração inicial de manganês (mg/l)	94,10	93,50	92,67
$k_e \times 10^4$ (m/s)	5,61	7,28	4,74
$D_{ef} \times 10^8$ (m ² /s)	4,44	5,96	3,86
$k_r \times 10^4$ (m/s)	8,22	8,65	6,50
α (-)	0,501	0,832	0,832
Bi_m (-)	3,95	3,82	3,84
R^2 (-)	0,9915	0,9913	0,9953
Desvio médio relativo percentual (%)	10,7	6,9	14,5

O efeito da vazão de alimentação sobre a adsorção de manganês no interior da coluna é mostrado na Figura 5.4. Observa-se que o aumento da vazão diminui os tempos de ruptura e de saturação, corroborando a literatura (PADMESH *et al.*, 2005; AKSU *et al.*, 2007) e a observação experimental (Tabela 5.2). A forma dos perfis de concentração de metal na saída da coluna é muito semelhante para as duas condições simuladas, mas a inclinação da curva aumenta quanto maior é a vazão de alimentação.

O aumento na vazão de alimentação produz uma maior agitação no interior do leito, levando assim a um nível mais elevado de mistura no líquido que flui na direção axial da coluna e, portanto, uma maior dispersão axial é verificada. O modelo identificou tal comportamento hidrodinâmico corretamente (ver Tabela 5.2). No que diz respeito aos efeitos de transferência de massa, o aumento da mistura na fase fluida reduz a espessura do filme líquido em torno das partículas e, conseqüentemente, eleva a taxa de transferência de manganês na fase aquosa externa. Por esta razão, as condições de ruptura e de saturação da coluna são alcançadas mais rapidamente nos níveis mais elevados de vazão.

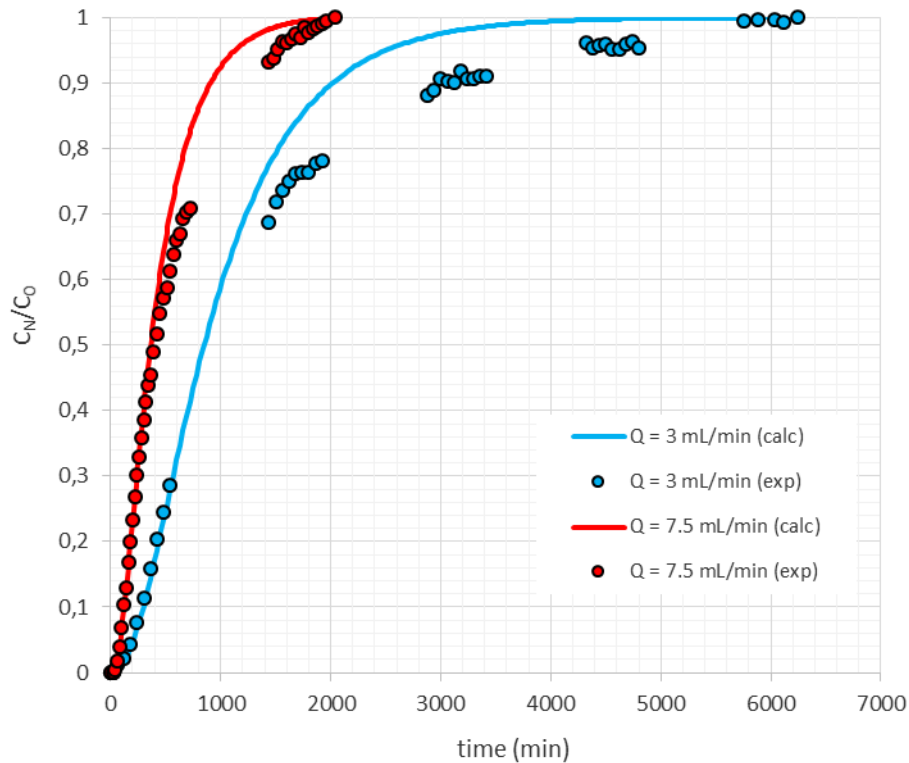


Figura 5.4. Efeito da vazão de alimentação na concentração de manganês na saída da coluna ($N = 5$ estágios, $h = 8$ cm).

O efeito da altura da coluna de leito sobre a adsorção de manganês no carvão de ossos na coluna de leito fixo é mostrado na Figura 5.5. A forma da curva teórica concorda com a observação experimental para ambas as condições operacionais simuladas, e a inclinação do perfil de concentração de manganês na saída da coluna torna-se menos pronunciada à medida que a altura do leito é elevada, corroborando os resultados disponíveis na literatura (HAN *et al.*, 2007; SINGH *et al.*, 2009). Observa-se que quanto maior é a altura do leito, maior será o tempo necessário para a coluna atingir as condições de ruptura e de saturação. No trabalho experimental realizado por SICUPIRA *et al.* (2015), o aumento na altura do leito da coluna de leito de 8cm para 16cm decorre do aumento da massa de carvão de osso de 20g para 40g, o que resulta em maior número de sítios ativos disponíveis no leito fixo para a adsorção de manganês. Por esta razão, eleva-se o tempo necessário para que a coluna alcance as condições de ruptura e de saturação.

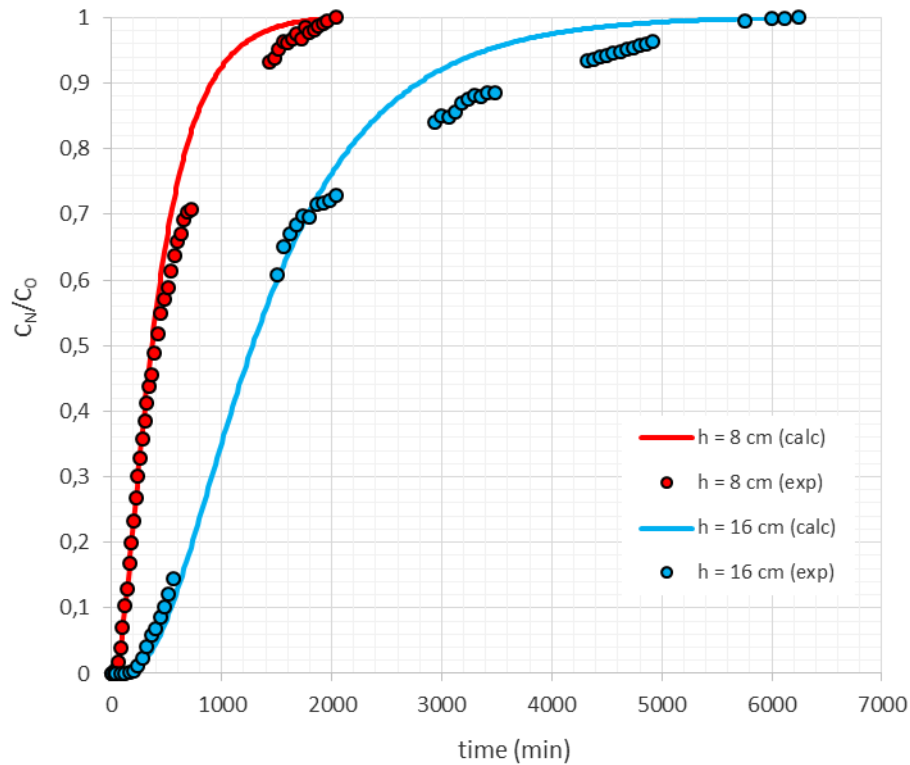


Figura 5.5. Efeito da altura do leito fixo na concentração de manganês na saída da coluna ($N = 5$ estágios, $Q = 7,5\text{ml/min}$).

Os valores dos parâmetros ajustados mostrados na Tabela 5.2 demonstram que as variáveis operacionais, vazão de alimentação e altura do leito da coluna, afetam a hidrodinâmica na coluna e os parâmetros cinético-difusivos. Para as condições avaliadas, o padrão de escoamento na coluna é afetado apenas pela vazão de alimentação; de fato, o aumento no coeficiente *backmixing* α é uma consequência do maior grau de mistura axial na fase fluida no interior da coluna. Nenhum efeito sobre a hidrodinâmica da coluna é observado em consequência da modificação da altura do leito fixo, nas condições estudadas. Em relação aos parâmetros cinético-difusivo, maiores vazões de alimentação reduzem a resistência imposta sobre a transferência de massa de manganês, mais notoriamente a resistência à transferência de massa na fase fluida externa, o que resulta em maiores taxas globais de adsorção do metal, uma vez, que o acesso do manganês aos sítios ativos no interior da partícula é facilitado. Ao contrário, o valor do coeficiente de transferência de massa externa k_e reduziu devido ao aumento na altura do leito fixo da coluna. A dependência $k_e \propto h^{-0,43}$ foi obtida no presente estudo, o que corrobora a correlação empírica proposta por RAHBAR-KELISHAMI e

BAHMANYAR (2012) obtida em colunas de extração com recheio empacotado, bem como correlações empíricas clássicas para películas descendentes (*falling films*) e a teoria da penetração (CUSSLER, 2007). Tal comportamento deve ocorrer provavelmente em decorrência das menores taxas de transferência de massa observadas na saída da coluna, o que resulta em menores valores de Sherwood; quanto maior o comprimento da coluna, maior será essa região, porém por se tratar de um comportamento ainda pouco avaliado, sugere-se que estudos mais detalhados sejam realizados a fim de elucidar tal comportamento.

A análise do número de Biot de transferência de massa, Bi_m , revela que a resistência ao transporte de manganês dentro da partícula é maior do que a resistência à transferência de massa na fase aquosa externa em todas as condições operacionais estudadas ($Bi_m > 3,8$). Por esta razão, a cinética de adsorção de manganês na coluna de leito fixo é controlada pela difusão do metal no fluido que preenche os poros do adsorvente, ou seja, pela difusão intra-partícula, corroborando a análise realizada por SICUPIRA *et al.* (2015).

5.5 Análise de sensibilidade do modelo

A influência produzida pela variação dos valores dos parâmetros operacionais vazão volumétrica e altura do leito fixo no perfil de concentração de íons de manganês Mn^{2+} na fase aquosa na saída da coluna foi calculada para avaliar a sensibilidade do modelo frente a alguns parâmetros operacionais. A simulação da remoção dos íons manganês Mn^{2+} da fase aquosa foi realizada considerando-se partículas esféricas de carvão de ossos com diâmetro 0,841mm e relação sólido/líquido igual a 2/400mg/L.

A influência da vazão volumétrica no perfil de concentração de manganês na fase aquosa na saída do leito fixo é mostrada na Figura 5.6. Observa-se que o aumento da vazão volumétrica reduz os tempos necessários para a coluna alcançar as condições de ruptura e de saturação, corroborando os resultados disponíveis na literatura (PADMESH *et al.*, 2005). Nota-se também que a forma dos perfis de concentração de metal na saída da coluna é semelhante para as condições simuladas, no entanto, a inclinação da curva aumenta em consequência do aumento da vazão de alimentação.

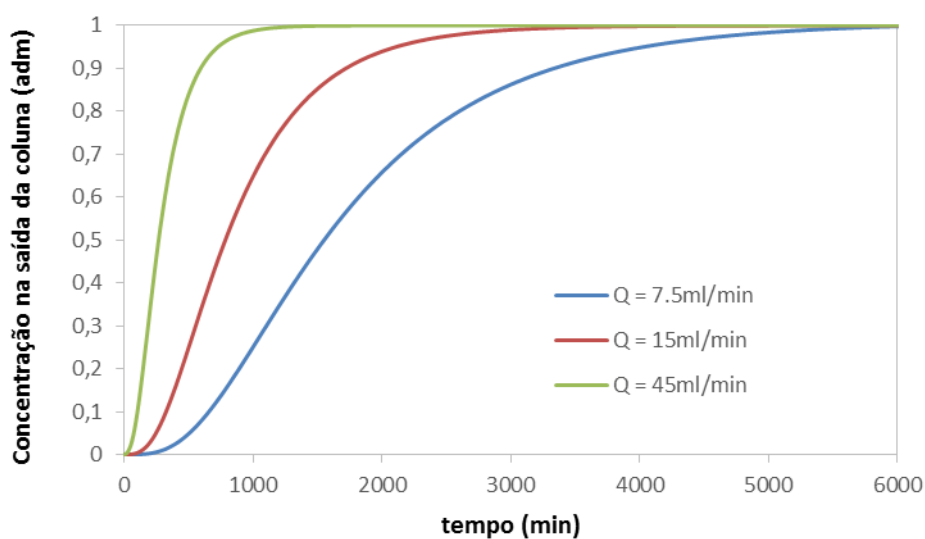


Figura 5.6. Efeito da vazão de alimentação na concentração de manganês na saída da coluna ($C_0 = 1 \text{ mg/l}$, $h = 16\text{cm}$).

O efeito da vazão de alimentação nos valores das concentrações de íons de manganês Mn^{2+} adsorvidas nas partículas de carvão de ossos foi avaliado e os resultados apresentados na Tabela 5.3

Tabela 5.3. Concentração de íons de manganês Mn^{2+} adsorvida no carvão de ossos em função da vazão de alimentação ($t=6240\text{min}$).

Vazão (ml/min)	Concentração adsorvida (mg/g)
1	29.72
3.75	17.19
7.5	8.43
15	4.98
30	2.72
45	1.96

Observa-se que a quantidade de íons de manganês Mn^{2+} adsorvida nas partículas de carvão de ossos diminui com o aumento da vazão volumétrica na entrada da coluna, corroborando os resultados disponíveis na literatura (WANG *et al* 1993; SHEEJA *et al.*, 2002). O aumento da vazão volumétrica reduz o tempo de residência dos elementos de

fluido no interior da coluna de leito fixo, conseqüentemente a quantidade de íons de manganês adsorvido no carvão de ossos é menor (OTERO *et al.*, 2005; KO, *et al.*, 2001; CHEN e WANG, 2004; PREETHA *et al.*, 2007).

O efeito da altura do leito constituído por partículas de carvão de ossos no perfil de concentração de manganês Mn^{2+} na fase aquosa na saída da coluna de leito fixo é mostrado na Figura 5.7. Observa-se que a inclinação do perfil de concentração de manganês na saída da coluna torna-se menos pronunciada à medida que a altura do leito é elevada, corroborando os resultados disponíveis na literatura (SINGH *et al.*, 2009). E que o crescimento da altura do leito eleva os valores de tempo necessários para a coluna atingir as condições de ruptura e de saturação.

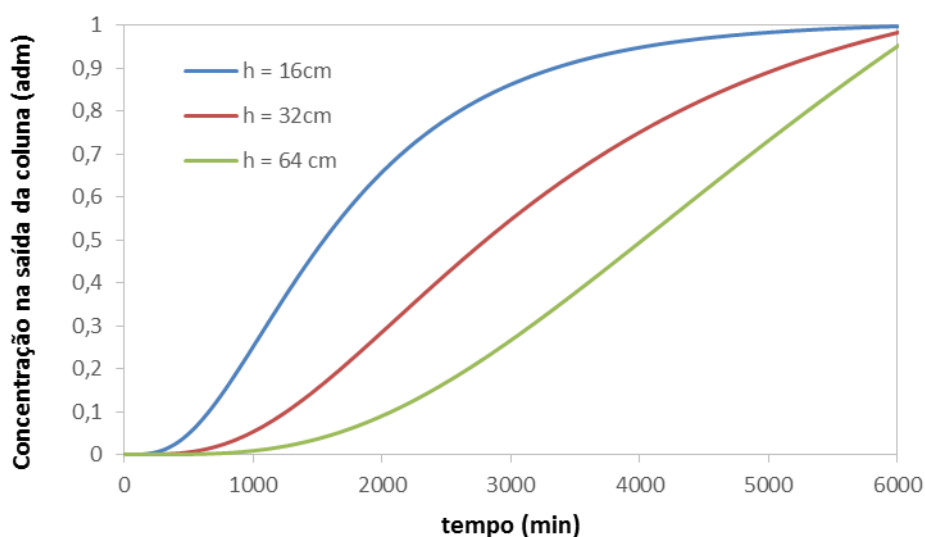


Figura 5.7. Efeito da altura do leito na concentração de manganês na saída da coluna ($C_0 = 1\text{mg/l}$, $Q = 7.5\text{ml/min}$).

5.6. Conclusões

A análise da modelagem da adsorção contínua de manganês no carvão de ossos bovinos em colunas de leito fixo permite concluir:

- o modelo desenvolvido para descrever a dinâmica de adsorção de metais em colunas de leito fixo, incorporando as abordagens de *backmixing* e topoquímica, reproduz corretamente os dados experimentais obtidos por SICUPIRA *et al.* (2015) para a adsorção de manganês no leito de carvão de ossos bovinos ($R^2 > 0,99$ e desvio percentual médio $< 15\%$);
- a formulação matemática proposta incorpora os modelos de *backmixing* e topoquímico para descrever a hidrodinâmica da coluna e o processo cinético-difusivo da adsorção de manganês, respectivamente, resultando em um sistema de equações diferenciais ordinárias que pode ser resolvido numericamente pelo método de Runge-Kutta de 4ª ordem;
- o modelo foi avaliado variando-se a vazão de alimentação e a altura de leito da coluna, e os parâmetros hidrodinâmicos e cinético-difusivos foram estimados por ajuste aos dados experimentais;
- para as condições operacionais estudadas, a hidrodinâmica da coluna só é afetada pela vazão de alimentação, em que o aumento desta variável operacional eleva a dispersão axial. A transferência de massa é afetada positivamente com o aumento da vazão de alimentação e negativamente com o aumento da altura do leito fixo, este último resultado, porém, é reflexo da estimação dos parâmetros na saída da coluna. Mostrou-se, também, que a adsorção de manganês na coluna é controlada por difusão intra-partícula ($Bi_m > 3,8$);
- a simplicidade da estrutura matemática do modelo proposto, combinada com a reprodução correta da dinâmica de operação em colunas e a flexibilidade para descrever condições de fluxos variados, torna-o adequado para uso em projetos e na otimização da operação de colunas de adsorção em escalas piloto e industrial.

6. Contribuição original ao conhecimento

A modelagem matemática rigorosa da adsorção de espécies em colunas de leito fixo faz uso do modelo da dispersão axial acoplado ao modelo da difusão para simular o perfil de concentração transiente na fase fluida na saída da coluna. Segundo esta abordagem, o perfil de concentração do adsorvato varia em relação ao tempo, ao longo do comprimento da coluna, e também com a posição radial da partícula esférica do adsorvente em cada posição axial da coluna. Desta maneira, o perfil de concentração de manganês na fase fluida na saída da coluna de leito fixo é obtido resolvendo-se um sistema de equações diferenciais parciais. Para resolvê-lo, é preciso proceder a discretização do tempo e das variáveis axial e radial, seguida da manipulação da equação diferencial parcial do modelo da dispersão axial envolvendo as três variáveis simultaneamente. Por essa razão, é necessário que a técnica numérica realize um número excessivo de operações para a obtenção da solução do sistema de equações diferenciais parciais o que resulta em um considerável esforço computacional.

No presente trabalho, uma simplificação na descrição do processo de adsorção de espécies em colunas de leito fixo foi proposta em duas frentes: na descrição da hidrodinâmica e na descrição dos fenômenos cinético-difusivos. A simplificação do modelo é obtida por meio do desenvolvimento de uma abordagem numérica que acopla duas aproximações matemáticas: (i) o modelo *backmixing*, utilizado para descrever o escoamento da fase fluida por meio da coluna, e (ii) o modelo topoquímico, utilizado na descrição dos efeitos cinético-difusivos nas partículas adsorventes. A incorporação dessas duas abordagens elimina a dependência da concentração de manganês na fase fluida em relação à altura do leito fixo e em relação à coordenada radial das partículas. Dessa maneira, a concentração de manganês na fase fluida depende apenas da variável temporal. Por esse motivo, a descrição da adsorção contínua de manganês no leito fixo é obtida por meio da solução de um sistema de equações diferenciais ordinárias utilizando-se técnicas numéricas mais simples que requerem um esforço computacional reduzido.

7. Trabalhos futuros

O modelo de *backmixing* acoplado ao modelo topoquímico desenvolvido neste trabalho se mostrou adequado para descrever o processo de adsorção de íons de manganês Mn^{2+} em partículas de carvão de ossos inseridas em uma coluna de leito fixo. Algumas sugestões de continuidade desse trabalho são apresentadas a seguir:

- Utilizar o modelo para simular a adsorção de íons de outros metais nas partículas de carvão de ossos.
- Utilizar o modelo para simular a adsorção de íons de outros metais em outros materiais adsorventes.
- Modificar o modelo para analisar o efeito do pH no processo de adsorção de íons metálicos em materiais adsorventes.
- Utilizar o modelo para simular o tratamento de soluções aquosas reais contendo diversos íons metálicos (soluções multicomponentes).

8. Referências bibliográficas

- Abdel-Jabbar, N., Al-Asheh, S., Hader, B. Modeling parametric estimation and sensitivity analysis for copper adsorption with moss packed bed, *Separation Science and Technology*, v. 36, p. 2811-2833, 2001.
- Ahmad, A.A., Hameed, B.H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, p. 298-303, 2010.
- Aksu, Z., Çagatay, S.S., Gönem, F. Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried *Rhizopus arrhizus*: Determination of column capacity. *Journal of Hazardous Materials*, v. 143, p. 362-371, 2007.
- Aksu, Z., Gönem, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*, v. 39, p. 599-613, 2004.
- Akusu, Z., Isoglu, I.A. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 3031-3044, 2005.
- Al-Degs, Y.S., El-Barghouthi, M.I., El-Sheikh, A.H., Walker, G.M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *Dyes and Pigments*, v. 77, p. 16-23, 2008.
- Alhamed, Y.A. Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates stones. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 170, p. 763-770, 2009.
- Allen, S.J. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by Kudzu. *Bioresource Technology*, v. 88, p. 143-152, 2003.
- Allen, S.J., Mckay, G., Porter, J.F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 280, p. 322-333, 2004.
- Almqvist, N., Thonson, N.H., Smith, B.L. Methods for fabricating and characterizing a new generation of biomimetic materials. *Materials Science & Engineering*. v. 7, p. 34-43, 1999.

- Alopaeus, V., Laavi, H., Aittamaa, J. A dynamic model for plug flow reactor state profiles. *Computers & Chemical Engineering*, v. 32, p. 1494-1506, 2008.
- Annadurai, G., Ling, L.Y., Lee, J.F. Adsorption of reactive dye from solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, p. 337-346, 2008.
- Armenante, P.M., Kirwan, D.J. Mass transfer to microparticles in agitated systems. *Chemical Engineering Science*, v. 44, p. 2781-2796, 1989.
- Asai, S., Konishi, Y., Sasaki, Y. Mass transfer between fine particles and liquids in agitated vessels. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 21, p. 107-112, 1988.
- Azizian, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 276, p. 47-52, 2004.
- Baral, S.S., Das, N., Ramulu, T.S., Sahoo, S.K., Das, S.N., Chaudhury, G.R. Removal of Cr(VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed bed-column. *Journal of Hazardous Materials*, v 161, p. 1427-1435, 2009.
- Barros, A.S.D.M., Arroyo, P.A. *Tratamento de efluentes por processo terciário de adsorção e troca iônica*. Centro de Tecnologia da Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química - 2004.
- Bart, H.J. Extraction columns in hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, v. 78, p. 21-29, 2005.
- Basibuyuk, M., Forster, C.F. An Examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon red BL-N) on to live activated sludge system. *Process Biochemistry*, v. 38, p. 1311-1316, 2003.
- Bhatnagar, A., Jain, A.K.A. Comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *Journal of Colloid Interface Science*, v. 281, p. 49-55, 2005.
- Bird, B.R., Stewart, E.W., Lightfoot, E. *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, 2002.
- Bodmann, B.E.J., Dick, D. An adsorption isotherm from a micro-state model. *Adsorption*, v. 10, p. 277-286, 2004.
- Bohart, G.S., Adams, E.Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *Journal of the American Chemical Society*, v. 42, p. 523-544, 1920.
- Bouffard, S.C., West-Sells, P.G. Hydrodynamic behavior of heap leach piles: Influence of testing scale and material properties. *Hydrometallurgy*, v. 98, p. 136-142, 2009.

- Brouwers, H.J., Eijk, R.J.V. Fly ash reactivity: extension and application of a shrinking core model and thermodynamic approach. *Journal of Materials Science*, v. 37, p. 2129-2141, 2002.
- Chatzopoulos, D., Varma, A., Irvine, R. L. Activated carbon adsorption and desorption of toluene in the aqueous phase. *AIChE Journal*, v. 39, p. 2027-2041, 1993.
- Chern, J.-M., Chien, Y.-W. Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves. *Water Research*, v. 36, p. 647-655, 2002.
- Chen, J.P., Wang, L. Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed bed reactors, *Chemosphere*, v. 54, p. 397-404, 2004.
- Choy, K.K.H., McKay, G., Porter, J.F. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 27, p. 57-71, 1999.
- Chu, K.H. Improved fixed bed models for metal biosorption. *Chemical Engineering Journal*, v. 97, p. 233-239, 2004.
- Clark, R.M. Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems. *Environmental Science Technology*, v.21, p. 573-580, 1987.
- Cooney, D.O. Adsorption design for wastewater treatment. Lewis, Boca Raton, US, 1999.
- Costodes, T., Fauduet, V.C., Porte, H., Delacroix, C.A. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *Journal of Hazard Materials*, v. 105, p. 121-142, 2003.
- Crank, J. *The mathematics of diffusion*. 2 ed. Clarendon Press, Oxford. 1975.
- Cremasco, M.A. *Fundamentos de transferência de massa*. Ed. Unicamp. 2000.
- Cussler, E.L., 2007. Diffusion - Mass transfer in fluid systems. 3rd ed., Cambridge University Press, USA.
- Dabrowski, A. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review. *Chemosphere*, v. 25, p. 1049-1070, 2005.
- Danckwerts, P.V. Continuous flow systems: Distribution of residence times. *Chemical Engineering Science*, v. 2, p. 1-13, 1953.
- Davis, T.A., Volesky, B., Vieira, R.H.S.F. *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Research*, v. 34, p. 4270-4278, 2000.
- Do, D.D., Nguyen, T.S., A power law adsorption model and its significance. *Chemical Engineering Communications*, v. 72, p. 171-185, 1988.
- Dogan, M., Alkan, M., Onganer, Y. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on to perlite. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 120, p. 229- 248, 2000.

- Domenico, P.A., Schwartz, F.W. Physical and chemical hydrogeology. 2nd ed., John Wiley & Sons, USA. 1998.
- Fernandes, H.M., Franklin, M.R. Assessment of acid rock drainage pollutants release in the uranium mining site of Poços de Caldas – Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 54, p. 5-25, 2001.
- Fernández, A., Rendueles, M., Rodrigues, A., Díaz, M. Co-ion behavior at high concentration cationic ion exchange. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 33(11), p. 2789-2794, 1994.
- Finlayson, B.A. *Introduction to Chemical Engineering Computing*. John Wiley & Sons, 2006.
- Fogler, H.S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice Hall, 2002.
- Fu, Y; Vijayaraghavan, T. Removal of Congo red from an aqueous by fungus *Aspergillus niger*. *Advances in Environmental Research*, v. 7, p. 239-247, 2002.
- Ghribi, A., Chlendi, M. Modeling of fixed bed adsorption: application to the adsorption of an organic dye. *Asian Journal of Textile*, v.1, p. 161-171, 2011.
- Gilat, A., Subramanian, V. Numerical methods for engineers and scientists: An introduction with applications using to MATLAB. 3rd ed., John Wiley & Sons, USA, 2014.
- Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C., Garg, V.K. Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 125, p. 211-220, 2005.
- Guedes, T.S., Magalhães F.S., Rocha S.D.F. Potencial de adsorção de metais pesados por carvão de ossos bovinos, In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa - ENTMMME, Natal-RN, 2005.
- Gulnaz, O., Saygideger, S., Kursvuran, E. Study of Cu(II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetics study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 120, p. 193-200, 2005.
- Gunay, A., Arslankaya, E., Tosun, I. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, p. 362–371, 2007.
- Gurses, A. The investigation of adsorption thermodynamics and mechanism of a cationic surfactant, CTAB, onto powdered active carbon. *Fuel Processing Technology*, v. 81, p. 57-66, 2003.

- Hamdaoui, Q. Removal of copper (II) from aqueous phase by Purolite C-100MB cation exchange resin in fixed bed columns: Modeling. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, p. 737-746, 2009.
- Hameed, B.H. Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 939-944, 2009.
- Han, K.N. *Fundamentals of aqueous metallurgy*. SME, USA. 2002.
- Han, R., Wang, Y., Yu, W., Zou, W., Shi, J., Liu, H. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, p. 713-718, 2007.
- Han, R., Wang, Y., Yu, W., Zou, W., Shi, J., Liu, H. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, p. 713-718, 2006.
- Harriott, P., 1962. Mass transfer to particles – Part I: suspended in agitated vessels. *AIChE Journal*, v. 8, p. 93-102.
- Hasfalina, C.M., Maryam, R.Z., Luqman, C.A., Rashid, M., 2012. Adsorption of copper (II) from aqueous medium in fixed-bed column by kenaf fibres. *APCBEE Procedia*, v. 3, p. 255–263, 2012.
- Hatzikioseyan, A., Tsezos, M., Mavituna, F. Application of simplified rapid equilibrium models in simulating experimental breakthrough curves from fixed bed biosorption reactors. *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 395-406, 2001.
- Ho, Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, p. 681-689, 2006.
- Hoffman, J. D. *Numerical methods in Engineering and scientists*. Marcel Dekker. 1992.
- Hsu, W.L., Lin, M.J., Hsu, J.P. Dissolution of solid particles in liquids: a shrinking core model. *International Journal of Chemical and Biological Engineering*, v. 4, p. 205-210, 2009.
- Incropera, F.P., Dewitt, D.P., Bergman, T.L., Lavine, A.S. *Fundamentals of heat and mass transfer*. 6 ed. USA. John Wiley & Sons, 2007.
- Ismadji, S. Activated carbon from char obtained from vacuum pyrolysis of teak sawdust: pore structure development and characterization. *Bioresource Technology*, v. 96, p. 1364-1369, 2005.
- Jadhav, S.V., Pangarkar, V.G. Particle-liquid mass transfer in mechanically agitated contactors. *Industrial Engineering Chemical Research*, v. 30, p. 2496-2503, 1991.

- Jena, P.R., Basu, J.K., De, S. A generalized shrinking core model for multicomponent batch adsorption process. *Chemical Engineering Journal*, v. 102, 267-275, 2004.
- Jeon, C.S., Baek, K., Park, J.K., Oh, Y.K., Lee, S.D. Adsorption characteristics of As(V) on iron-coated zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, p. 804–808, 2000.
- Juang, R.S., Tseng, R.L., Wu, F.C. Role of microporosity of activated carbons on their adsorption abilities for phenols and dyes. *Adsorption*, v. 7, p. 65-72, 2001.
- Kannan, N., Sundaram, M.M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study. *Dyes and Pigments*, v. 51, p. 25-40, 2001.
- Kiusalaas, J. *Numerical methods in Engineering with Matlab*. Cambridge University Press, 2005.
- Ko, D.C.K., Porter, J.F., McKay, G. Optimised correlations for the fixed-bed adsorption of metal ions on bone char. *Chemical Engineering Science*, v. 55, p. 5819-5829, 2000.
- Ko, D.C.K., Porter, J.F., McKay, G. Film-pore diffusion model for the fixed bed sorption of copper and cadmium ions on to bone char, *Wat. Res.*, v. 35, p. 3876-3886, 2001.
- Kuboi, R., Komasaawa, I., Otake, T., Iwasa, M. Fluid and particle motion in turbulent dispersion – III: Particle liquid hydrodynamics and mass transfer in turbulent dispersion. *Chemical Engineering Science*, v. 29, p. 659-668, 1974.
- Kumar, K. V., Sivanesan, S. Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 134, p. 237–244, 2006.
- Kundu, S., Gupta, A.K. As(III) removal from aqueous medium in fixed bed using iron oxide-coated cement (IOCC): Experimental and modelling studies. *Chemical Engineering Journal*, v 129, p 123-131, 2007.
- Lagarias, J.C., Reeds, J.A., Wright, M.H., Wright, P.E. Convergence properties of the Nelder-Mead simplex method in low dimensions, *SIAM J. Optimization*, v. 9, p. 112-147, 1998.
- Lee, V.K.C., McKay, G. Comparison of solutions for the homogeneous surface diffusion model applied to adsorption systems. *Chemical Engineering Journal*, 98, 255-264, 2004.

- Lee, J.W. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments*, v. 69, p. 196-203, 2006.
- Levenspiel, O. *Chemical reaction engineering*. 3 ed. John Wiley & Sons, USA, 2000.
- Lorenz, M., Haverland, H., Vogelpohl, A. Fluid dynamics of pulsed sieve plate extraction columns. *Chemical Engineering & Technology*, v. 13, p. 411-422, 1990.
- Luz, A.D. Aplicação de processos adsorptivos na remoção de compostos BTX presentes em efluentes petroquímicos. Dissertação de mestrado. UFSC, 2009.
- Lyubchik, S. I., Galushko, O.L. Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, v. 242, p. 151-158. 2004.
- Mchay, G., Blair, H.S., Gardner, J.R. Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 27, p. 3043-3057, 1982.
- MacMullin, R.B., Weber, M. The theory of short-circuiting in continuous-flow mixing vessels in series and kinetics of chemical reactions in such systems. *Transactions of American Institute of Chemical Engineers*, v.31, p.409-458, 1935.
- Mak, S.Y., Chen, D.H. Fast adsorption of methylene blue on polyacrylic acid-bond iron oxide magnetic nanoparticles. *Dyes and Pigments*, v. 61, p. 93-98, 2004.
- Malik, U.R., Hasany, S.M., Subhani, M.S. Sorptive potential of sunflower stem for Cr(III) ions from aqueous solutions and its kinetic and thermodynamic profile. *Talanta*, v. 66, p. 166-173, 2005.
- Malkok, E., Nihoglu, Y. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, v. 135, p. 328-336, 2006.
- Mansur, M.B., Slater, M.J., Biscaia Júnior, E.C. Reactive extraction of zinc sulfate with bis (2-ethylhexyl)phosphoric acid in a short Kühni column used in batch mode. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, p. 4068-4076, 2003.
- Mungasavalli, D.P., Vijaiaraghavan, T., Jin, Y.C. Biosorption of chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus niger*: Batch and column studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 301, p. 214-223. 2007.
- Namane, A. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 . *Journal of Hazardous Materials*, v. 119, p. 189-194, 2005.
- Nasrin, R.K., Campbell, M., Sandi, G., Golaz, J. Production of micro and mesoporous activated carbon from paper mill sludge. *Carbon*, v. 38, p. 1905-1915, 2000.

- Nelder, J.A., Mead, R. A simplex method for function minimization. *The Computer Journal*, v. 7, p. 308-313, 1965.
- Nouh, S.A., Lau, K.K., Shariff, A.M. Modeling and simulation of fixed bed adsorption column using integrated CFD approach. *Journal of Applied Sciences*, v. 10, p. 3229-3235, 2010.
- Nouri, S. Haghseresth, F. Research on the BET surface area and packing of molecules on the activated carbon. *Adsorption*, v. 10, p. 69-77, 2004.
- Oguz, E., Ersoy, M. Removal of Cu^{2+} from aqueous solution by adsorption in a fixed bed column and neural network modelling. *Chemical Engineering Journal*, v. 164, p. 56-62, 2010.
- Oliveira, P.S.A. Remoção de azul de metileno numa coluna de adsorção com enchimento de casca de noz carbonizada. Dissertação de mestrado. Universidade do Porto. Portugal. 2009.
- Otero, M., Zabkova, M., Rodrigues, A.E. Adsorptive purification of phenol wastewaters: experimental basis and operation of a parametric pumping unit. *Chemical Engineering Journal*, v. 110, p. 101-111, 2005.
- Özacar, M., Sengil, I.A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 98, p. 211- 224, 2003.
- Padmesh, T.V.N., Vijayaraghavan, K., Sekaran, G., Velan, M. Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 125, p. 121-129, 2005.
- Pelekani, C., Snoeyink, V.L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon*, v. 38, p. 1423-1436, 2000.
- Pereira, M.F., Soares, S.F., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. *Carbon*, v. 41, p. 811-821, 2003.
- Pereira, P.A.L., Dutra, A.J.B., Martins, A.H. Adsorptive removal of arsenic from river waters using pisolite. *Minerals Engineering*, v. 20, p. 52-59, 2007.
- Pokhrel, D., Vijaiaraghavan, T. Arsenic removal in an iron oxide-coated fungal biomass column: Analysis of breakthrough curves. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 2067-2071, 2008.

- Preetha, B., Viruthagiri, T. Batch and continuous biosorption of chromium (VI) by *Rhizopus arrhizus*. *Separation and Purification Technology*, v. 57, p. 126-133, 2007.
- Rahbar-Kelishami, A., Bahmanyar, H. New predictive correlation for mass transfer coefficient in structured packed extraction columns. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90, p. 615-621, 2012.
- Ribeiro, M.V. *Uso de carvão de osso bovino na defluoretação de água para uso em abastecimento público*. Dissertação de mestrado. UFMG. Minas Gerais. 2011.
- Rod, V., Wei-Yang, F., Hanson, C. Evaluation of mass transfer and backmixing parameters in extraction columns from measured solute concentrations. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 61, p. 290-296, 1983.
- Rodrigues, A.E., LeVan, M.D., Tondeur, D., 1989. Adsorption: Science and technology. 1st ed., NATO ASI Series E: Applied Sciences, v. 158, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.
- Roininen, J., Alopaeus, V. The moment method for one-dimensional dynamic reactor models with axial dispersion. *Computers & Chemical Engineering*, v. 35, p. 423-433, 2011.
- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes, J.M., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W., Unger, K.K., Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure & Applied Chemistry*, v. 66, p. 1739-1758, 1994.
- Ruthven, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Nova York, John Wiley & Sons, 1984.
- Safari, A., Safdari, J., Abolghasemi, H., Forughi, M., Moghaddam, M. Axial mixing and mass transfer investigation in a pulsed packed liquid-liquid extraction column using plug flow and axial dispersion models. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90, p. 193-200, 2012.
- Sâg, Y., Ataçoğlu, I., Kutsal, T. Equilibrium parameters for the single and multicomponent biosorption of Cr(VI) and Fe(III) ions on *rhizopusarrhizus* in a packed column. *Hydrometallurgy*, v. 55, p. 165-179, 2000.
- Sari, A., Tuzen, M. Biosorption of As(III) and As(V) from aqueous solution by macrofungus (*Inonotus hispidus*) biomass: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 1372-1378, 2009.

- Sarkar, D., Bandyopadhyay, A. Shrinking core model in characterizing aqueous phase dye adsorption. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 89, p. 69-77, 2011.
- Sekar, M., Sarkthi, V., Rengaraj, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Colloid and Interface Science*, v. 279, p. 307-313, 2004.
- Selatina, A., Bakhti, M.Z., Madani, A., Kertous, L., Mansouri, Y. Biosorption of Cd^{+2} from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. *Hydrometallurgy*, v. 75, p. 11-24, 2004.
- Seshadri, V., Tavares, R.P., Silva, C.A., Silva, I.A. Fenômenos de transporte: fundamentos e aplicações nas Engenharias Metalúrgica e de Materiais. ABM. 2010.
- Sheeja, R.Y., Murugesan, T., Mass transfer studies on the biodegradation of phenols in up flow packed bed reactors, *J. Hazardous Materials*, v. 89, p. 287-301, 2002.
- Sicupira, D.C. Remoção de manganês de drenagem ácida de mina utilizando carvão de osso. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2012.
- Sicupira, D.C., Silva, T.T., Ladeira, A.C.Q., Mansur, M.B. Adsorption of manganese from acid mine drainage effluents using bone char: Continuous fixed bed column and batch desorption studies. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 32, p. 577-584, 2015.
- Sicupira, D.C., Silva, T.T., Leão, V.A., Mansur, M.B. Batch removal of manganese from acid mine drainage using bone char. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 31, p. 195-204, 2014.
- Singh, D.N., Kolay, P.K. Simulation of ash – water interaction and its influence on ash characteristics. *Prog. Energy Combust. Sci.*, v. 28, p. 267-299, 2002.
- Singh, S., Srivastava, V.C., Mall, I.D. Fixed-bed study for adsorptive removal of furfural by activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 332, p. 50-56, 2009.
- Suzuki, M. Activated carbon fiber: fundamentals and applications. *Carbon*, v. 32, p. 577-586, 1994.
- Szubert, A., Lupinski, M., Sadowski, Z. Application of shrinking core model to bioleaching of black shale particles. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, v. 40, p. 211-225, 2006.

- Teixeira, V.G., Coutinho, F.M.B., Gomes, A.S. The most important methods for the characterization of porosity of styrene-divinylbenzene based resins. *Química Nova*, v. 24, p. 808-818, 2001.
- Thomas, H.C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of the American Chemical Society*, v. 66, p. 1664-1666, 1944.
- Torab-Mostaedi, M., Safdari, J. Mass transfer coefficients in a pulsed packed extraction column. *Chemical Engineering and Processing. Process Intensification*, v. 48, p. 1321-1326, 2010.
- Vidaurri, F.C., Sherk, F.T. Low backmixing in multistage agitated contactors used as reactor. *AIChE Journal*, v. 31, p. 705-710, 1985.
- Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., Velan, M., Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine alga *Ulva reticulata* in a packed column. *Chemosphere*, v. 60, p. 419- 426, 2005.
- Volesky, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 203-216, 2001.
- Walker, G.M., Weatherley, L.R. Adsorption of dyes from aqueous solution – the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation. *Chemical Engineering Journal*, 83. p. 201-206. 2001.
- Wang, C.K., Weber Jr., W.J. Adsorption-desorption modeling of pollutants on granular activated carbon, *J. Ksce*, v. 13, p. 279, 1993.
- Xiao, J.X. Adsorption of cationic-anionic surfactant mixtures on activated carbon. *Carbon*, v. 43, p. 1032-1038, 2005.
- Yan, G., Viraraghavan, T., Chen, M. A new model for heavy metal removal in a biosorption column, *Adsorption Science and Technology* 19, 25-43, 2001.
- Yoon, Y.H., Nelson, J.H. Application of gas adsorption kinetics. I. A theoretical model for respirator cartridge service life. *American Industrial Hygiene Association Journal*, v. 45, p. 509-516, 1984.
- Yu, F., Ma, J., Wu, Y. Adsorption of toluene, ethylbenzene and m-xylene on multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 192, p. 1370-1379, 2011.
- Yun, J.-H., Choi, D.-K. Equilibria and dynamics for mixed vapors of BTX in an activated carbon bed. *AIChE Journal*, v. 45, p. 751-760, 1999.

Anexo A: carvão de ossos e sua utilização como adsorvente em hidrometalurgia

Carvão ativado é a denominação geral de uma classe de materiais adsorventes obtidos por meio do processamento térmico de materiais primários ricos em carbono, denominados precursores (BHATNAGAR e JAIN, 2005). Diversos materiais podem ser utilizados como precursores, por exemplo, caroços de frutas, carvões minerais, madeiras, turfas, resíduos do petróleo, cascas de coco, de arroz, nozes, casca de crustáceos, ossos, dentre outros.

O carvão de ossos é um material adsorvente obtido a partir do processamento térmico realizado em ossos bovinos secos triturados. É produzido a fim de disponibilizar uma estrutura porosa bem desenvolvida, com área superficial interna elevada. A estrutura do carvão de ossos é constituída de microcristais que são dispostos aleatoriamente pelo material. Os espaços que surgem entre tais microcristais formam os poros, com diferentes formas e extensões (DOGAN *et al.*, 2000).

A.1. Produção do carvão de ossos

A estrutura óssea bovina é mais rígida e mais porosa do que a estrutura óssea de cavalos, cabritos e porcos. Por isso, ossos bovinos formam a matéria-prima utilizada na produção desse adsorvente. O osso bovino é desengordurado, exposto à chuva e ao sol, durante um período mínimo de três meses, a fim de remover a umidade. Em seguida, o osso seco passa por um processo de trituração para, então, ser submetido a processos térmicos, por exemplo, calcinação e pirólise (DABROWSKI, 2005).

Na produção do carvão de ossos pelo processo de calcinação, o material triturado é disposto em um forno e aquecido gradualmente até 500-800°C, em atmosfera com suprimento contínuo de oxigênio (ar atmosférico). A temperatura é mantida constante durante o tempo de duração do processo térmico, o qual pode variar de 30 minutos a 5 horas, de acordo com as características desejadas. Nesse processo, o carbono orgânico presente na estrutura óssea é parcialmente convertido em dióxido de carbono (CO₂), que é removido do carvão como um produto volátil (LEE, 2006).

Já na produção do carvão pelo processo de pirólise, o material triturado é disposto em um forno e sofre aquecimento gradual até alcançar uma temperatura em torno de 600°C, em atmosfera de dióxido de carbono (CO₂) isenta de oxigênio. Essa temperatura é mantida constante durante o tempo de tratamento térmico, o qual também pode variar entre 30 minutos e 5 horas. O carbono orgânico C presente no osso bovino é parcialmente convertido em carbono inorgânico (grafite), o qual permanece ligado à estrutura do adsorvente sólido formado (NOURI e HAGHSERESTH, 2004).

O desenvolvimento de carvões de ossos com estrutura porosa adequada para assegurar um elevado desempenho no processo de adsorção de espécies nas aplicações industriais depende do conhecimento das propriedades físico-químicas desse material adsorvente como a porosidade, a área superficial e a constituição química.

A.2. Caracterização do carvão de ossos bovinos

A porosidade é uma medida da fração de espaços vazios de uma partícula e constitui aspecto importante na avaliação do desempenho de adsorventes. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material. Segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), a classificação dos carvões quanto à porosidade segue a seguinte relação com o diâmetro dos seus poros: (i) Macroporos, se o diâmetro for maior que 50nm; (ii) Mesoporos, se o diâmetro estiver compreendido entre 2 e 50nm, e (iii) Microporos, se os diâmetros forem menores que 0.8nm (ALHAMED, 2009). A extensão dos poros contribui de maneira distinta para o processo de adsorção de espécies no carvão de ossos. Os microporos possibilitam a adsorção de moléculas com dimensões reduzidas. Já os mesoporos favorecem a adsorção de moléculas com dimensões maiores, enquanto os macroporos constituem um meio de acesso para as moléculas que são removidas do fluido para os sítios do carvão (GURSES, 2003). A distribuição dos tamanhos dos poros das amostras de carvão de ossos, empregadas por SICUPIRA (2012), foi estabelecida utilizando o método BET, descrito no anexo C, e os valores obtidos estão apresentados na Tabela A.1.

Tabela. A.1 Distribuição de poros do carvão de ossos (SICUPIRA, 2012)

Largura do poro (Å)	Distribuição dos poros para a faixa 417-833µm (%)	Distribuição dos poros para a faixa < 53µm (%)
< 20	0.01	0.00
20-50	13.49	5.28
50-80	21.52	16.96
80-110	21.41	15.87
110-140	21.12	12.35
140-170	7.37	8.66
170-200	4.70	12.28
200-400	10.38	28.61

A área superficial específica de uma partícula adsorvente constitui a área total dos poros por unidade de massa ou volume total da partícula. Tal propriedade é decorrente da existência de poros conectados e abertos não conectados que contribuem efetivamente para o processo de adsorção. Os poros não conectados, ao contrário dos anteriores, não influenciam o processo adsorvativo, uma vez que se encontram isolados no interior da matriz sólida e fora do alcance do fluido que contém o adsorvato (PELEKANI e SNOEYINK, 2000; YU *et al.*, 2011).

Materiais ricos em carbono orgânico são utilizados na produção da maioria dos carvões ativados comerciais. No processo térmico de ativação do adsorvente, o carvão é submetido ao contato com gases oxidantes como CO₂, vapor d'água, ar, ou uma combinação destes, em temperaturas que podem variar entre 600-1000°C. Durante o processo, os átomos de carbono orgânico reagem com o gás e, por essa razão, são eliminados do carvão na forma de monóxido de carbono (CO) ou dióxido de carbono (CO₂). A perda seletiva de carbono produz um alargamento da porosidade, em que o volume dos poros do carvão aumenta na medida em que a ativação se prolonga (ALDEGS, 1999). As principais reações endotérmicas que ocorrem na ativação do carvão são:



Devido à natureza endotérmica das reações de ativação, as partículas de carvão devem ser mantidas em contato íntimo com os gases oxidantes e o sistema deve ser aquecido além da temperatura de reação desejada. O processo de ativação com CO_2 possibilita a criação e a ampliação de microporos, ao passo que a ativação com vapor d'água promove somente a ampliação dos microporos existentes na estrutura do carvão, transformando-os em mesoporos e/ou macroporos. Devido ao processo de ativação, carvões provenientes de materiais ricos em carbono podem disponibilizar uma extensa área superficial para adsorção de espécies, podendo compreender valores entre 500-1500 m^2/g (JUANG, 2001). No caso específico do carvão de ossos, a matéria orgânica presente na estrutura óssea bovina contém baixo teor de carbono orgânico (SINGH *et al.*, 2007), o que leva a uma menor formação porosa durante o tratamento térmico. Por essa razão, tais carvões disponibilizam áreas superficiais específicas na faixa compreendida entre, aproximadamente, 50-200 m^2/g , sendo, pois, relativamente menores que as áreas superficiais disponibilizadas pelos carvões provenientes de materiais com estrutura rica em carbono orgânico.

A determinação da extensão da área superficial específica de carvões ativados é feita utilizando-se o método de BET, descrito no anexo C. Nesta técnica, a isoterma é utilizada para relacionar a área superficial do carvão com o volume de nitrogênio, na temperatura de condensação, necessário para preencher uma monocamada de sítios de carvão (ISMADJI, 2005). No caso do carvão de ossos bovino utilizado nesse trabalho, a utilização da técnica BET revelou que a área superficial desse material adsorvente é de 93 m^2/g (SICUPIRA *et al.*, 2014).

Os elementos cálcio e fósforo encontram-se presentes em maior proporção na composição química do carvão de ossos, fato que decorre da composição química da estrutura óssea bovina utilizada para produção do carvão. A composição química do carvão de ossos fornecido pela Bonechar Carvão Ativado do Brasil, localizada em

Maringá, PR, foi estabelecida por meio da técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX) e é apresentada na Tabela A.2.

Tabela A.2 Composição química do carvão de ossos da Bonechar (RIBEIRO, 2011).

Componente	Peso (%)	Componente	Peso (%)
CaO	43.50	MgO	0.69
P ₂ O ₅	33.59	TiO ₂	0.50
S	0.08	Na ₂ O	0.92
S _i O ₂	0.62	K ₂ O	0.05
Al ₂ O ₃	0.27	MnO	0.01
Fe ₂ O ₃	0.37		

A análise por difração de raios-X revela que as principais fases portadoras de fósforo presentes no carvão de osso são a hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) e a calcita (CaCO_3), conforme mostrado na Figura A.1.

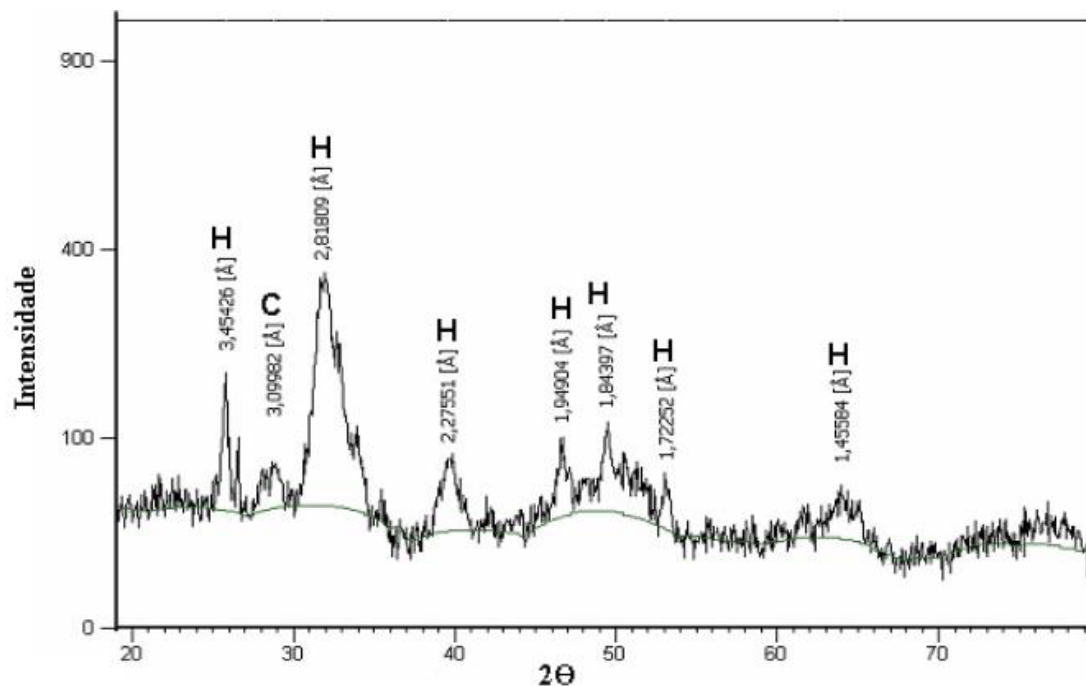


Figura A.1: Difratograma do carvão de osso granular. H = hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) e C = calcita (CaCO_3) (RIBEIRO, 2011).

A hidroxiapatita é formada por cátions Ca^{2+} , e ânions P^- , O^- , e OH^- os quais estão representados, respectivamente, pelas cores azul, amarelo, vermelho e verde, como mostrado esquematicamente na Figura A.2.

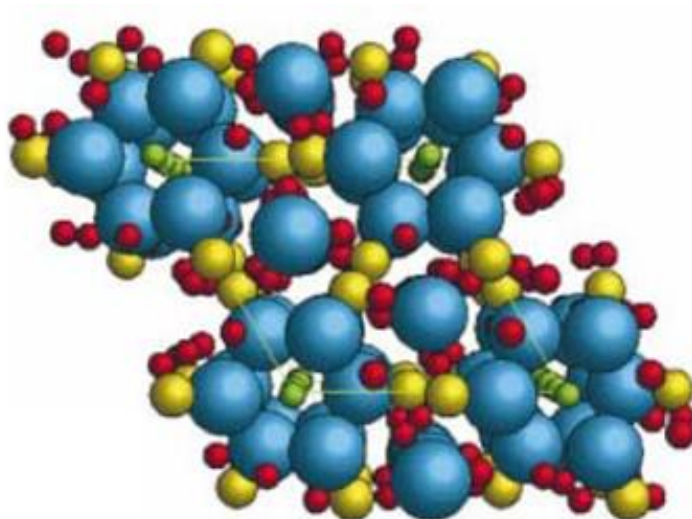


Figura A.2. Estrutura da hidroxiapatita (ALMQVIST *et al.*, 1999).

A estrutura da hidroxiapatita possibilita a formação de variadas combinações nas quais seus átomos são envolvidos com os átomos de diversos cátions metálicos como chumbo, cádmio, cobre, zinco, estrôncio, manganês, cobalto, ferro, etc, além de combinar-se com alguns ânions como carbonatos, silicatos, sulfatos e fluoretos (WALKER e WEATHERLEY, 2001). O carbonato de cálcio (CaCO_3) confere características alcalinas e tamponantes a esse adsorvente, às quais são importantes no tratamento de soluções aquosas contendo diversas espécies metálicas (CHOY *et al.*, 1999).

A presença das espécies hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) e calcita (CaCO_3) na estrutura do carvão de ossos, é corroborada por análise de espectro de FTIR. As bandas de vibração características (grupo hidroxilas em 3420 e 1630cm^{-1} , grupo fosfato a 1035 , 603 e 565cm^{-1} e o grupo carbonato em 1457cm^{-1}) estão mostradas na Figura A.3.

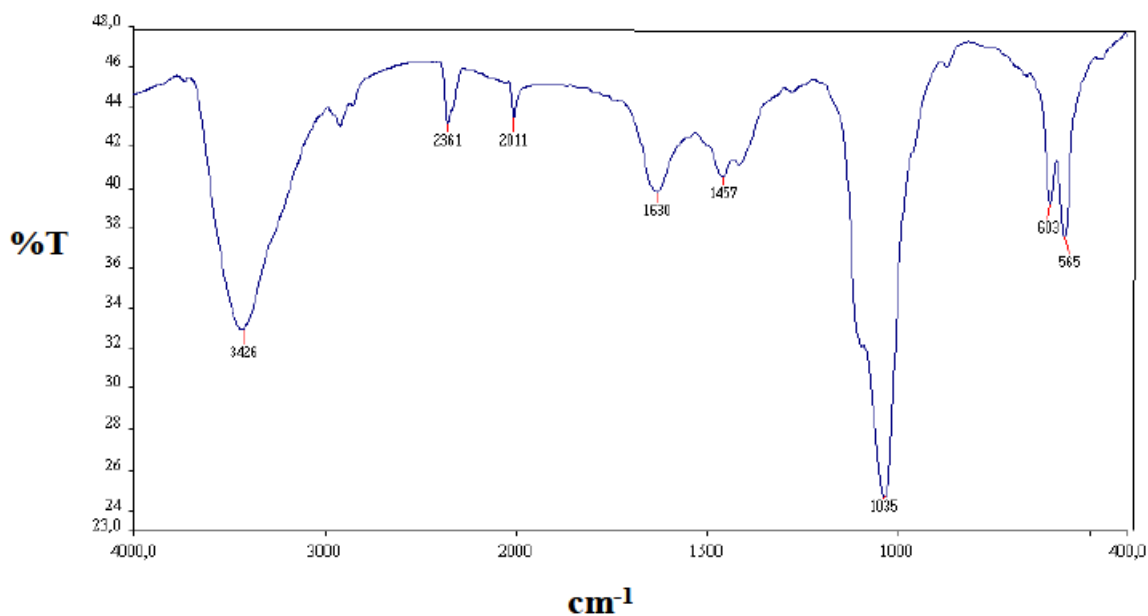
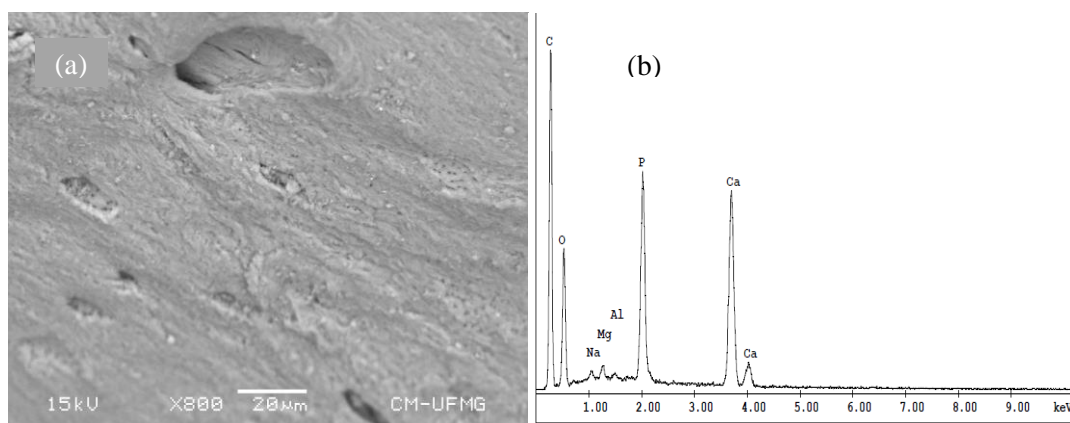


Figura A.3: Espectro de FTIR do carvão de osso em pastilha de KBr (RIBEIRO, 2011)

A morfologia e a composição química do carvão de ossos avaliadas por SEM - EDS antes do contato com a AMD efluentes, Figuras A.4(a e b), mostram uma presença significativa de cálcio e fósforo, como esperado. Após o processo de adsorção (Figuras B.4(c e d)), observa-se um decréscimo na razão E/P em relação Ca devido à dissolução de calcita.



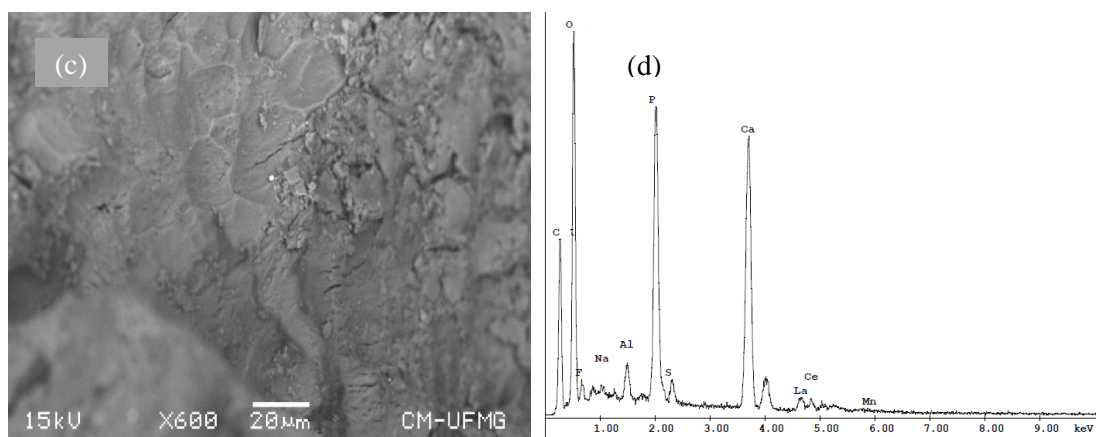


Figura A.4: Morfologia e composição química do carvão de osso por SEM-EDS: (a, b) carvão de osso antes do contato com a solução contaminada, e (c, d) carvão de osso após o contato com a solução de laboratório (SICUPIRA, 2012).

No processo de morfologia e composição química foi verificado, também, a presença de manganês e de outras espécies (F, S, La, Ce), sugerindo, portanto, que tais elementos estão presentes na superfície do carvão de ossos carregado, possivelmente devido a algum processo de adsorção e/ou precipitação obtido por SICUPIRA (2012).

Anexo B: desenvolvimento da equação diferencial que descreve a concentração de manganês na fase fluida no interior da partícula

A análise da variação da concentração do manganês em relação ao tempo e ao espaço na fase fluida contida no interior da partícula é feita utilizando-se um balanço de conservação de massa em um elemento de volume infinitesimal na forma de uma casca esférica dentro de uma partícula de carvão de osso. Dessa forma, o balanço de massa em relação ao manganês realizado em tal elemento de volume estabelece a equação B.1:

$$N_m 4\pi r^2 \Big|_r - N_m 4\pi r^2 \Big|_{r+\Delta r} - \rho \frac{\partial q}{\partial t} 4\pi r^2 \Delta r = 4\pi r^2 \Delta r \varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (\text{B.1})$$

O termo N_m é o fluxo de manganês na direção radial na fase fluida no interior da partícula porosa e os termos ε , ρ , D_{ef} e $\frac{\partial q}{\partial t}$ foram definidos no item 4.2.2.

Dividindo-se ambos os membros da equação B.1 por $4\pi\Delta r$ obtêm-se:

$$\frac{N_m r^2 \Big|_r - N_m r^2 \Big|_{r+\Delta r}}{\Delta r} - \rho \frac{\partial q}{\partial t} r^2 = r^2 \varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (\text{B.2})$$

Tomando o limite $\Delta r \rightarrow 0$, em ambos os lados da equação:

$$\lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{N_m r^2 \Big|_r - N_m r^2 \Big|_{r+\Delta r}}{\Delta r} - \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \rho \frac{\partial q}{\partial t} r^2 = \lim_{\Delta r \rightarrow 0} r^2 \varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (\text{B.3})$$

A equação B.3 pode ser reescrita na forma de derivadas como:

$$-\frac{\partial}{\partial r} (N_m r^2) - \rho \frac{\partial q}{\partial t} r^2 = r^2 \varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (\text{B.4})$$

Dividindo-se ambos os lados da equação B.4 por r^2 , obtêm-se:

$$-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (N_m r^2) - \rho \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (\text{B.5})$$

Neste trabalho, o fluxo de manganês na direção radial na fase fluida no interior da partícula porosa de carvão de osso é descrito pela primeira lei de Fick:

$$N_m = D_{ef} \frac{\partial C_i}{\partial r} \quad (\text{B.6})$$

O coeficiente de difusão efetivo D_{ef} é considerado constante. Dessa forma, substituindo-se o fluxo de manganês dado pela equação B.6 na equação B.5, obtêm-se a equação B.7:

$$\frac{D_{ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - \rho \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (\text{B.7})$$

Como descrito no item 4.2.3 do texto, a taxa de adsorção $\frac{\partial q}{\partial t}$ de manganês na partícula porosa pode ser escrita em termos da concentração de manganês na fase fluida no interior da partícula. Dessa forma, a difusão intra-partícula de manganês no fluido que preenche os poros do adsorvente considerando instantânea a reação de fixação do metal é descrita pela equação em coordenadas esféricas:

$$\frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = \left(\varepsilon + \frac{\rho q_m b}{(1+b) \mathcal{G}^2} \right) \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (\text{B.8})$$

A equação B.8, que descreve a variação da concentração de manganês considerando-se geometria esférica para o problema, pode ser modificada para uma equação diferencial em geometria plana. Para tal, faz-se a mudança de variável $u(r,t) = rC_i(r,t)$. Dessa forma, a derivada primeira em relação ao raio é dada pela equação B.9:

$$\frac{\partial u}{\partial r} = r \frac{\partial C_i}{\partial r} + C \quad (\text{B.9})$$

A derivada segunda em relação ao raio é dada pela equação B.10:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} = r \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{\partial C_i}{\partial r} + \frac{\partial C_i}{\partial r} \quad (\text{B.10})$$

que pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} = r \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \quad (\text{B.11})$$

A derivada em relação ao tempo é dada pela equação B.12:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = r \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (\text{B.12})$$

Igualando as equações B.11 e B.12, obtêm-se a equação B.13:

$$D_{ef} \left(r \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = \left(\varepsilon + \frac{\rho q_m b}{\left(1 + b \frac{u}{r} \right)^2} \right) r \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (\text{B.13})$$

Dividindo-se ambos os lados da equação por r e rearranjando:

$$D_{ef} \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} = \left(\varepsilon + \frac{\rho q_m b}{\left(1 + b \frac{u}{r} \right)^2} \right) \frac{\partial u}{\partial t} \quad (\text{B.15})$$

Anexo C: isoterma de BET

As isotermas de adsorção são curvas que fornecem informações importantes para avaliar a capacidade do adsorvente sólido em fixar um metal em particular considerando-se uma condição de pH e temperatura fixa. Diversas equações foram propostas para representar as isotermas como, por exemplo, as isotermas de Langmuir, Freundlich e BET.

O método BET é baseado em um modelo matemático que descreve a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida em sistemas fechados com temperatura constante. Essa abordagem teórica, desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (BET), estende o conceito de adsorção de monocamada para a adsorção multicamada, na superfície do adsorvente, e serve como base para a medição experimental da porosidade e da área superficial específica de um material adsorvente (FU, 2002).

Considera-se, neste modelo, que uma camada de moléculas adsorvida na superfície do adsorvente produz sítios para a adsorção de uma segunda camada de moléculas e, assim, sucessivamente, gerando a deposição de camadas moleculares como mostrada esquematicamente na Figura C.1.

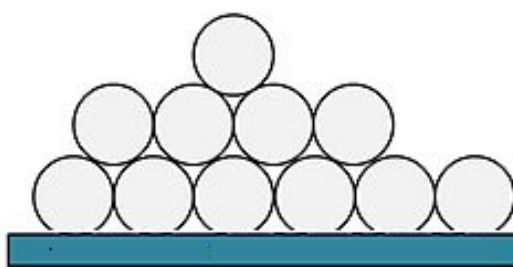


Figura C.1. Adsorção de moléculas em multicamadas.

Na utilização do modelo BET para descrever a adsorção de gases em superfícies sólidas, considera-se também que (SEKAR *et al.*, 2004): (i) a adsorção de cada molécula de gás na superfície do sólido está relacionada a uma única e bem definida energia de adsorção; (ii) a única interação molecular considerável é a de que uma molécula poderá agir como sítio único de adsorção para outra molécula de uma nova

camada; (iii) a camada mais externa de adsorção está em equilíbrio com a fase gasosa, e apresenta taxa de adsorção e dessorção similares.

Com essas considerações, é possível desenvolver uma isoterma que relaciona o volume total de gás adsorvido com o volume de gás necessário para completar a primeira camada de adsorção em um sólido. A equação resultante do método de BET, para infinitas camadas pode ser expressa por (KUMAR *et al.*, 2006):

$$V = \frac{V_m CP}{(P - P_0) \left[1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (\text{C.1})$$

em que V , V_m , P e P_0 representam o volume total de gás adsorvido, o volume de gás adsorvido para cobertura da superfície do sólido por uma monocamada, a pressão do gás no estado de equilíbrio e a pressão do gás na saturação, respectivamente. O termo C é a constante de BET definida por:

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (\text{C.2})$$

em que E_1 e E_L representam, respectivamente, a entalpia de adsorção da primeira camada e das camadas subsequentes. A equação (C.2) pode ser linearizada e aplicada aos dados experimentais com o propósito de determinar as constantes V_m e C por meio do intercepto na abcissa e da inclinação angular da reta, a saber:

$$\frac{P}{V(P - P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{C.3})$$

O valor de V_m é utilizado para determinar a área de superfície específica de um material por meio da seguinte equação (MCKAY *et al.*, 1982):

$$A_{SUP} = \frac{V_m NA}{M_V} \quad (\text{C.4})$$

em que os termos N , A e M_V representam o número de Avogadro, a área de seção transversal de uma molécula de gás adsorvido e o volume ocupado por uma molécula de gás adsorvido, respectivamente. Essas expressões são comumente utilizadas para se avaliar a eficiência de diferentes materiais empregados como adsorvente.