

APLICAÇÃO DAS TEORIAS DE ADSORÇÃO IDEAL E REAL NA MODELAGEM DA BIOSSORÇÃO DA MISTURA Cr²⁺-Ni²⁺ PELA ALGA MARINHA *Sargassum filipendula*

Tiago Dias Martins¹, Araceli Aparecida Seolatto², Rafael Canevesi³, Márcia
Teresinha Veit³, Edson Antonio da Silva³
e-mail: tiagodmeq@feq.unicamp.br

¹Universidade Estadual de Campinas/Faculdade de Engenharia Química –
Campinas – SP.

²Universidade Estadual de Maringá/Departamento de Engenharia Agrícola –
Maringá – PR.

²Universidade Estadual do Oeste do Paraná/Centro de Engenharias e
Ciências Exatas – Toledo – PR.

Palavras-chave: metal pesado, remoção, IAST, RAST

Resumo

Este trabalho teve como objetivo principal prever a biossorção multicomponente dos íons Cr³⁺ e Ni²⁺, em sistema batelada e contínuo, pela alga marinha *Sargassum filipendula* utilizando a Teoria da Solução Adsorvida Ideal. Também foi empregada a Teoria da Solução Adsorvida Real, que considera o comportamento não-ideal da fase sólida, na tentativa de modelar os dados da biossorção multicomponente. Os resultados obtidos mostraram que a Teoria da Solução Adsorvida Ideal não consegue prever os dados de equilíbrio multicomponente, gerando valores com desvios acentuados em relação aos dados experimentais. Em geral, a Teoria da Solução Adsorvida Real apresentou melhores resultados do que a Teoria Ideal. Contudo, os resultados ainda não foram totalmente satisfatórios, devido a restrições na formulação do modelo.

Introdução

A tecnologia dos processos de adsorção ainda é pouco desenvolvida se comparada à outros processos de separação, como destilação, absorção, etc. Isso se deve principalmente à complexidade do fenômeno e também, à falta de dados experimentais completos para que se possam desenvolver novos modelos e avaliar aqueles previamente apresentados na literatura (Romanielo, 1999). A compreensão completa sobre a adsorção torna-se mais escassa quando se trata de efluentes líquidos e, muito mais se espécies iônicas estiverem presentes no meio a ser tratado.

Estudos recentes mostram que há um grande interesse no desenvolvimento de novas tecnologias para remover os íons Cr³⁺ e Ni²⁺ dos efluentes industriais, especialmente da indústria de galvanoplastia. Isso se deve ao fato de que quando em contato com seres vivos esses metais se

acumulam, pois não são biodegradáveis. Aos seres humanos, estas substâncias tem fortes efeitos negativos (Veit, 2006).

Isotermas de Adsorção

A aplicação dos modelos matemáticos e termodinâmicos é importante no projeto de processos químicos e a validação destes geralmente é realizada por meio do levantamento de dados experimentais em escala laboratorial (Silva, 2001).

A isoterma de Langmuir é um dos modelos mais utilizados na representação de dados de equilíbrio de adsorção. A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem a combinação química, além disso, este modelo considera que o sistema é ideal e que não há competição entre os adsorvatos (Silva, 2001). Matematicamente, é representada por:

$$q^* = \frac{q_{max} b_i C_i^*}{1 + b_i C_i^*} \quad (1)$$

em que: q^* é a quantidade no equilíbrio de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (meq/g), q_{max} é uma constante que representa o número total de sítios disponíveis no material biossorvente (meq/g), C^* é a concentração de equilíbrio do soluto no volume de solução (meq/L) e b é a razão entre as taxas de adsorção e dessorção no equilíbrio da espécie i , sendo que valores elevados desse parâmetro indicam forte afinidade do íon pelos sítios do material adsorvente (L/meq).

Normalmente, os efluentes industriais apresentam uma mistura de substâncias que competem entre si pelos sítios de ligação do adsorvente (Martins et al., 2006). Desse modo, o desenvolvimento de modelos com capacidade preditiva (modelos que usam dados da biossorção dos sistemas monocomponente para prever o comportamento da biossorção de misturas das substâncias envolvidas) é essencial para reduzir os custos de implantação de tais processos.

Existem diversas maneiras de se prever o comportamento da biossorção de uma mistura de solutos. Uma delas é utilizar a isoterma de Butler e Ockrent (1930), que pode ser representada pela equação:

$$q_i^* = \frac{q_{max,i} b_i C_i^*}{1 + \sum_{i=1}^N b_i C_i^*} \quad (2)$$

Os parâmetros ajustáveis da Eq.(2) são obtidos de experimentos de biossorção monocomponente de cada espécie em questão nas mesmas condições físico-químicas que o processo multicomponente.

Entretanto, a utilização desse tipo de abordagem muitas vezes não gera bons resultados: a formulação do modelo automaticamente exclui informações importantes acerca da interação das substâncias presentes na solução e na fase sólida, tornando a aplicação da Eq.(2) bastante limitada.

Teoria da Solução Adsorvida Ideal

Uma alternativa ao problema da aplicação da Isoterma de Butler e Ockrent (1930) é a aplicação da Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST), que foi proposta originalmente por Myers e Prausnitz (1965) e foi utilizada com sucesso pelos autores para descrever a adsorção binária de soluções de metano-etano e etileno-dióxido de carbono em carvão ativado e, monóxido de carbono-oxigênio e propano-propileno em sílica-gel.

Apesar de que, originalmente, essa metodologia foi proposta para tratar de adsorção gasosa multicomponente, Radke e Prausnitz (1972) formularam uma extensão para os casos que tratam da adsorção de soluções diluídas de líquidos, obtendo excelentes resultados para prever o equilíbrio de adsorção das soluções de acetona – etil-cianeto e p-clorofenol – p-cresol.

O IAST foi utilizado com sucesso por diversos autores (Papageorgiou et al., 2009; Li, 2008; Noroozi et al., 2008) e tem se mostrado uma ferramenta importante no campo da modelagem e simulação de sistemas adsorptivos.

O IAST é um modelo termodinâmico que se baseia em conceitos de termodinâmica de soluções. Três características fundamentais do IAST são:

- O sólido adsorvente é inerte, ou seja, as propriedades termodinâmicas de sua superfície não se alteram com a presença dos adsorvatos (Hill, 1949);
- O sistema é composto por duas fases homogêneas, a fase fluida e a fase sólida, nas quais se aplicam as equações de equilíbrio;
- A área específica de adsorção para cada componente não se altera quando da adsorção binária.

As condições acima estão implícitas em praticamente todas as teorias de adsorção física (Myers e Prausnitz, 1965) e garantem que as equações de equilíbrio para a fase adsorvida sejam análogas às relações termodinâmicas para uma fase fluida.

Além disso, no IAST considera-se que no equilíbrio, a pressão de espalhamento (a diferença entre a tensão superficial da interface sólido-solvente e da interface solução-sólido) de cada adsorvato é igual e se assume as fases fluida e sólida como ideal.

As equações fundamentais da metodologia IAST são:

$$q_T = \sum_{i=1}^N q_i^* \quad (3)$$

$$z_i = \frac{q_i^*}{q_T} \quad (4)$$

$$\frac{1}{q_T} = \sum_{i=1}^N \frac{z_i}{q_i^{*0}} \quad (5)$$

$$C_i^* = z_i C_i^{*0} \quad (6)$$

$$\frac{\Delta\pi}{RT} = \int_0^{C_i^0} \frac{q_i^*(C_i^{*0})}{C_i^{*0}} dC_i^{*0} \quad (7)$$

$$\pi_1^0 = \pi_2^0 = \dots = \pi \quad (8)$$

em que: Δ é a área de adsorção, z é fração molar, R é a constante universal dos gases ($\text{m}^3\cdot\text{Pa}/\text{mol}\cdot\text{K}$), T é a temperatura (K), o subscrito T indica total e o sobrescrito 0 indica sistema monocomponente.

Pode-se verificar, no termo da direita da Eq. (7), que é necessário se conhecer o comportamento da isoterma de adsorção do sistema monocomponente. Assim, o que geralmente se faz é determinar os parâmetros da equação de um modelo de isoterma de adsorção, e utilizar esses parâmetros durante a execução da metodologia de cálculo. O modelo mais utilizado para esse fim é a isoterma de Langmuir, mas qualquer função diferenciável pode ser utilizada para tal função (Papageorgiou et al., 2009).

Como se pode verificar, apenas dados do sistema monocomponente são utilizados na metodologia IAST, o que a caracteriza como um modelo preditivo. Essa é uma característica importante, pois favorece a aplicabilidade do método em dados de bioadsorção industriais, onde se torna caro realizar um experimento mais completo antes da implementação do processo de remoção em si.

Apesar de ser aplicada com sucesso para prever o comportamento da bioadsorção de várias misturas binárias (Li, 2008; Noroozi et al., 2008), a metodologia IAST (Eqs. (3)-(8)) não fornece resultados muito precisos na predição de alguns sistemas adsorptivos, principalmente com metais envolvidos (Papageorgiou et al., 2009). Nesse sentido, uma modificação foi realizada no modelo original, passando a considerar que a fase sólida não se comporta como uma fase ideal (Teoria da Solução Adsorvida Real – RAST), desse modo, a equação (6) fica:

$$C_i^* = \gamma_i z_i C_i^{*0} \quad (9)$$

em que: γ é o coeficiente de atividade da fase sólida.

A metodologia RAST é, então, formada pelo sistema de equações (3)-(5), (7)-(9).

O cálculo do coeficiente de atividade das espécies na fase sólida é um ponto chave na implementação do método. Uma vez que não se conhecem modelos para calcular o valor desse coeficiente para fases adsorvidas, o que se faz é ajustar os parâmetros de modelos já estabelecidos para a fase fluida, como o modelo de Wilson, NRTL, Margules, etc. ao problema em questão.

Levando em conta o que foi discutido acima, o principal objetivo deste trabalho foi tentar modelar a bioadsorção do sistema Cr^{3+} - Ni^{2+} em sistema batelada e em coluna de leito fixo utilizando as teorias de Solução Adsorvida Ideal e Real.

Materiais e Métodos

Dados Utilizados

Os dados utilizados nesse trabalho foram obtidos por Seolatto (2003) e Veit (2006) que estudaram a bioissorção em solução monocomponente e binária do íons Cr^{3+} e Ni^{2+} pela alga marinha *Sargassum filipendula* pré-tratada com cloreto de cálcio 0.2M.

Os experimentos realizados pelos autores foram realizados a 30°C e as soluções foram mantidas a pH constante e igual a 3.0.

Seolatto (2003) realizou experimentos em reator batelada (erlenmeyers) colocando em contato 50mL da solução contendo os metais e 0.23g de biomassa seca. Os ensaios tiveram duração de 72 horas.

Os resultados obtidos pelo autor mostraram que a alga marinha possui boa capacidade de remoção, apresentando uma capacidade máxima de 2.07 meq/g e 1.57 meq/g para os íons cromo e níquel, respectivamente. Além disso, a isoterma de Langmuir ajustou bem os dados experimentais de equilíbrio monocomponente para ambos os ensaios. A Tabela 1 apresenta os parâmetros das isotermas ajustados pelo autor.

Por outro lado, Veit (2006) realizou experimentos de bioissorção em uma coluna de leito fixo de 30.6cm de altura e 2.80cm de diâmetro. A massa de bioissorvente utilizada foi de aproximadamente 8g e a solução de alimentação era alimentada ascendentemente na coluna à $6\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Nesse caso, os resultados obtidos pelo autor mostraram que a biomassa de alga marinha possui maior capacidade de remoção dos metais em relação ao sistema batelada, sendo 1.93 meq/g para o íon cromo e, 2.49 meq/g para o íon níquel. Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros das isotermas ajustados pelo autor. Os dados de equilíbrio monocomponente foram ajustados satisfatoriamente pelas isotermas de Langmuir e irreversível, para os íons níquel e cromo, respectivamente.

Maiores detalhes podem ser encontrados em Seolatto (2003) e Veit (2006).

Tabela 1 - Parâmetros das isotermas monocomponentes ajustadas para os íons cromo e níquel

Sistema	q_{max} (meq/g)	b (L/meq)
Cromo		
Batelada	2.077	4.264
Leito fixo	1.933	-
Níquel		
Batelada	1.577	0.269
Leito fixo	2.496	0.456

Neste trabalho, os parâmetros das isotermas monocomponente, dos íons níquel e cromo, ajustados a partir dos dados experimentais dos dois sistemas em questão, foram utilizados para tentar modelar o comportamento

da biossorção binária desses íons sob as mesmas condições de operação que nos ensaios monocomponente.

Primeiramente, a metodologia IAST foi utilizada para prever o comportamento da biossorção binária e, em seguida, foi utilizada a metodologia RAST (não preditiva) para ajustar os dados da biossorção da mistura dos íons de modo a se obter uma melhor precisão sobre os resultados obtidos.

No caso do método RAST foi empregado o modelo de Wilson (Wilson, 1964) para o cálculo do coeficiente de atividade da fase sólida (Eq.(10)):

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_j z_j \Lambda_{ij} - \sum_k \frac{z_k \Lambda_{ki}}{\sum_j z_j \Lambda_{kj}} \quad (10)$$

Uma vez que os parâmetros da Eq.(10) (Λ_{ij}) não são conhecidos, foi aplicado o método *Downhill Simplex* (Nelder e Mead, 1965) para se determinar os valores dos mesmos minimizando a função objetivo:

$$F_{obj} = \sum_i^N (q_i^{MOD} - q_i^{EXP})^2 \quad (11)$$

em que: q_i^{MOD} é a quantidade biossorvida no sistema binário calculada pelo modelo e q_i^{EXP} é a quantidade biossorvida experimental do sistema binário.

O procedimento de cálculo das duas metodologias aplicadas podem ser encontradas com maiores detalhes em Radke e Prausnitz (1972). Todas as rotinas computacionais foram escritas em linguagem FORTRAN 77.

Resultados e Discussão

Metodologia IAST

Os parâmetros das isotermas monocomponente, obtidas experimentalmente por Seolatto (2003) e Veit (2006), foram utilizados na predição da biossorção multicomponente dos íons cromo e níquel utilizando a IAST na tentativa de predição da biossorção do sistema binário contendo esses íons. Os erros médios da predição obtidos utilizando essa metodologia são apresentados nas Figuras 1 e 2.

Pode-se observar nas Figuras 1 e 2 que a predição da biossorção em sistema batelada apresentou erros médios muito menores em relação ao sistema contínuo e ainda, que em geral a predição do íon cromo foi menos satisfatória do que para o íon níquel em ambos os experimentos.

Porém, a metodologia IAST não previu satisfatoriamente os dados de equilíbrio da biossorção binária para ambos os casos, o que é comprovado devido aos altos erros médios obtidos.

Esses resultados se devem principalmente ao fato de que o método não considera as não-idealidades da fase sólida, uma vez que a fase aquosa é diluída, pode-se considerar esta como uma solução ideal sem perda de representatividade. Para este caso, os adsorvatos utilizados são eletrólitos e, segundo Veit (2006), a biomassa possui parede celular polar, o que acaba

gerando um efeito não-ideal significativo nessa fase. Além disso, os menores erros obtidos das predições do sistema batelada se devem, também, ao fato de que esse tipo de sistema é mais comportado e menos complexo do que o sistema contínuo.

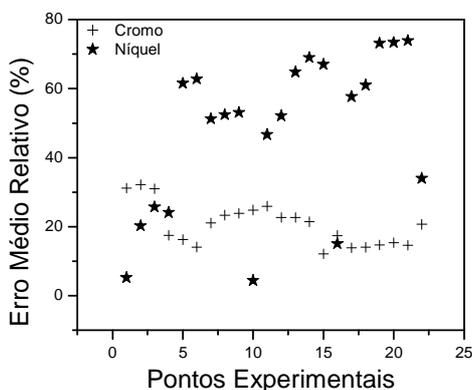


Figura 1 - Erros médios obtidos das simulações com a metodologia IAST para o sistema batelada

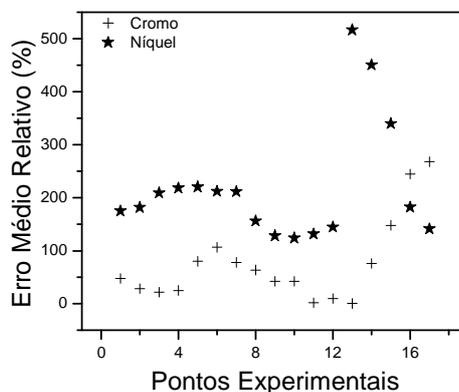


Figura 2 - Erros médios obtidos das simulações com a metodologia IAST para o sistema contínuo

Metodologia RAST

A RAST também foi utilizada para tentar descrever os dados de equilíbrio da biossorção binária dos íons cromo e níquel nos sistemas batelada e contínuo. Para isso, os parâmetros da equação de Wilson foram ajustados de modo a se minimizar o erro quadrático utilizando o método *Downhill Simplex* (Nelder e Mead, 1965).

Tabela 2 - Parâmetros da equação de Wilson ajustados com a metodologia RAST

Sistema	F _{Obj}	Λ_{Cr-Ni}	Λ_{Ni-Cr}
Batelada	0.88	5.79	1.75
Contínuo	18.87	0.25	1.98

Da Tabela 2, onde são apresentados os valores dos coeficientes da equação de Wilson e o valor da função objetivo obtido para cada sistema em questão, pode-se verificar que o RAST ajustou muito melhor os dados de equilíbrio da biossorção binária no sistema batelada do que para o sistema contínuo. De fato, o ajuste para o sistema contínuo foi, novamente, extremamente pobre, o que é comprovado pelo alto valor da função objetivo.

Para o caso do sistema contínuo, os erros médios obtidos para o íon cromo também foram menores com relação ao íon níquel, porém os resultados obtidos se mostraram insatisfatórios para qualquer aplicação prática.

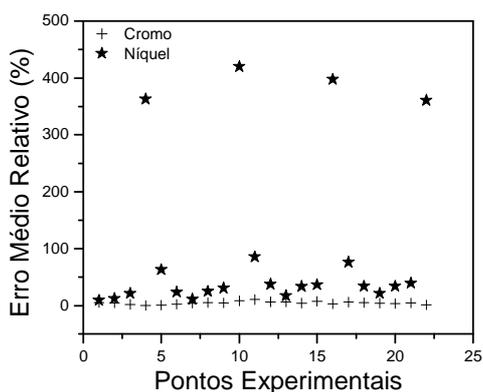


Figura 3 - Erros médios obtidos das simulações com a metodologia RAST para o sistema batelada

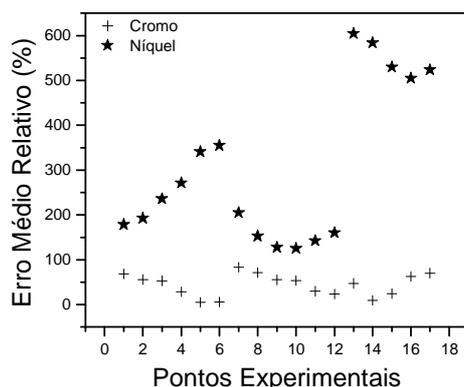


Figura 4 - Erros médios obtidos das simulações com a metodologia RAST para o sistema contínuo

Papageorgiou et al. (2009) aplicaram a IAST para prever a adsorção das soluções binárias $\text{Cu}^{2+}\text{-Cd}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Pb}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}\text{-Cd}^{2+}$ em esferas de alginato/ Ca^{2+} . Utilizando as isotermas de Langmuir e Sips como modelos de isoterma monocomponente. O resultado obtido pelos autores, mostrou que o modelo em geral pode ser aplicado para prever o equilíbrio dessas misturas de espécies metálicas, no entanto, resultou em desvios consideráveis para a solução $\text{Pb}^{2+}\text{-Cd}^{2+}$.

Os maus resultados, obtidos neste estudo através da aplicação das metodologias IAST e RAST podem ser atribuídos a diversos fatores:

- Em primeiro lugar, para se usar a Eq.(9) como a equação básica do equilíbrio de adsorção, são desprezadas todas as interações existentes na fase adsorvida, como as interações adsorvato-adsorvato, adsorvente-adsorvato e adsorvente-adsorvente, implicando que o uso de qualquer modelo de coeficiente de atividade torna-se inadequado nesses casos;

- Em segundo lugar, a formulação do modelo de coeficiente de atividade de Wilson é baseada na formação de uma solução miscível e, além disso, incompressível, o que não incorpora o efeito da pressão de espalhamento (o efeito da tensão superficial) sobre o coeficiente da atividade;

- Em terceiro lugar, pelo fato de não se considerar a alteração da área específica quando os íons são adsorvidos da mistura, acumula-se um erro no cálculo da capacidade total adsorvida, acarretando em uma predição errônea;

- Por último, devido à escolha do referencial ser a igualdade das pressões de espalhamento entre a mistura e as soluções monocomponente. Na etapa de cálculo das concentrações monocomponente, uma extrapolação muito além da concentração obtida experimentalmente pode ocorrer para que a pressão de espalhamento do componente menos adsorvido se iguale àquela da mistura (Suwanayuen e Danner, 1980).

Neste estudo em particular, é importante salientar que para o sistema avaliado, as metodologias aplicadas não forneceram resultados satisfatórios. Contudo, deve-se ressaltar que a IAST/RAST podem ser aplicadas para prever com sucesso a adsorção de outras espécies metálicas.

Conclusões

Neste trabalho foi investigada a aplicação dos métodos Teoria da Solução Adsorvida Ideal e Real na tentativa de modelar os dados de equilíbrio da adsorção multicomponente dos íons cromo e níquel pela alga marinha *Sargassum filipendula* em sistema batelada e em coluna de leito fixo, a partir das informações obtidas a partir de experimentos monocomponente. Os resultados obtidos mostraram que a IAST não possui capacidade preditiva para ambos os casos estudados e que a RAST apresentou um resultado razoável na simulação do sistema batelada, porém o método aplicado ao sistema contínuo também se mostrou insatisfatório para aplicações práticas.

Referências

- Romanielo L.L. Modelagem Matemática e Termodinâmica da Adsorção Gasosa. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
- Veit M.T. Estimação de parâmetros de transferência de massa para biossorção de cromo(III) e níquel (II) num sistema contínuo em coluna de leito fixo pela biomassa de alga marinha *Sargassum filipendula*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2006.
- Silva E.A. Estudo da remoção dos íons cromo (III) e cobre (II) em colunas de leito fixo utilizando a alga marinha *Sargassum sp* como biossorvente. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- Martins T.D., Awadallak J.A., Fagundes-Klen M.R., Tavares D.R.G., Cardozo Filho L., Silva E.A., 2006. Biosorption of the copper, cadmium and zinc onto biomass of alga marine pre-treated *Sargassum sp*. Equilibrium study by using Artificial Neural Network and Isotherm models. In VI EBA - Encontro Brasileiro de Adsorção, Maringá - PR, 2006.
- Butler J.A.V., Ockrent C. Studies in Electrocapillarity. III. *The Journal of Physical Chemistry*. 1930, 34, 2841.
- Myers A.L., Prausnitz J.M. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE Journal*. 1965, 11, 121.
- Radke C.J., Prausnitz J.M. Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute liquid solutions. *AIChE Journal*. 1972, 18, 761.
- Papageorgiou S.K., Katsaros F.K., Kouvelos E.P., Kanellopoulos N.K. Prediction of binary adsorption isotherms of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} on calcium alginate beads from single adsorption data. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, 162, 1347.
- Li C. Adsorption of 5-Amino-2-Chlorotoluene-4-Sulfonic and Chlorhydric Acids from their solution by Weakly Basic Resin. In Bioinformatics and Biomedical Engineering, 2008 ICBBE 2008 The 2nd International Conference on, 2008.
- Noroozi B., Sorial G.A., Bahrami H., Arami M. Adsorption of binary mixtures of cationic dyes. *Dyes and Pigments*. 2008, 76, 784.

Hill T.L. Statistical Mechanics of Adsorption. V. Thermodynamics and Heat of Adsorption. *The Journal of Chemical Physics*. 1949, 17, 520.

Seolatto A.A. Biossorção de cromo e níquel por biomassa da alga marinha *Sargassum filipendula*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2003.

Wilson G.M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *Journal of the American Chemical Society*. 1964, 86, 127.

Nelder J.A., Mead R. A Simplex Method for Function Minimization. *The Computer Journal*. 1965, 7, 308.

Suwanayuen S., Danner R.P. Vacancy solution theory of adsorption from gas mixtures. *AIChE Journal*. 1980, 26, 76.