

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

EDEN AURÉLIO LAURINDO

KAREN YURIKO KATO

Determinação do equilíbrio químico e da cinética da reação de biossorção em fungo e dimensionamento de reatores para remoção de íons de cobre (II) presentes em efluente aquoso da mineração

SÃO PAULO

2014

EDEN AURÉLIO LAURINDO

KAREN YURIKO KATO

Determinação do equilíbrio químico e da cinética da reação de biossorção em fungo e dimensionamento de reatores para remoção de íons de cobre (II) presentes em efluente aquoso da mineração

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Bacharel em Engenharia
Química

Orientador:

Marcelo Seckler, Ph.D

SÃO PAULO

2014

Há uma força motriz mais poderosa que o vapor, a eletricidade e a energia atômica: a vontade.

Albert Einstein

RESUMO

A Vale, maior grupo de mineração brasileiro, se reuniu com pesquisadores da Universidade de São Paulo (USP) e com o apoio do BNDES para pesquisar sobre a utilização de micro-organismos na recuperação de cobre de efluentes aquosos, num projeto a ser desenvolvido na Mina do Sossego, localizada na cidade de Canaã dos Carajás/PA.

A estratégia é utilizar microrganismos presentes na mina em questão para aproveitamento comercial do cobre. Nos primeiros testes foram encontrados cerca de 35 bactérias e fungos com potencial biominerador e está sendo estudado os mecanismos pelos quais a biomineração ocorre. Numa segunda etapa, haverá o desenvolvimento de um processo que, com êxito, têm potencial de retorno econômico estimado de 2.8 bilhões de reais, e também redução do impacto ambiental causados pela atividade de mineração.

Nesse contexto, a primeira parte deste trabalho foi o estudo do equilíbrio do fungo *Rhizopus Microsporus* em solução de cobre (II), cujo modelo que melhor representa essa biossorção é a adsorção. Na sequência, a cinética da adsorção do fungo foi analisada utilizando o método da integral para avaliar qual modelo cinético teria o melhor ajuste com os dados experimentais. É necessário enfatizar que a parte experimental foi desenvolvida por outros pesquisadores, já que o escopo deste trabalho era a manipulação e interpretação dos dados experimentais coletados, com posterior dimensionamento dos equipamentos.

Após obtidas as constantes de equilíbrio e os parâmetros cinéticos na primeira parte deste trabalho, iniciou-se o modelamento de reatores. Assim, foram dimensionados um reator CSTR singular, reatores CSTR em configuração cascata contracorrente e também cascata corrente cruzada.

O estudo de equilíbrio mostrou bons ajustes para as isotermas de adsorção de Freundlich e principalmente a de Langmuir, indicando que o equilíbrio pode ser bem representado por essa isoterma. O estudo da cinética também apresentou resultados

satisfatórios principalmente para a cinética de pseudo segunda ordem, assim, esse modelo cinético adotado para o modelamento dos reatores.

Para a adsorção de íons cobre (II) utilizando apenas um reator CSTR, os resultados mostraram que são necessários volumes impraticáveis na indústria para que se obtenha conversões na faixa dos 50%. Entretanto, os reatores cascata em contracorrente alcançaram a mesma eficiência com um volume 8 mil vezes inferior. Para os reatores cascata em corrente cruzada o volume necessário é ainda menor, da ordem de 40 mil vezes quando comparado com um reator singular e 5 vezes menor quando comparado com a configuração contracorrente. Entretanto, para este cálculo, levou-se em consideração uma mesma vazão mássica de fungo em cada reator, e, como necessita-se 4 reatores para tal conversão, a vazão mássica total é 4 vezes maior também.

Por fim, pode-se atingir conversões superiores a 99%, com reatores em corrente cruzada, porém necessitando 7 reatores e uma vazão sete vezes superior de biomassa também. Portanto, há um trade-off entre a massa de fungo utilizada e o número de reatores que deve ser analisado do ponto de vista econômico.

Palavras-Chave: equilíbrio, cinética, fungo, biossorção, CSTR, reatores em série

ABSTRACT

Vale, the Brazilian mining largest group, and University of São Paulo (USP) are researching about using microorganisms in the recovery of copper from mining wastewater with financial support of National Development Bank (BNDS). The project will be developed in a mine called "Mina do Sossego", located in city of Canaã dos Carajás, Pará State, Brazil.

The strategy is applying microorganisms that inhabit the mine to recover copper. Initially, approximately 35 bacteria and fungi with biomining potential were recognized and it has been studied more about them and their biomining mechanisms. In a second phase, it will be developed a process and if succeeded, it's estimated an economic return of R\$ 2.8 billion reais. It will also reduce the environmental impact caused by mining activity.

In this context, first part of this work was studying the equilibrium of the fungi *Rhizopus Microsporus* in a copper (II) solution by which the model that best represents it, it is adsorption. Then, the reaction kinetics was analyzed using an integral method to evaluate which have the best fit with the experimental data. It should be emphasized that the experimental part was developed by other researchers, since the scope of this work was analyzing the experimental data collected with subsequent equipments design.

After obtaining the equilibrium constants and the reaction kinetic parameters, the reactors could be studied. Thus, it has been designed a singular CSTR, CSTRs in series with counter current configuration and also in cross current configuration.

The results for the equilibrium study showed good fits for Freundlich adsorption isotherms and mainly Langmuir, indicating that the equilibrium can be well represented by the Langmuir isotherm. The kinetic study also showed satisfactory results mainly for the pseudo second-order kinetics, so this kinetic model was adopted for the design of the reactors.

In the adsorption of copper (II) ions using a single CSTR, the results showed that it requires high volumes that are impractical in the industry in order to obtain conversions

in the range of 50%. However, counter current cascade reactors reached the same conversion with a volume 8,000 times lower. For the cross current cascade configuration, the volume required is even lower, about 40,000 times when compared to a single reactor and 5 times lower when compared to the counter current reactors. However, for this calculation, it was considered the same mass flow of the biomass in each reactor, and since it is required 4 reactors to achieve this conversion, the total mass flow of fungi is 4 times higher.

Lastly, the cross current configuration reached greater than 99% recovery with 7 reactors, but requiring mass flow of fungi 7 times higher. So there is a trade-off between the mass of fungi and the number of reactors that should be analyzed from an economic perspective.

Key words: equilibrium, kinetic, fungi, biosorption, CSTR, reactors in series

Lista de Figuras:

Figura 1 - Etapas do projeto da Vale.....	13
Figura 2 - Tipos de isotermas de adsorção	18
Figura 3 - Balanço no volume de controle	29
Figura 4 - Elemento de volume do volume de controle (V).....	30
Figura 5 - Reator batelada com agitação.....	31
Figura 6 - Reator CSTR e seu padrão de mistura	33
Figura 7 - Exemplos de configuração cascata: (a) cascata em contracorrente; (b) cascata de corrente cruzada; (c) cascata diamante bidimensional; (d) cascata contracorrente com duas seções; (e) cascata contracorrente de sistema interligado.....	34
Figura 8 - Reatores em configuração cascata contracorrente.....	36
Figura 9 - Reatores em configuração cascata de corrente cruzada.....	36
Figura 10 - Isoterma de adsorção.....	38
Figura 11 - Linearização para isoterma de Langmuir	39
Figura 12 - Linearização para isoterma de Freundlich	39
Figura 13 - Linearização para cinética de ordem zero	42
Figura 14 - Linearização para cinética de primeira ordem	43
Figura 15 - Linearização para cinética de segunda ordem	44
Figura 16 - Linearização para cinética de pseudo primeira ordem	45
Figura 17 - Linearização para cinética de pseudo segunda ordem.....	46
Figura 18 - Esquema do processo de adsorção para um reator CSTR.....	48
Figura 19 - V_{CSTR} em função da fração convertida (X_A).....	52
Figura 20 - V_{CSTR} em função da concentração de fungo (C_f)	54
Figura 21 - Esquema do processo de adsorção com reatores CSTR em série em configuração contracorrente	55
Figura 22 - Conversão acumulada em função do número de reatores em série com configuração contracorrente	60
Figura 23 - Esquema do processo de adsorção com reatores CSTR em série em configuração de corrente cruzada.....	61
Figura 24 - Conversão acumulada em função do número de reatores em série com configuração de corrente cruzada.....	64

Lista de Tabelas:

Tabela 1 - Constantes de adsorção de Langmuir e Freundlich.....	40
Tabela 2 - Dados experimentais de cinética.....	40
Tabela 3 - Dados calculados para a linearização dos modelos cinéticos.....	41
Tabela 4 - Parâmetros cinéticos calculados para os modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem	47
Tabela 5 - Desvios do parâmetro q experimental e calculado para os modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem.....	47
Tabela 6 - Dados de projeto para reator CSTR	50
Tabela 7 - Constantes a serem utilizadas na equação de projeto	50
Tabela 8 - Tabela de cálculo para o V_{CSTR} em função da fração convertida (X_A)	51
Tabela 9 - Tabela de cálculo para o V_{CSTR} em função da concentração de fungo (C_f)	53
Tabela 10 - Dados de projeto para reatores em série.....	55
Tabela 11 - Balanços de massa para o cobre em cada reator numa configuração cascata contracorrente	56
Tabela 12 - Dados calculados para obtenção do número de reatores em uma configuração cascata de contracorrente.....	59
Tabela 13 - Balanços de massa para o cobre em cada reator numa configuração cascata com corrente cruzada	61
Tabela 14 - Dados calculados de concentração inicial e final, fração convertida e acumulada para cada reator em série com configuração de corrente cruzada.....	63
Tabela 15 - Comparação de resultados entre um reator CSTR único e reatores em série com configuração contracorrente	65
Tabela 16 - Comparação de resultados entre reatores em série com configuração contracorrente e com corrente cruzada	65
Tabela 17 - Comparação de resultados entre reatores em série com configuração contracorrente e com corrente cruzada	66

Sumário

1. Contextualização	12
2. Introdução	14
3. Revisão bibliográfica	15
3.1. Biossorção	15
3.1.1. Mecanismos de biossorção	16
3.1.1.1. Absorção e dessorção	16
3.1.1.2. Adsorção	17
3.1.1.2.1. Equilíbrio de adsorção	17
3.1.1.2.2. Tipos de isothermas de adsorção	18
3.1.1.2.3. Isotherma de adsorção para um componente	19
3.1.1.2.4. Isothermas de Langmuir	19
3.1.1.2.5. Isothermas de Freundlich	21
3.1.1.3. Troca iônica	22
3.2. Cinética das reações	23
3.2.1. Método da Integral	24
3.2.1.1. Reação de ordem zero	25
3.2.1.2. Reação de primeira ordem	25
3.2.1.3. Reação de segunda ordem	26
3.2.1.4. Reação de pseudo primeira ordem	27
3.2.1.5. Reação de pseudo segunda ordem	28
3.3. Balanço de massa	29
3.4. Reatores	31
3.4.1. Reator batelada	31
3.4.2. Reatores de fluxos contínuos	32
3.4.2.1. Reatores CSTR	33
3.4.2.2. Reatores CSTR em série	34
4. Resultados e discussões	37
4.1. Equilíbrio da reação	37
4.2. Cinética da reação	40

4.2.1. Teste para cinética de ordem zero.....	42
4.2.2. Teste para cinética de primeira ordem	43
4.2.3. Teste para cinética de segunda ordem.....	44
4.2.4. Teste para cinética de pseudo-primeira ordem.....	45
4.2.5. Teste para cinética de pseudo-segunda ordem.....	46
4.2.6. Resultados dos testes de cinética.....	47
4.3. Reatores.....	48
4.3.1. Reator CSTR.....	48
4.3.1.1. Variação do <i>VCSTR</i> em relação a fração convertida <i>XA</i>	48
4.3.1.2. Variação do <i>VCSTR</i> em relação a concentração de fungo <i>Cf</i>	52
4.3.2. Reatores CSTR em série.....	54
4.3.2.1. Configuração cascata contracorrente.....	54
4.3.2.2. Configuração cascata com corrente cruzada	60
4.3.2.3. Comparação de um único reator CSTR com reatores CSTR em série	64
4.3.2.4. Comparação de reatores em série em configuração contracorrente e em corrente cruzada	65
4.3.2.5. Comparação de um único reator CSTR e reatores em série em configuração contracorrente e em corrente cruzada	66
5. Conclusão	67
Lista de variáveis	70
Referências bibliográficas	72

1. Contextualização

A Vale, maior grupo de mineração brasileiro, se reuniu com pesquisadores da Universidade de São Paulo (USP) e com o apoio do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) para pesquisar sobre a utilização de micro-organismos na recuperação de cobre de efluentes aquosos, num projeto na Mina do Sossego, localizada no município de Canaã dos Carajás/PA.

A estratégia é utilizar microrganismos presentes na mina em questão no processo de aproveitamento de cobre. O investimento se justifica, segundo Luiz Mello, diretor do Instituto Tecnológico Vale (ITV), em entrevista à revista *Isto é Dinheiro* (MANZONI, 2012), pois “O cobre é um elemento químico que está ficando escasso”. Além disso, é um metal muito importante do ponto de vista industrial, amplamente utilizado em fios e cabos e cujos altos preços demonstram a valorização do mesmo no mercado. Sendo assim, com o êxito na recuperação do metal, haverá um aumento do retorno econômico, além da redução do impacto ambiental da atividade de mineração.

Os grupos querem aproveitar a aptidão natural que algumas bactérias e fungos identificados no local têm de adsorver o metal para recuperar o cobre presente na barragem. Esta é uma grande lagoa com 20 milhões de metros cúbicos de água que recebe os aproximadamente 90 milhões de toneladas de detritos gerados após o beneficiamento do minério. O resíduo, por sua vez, é uma mistura de água e rocha triturada com baixos teores de cobre, da ordem de 0,07%. O engenheiro químico Cláudio Oller, professor da Escola Politécnica da USP explica que o cobre residual na lagoa está dissolvido e o material sólido encontra-se decantado no fundo da represa (VASCONCELOS, 2012). Assim sendo, é necessário desenvolver a tecnologia para recuperação deste mineral tendo em visto esse processo.

A pesquisa encontra-se em fase inicial. Contudo, nos primeiros testes foram encontrados cerca de 35 microrganismos com potencial biominerador. Assim sendo, o primeiro grande desafio é achar os microrganismos que melhor adsorvam o cobre e entender como isso ocorre.

No site da Vale é possível ver as etapas desse projeto que seguem abaixo:

Figura 1 - Etapas do projeto da Vale



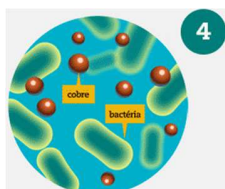
Na Mina do Sossego, em Canaã dos Carajás (PA) há uma barragem de 20 milhões de m³ de água, equivalente a 8 mil piscinas olímpicas.



Na barragem, o resíduo do beneficiamento do cobre é descartado. Nela, estão cerca de 90 milhões de toneladas de rejeito com um teor de 0,07% de cobre.



Pelo menos 35 tipos de bactérias e fungos presentes possuem potencial biominerador.



Pesquisadores da USP tentam identificar quais micro-organismos tem o maior potencial biominerador.



Após a pesquisa, se tudo ocorrer conforme previsto, será possível recuperar o cobre das bactérias, reprocessá-lo e colocá-lo à venda no mercado.

Na segunda fase, a pesquisa se voltará ao desenvolvimento de um processo para adsorção com posterior retirada do cobre adsorvido pelos micro-organismos, o que permitirá o aproveitamento comercial do produto, e, como já mencionado, trará um grande retorno econômico.

2. Introdução

A remoção de metais pesados, tais quais Cd, Cr, Cu, Ni e Zn, baseada em técnica de sorção empregando biomassa inativa (biossorção), vem se apresentando como uma boa alternativa para tratamento no controle de poluição de águas residuais.

Os métodos convencionais utilizados na remoção desses metais são a precipitação, a extração por solventes, a redução, a troca iônica, a adsorção e a eletrólise. No entanto, a aplicação de tais processos pode possuir certa restrição, não garantindo a concentração de metais dentro dos limites requeridos pelos padrões regulatórios estabelecidos pelos órgãos ambientais. Além disso, são tratamentos muito dispendiosos, especialmente quando a concentração de metais no efluente é muito baixa (BISHNOI e GARIMA, 2005, apud BURATTO et. al., 2012).

Pesquisas revelaram que a biossorção com fungos, especialmente quando comparada com resinas comerciais de troca iônica, carbonos e óxidos metálicos, apresentaram um bom desempenho, demonstrando o potencial destes micro-organismos em relação à sua grande capacidade de remover metais de soluções aquosas (BURATTO et. al., 2012). Assim sendo, cada vez mais esta técnica aparece como um processo promissor, sendo foco deste estudo e de muitos outros estudos na atualidade. Neste trabalho, será estudado mais sobre o fungo *Rhizopus Microsporus*.

O entendimento dos mecanismos pelos quais os biossorbentes acumulam metais é muito importante para o desenvolvimento de processos de concentração, remoção, e recuperação de metais de soluções aquosas. Dessa forma, o estudo se justifica pois é necessário conhecer o equilíbrio e os parâmetros cinéticos da reação para aumentar a velocidade, quantidade e especificidade de acumulação e por fim, fazer o dimensionamento de equipamentos que possibilitem a utilização de tal processo.

3. Revisão bibliográfica

3.1. Biossorção

A biossorção é um processo de sorção pelo qual certos microrganismos inativos retêm metais pesados a partir de soluções aquosas, no qual atuam interações físico-químicas que promovem a atração e a ligação do metal aos compostos celulares das espécies biológicas (AHALYA et. al., 2003; SOUZA et. al., 2008, apud BURATTO et. al., 2012). Trata-se de um processo complexo, composto por um conjunto de mecanismos, que serão expostos na sequência.

Segundo PINO, as interações entre materiais biológicos e os íons das espécies metálicas podem ser divididas em duas principais categorias:

- Bioacumulação: processo que envolve o metabolismo, portanto, depende de energia da biomassa, que deve estar ativa.
- Biossorção: processo passivo, onde a captura é realizada mesmo estando a biomassa inativa, portanto, independente da energia.

A bioacumulação, no caso da biomassa ativa, está ligada ao metabolismo do microrganismo, mais especificamente, ao sistema de defesa que reage na presença da espécie metálica tóxica.

Já na biossorção, a captura dos íons metálicos pela biomassa é um processo passivo que se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. O processo baseia-se em diferentes mecanismos que não são afetados pelo metabolismo da biomassa, em outras palavras, baseia-se se em suas propriedades químicas mais do que e na sua atividade biológica (VOLESKY, 2001, apud PINO, 2005). Dentre os mecanismos, cita-se:

- Adsorção
- Troca iônica
- Complexação

- Quelação
- Microprecipitação

Os mecanismos ocorrem simultaneamente, combinando-se para imobilizar uma ou várias espécies metálicas na biomassa. Acontecem quando os íons são atraídos pelos sítios ativos na superfície da partícula, em que há diferentes grupos funcionais. Os principais mecanismos envolvidos no processo, de acordo com a maioria dos autores já citados neste trabalho, e que, portanto, aprofundaremos os estudos são a adsorção e a troca iônica.

O processo de biossorção de metais é afetado por diferentes fatores operacionais como: pH, força iônica, concentração da biomassa, temperatura, tamanho de partícula e presença de outros íons na solução (VOLESKY, 2004). Além disso, deve-se levar em consideração o tipo da biomassa que influenciará na seletividade e eficiência em concentrar e imobilizar o metal, mesmo na presença de outros íons. Por fim, a preparação e tratamentos realizados na biomassa (tratamento térmico como a autoclave, por exemplo) também são outros aspectos do processo.

3.1.1. Mecanismos de biossorção

Embora citado anteriormente diversos mecanismos de biossorção possíveis, neste trabalho será focado apenas a adsorção e a troca iônica, pois esses são os processos que ocorrem com maior intensidade para o caso em questão. Primeiramente, entretanto, será mostrado a diferença entre absorção e adsorção, que será visto no tópico na sequência.

3.1.1.1. Absorção e dessorção

Antes de falarmos da adsorção propriamente, é necessário citar a absorção, pois ambos são baseados no mesmo princípio.

A absorção (e o seu oposto, dessorção) são operações unitárias muito comuns na indústria química. Entre suas aplicações, podem ser citadas a purificação de gases de

combustão, a remoção de CO₂ na fabricação de amônia e a recuperação de solutos (SO₂, acetona, HCl, etc).

A *absorção* ocorre quando uma mistura gasosa em contato com um líquido transfere um ou mais componentes da fase gasosa para a líquida. O líquido é denominado absorvente ou solvente, enquanto os componentes transferidos são conhecidos como solutos ou absorbatos (SEADER, 2006, p. 193). O oposto disso, ou seja, a transferência dos componentes da fase líquida para a gasosa é denominado *dessorção*.

3.1.1.2. Adsorção

A adsorção envolve, basicamente, o acúmulo de moléculas do soluto em uma *interface* (incluindo interfaces líquido-líquido, como em detergentes), mas, considera-se usualmente apenas interfaces gás-sólido e líquido-sólido (PERRY, 1997, cap.16, p.4). Sendo assim, a adsorção ocorre quando as moléculas de um fluido (o adsorvido) se difundem na superfície de um sólido (o adsorvente), e se ligam a ela ou são mantidas por forças intermoleculares fracas (SEADER, 2006, p. 548).

Todos esses processos (absorção, dessorção e adsorção) podem ser físicos ou químicos e baseiam-se nos conceitos de transferência de massa, e equilíbrio entre fases, sendo controlada pelas taxas de difusão (RICHARDSON, 2002, p.656). Sendo assim, justifica-se que os princípios associados à eles são idênticos.

3.1.1.2.1. Equilíbrio de adsorção

O equilíbrio de adsorção é atingido quando a taxa pelo qual as moléculas são adsorvidas na superfície é igual à taxa na qual elas são dessorvidas. A físico-química envolvida é complexa e somente uma teoria de adsorção não pode explicar satisfatoriamente todos os sistemas. Contudo, para aplicações diretas em engenharia, as teorias recentes de adsorção são suficientemente precisas e úteis para dimensionar equipamentos, mesmo que algumas das premissas consideradas não são totalmente válidas (SEADER, 2006, p. 980).

A capacidade de adsorção de um adsorvente para um dado adsorbato envolve a interação de três propriedades:

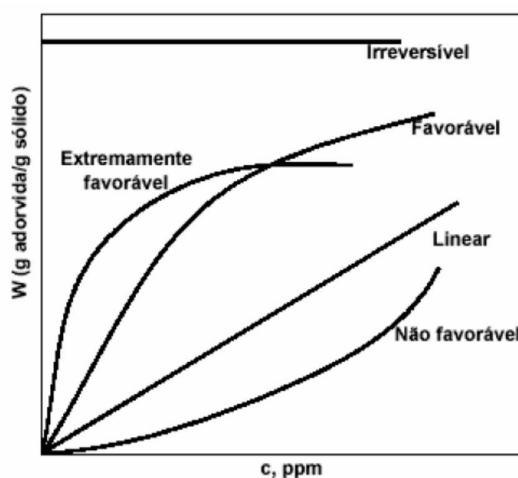
- A concentração do adsorbato na fase fluida, C ;
- A concentração do adsorbato na fase sólida, C_s ;
- A temperatura do sistema, T .

Se uma dessas propriedades é mantida constante, as outras duas podem ser plotadas para representar o equilíbrio. A prática mais comum é manter a temperatura constante a plotar o gráfico de C em função de C_s , obtendo, assim, uma isoterma de equilíbrio. Há diversas isotermas de equilíbrio, tais quais a adsorção de um componente, a isoterma de Langmuir, a Isoterma de BET e a isoterma de Gibbs.

3.1.1.2.2. Tipos de isotermas de adsorção

Como citado anteriormente, mantida a temperatura constante e plotando o gráfico de C em função de C_s , obtém-se uma isoterma de equilíbrio. As diversas isotermas de equilíbrio podem ser classificadas como extremamente favoráveis, favoráveis, não-favoráveis, lineares ou irreversíveis, conforme mostra a figura abaixo:

Figura 2 - Tipos de isotermas de adsorção



3.1.1.2.3. Isoterma de adsorção para um componente

Para concentrações muito baixas as moléculas adsorvidas estão extensamente espaçadas na superfície do adsorvente o que pode-se considerar que não há influência de uma molécula na outra. Para esta condição, pode-se assumir que a concentração de uma fase é proporcional a concentração da outra, dado então, por:

$$C_s = K_a * C \quad (1)$$

Note que essa expressão é análoga a lei de Henry para sistemas líquido-gás. A constante obedece a equação de Van't Hoff ($K_a = K_0 e^{-\Delta H/RT}$), sendo relacionada com a temperatura. Se esta for mantida constante, a equação acima se torna a mais simples forma que uma isoterma de adsorção pode possuir, entretanto, poucos sistemas são de fato explicados por esta teoria.

3.1.1.2.4. Isotermas de Langmuir

As isotermas de Langmuir são obtidas estudando a simples interação da cinética do transporte de massa assumindo a sorção como sendo química (SEADER, 2006, p.561). Assume-se que a superfície dos poros do adsorvente é homogênea ($\Delta H_{ads} = \text{constante}$) e as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis. Considerando θ como sendo a fração da superfície coberta pelas moléculas adsorvidas, então $(1-\theta)$ é a fração desocupada de adsorbato na superfície.

De acordo com SEADER, assume-se:

- Há formação de monocamada de adsorção;
- Não há interação entre moléculas adjacentes na superfície;
- A energia de adsorção é a mesma em toda a superfície;
- Moléculas se adsorvem em sítios fixos e não ficam migrando pela superfície.

Desse modo, a taxa líquida de adsorção é a diferença entre as taxas de adsorção e de dessorção na superfície do adsorvente.

$$\frac{dq}{dt} = k_a \cdot C \cdot (1 - \theta) - k_d \cdot \theta \quad (2)$$

q : Quantidade de adsorvato (metal) retido no sólido no equilíbrio (mg/g)

C : Concentração do adsorvato (ppm)

k_a Constante de adsorção

k_d Constante de dessorção

θ Fração da superfície coberta pelas moléculas adsorvidas

No equilíbrio, $\frac{dq}{dt} = 0$. Portanto, a equação (2) pode ser reduzida a:

$$\theta = \frac{K_{ads} \cdot P}{1 + K_{ads} \cdot P} \quad (3)$$

P Pressão no fluido (psia)

K_{ads} Constante de equilíbrio de adsorção (L/mg)

Sendo que K_{ads} é dada por:

$$K_{ads} = \frac{k_a}{k_d} \quad (4)$$

Definindo $q_{m\acute{a}x}$ como a máxima carga de gás adsorvida na superfície de um adsorvente, a fração coberta de moléculas adsorvidas também pode ser definida e assim, temos a equação de Lagmuir para adsorção em gases:

$$q = \frac{K_{ads} \cdot q_{m\acute{a}x} \cdot P}{1 + K_{ads} \cdot P} \quad (5)$$

Em baixas pressões, se $K_{ads} \cdot P$ é muito inferior a 1, a equação acima é reduzida à forma linear da lei de Henry, enquanto para altas pressões, quando $K_{ads} \cdot P$ é muito superior a 1, a equação pode ser reduzida para $q = q_{m\acute{a}x}$. Para pressões intermediárias, a equação não é linear com a pressão. Embora originalmente as isotermas de Langmuir

tivessem sido desenvolvidas para adsorção química, essa tem sido amplamente aplicada para adsorção física.

A eq. 5 pode ser rearranjada na seguinte equação:

$$\frac{P}{q} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} \cdot K_{ads}} + \frac{P}{q_{m\acute{a}x}} \quad (6)$$

Para o estudo da adsorção de cobre pelos microrganismos em efluente aquoso, a equação acima pode ser ajustada no seguinte modo, mais adequado para fases líquidas:

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} \cdot K_{ads}} + \frac{C}{q_{m\acute{a}x}} \quad (7)$$

E assim, a equação de Langmuir adquire o seguinte formato:

$$q_{eq} = \frac{K_{ads} \cdot q_{m\acute{a}x} \cdot C_{eq}}{1 + K_{ads} \cdot C_{eq}} \quad (8)$$

Os valores de K_{ads} e de $q_{m\acute{a}x}$ podem ser obtidos plotando C/q em função de C , que nos dará uma reta, cujo coeficiente linear será $1/(q_{m\acute{a}x} \cdot K_{ads})$ e $1/q_{m\acute{a}x}$ o coeficiente angular.

Portanto, através do coeficiente angular da reta, descobrimos o valor de $q_{m\acute{a}x}$, que é a capacidade de adsorção máxima considerando-se a cobertura de uma monocamada e a partir deste valor, substituindo-o no coeficiente linear podemos calcular o valor da constante de adsorção, K_{ads} .

3.1.1.2.5. Isotermas de Freundlich

No início do século XX, Freundlich apresentou sua equação para o cálculo de isotermas de adsorção. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas em sorção multicamada. A expressão matemática da isoterma de Freundlich é:

$$q = K_f \cdot C^{1/n} \quad (9)$$

Onde:

q	Quantidade de adsorvato (metal) retido no sólido no equilíbrio (mg/g).
K_f e n	Constantes de Freundlich
C	Concentração do adsorvato no equilíbrio.

A eq.8 é frequentemente utilizada na forma linear, aplicando logaritmos a ambos lados da equação, temos:

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \cdot \log C \quad (10)$$

A representação gráfica de $\log q$ contra $\log C$ é uma função linear, cuja inclinação é igual a $1/n$ e o coeficiente linear é igual a $\log K_f$.

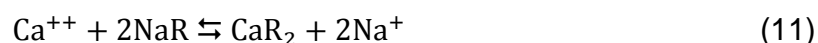
3.1.1.3. Troca iônica

A troca iônica geralmente ocorre com sólidos poliméricos, estes podendo ser do tipo gelatinoso ou bastante poroso, em que se dissolve um solvente (fase fluída) (PERRY, 1997, Cap. 16, p.4). Ela ocorre quando íons positivos (cátions) ou negativos (ânions) presentes em um fluído (geralmente uma solução aquosa) substituem íons diferentes, mas de mesma carga que inicialmente estavam presentes no sólido.

Existem diversos trocadores iônicos que normalmente são classificados de acordo com sua funcionabilidade e com as propriedades da matriz de apoio. Este contém grupos funcionais permanentes ligados de carga oposta (ou, em casos especiais, bases fracas agem como se fossem esses íons). Outro tipo de trocadores são as resinas de troca catiônica que geralmente contém grupos de ácidos sulfônicos ligados ou em casos menos frequentes, grupos carboxílicos, fosfônico, e etc. Enquanto que as resinas aniônicas envolvem grupos de amônia quaternários (fortemente básicos) ou outros grupos amino (fracamente básicos).

Zeólitas naturais foram os primeiros trocadores iônicos a serem utilizados, e ambos, as naturais e sintéticas, são usadas atualmente. Contudo, a maioria dos trocadores iônicos, hoje em dia, para usos em larga escala são baseados em resinas sintéticas, de base polimérica, que podem ser pré-formadas e então reagem quimicamente. Como exemplo temos o poliestireno ou trocadores formados a partir de monômeros ativos (ácidos oleofínicos, aminas, ou fenóis) (PERRY, 1997, Cap. 16, p.8).

Por fim, as trocas iônicas podem ser interpretadas como uma reação reversível. Um exemplo comum para a troca catiônica é a reação de abrandamento da água.



Sendo que o R representa um sítio aniônico estacionário e pode-se notar a substituição de um cátion por outro.

3.2. Cinética das reações

A cinética química é o estudo das velocidades e mecanismos das reações químicas. A velocidade de uma reação é a medida da rapidez com que se formam os produtos e se consomem os reagentes. Em geral, a velocidade de uma reação é determinada pelas propriedades dos reagentes, pelas concentrações dos reagentes e pela temperatura. A velocidade pode ser influenciada também pelas concentrações de outras substâncias que não são os reagentes e, por fim, pelas áreas das superfícies em contato com os reagentes (RUSSEL, 1994, p.14).

A quantificação dos parâmetros cinéticos é de grande importância para aplicações em escalas industriais, pois permite a determinação da velocidade do processo de adsorção do adsorvato no adsorvente e a forma como as diversas variáveis influenciam na seletividade e eficiência, sendo possível, assim, o dimensionamento posterior de equipamentos.

Há dois métodos para analisar os dados cinéticos experimentais, o integral e o diferencial. O primeiro é mais simples, recomendado no teste de mecanismos mais

simples também, ou quando os dados são tão divergentes que tornem impraticáveis as derivações. Já o segundo é utilizado para mecanismos mais complexos, exigindo maior número de dados experimentais.

No método da análise integral, seleciona-se um modelo cinético e sua correspondente equação de velocidade e, após tratamentos matemáticos, os dados de concentração do reagente estudado (C) e tempo de reação (t) são relacionados em um gráfico para se ajustar a uma reta (PINO, 2005, pg.54).

O método integral, que será utilizado nesse trabalho, exige que se estabeleça um mecanismo de reação hipotético, o que pode ser utilizado na pesquisa da equação empírica que melhor se ajuste aos dados. Em outras palavras, você assume que a adsorção se comporta de acordo com um mecanismo (Reação de ordem 1, 2..), faz ajustes matemáticos para obtenção de uma reta com seus dados experimentais. Caso obtido uma função razoavelmente linear, indica acerto na escolha do modelo. Do contrário, escolhe-se outro modelo e refaz os testes.

3.2.1. Método da Integral

O método integral testa uma equação de velocidade, integrando e comparando os valores teóricos e experimentais de C e t. A equação de velocidade é sempre sugerida por um mecanismo hipotético ou modelo. Quando o ajuste não é satisfatório, o mecanismo é rejeitado e um outro é sugerido e testado.

Sendo assim, o primeiro passo é admitir um mecanismo hipotético e determinar a expressão de velocidade. Essa expressão escrita para o consumo do reagente A num sistema de volume constante, será:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = f(k, C) \quad (12)$$

$-r_A$ Taxa de reação (*mol/V. tempo*)

C_A Concentração do reagente A (*mol/V*)

k Constante cinética da reação

A constante cinética k é dependente da temperatura, então podemos reorganizar a equação acima:

$$-\frac{dC_A}{f(C)} = k dt \quad (13)$$

Integrando a equação:

$$\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)} = k \int_0^t dt = kt \quad (14)$$

Onde C_{A_0} representa a concentração inicial de A, no tempo igual a zero.

3.2.1.1. Reação de ordem zero

A reação é de ordem zero quando a velocidade de conversão é independente da concentração das substâncias:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k \quad (15)$$

Integrando-se, temos:

$$C_{A_0} - C_A = kt \quad (16)$$

As reações são de ordem zero somente em intervalos de concentração alta. Se a concentração baixar suficientemente, observa-se que a reação torna-se dependente da concentração, em cujo caso a ordem será superior a zero.

3.2.1.2. Reação de primeira ordem

Supondo que se esteja avaliando uma reação em que haja somente um reagente e se queira verificar se sua velocidade é de primeira ordem com relação a este reagente, então tem-se:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (17)$$

Aplicando a integral:

$$\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^t dt = kt \quad (18)$$

Obtém-se, então:

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = kt \quad (19)$$

A fração convertida, X_A , de um dado reagente é uma variável conveniente usada em lugar da concentração. Ela será abordada e vista amplamente no tópico seguinte, sobre reatores. É definida como a fração de reagente convertida em produto, ou seja:

$$X_A = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}} = 1 - \frac{C_A}{C_{A_0}} \quad (20)$$

Fazendo a substituição, utilizando a fração convertida, definida acima, temos:

$$-\ln(1 - X_A) = kt \quad (21)$$

O gráfico de $-\ln(1 - X_A)$ ou $-\ln\left(\frac{C_A}{C_{A_0}}\right)$ em função de t fornece uma reta que passa pela origem e tem inclinação igual a constante da velocidade da reação k .

3.2.1.3. Reação de segunda ordem

No caso de se estar avaliando uma reação em que haja somente um reagente e se queira testar se sua velocidade é de segunda ordem com relação a este reagente, tem-se:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 = kC_{A_0}^2(1 - X_A)^2 \quad (22)$$

Integrando, obtém-se:

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A_0}} = kt \quad (23)$$

Assim, o gráfico de $\frac{1}{c_A}$ em função de t , é uma reta, com inclinação igual a constante da velocidade da reação k , e interseção no ponto $\frac{1}{c_{A_0}}$.

3.2.1.4. Reação de pseudo primeira ordem

O modelo de Lagergren (1898) foi o primeiro a ser desenvolvido para um processo de sorção de um sistema solido-líquido. Este é o mais utilizado para determinar a taxa de sorção de um soluto em uma solução líquida, podendo ser representado pela equação que segue:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q - q_t) \quad (24)$$

Integrando a equação de tempo igual a zero até tempo t , e de $q_t = 0$ até $q_t = q_t$, temos:

$$\log \frac{q}{q - q_t} = \frac{k_1}{2.303} t \quad (25)$$

A equação acima representa a taxa de reação de pseudo-primeira ordem, onde:

- q Quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio (mg/g)
- q_t Quantidade de adsorvato retido no sólido no tempo t (mg/g)
- k_1 Constante de velocidade da reação de pseudo-primeira ($1/min$)

Rearranjando a equação acima na forma linear:

$$\log(q - q_t) = \log(q) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (26)$$

A formação de uma linha reta no gráfico $\log(q - q_t)$ contra t , sugere a aplicação deste modelo cinético. Para relacionar a equação com os dados obtidos

experimentalmente o termo q deve ser conhecido, mas em muitos casos não é, porque o processo de adsorção tende a ser lento e a quantidade adsorvida é ainda significativamente menor do que a quantidade do equilíbrio.

Por esta razão é necessário obter a real capacidade de adsorção q , extrapolando os dados experimentais para t tendendo ao infinito ou utilizar o método de tentativa e erro.

3.2.1.5. Reação de pseudo segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se também na capacidade de sorção do sorvente. Segundo AKSU, ao contrário do modelo anterior, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção. Obedecendo a um modelo de segunda ordem, a equação da cinética poderia ser expressa pela seguinte expressão:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q - q_t)^2 \quad (27)$$

k_2 Constante de velocidade da reação de pseudo-segunda ordem
($g/(mg \cdot min)$)

Integrando a equação de tempo igual a zero até tempo t , e de $q_t = 0$ até $q_t = q_t$, temos:

$$\frac{1}{q - q_t} = \frac{1}{q} + k_2 t \quad (28)$$

Linearizando, obtém-se:

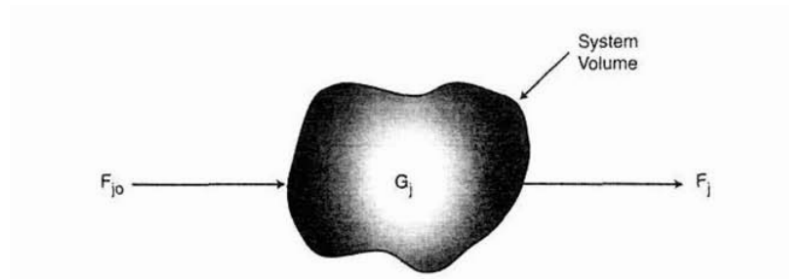
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q^2} + \frac{1}{q} \cdot t \quad (29)$$

Se o processo corresponder a uma cinética de segunda ordem, o gráfico de $\frac{t}{q}$ em função de t , fornecerá uma relação linear, na qual q e k_2 podem ser determinados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear do gráfico.

3.3. Balanço de massa

Para desenvolver um balanço de massa em qualquer sistema, as fronteiras do sistema devem ser especificadas. O volume dentro dessas fronteiras é dito *volume de controle* (V).

Figura 3 - Balanço no volume de controle



De acordo com FOGLER, O balanço molar da espécie j em qualquer instante de tempo é descrito pela seguinte equação:

Balanço molar para a espécie j :

$$\begin{bmatrix} \text{Entrada} \\ F_{j0} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{Saída} \\ F_j \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Geração} \\ G_j \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Acúmulo} \\ \frac{dN_j}{dt} \end{bmatrix} \quad (30)$$

F_{j0} Fluxo molar de j na entrada (moles/tempo)

F_j Fluxo molar de j na saída (moles/tempo)

G_j Geração de j no volume de controle (moles/tempo)

$\frac{dN_j}{dt}$ Variação molar de j no volume de controle (moles/tempo)

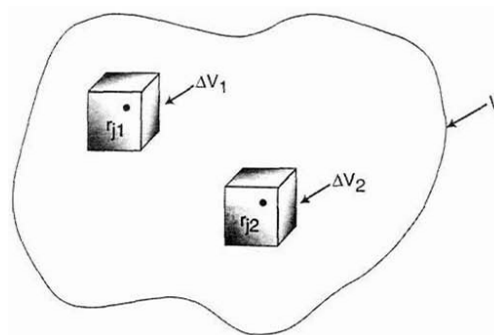
No qual N_j representa o número de moles da espécie j no sistema no tempo t ., se todas as variáveis (temperatura, atividade catalítica, concentração das espécies químicas) são espacialmente uniformes por todo o volume de controle. Assim, a taxa de geração da espécie j , G_j , é o produto do volume de controle V , e a taxa de formação da espécie j , r_j .

$$G_j = r_j \cdot V \quad (31)$$

$$\frac{\text{moles}}{\text{tempo}} = \frac{\text{moles}}{\text{tempo} \cdot \text{volume}} \cdot \text{volume}$$

Considerando que a taxa de formação da espécie j varia com a posição no volume de controle, ou seja, que para cada ΔV_i temos um r_{ji} .

Figura 4 - Elemento de volume do volume de controle (V)



Desse modo, para cada elemento de volume, ΔV_i , do volume de controle, pode-se escrever uma equação de geração. A taxa total de geração em um volume de controle V podem ser escritas como a soma de todas as taxas de geração de todos os elementos de volume. Dividindo o volume de controle em M elementos de controle, a taxa de geração total pode ser definida como:

$$G_j = \sum_{i=1}^M \Delta G_{ij} = \sum_{i=1}^M r_{ji} \cdot \Delta V_i \quad (32)$$

Considerando os limites para $M \rightarrow \infty$ e $\Delta V_i \rightarrow 0$, a expressão acima pode ser definida por uma expressão na forma integral a seguir:

$$G_j = \int_0^V r_j dV \quad (33)$$

Assim, o balanço molar pode ser escrito de uma forma geral pela equação:

$$F_{j0} - F_j + \int_0^V r_j dV = \frac{dN_j}{dt} \quad (34)$$

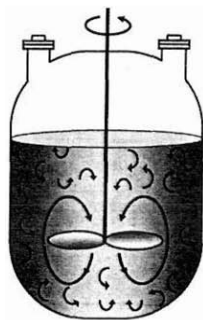
3.4. Reatores

Nesse tópico, estudaremos sobre os reatores em batelada e também os de fluxo contínuo (ênfase para o CSTR), pois ambos serão posteriormente dimensionados neste trabalho.

3.4.1. Reator batelada

O reator em batelada é comumente utilizado para operações em pequenas escalas, para testar novos processos que não foram completamente desenvolvidos, para manufatura de produtos com alto valor agregado e para processos que possuem dificuldades de serem feitos em operações contínuas (FOGLER, 2006, p.12).

Figura 5 - Reator batelada com agitação



O reator em batelada não possui vazão de entrada e de saída, ou seja, $F_{j0} = F_j = 0$. Assim, a equação geral de balanço molar para a espécie j pode ser escrita da seguinte forma:

$$\int_0^V r_j dV = \frac{dN_j}{dt} \quad (35)$$

Para uma reação perfeitamente misturada, não há diferenças no valor de r_j no volume de controle V . Assim a expressão acima pode ser integrada obtendo-se a seguinte equação:

$$r_j \cdot V = \frac{dN_j}{dt} \quad (36)$$

Rearranjando:

$$dt = \frac{dN_j}{r_j \cdot V} \quad (37)$$

Considerando a isomerização de uma espécie A em um reator batelada:



Integrando a expressão acima para t, obtém-se:

$$t_1 = \int_{N_{A1}}^{N_{A0}} \frac{dN_A}{r_A \cdot V} \quad (38)$$

Esta equação é o balanço molar na forma integral no reator batelada. Com isto, é possível calcular o tempo necessário para reduzir o número de mols de N_{A0} , bem como formar (moles de B).

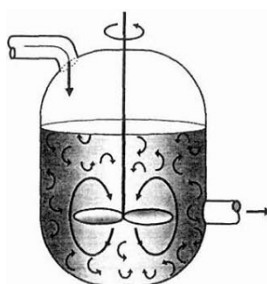
3.4.2. Reatores de fluxos contínuos

Os reatores de fluxo contínuos podem ser divididos basicamente em três tipos: reator com tanque continuamente agitado (CSTR), reator tubular com escoamento contínuo (PFR), e reator de leito fixo (PBR). Estes reatores, de acordo com FOGLER, operam quase sempre no estado estacionário. Dentre os três tipos de reatores contínuos citados acima, este trabalho será focado no modelo CSTR.

3.4.2.1. Reatores CSTR

Um tipo de reator largamente utilizado para processamento na indústria é o CSTR. Este modelo de reator é utilizado comumente para reações em fase líquida e normalmente opera no estado estacionário bem como é assumido mistura perfeita. Desse modo, não há variação no tempo para a temperatura, as concentrações, ou a taxa de reação em qualquer ponto dentro do CSTR. Como em todos os pontos dentro do CSTR possuem mesma temperatura e composição, a saída do reator possui mesmos valores que a parte interna do CSTR.

Figura 6 - Reator CSTR e seu padrão de mistura



Será aplicada a equação de balanço molar geral para o CSTR. Como este tipo de reator opera no estado estacionário:

$$\frac{dN_j}{dt} = 0 \quad (39)$$

Como o CSTR possui mistura perfeita:

$$\int_0^V r_j dV = V \cdot r_j \quad (40)$$

Assim acima pode ser rearranjada para calcular o volume V do CSTR.

$$V = \frac{F_{j0} - F_j}{-r_j} \quad (41)$$

Os valores das vazões molares F_{j0} e F_j podem ser definidos em relação às vazões de entrada e saída v_0 e v respectivamente, pela seguinte equação:

$$\left[\begin{array}{c} F_j \\ \text{mols} \\ \text{tempo} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} C_j \\ \text{mols} \\ \text{volume} \end{array} \right] \cdot \left[\begin{array}{c} v \\ \text{volume} \\ \text{tempo} \end{array} \right] \quad (42)$$

Assim, a expressão (41) pode ser calculada para cada espécie da seguinte forma:

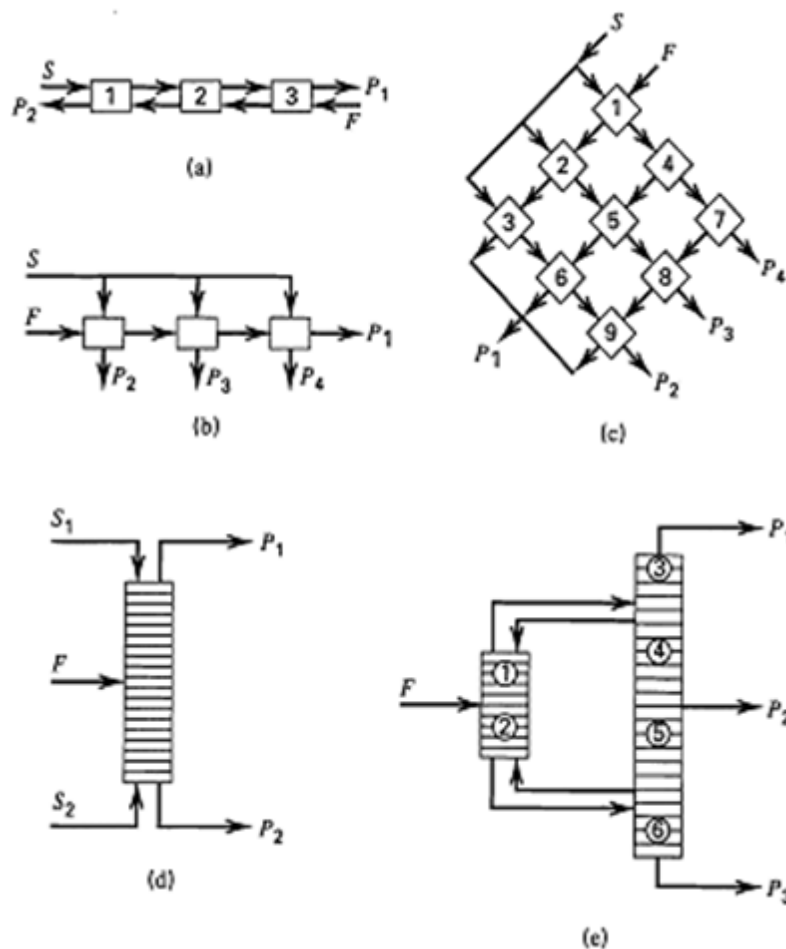
$$V = \frac{v_0 \cdot C_{j0} - v \cdot C_j}{-r_j} \quad (43)$$

3.4.2.2 Reatores CSTR em série

De acordo com SEADER, os sistemas em série ou também conhecidos como sistemas cascatas são utilizados com recorrência na indústria devido a propriedade de que esses sistemas de múltiplos estágios tornam possível obter uma eficiência maior do que em apenas um estágio.

Os sistemas cascatas podem assumir diversas configurações, como mostra a figura abaixo:

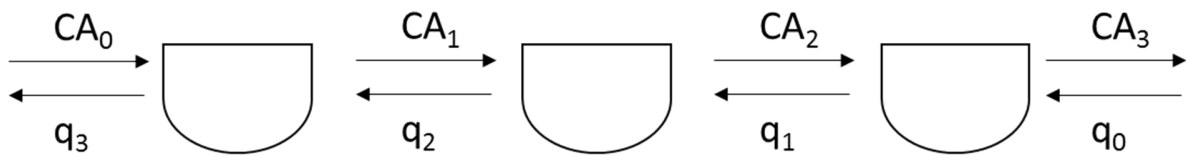
Figura 7 - Exemplos de configuração cascata: (a) cascata em contracorrente; (b) cascata de corrente cruzada; (c) cascata diamante bidimensional; (d) cascata contracorrente com duas seções; (e) cascata contracorrente de sistema interligado



Há diversas configurações como a cascata diamante (c), cascata contracorrente com duas seções (d) e a cascata contracorrente de sistema interligado (e) mostradas na figura acima, Entretanto, este trabalho tem foco na configuração cascata contracorrente (a), pois ela é reconhecida por ser muito eficiente e amplamente utilizada em absorções, colunas de destilação, extração líquido-líquido, lixiviação, e lavagem, e, no caso deste trabalho, reatores.

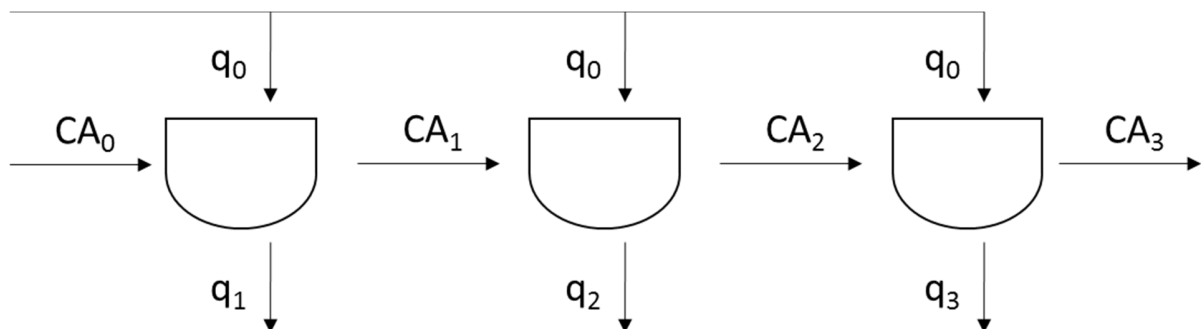
Na figura abaixo temos um exemplo de reatores cascata em contracorrente para a adsorção do cobre estudada:

Figura 8 - Reatores em configuração cascata contracorrente



Além disso, outro foco de estudo será a configuração cascata de corrente cruzada, demonstrado na figura 7 (b), que em muitos casos não é tão eficiente do ponto de vista do adsorvente como a cascata contracorrente (a), porém, é largamente utilizada por ser mais fácil de se aplicar em operações descontínuas. A figura abaixo mostra a adsorção do cobre proposta utilizando esta configuração:

Figura 9 - Reatores em configuração cascata de corrente cruzada



4. Resultados e discussões

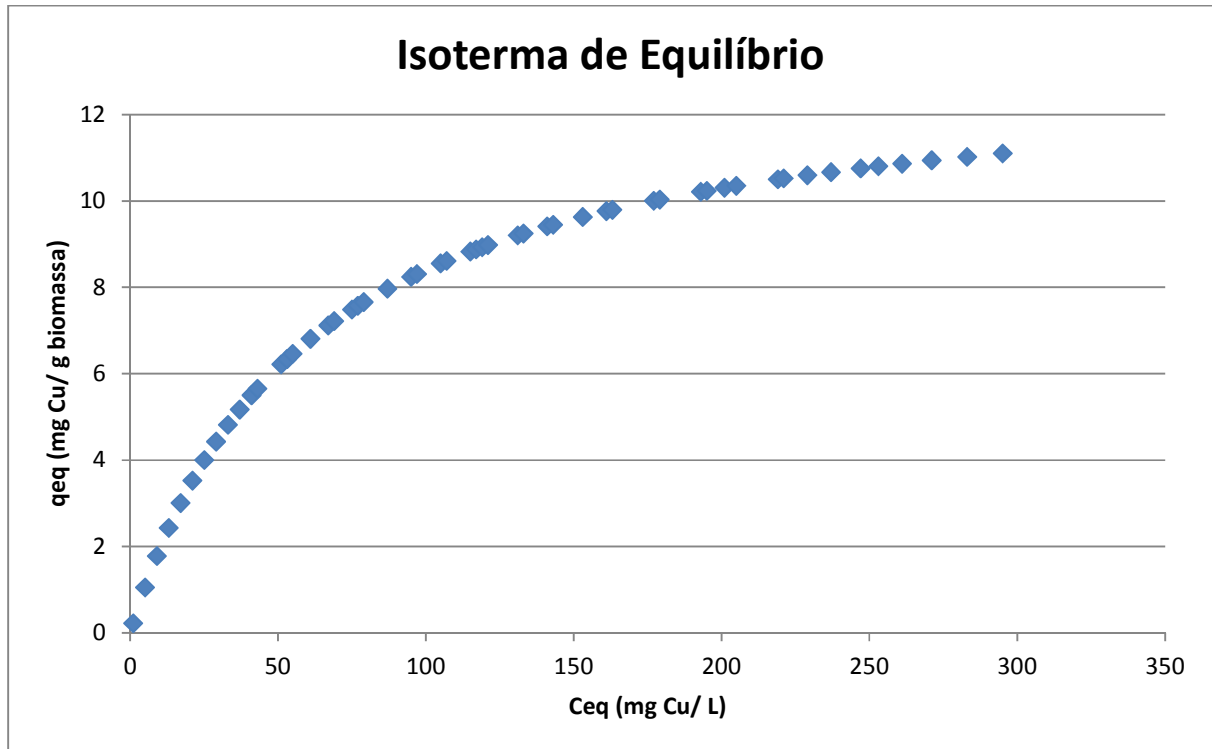
4.1. Equilíbrio da reação

A partir de experimentos realizados por um aluno de mestrado¹ (isso não pertencia ao escopo do nosso estudo), foi definido o pH ótimo ($pH = 5$) e uma massa de fungo para efetuar os testes para a obtenção das isotermas. Além disso, os experimentos foram feitos com agitação de 150 *rpm*. Assim, para uma temperatura constante igual a temperatura ambiente ($T = 25^{\circ}C$), foi feito uma sequência de ensaios com diferentes concentrações iniciais de cobre em solução. Realizamos, então, somente a interpretação dos dados coletados por ele, para obtenção da isoterma de equilíbrio para o fungo *Rhizopus Microsporus*.

Como dito, sabe-se também a concentração inicial de cobre na solução e a massa de fungo que reagirá. Após alcançado o equilíbrio, mede-se a concentração final da solução, e por balanço de massa, sabe-se quanto cobre ficou adsorvido no fungo. Assim, obteve-se o gráfico da massa de cobre adsorvida por quantidade de biomassa em função da concentração da solução em equilíbrio ($q_{eq} \times C_{eq}$), dado por:

¹ Tese de Mestrado, de autoria de Lucas Makrakis Policarpo, a ser defendida na Universidade de São Paulo, 2015

Figura 10 - Isoterma de adsorção



Os dados experimentais acima foram aplicados aos modelos de Langmuir e Freundlich. Como deduzido na parte de revisão bibliográfica, a equação linearizada do modelo de Langmuir utilizada para os dados experimentais, é dada por:

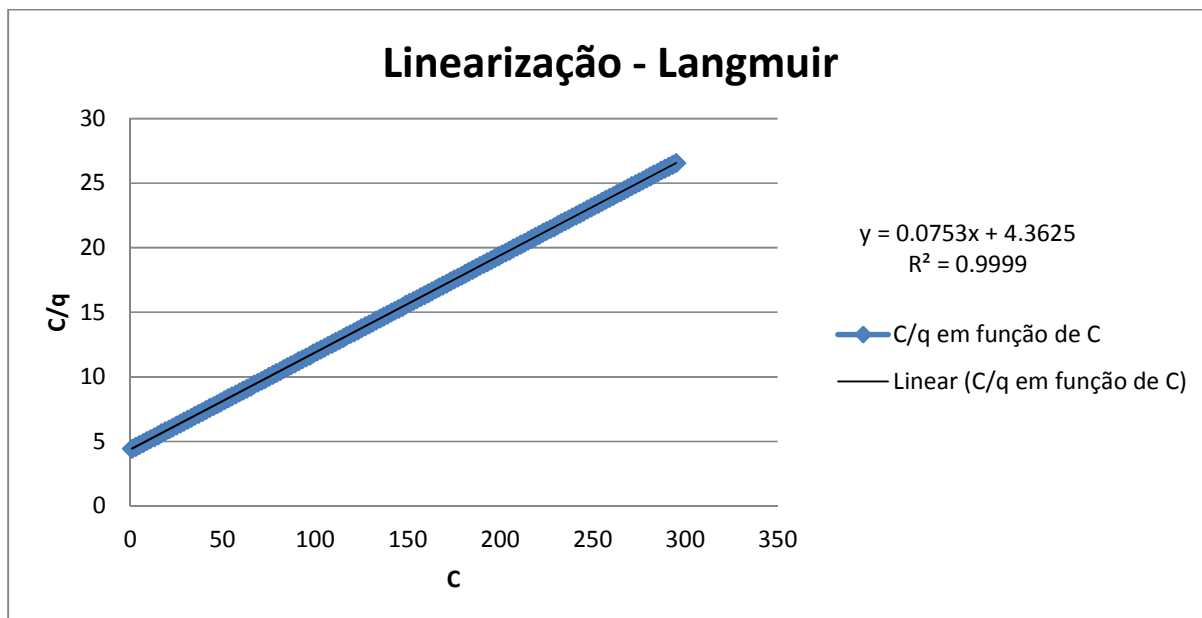
$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_{máx} \cdot K_{ads}} + \frac{C}{q_{máx}} \quad (7)$$

E, para o modelo de Freundlich, temos:

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \cdot \log C \quad (10)$$

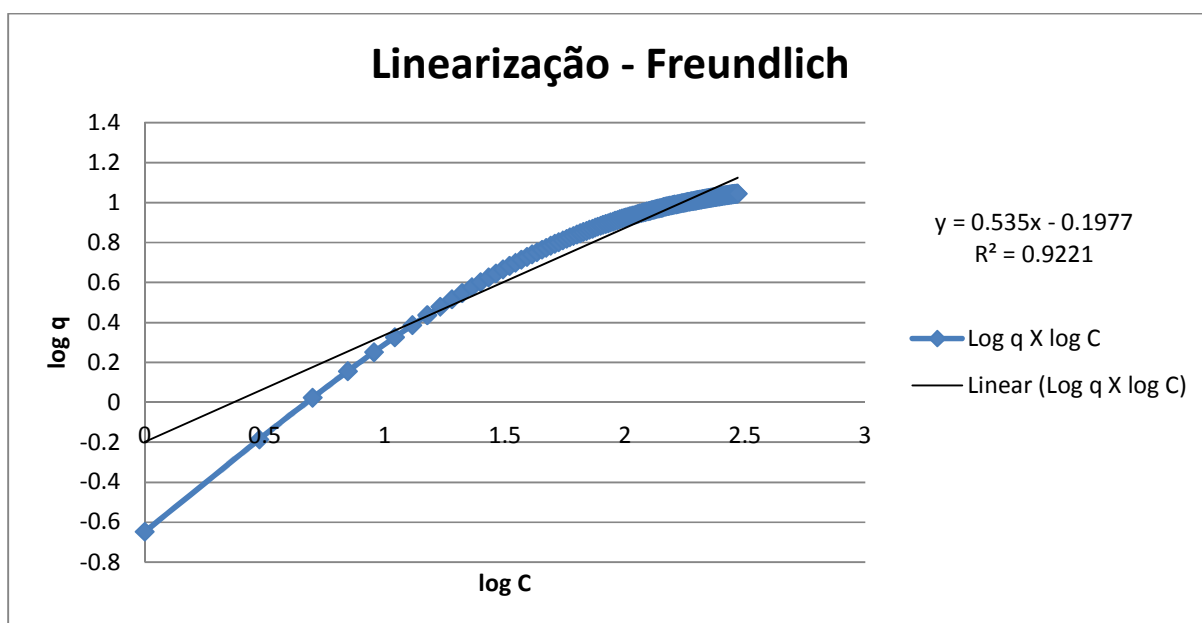
Então, as isotermas linearizadas para ambos os modelos é representada pelas figuras que seguem abaixo:

Figura 11 - Linearização para isoterma de Langmuir



E para Freundlich:

Figura 12 - Linearização para isoterma de Freundlich



As constantes de Langmuir e Freundlich obtidas a partir da linearização da isotermas e os coeficientes de correlação são apresentados na tabela abaixo:

Tabela 1 - Constantes de adsorção de Langmuir e Freundlich

Langmuir			Freundlich		
$q_{\text{máx}}$	K_{ads}	R^2	K_f	n	R^2
(mg/g)	(L/mg)		(L/mg)		
0.01726	13.2802	0.9999	0.6343	1.8692	0.9221

Os valores apresentados acima mostram que o modelo de Langmuir ajusta-se muito bem aos dados experimentais obtidos, como pode ser observado pelo valor bem elevado do coeficiente de correlação, R^2 . Sendo assim, este modelo representa satisfatoriamente a adsorção de cobre para o fungo estudado.

4.2. Cinética da reação

Os dados obtidos experimentalmente pelo aluno de mestrado, encontram-se tabelados abaixo, sabendo que a concentração inicial de cobre da amostra era de $C_i = 157,5 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ e que a biomassa utilizada foi de $w = 0.099 \text{ g}$:

Tabela 2 - Dados experimentais de cinética

Tempo (min)	w (g)	$C_{\text{Cu, inicial}}$ (mg/L)	V_{amostra} (ml)	C_{fungo} (g/L)	$C_{\text{Cu, final}}$ (mg/L)
5	0.099	157.05	0.0400	2.47	152.65
10	0.099	157.05	0.0395	2.50	152.45
15	0.099	157.05	0.0390	2.53	150.59
30	0.099	157.05	0.0385	2.56	148.09
60	0.099	157.05	0.0380	2.59	144.22

120	0.099	157.05	0.0375	2.63	141.04
240	0.099	157.05	0.0370	2.66	137.30
1440	0.099	157.05	0.0360	2.74	136.16

Para achar qual modelo cinética se aplica a adsorção estudada, utilizaremos o método da integral já citado. Estabelecendo-se um mecanismo de reação hipotético, observa-se se os dados experimentais se enquadram razoavelmente na escolha do modelo. Do contrário, escolhe-se outro modelo e refaz os testes.

Aplicando a equação linearizada para todos os modelos cinéticos discutidos previamente, temos os dados resumidos na tabela abaixo:

Tabela 3 - Dados calculados para a linearização dos modelos cinéticos

MODELO CINÉTICO:			Ordem 0	Ordem 1	Ordem 2	Pseudo Primeira	Pseudo Segunda
Tempo (min)	$M_{cu\ adsorvido}$ (mg)	Q (mg/g)	$(C_{A0}-C_A)$	$-\ln(C_A/C_{A0})$	$1/C_A$	$\log(q-q_t)$	t/q_t
5	0.176	1.786	4.402	2.84E-02	6.55E-03	0.783	2.800
10	0.182	1.841	4.595	2.97E-02	6.56E-03	0.762	5.432
15	0.252	2.555	6.460	4.20E-02	6.64E-03	0.705	5.870
30	0.345	3.496	8.954	5.87E-02	6.75E-03	0.616	8.580
60	0.487	4.943	12.825	8.52E-02	6.93E-03	0.429	12.139
120	0.600	6.090	16.012	1.08E-01	7.09E-03	0.186	19.706
240	0.731	7.412	19.752	1.34E-01	7.28E-03	-0.671	32.380
1440	0.752	7.625	20.884	1.43E-01	7.34E-03		188.851

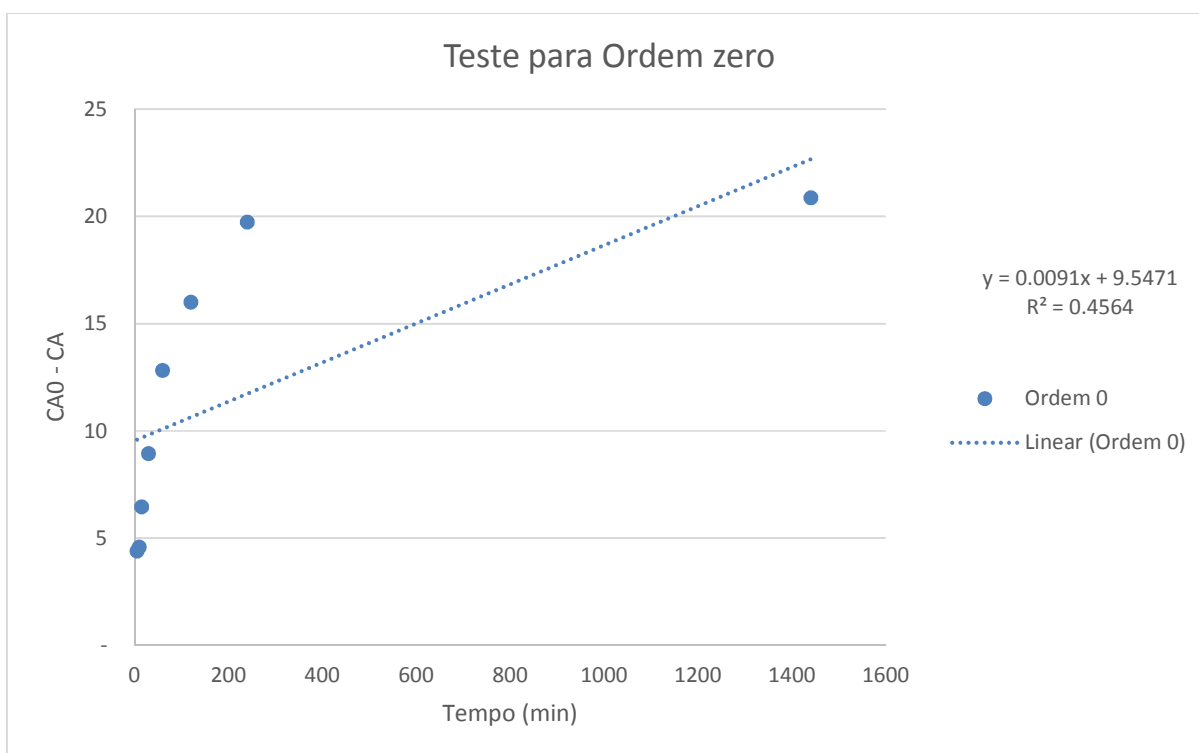
4.2.1. Teste para cinética de ordem zero

A forma linearizada da equação é dada por:

$$C_{A_0} - C_A = kt \quad (16)$$

O gráfico plotado referente a equação acima, tem o seguinte formato:

Figura 13 - Linearização para cinética de ordem zero



Nota-se que não houve um bom ajuste linear, pois o coeficiente de correlação é muito baixo ($R^2=0.4564$). Sendo assim, rejeita-se a ordem zero e tenta-se outra.

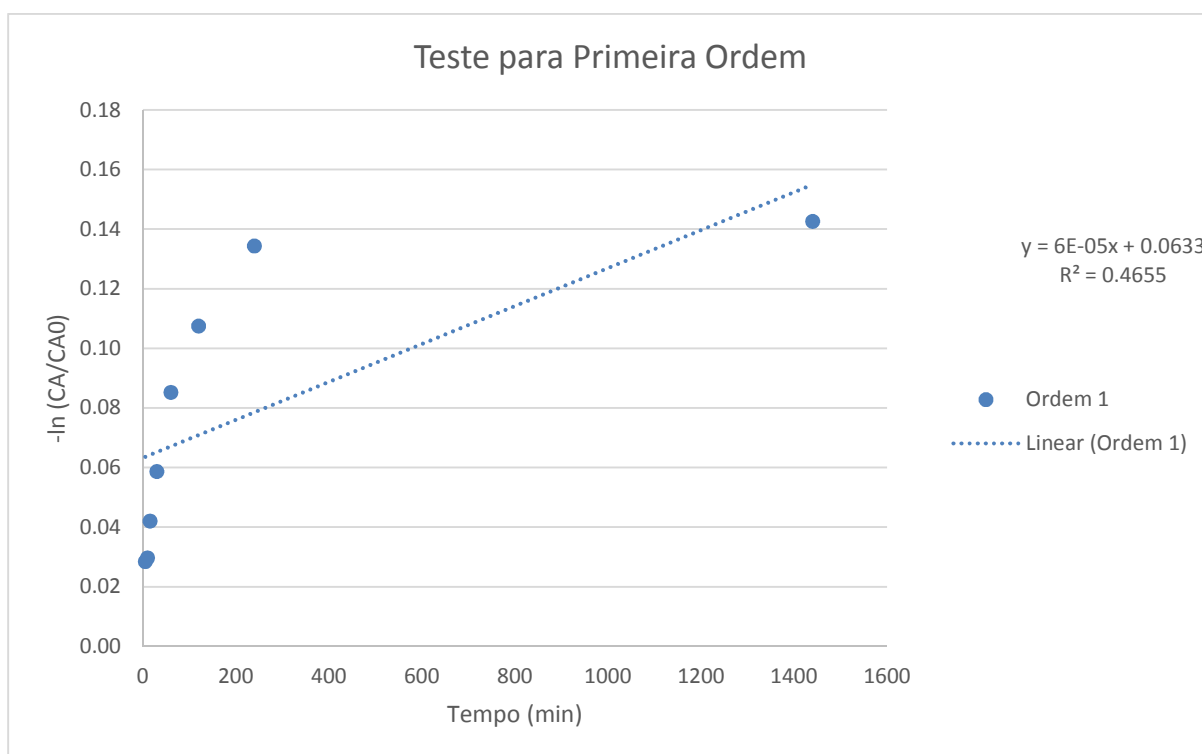
4.2.2. Teste para cinética de primeira ordem

A forma linearizada da equação é dada por:

$$-\ln(1 - X_A) = kt \quad (21)$$

O gráfico plotado referente a equação acima, tem o seguinte formato:

Figura 14 - Linearização para cinética de primeira ordem



Nota-se novamente que não houve um bom ajuste linear ($R^2=0.4655$). Sendo assim, rejeita-se esta ordem e tenta-se outra, mais uma vez.

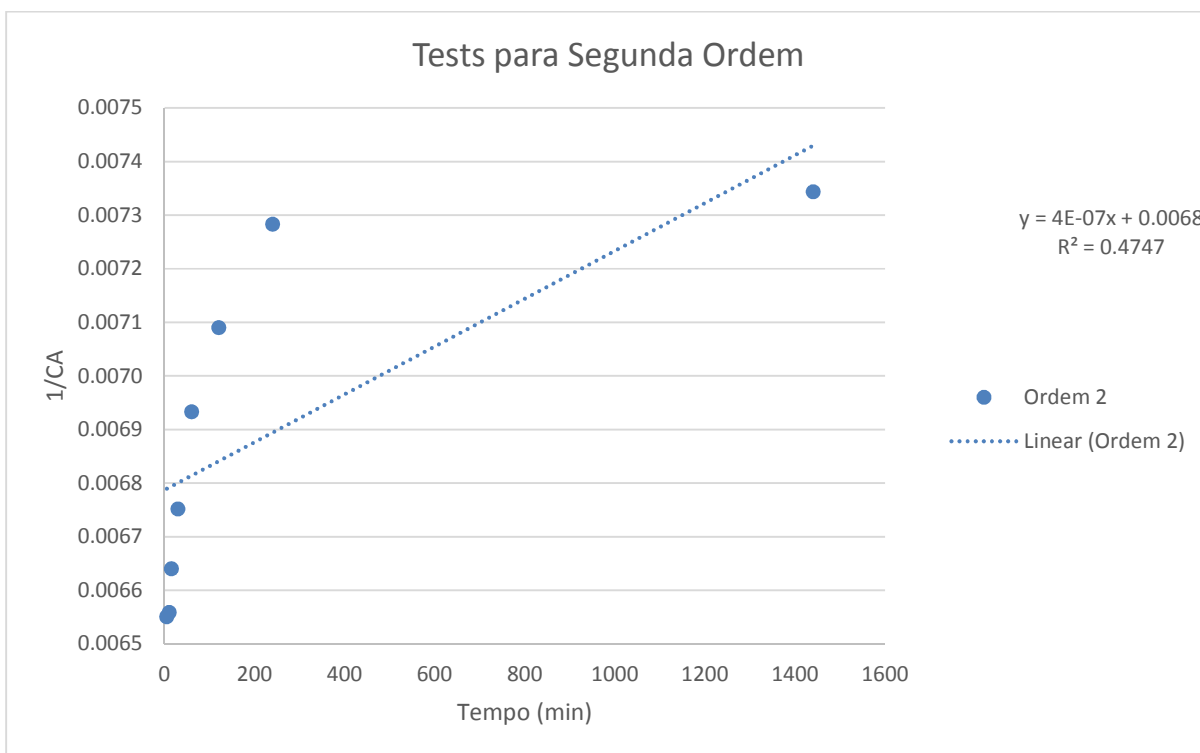
4.2.3. Teste para cinética de segunda ordem

A forma linearizada da equação é dada por:

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A_0}} = kt \quad (23)$$

O gráfico plotado referente a equação acima, tem o seguinte formato:

Figura 15 - Linearização para cinética de segunda ordem



Nota-se, mais uma vez, que não houve um bom ajuste linear ($R^2=0.4747$). Portanto, rejeita-se que seja uma cinética de segunda ordem e tenta-se outra vez.

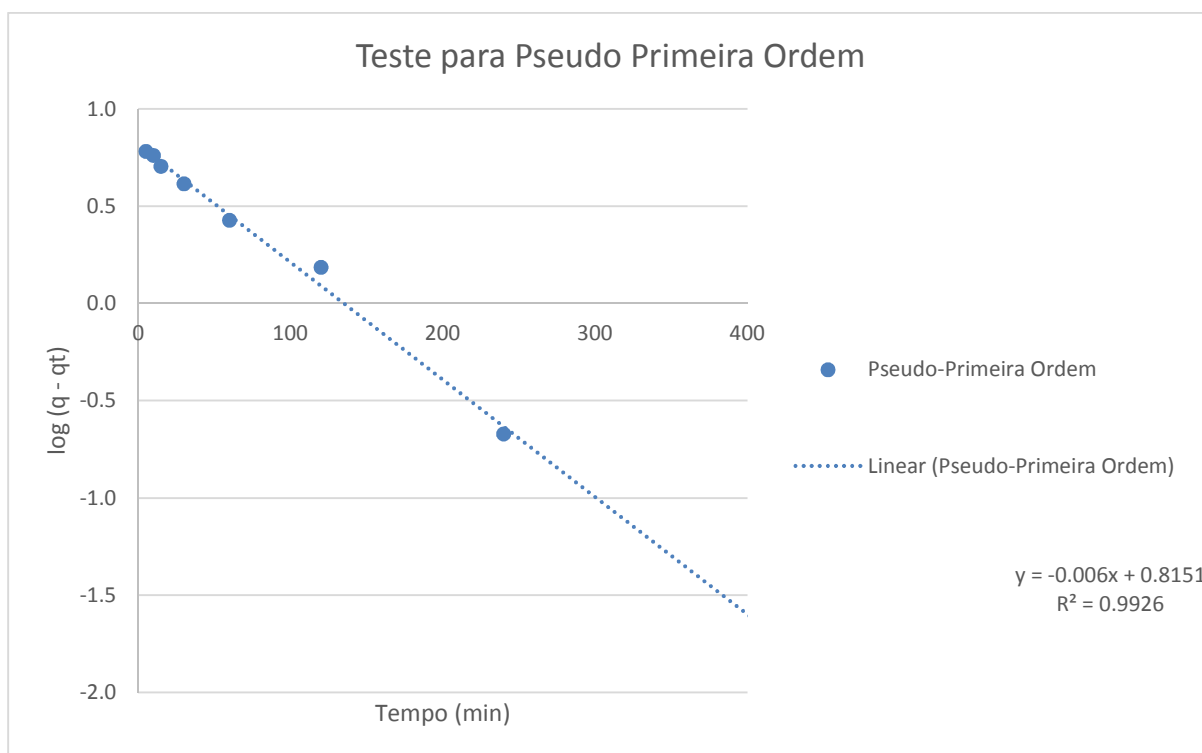
4.2.4. Teste para cinética de pseudo-primeira ordem

A forma linearizada da equação é dada por:

$$\log(q - q_t) = \log(q) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (26)$$

O gráfico plotado referente a equação acima, tem a seguinte característica:

Figura 16 - Linearização para cinética de pseudo primeira ordem



Na figura acima, nota-se um coeficiente de correlação ($R^2=0.9926$) aceitável. Contudo, tentaremos para uma cinética de pseudo segunda ordem mesmo assim, já que há ligeiros desvios apresentados.

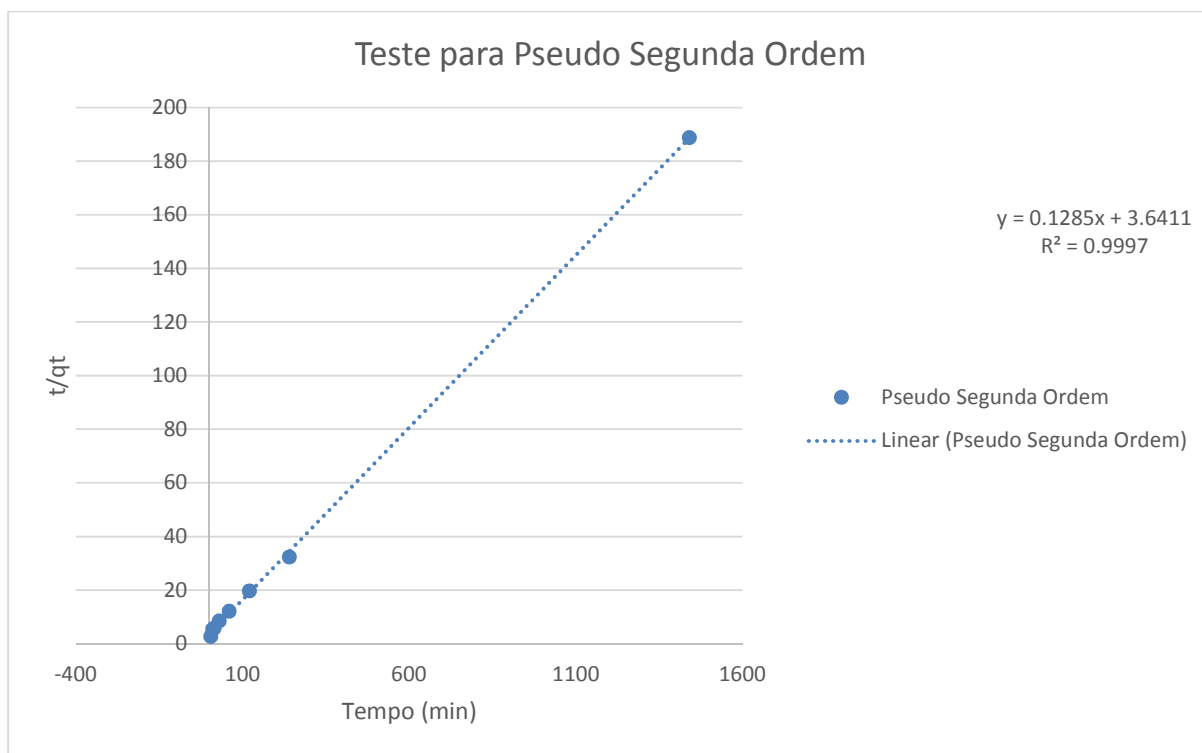
4.2.5. Teste para cinética de pseudo-segunda ordem

A forma linearizada da equação é dada por:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q^2} + \frac{1}{q} \cdot t \quad (29)$$

O gráfico plotado referente a equação acima, tem o seguinte formato:

Figura 17 - Linearização para cinética de pseudo segunda ordem



Como pode ser observado na figura acima, o modelo de pseudo segunda ordem possui um coeficiente de correlação alto ($R^2=0.997$), fornecendo, portanto, uma descrição apropriada dos dados experimentais. Assim sendo, esta é provavelmente a cinética que melhor descreve nossa reação.

4.2.6. Resultados dos testes de cinética

Com os testes de cinética acima, nota-se que os modelos de pseudo primeira ordem e o de pseudo segunda ordem deram resultados satisfatórios. Sendo assim, averiguou-se para ambos os parâmetros cinéticos propostos por cada um. A tabela abaixo resume os resultados:

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos calculados para os modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem

Pseudo Primeira Ordem			Pseudo Segunda Ordem			Experimental
q	k ₁	R ²	Q	k ₂	R ²	Q
mg/g	min ⁻¹		mg/g	g/(mg.min)		mg/g
6.533	0.013818	0.9926	7.782	0.00453	0.9997	7.625

A tabela acima mostra que apesar de ambos possuírem altos coeficientes de correlação, o de pseudo segunda ordem é maior que o de pseudo primeira ordem. Além disso, podemos comparar os desvios do parâmetro q experimental com os propostos pelos modelos, obtendo:

Tabela 5 - Desvios do parâmetro q experimental e calculado para os modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem

Desvio (%)	
Pseudo Primeira Ordem	Pseudo Segunda Ordem
$\frac{(6.533 - 7.625)}{7.625} \approx -14\%$	$\frac{(7.782 - 7.625)}{7.625} \approx 2\%$

Da tabela, tem-se que o valor teórico do parâmetro q obtido para a cinética de pseudo primeira ordem não apresenta boa correlação com o experimental, pois o desvio

é relativamente alto ($\approx -14\%$), enquanto que o de pseudo segunda ordem apresenta um valor bem próximo do real, com um desvio de apenas 2%.

Além disso, de acordo com PINO, na maioria dos casos a equação de pseudo primeira ordem de Langergren não se ajusta bem para toda a faixa de tempo e geralmente é aplicável apenas para os 20-30 minutos iniciais do processo de biossorção.

Portanto, estes resultados sugerem que o processo de adsorção do cobre no fungo *Rhizopus Microsporus* segue uma cinética de pseudo segunda ordem.

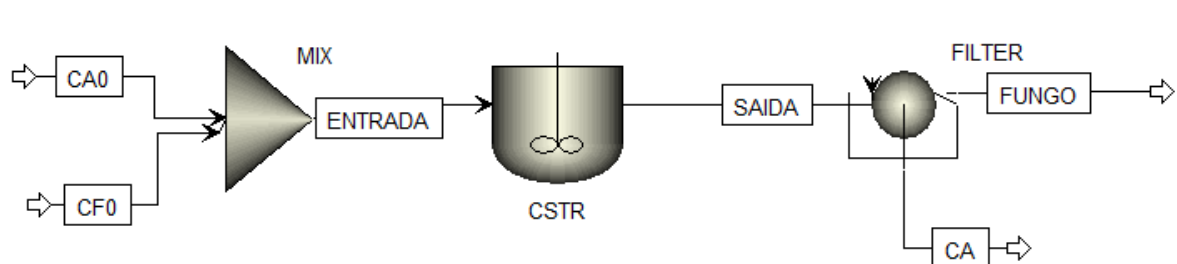
4.3. Reatores

4.3.1. Reator CSTR

4.3.1.1. Variação do V_{CSTR} em relação a fração convertida X_A

Primeiramente, dimensionaremos um CSTR que pode ser ilustrado abaixo. Sabe-se que há uma vazão volumétrica de entrada conhecida, com uma certa concentração de cobre, além de termos também uma certa concentração inicial de fungo. Na saída filtra-se a solução, obtendo uma “torta” de fungo com cobre adsorvido e a solução final, pouco concentrada de cobre:

Figura 18 - Esquema do processo de adsorção para um reator CSTR



O balanço de massa para o cobre no reator ilustrado acima:

$$v_0 \cdot C_{A_0} - v_0 \cdot C_A = \frac{dq_t}{dt} \cdot w \quad (44)$$

$$\left[\frac{L}{\text{min}} \right] \cdot \left[\frac{mg_{cu}}{L} \right] = \left[\frac{mg_{cu}}{g_{fungo} \cdot \text{min}} \right] \cdot [g_{fungo}]$$

w Massa de fungo (g)

A massa de fungo pode ser substituída pela concentração de fungo no reator multiplicada pelo volume do mesmo, de acordo com a seguinte equação:

$$w = C_f * V_{CSTR} \quad (45)$$

Sabe-se também de acordo com a cinética estudada anteriormente, que a reação é descrita pelo modelo de pseudo segunda ordem, dada por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_{eq} - q_t)^2 \quad (46)$$

Da equação de Langmuir, obtemos o termo q_{eq} , que é descrito abaixo. Sabendo também que $C_{eq} = C_A$:

$$q_{eq} = \frac{K_{ads} \cdot q_{m\acute{a}x} \cdot C_A}{1 + K_{ads} \cdot C_A} \quad (47)$$

Além disso, se especificado a fração convertida (X_A) e a concentração inicial de fungo no reator, o termo q , que trata-se da quantidade de cobre adsorvida por quantidade de biomassa, torna-se também devidamente especificado, sendo dado por:

$$q = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_f} \quad (48)$$

E, obtemos assim, a equação de projeto:

$$V_{CSTR} = \frac{v_0 \cdot C_{A_0} \cdot X_A}{k_2 \cdot (q_{eq} - q_t)^2 \cdot C_f} \quad (49)$$

Ou de forma mais expandida, pode-se ser reescrita:

$$V_{CSTR} = \frac{v_0 \cdot C_{A_0} \cdot X_A}{k_2 \cdot \left(\frac{K_{ads} \cdot q_{m\acute{a}x} \cdot C_{A_0}(1-X_A)}{1 + K_{ads} \cdot C_{A_0}(1-X_A)} - \frac{C_{A_0} \cdot X_A}{C_f} \right)^2 \cdot C_f} \quad (50)$$

De posse da equação acima, adota-se alguns critérios de projeto, dados na tabela abaixo por:

Tabela 6 - Dados de projeto para reator CSTR

Variável	Valor	Unidade
v_0	100	m^3/h
C_{A_0}	10	ppm
C_f	330	g/L

Sabe-se também os valores das constantes cinética e de equilíbrio, bem como o $q_{m\acute{a}x}$:

Tabela 7 - Constantes a serem utilizada na equação de projeto

Constante	Valor	Unidade
k_2	0.004535	$g/mg \cdot min$
K_{ads}	13.2802	(L/mg)
$q_{m\acute{a}x}$	0.01726	(mg/g)

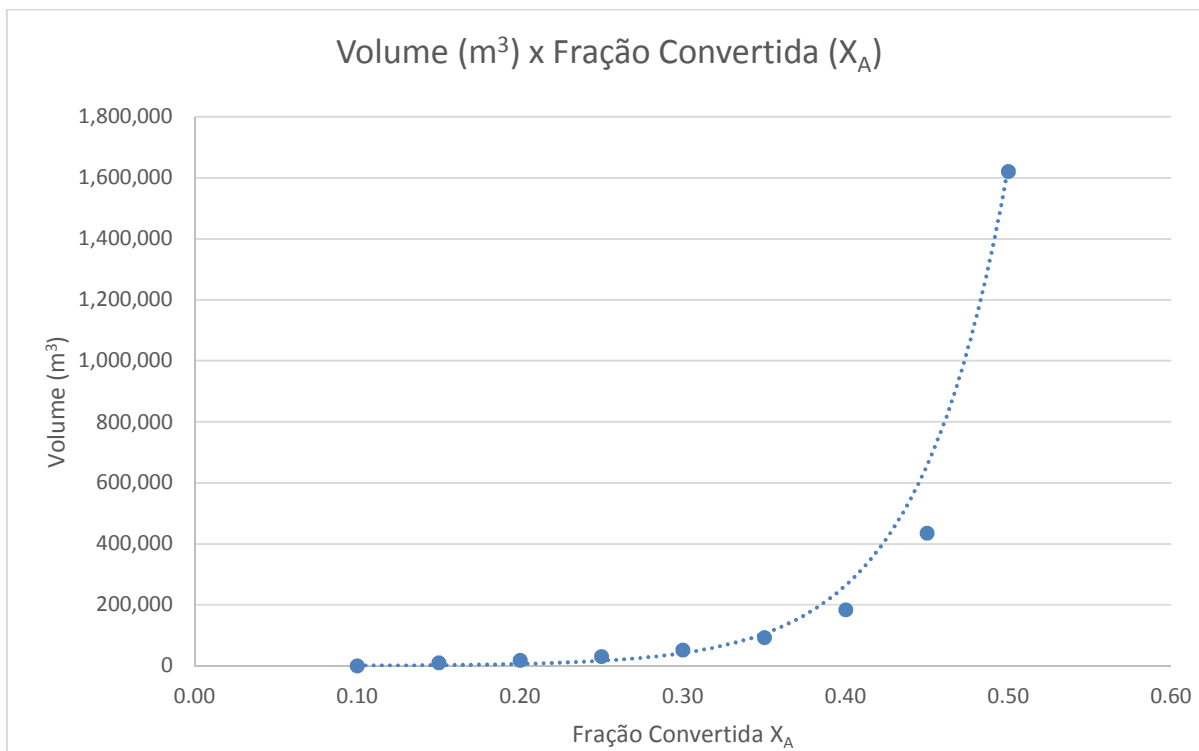
Assim, as equações acima deixam de ser subespecificadas e pode-se estudar como o volume do reator varia com relação a fração convertida (X_A). Os principais dados calculados encontram-se resumidos na tabela abaixo:

Tabela 8 - Tabela de cálculo para o V_{CSTR} em função da fração convertida (X_A)

q_{eq}	Q	Diferença ($q_{eq}-q$)	X_A	V (m ³)
8.013E-03	2.197E-05	7.991E-03	0.10	126
1.711E-02	4.545E-03	1.256E-02	0.15	10,583
1.710E-02	6.061E-03	1.104E-02	0.20	18,278
1.709E-02	7.576E-03	9.513E-03	0.25	30,763
1.708E-02	9.091E-03	7.986E-03	0.30	52,385
1.706E-02	1.061E-02	6.457E-03	0.35	93,490
1.705E-02	1.212E-02	4.926E-03	0.40	183,613
1.703E-02	1.364E-02	3.391E-03	0.45	435,765
1.700E-02	1.515E-02	1.853E-03	0.50	1,621,492
1.698E-02	1.667E-02	3.100E-04	0.55	63,737,450
1.694E-02	1.818E-02	-1.240E-03	0.60	4,345,773
1.690E-02	1.970E-02	-2.800E-03	0.65	923,494
1.684E-02	2.121E-02	-4.374E-03	0.70	407,473
1.676E-02	2.273E-02	-5.971E-03	0.75	234,259
1.663E-02	2.424E-02	-7.608E-03	0.80	153,927
1.644E-02	2.576E-02	-9.322E-03	0.85	108,936
1.605E-02	2.727E-02	-1.122E-02	0.90	79,609
1.500E-02	2.879E-02	-1.379E-02	0.95	55,665
1.380E-02	2.939E-02	-1.560E-02	0.97	44,410

Nota-se que para conversões acima de 55%, a diferença entre q_{eq} e q torna-se negativa, o que termodinamicamente é impossível, pois não há como adsorver mais cobre do que o equilíbrio permite. Sendo assim, esses valores serão desconsiderados e plota-se a curva do volume do reator com a fração convertida, obtendo o seguinte formato:

Figura 19 - V_{CSTR} em função da fração convertida (X_A)



Como esperado, nota-se que quanto maior a fração convertida, ou seja, quanto mais cobre adsorvido no fungo, maior é o tamanho do reator CSTR necessário. Contudo, os volumes obtidos são muito altos, alguns dos quais são praticáveis na realidade. Além disso, não obtém-se altas conversões somente com um reator. Dessa forma, justifica-se o estudo de reatores em série, que serão dimensionados posteriormente.

4.3.1.2. Variação do V_{CSTR} em relação a concentração de fungo C_f

Agora, será estudado como o volume do reator varia com relação a concentração de fungo (C_f) de entrada no reator. Para tanto, adotou-se uma fração convertida de 50%, já que foi visto anteriormente que não há altas conversões com um reator CSTR único, sendo assim:

$$C_A = C_{A_0}(1 - X_A) = 0.50 C_{A_0} \quad (51)$$

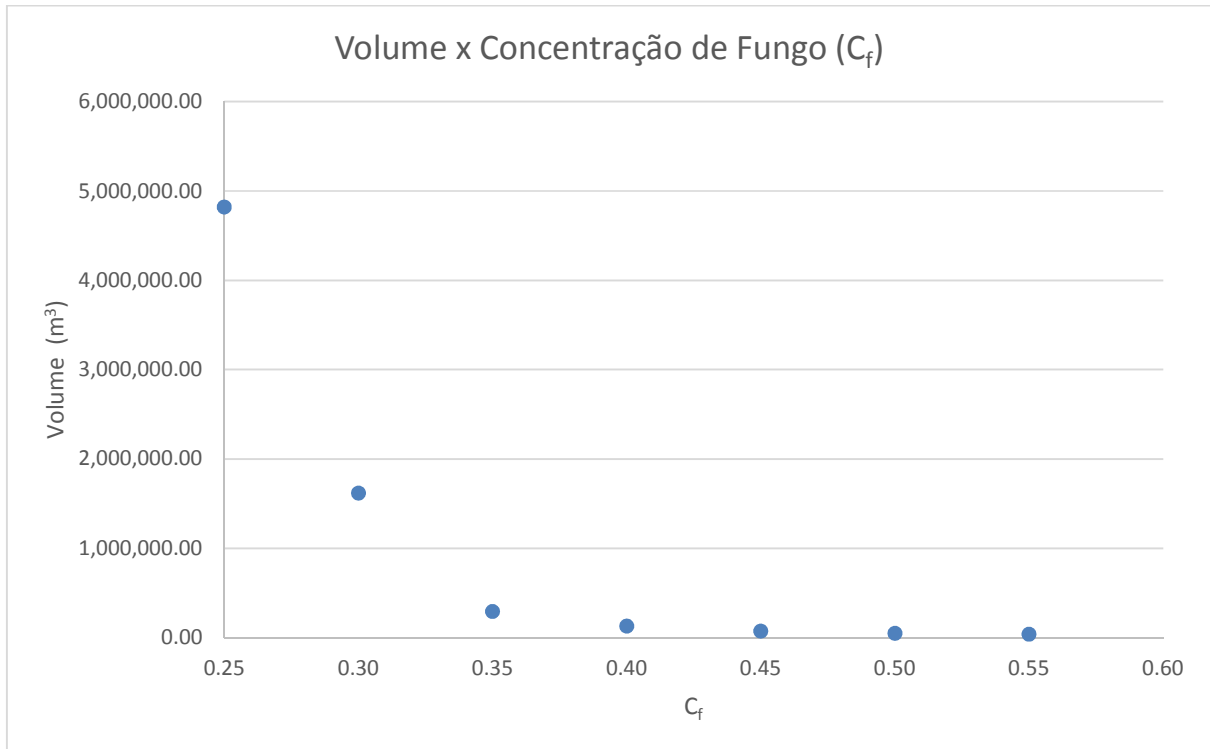
Assim, obtém-se os dados calculados na tabela abaixo:

Tabela 9 - Tabela de cálculo para o V_{CSTR} em função da concentração de fungo (C_f)

%mássicaFungo	q_{eq}	q	Diferença ($q_{eq}-q$)	$V(m^3)$
0.05	1.700E-02	9.091E-02	-7.390E-02	6,117
0.10	1.700E-02	4.545E-02	-2.845E-02	20,639
0.15	1.700E-02	3.030E-02	-1.330E-02	62,974
0.20	1.700E-02	2.273E-02	-5.723E-03	255,054
0.25	1.700E-02	1.818E-02	-1.177E-03	4,822,131
0.30	1.700E-02	1.515E-02	1.853E-03	1,621,492
0.35	1.700E-02	1.299E-02	4.018E-03	295,694
0.40	1.700E-02	1.136E-02	5.641E-03	131,243
0.45	1.700E-02	1.010E-02	6.904E-03	77,890
0.50	1.700E-02	9.091E-03	7.914E-03	53,348

Mais uma vez, nota-se que há valores que não condizem com o equilíbrio e, portanto, serão desconsiderados ao plotar o gráfico do volume do reator em função da concentração de fungo, conforme figura abaixo:

Figura 20 - V_{CSTR} em função da concentração de fungo (C_f)



Observa-se que com o aumento da concentração de fungo, há uma diminuição no volume do reator, o que é coerente com o esperado, já que com uma maior quantidade de fungo, maior será a capacidade de adsorver o cobre, portanto, um menor volume será necessário.

4.3.2. Reatores CSTR em série

4.3.2.1. Configuração cascata contracorrente

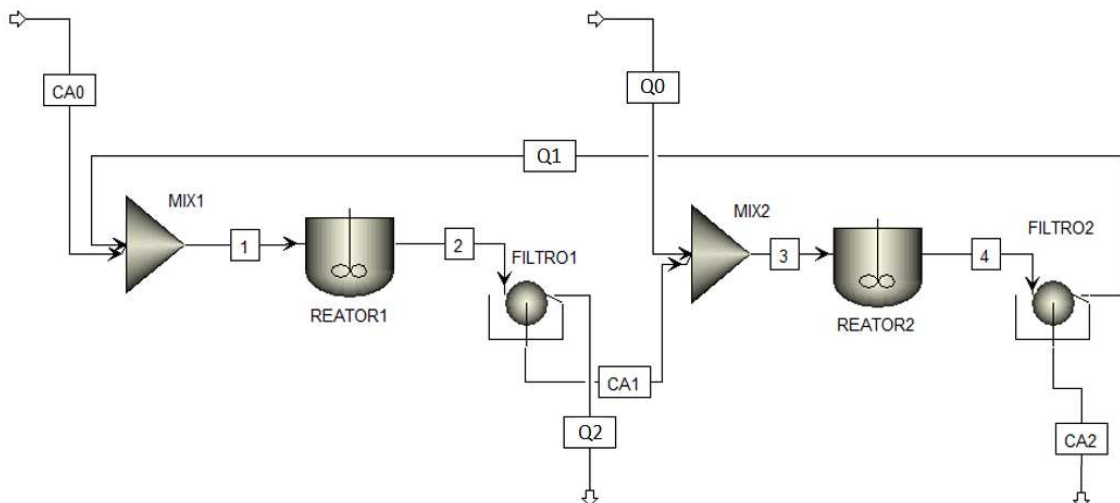
Para o dimensionamento dos reatores CSTR em série em configuração contracorrente foi utilizado os mesmos dados de projeto feitos para apenas um CSTR e definido um volume do reator de 10.000m^3 , ou seja:

Tabela 10 - Dados de projeto para reatores em série

Variável	Valor	Unidade
v_0	100	m^3/h
C_{A_0}	10	ppm
C_f	330	g/L
V_{CSTR}	10.000	m^3

A estrutura do processo é representada pelo esquema na figura abaixo:

Figura 21 - Esquema do processo de adsorção com reatores CSTR em série em configuração contracorrente



Na figura acima, percebe-se que esse processo apresenta uma solução que entra concentrada em Cu^{++} (C_{A_0}) e ao passar pelo processo, tem parte do seu cobre adsorvido pela biomassa de fungo que passa em contracorrente em relação à solução de cobre, ou seja, a solução entra no reator 1 e sai pelo reator 2 e o fungo faz o caminho contrário. Há

uma vazão mássica de fungo que mantém o reator com concentração de fungos C_f . Antes de entrar no reator 2, essa biomassa se encontra inicialmente "virgem" em relação íon cobre, ou seja:

$$Q_0 = \frac{0}{C_f} = 0 \quad (52)$$

Para esse sistema, notou-se que há uma conversão máxima possível, que deve-se ao fato de a biomassa tornar-se saturada após certo tempo. Sendo assim, foi estipulado uma conversão total de 50%, pois foi visto que esta conversão está perto do limite máximo de conversão para um reator com a concentração de fungo (C_f) predeterminada no estudo. A seguir são demonstrados os balanços de massa para o cobre para reatores em série em contracorrente para n reatores.

Tabela 11 - Balanços de massa para o cobre em cada reator numa configuração cascata contracorrente

Balanço de massa para o cobre para cada reator com contracorrente

N	$v_0 \cdot C_{A_{n-1}} - v_0 \cdot C_{A_n} = \frac{dq_n}{dt} \cdot w = K_2(q_{eq_n} - q_1)^2 \cdot C_f \cdot V$	$\frac{dq_n}{dt} \cdot w = \dot{m}(q_1 - q_0)$	$q_1 = \frac{v_0}{\dot{m}}(C_{A_{n-1}} - C_{A_n})$
n-1	$v_0 \cdot C_{A_{n-2}} - v_0 \cdot C_{A_{n-1}} = \frac{dq_{n-1}}{dt} \cdot w = K_2(q_{eq_{n-1}} - q_2)^2 \cdot C_f \cdot V$	$\frac{dq_{n-1}}{dt} \cdot w = \dot{m}(q_2 - q_1)$	$q_2 = \frac{v_0}{\dot{m}}(C_{A_{n-2}} - C_{A_{n-1}})$
⋮	⋮	⋮	⋮
2	$v_0 \cdot C_{A_1} - v_0 \cdot C_{A_2} = \frac{dq_2}{dt} \cdot w = K_2(q_{eq_2} - q_{n-1})^2 \cdot C_f \cdot V$	$\frac{dq_2}{dt} \cdot w = \dot{m}(q_{n-1} - q_{n-2})$	$q_{n-1} = \frac{v_0}{\dot{m}}(C_{A_1} - C_{A_2})$
1	$v_0 \cdot C_{A_0} - v_0 \cdot C_{A_1} = \frac{dq_1}{dt} \cdot w = K_2 \cdot (q_{eq_1} - q_n)^2 \cdot C_f \cdot V$	$\frac{dq_1}{dt} \cdot w = \dot{m}(q_n - q_{n-1})$	$q_n = \frac{v_0}{\dot{m}}(C_{A_0} - C_1)$

Assim, para um reator qualquer t no sistema, a massa de fungo pode ser substituída pela concentração de fungo no reator multiplicada pelo volume do mesmo, para ambos os reatores de acordo com a seguinte equação:

$$w = C_f * V_{CSTR} \quad (45)$$

Sabe-se também, de acordo com a cinética estudada anteriormente, que a reação é descrita pelo modelo de pseudo segunda ordem, dada por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_{eq} - q_t)^2 \quad (46)$$

A partir da equação de Langmuir, obtemos o termo q_{eq} , que é definido com a hipótese de que os reatores atingiram o equilíbrio ($C_{eq} = C_{A_t}$), para cada reator, portanto:

$$q_{eq_t} = \frac{K_{ads} \cdot q_{m\acute{a}x} \cdot C_{A_t}}{1 + K_{ads} \cdot C_{A_t}} \quad (53)$$

Assim, se especificado a fração convertida (X_A) e a concentração inicial de fungo em um reator, o termo q_n que trata-se da quantidade de cobre adsorvida por quantidade de biomassa, torna-se também especificado.

A partir da tabela das equações de balanços de massa para o cobre acima, pode-se perceber que definida uma conversão para o processo, define-se consecutivamente a concentração da solução no reator n (C_{A_n}). Desse modo, a única variável que não está definida na equação de balanço de massa para o último reator seria a concentração de entrada do reator $C_{A_{n-1}}$.

Portanto, uma solução para o processo é solucionar as equações de balanço de massa do último reator até o primeiro onde $C_{A_{in}} = C_{A_0} = 10ppm$. Assim:

$$v_0 \cdot C_{A_{in}} - v_0 \cdot C_{A_{out}} = K_2 \cdot \left(\frac{K_{ads} \cdot q_{m\acute{a}x} \cdot C_{A_{out}}}{1 + K_{ads} \cdot C_{A_{out}}} - \frac{C_{A_{in}} - C_{A_n}}{C_f} \right)^2 \cdot C_f \cdot V_{CSTR} \quad (54)$$

Onde:

- $C_{A_{in}}$ Concentração inicial de entrada do reator
- $C_{A_{out}}$ Concentração de saída do reator
- C_{A_n} Concentração de saída no último reator n

Como q_1 representa a concentração de cobre por grama de biomassa no último reator n , conseqüentemente q_2 representa esse valor para o penúltimo reator $n-1$, como representado a seguir:

$$q_1 = \frac{C_{A_{n-1}} - C_{A_n}}{C_f} \quad (55)$$

$$q_2 = \frac{C_{A_{n-2}} - C_{A_{n-1}}}{C_f} + q_1 = \frac{C_{A_{n-2}} - C_{A_n}}{C_f} \quad (56)$$

$$\begin{aligned} & \vdots \\ & \vdots \\ q_n &= \frac{C_{A_0} - C_{A_1}}{C_f} + q_{n-1} = \frac{C_{A_0} - C_{A_n}}{C_f} \end{aligned} \quad (57)$$

Portanto, o termo C_{A_n} se mantém constante nas equações, independentemente de qual reator a expressão foi aplicada. Então, o balanço de massa pode ser resolvido para a concentração de entrada $C_{A_{in}}$ em qualquer reator do processo, obtendo-se a equação de projeto de segundo grau para o termo $C_{A_{in}}$, como segue:

$$\begin{aligned} & C_{A_{in}}^2 \cdot [(1 + 2 \cdot K_{ads} \cdot C_{A_{out}} + K_{ads}^2 \cdot C_{A_{out}}^2) \cdot (1 + K_{ads} \cdot C_{A_{out}}) \cdot C_f] + \\ & \left\{ \begin{aligned} & C_{A_{in}} \cdot [-2 \cdot C_{A_n} \cdot (1 + 2 \cdot K_{ads} \cdot C_{A_{out}} + K_{ads}^2 \cdot C_{A_{out}}^2) \cdot (1 + K_{ads} \cdot C_{A_{out}}) \cdot C_f] \\ & - 2 \cdot K_{ads}^2 \cdot q_{m\acute{a}x} \cdot C_{A_{out}} \cdot (1 + 2 \cdot K_{ads} \cdot C_{A_{out}} + K_{ads}^2 \cdot C_{A_{out}}^2) \cdot C_f^2 \\ & - \frac{v_0}{k_2 \cdot C_f \cdot V} \cdot (1 + 2 \cdot K_{ads} \cdot C_{A_{out}} + K_{ads}^2 \cdot C_{A_{out}}^2) \cdot (1 + K_{ads} \cdot C_{A_{out}}) \cdot C_f^3 \end{aligned} \right\} + \quad (58) \\ & \left\{ \begin{aligned} & C_{A_n}^2 \cdot (1 + 2 \cdot K_{ads} \cdot C_{A_{out}} + K_{ads}^2 \cdot C_{A_{out}}^2) \cdot (1 + K_{ads} \cdot C_{A_{out}}) \cdot C_f \\ & + 2 \cdot K_{ads} \cdot q_{m\acute{a}x} \cdot C_{A_n} \cdot C_{A_{out}} \cdot (1 + 2 \cdot K_{ads} \cdot C_{A_{out}} + K_{ads}^2 \cdot C_{A_{out}}^2) \cdot C_f^2 \\ & + \frac{C_{A_{out}} \cdot v_0}{k_2 \cdot C_f \cdot V} \cdot (1 + 2 \cdot K_{ads} \cdot C_{A_{out}} + K_{ads}^2 \cdot C_{A_{out}}^2) \cdot (1 + K_{ads} \cdot C_{A_{out}}) \cdot C_f^3 \end{aligned} \right\} = 0 \end{aligned}$$

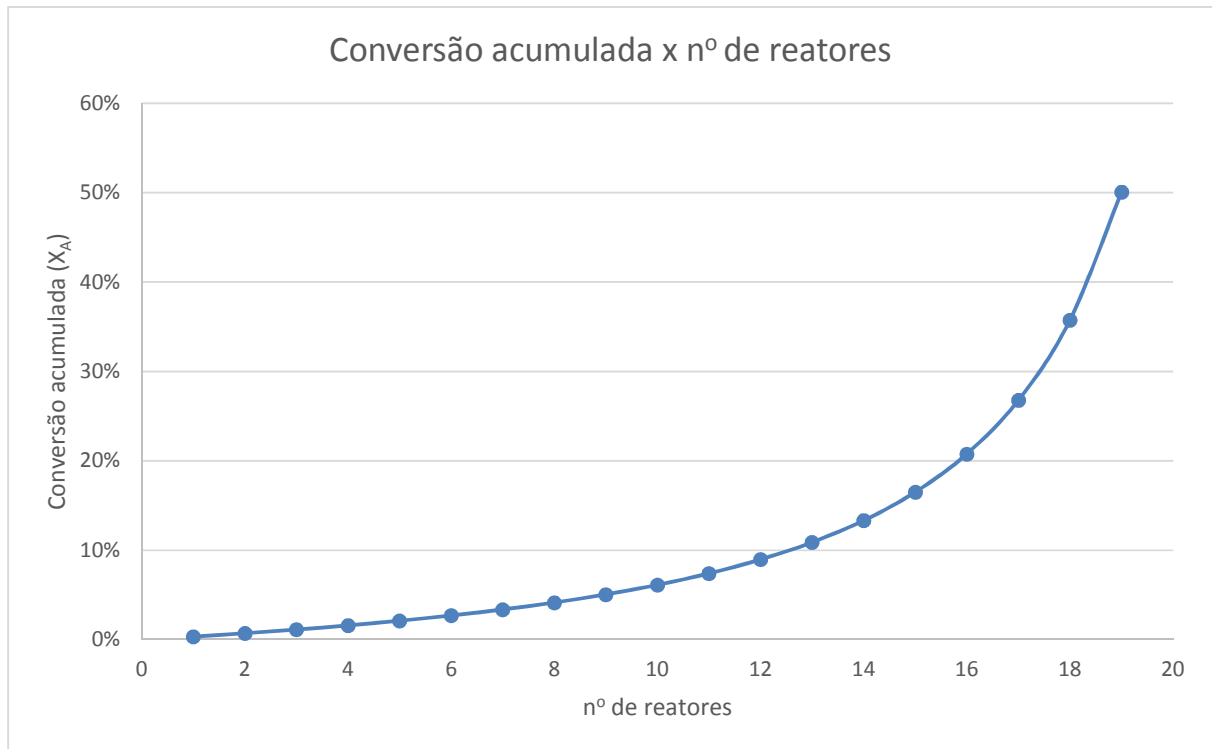
E assim, resolvendo para a equação de projeto acima, começando os cálculos pelo último reator e voltando, obtém-se os dados da tabela abaixo:

Tabela 12 - Dados calculados para obtenção do número de reatores em uma configuração cascata de contracorrente

j	q_{eqj}	q_j	Diferença	$C_{A_{in}}^j$	$C_{A_{out}}^j$	X_A^j	$X_{A_{Acumulado}}$
1	1.71E-02	1.52E-02	1.93E-03	10	9.9825	0.003	0.003
2	1.71E-02	1.51E-02	2.03E-03	9.9825	9.9454	0.004	0.007
3	1.71E-02	1.50E-02	2.14E-03	9.9454	9.9041	0.004	0.011
4	1.71E-02	1.49E-02	2.27E-03	9.9041	9.8579	0.005	0.016
5	1.71E-02	1.47E-02	2.41E-03	9.8579	9.8058	0.005	0.021
6	1.71E-02	1.46E-02	2.57E-03	9.8058	9.7467	0.006	0.027
7	1.71E-02	1.44E-02	2.74E-03	9.7467	9.6791	0.007	0.034
8	1.71E-02	1.42E-02	2.95E-03	9.6791	9.6011	0.008	0.041
9	1.71E-02	1.39E-02	3.18E-03	9.6011	9.5102	0.009	0.051
10	1.71E-02	1.37E-02	3.46E-03	9.5102	9.4029	0.011	0.061
11	1.71E-02	1.33E-02	3.78E-03	9.4029	9.2746	0.014	0.074
12	1.71E-02	1.30E-02	4.17E-03	9.2746	9.1188	0.017	0.090
13	1.71E-02	1.25E-02	4.64E-03	9.1188	8.9259	0.021	0.109
14	1.71E-02	1.19E-02	5.22E-03	8.9259	8.6816	0.027	0.133
15	1.71E-02	1.12E-02	5.95E-03	8.6816	8.3637	0.037	0.165
16	1.71E-02	1.02E-02	6.91E-03	8.3637	7.9355	0.051	0.208
17	1.71E-02	8.90E-03	8.19E-03	7.9355	7.3332	0.076	0.268
18	1.71E-02	7.07E-03	9.99E-03	7.3332	6.4369	0.122	0.357
19	1.70E-02	4.35E-03	1.27E-02	6.4369	5.0000	0.223	0.501

E assim, obtém-se o gráfico:

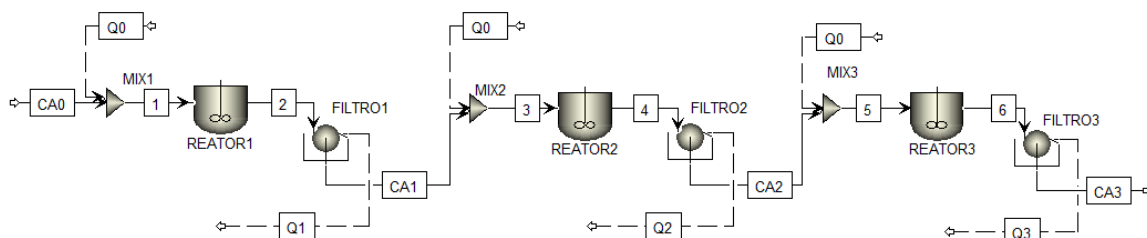
Figura 22 - Conversão acumulada em função do número de reatores em série com configuração contracorrente



4.3.2.2. Configuração cascata com corrente cruzada

Para esta configuração, em todos os reatores o termo $q_0 \left[\frac{mg_{Cu}}{g_{fungo}} \right]$ é igual a zero, ou seja, não há cobre adsorvido inicialmente. Em outras palavras, o fungo entra “virgem” em cada um dos reatores. Então, a solução vai passando de um reator para o outro com a concentração cada vez menor de cobre, já que este vai sendo adsorvido pela biomassa em cada estágio. Pode-se calcular o número de reatores n necessários se definir a conversão total final da qual se quer atingir. O esquema abaixo exemplifica a configuração cascata com corrente cruzada:

Figura 23 - Esquema do processo de adsorção com reatores CSTR em série em configuração de corrente cruzada



A partir da figura acima, pode-se fazer o balanço de massa para cada reator. A tabela abaixo mostra os equacionamentos:

Tabela 13 - Balanços de massa para o cobre em cada reator numa configuração cascata com corrente cruzada

N Balanços de massa para o cobre em cada reator com corrente cruzada			
1	$v_0 \cdot C_{A_0} - v_0 \cdot C_{A_1} = K_2 \cdot (q_{eq_1} - q_1)^2 \cdot C_f \cdot V$	$q_{eq_1} = \frac{K_{ads} \cdot q_{máx} \cdot C_{A_1}}{1 + K_{ads} \cdot C_{A_1}}$	$q_1 = \frac{(C_{A_0} - C_{A_1})}{C_f}$
2	$v_0 \cdot C_{A_1} - v_0 \cdot C_{A_2} = K_2 (q_{eq_2} - q_2)^2 \cdot C_f \cdot V$	$q_{eq_2} = \frac{K_{ads} \cdot q_{máx} \cdot C_{A_2}}{1 + K_{ads} \cdot C_{A_2}}$	$q_2 = \frac{(C_{A_1} - C_{A_2})}{C_f}$
⋮	⋮		⋮
n-1	$v_0 \cdot C_{A_{n-2}} - v_0 \cdot C_{A_{n-1}} = K_2 (q_{eq_{n-1}} - q_{n-1})^2 \cdot C_f \cdot V$	$q_{eq_{n-1}} = \frac{K_{ads} \cdot q_{máx} \cdot C_{A_{n-1}}}{1 + K_{ads} \cdot C_{A_{n-1}}}$	$q_{n-1} = \frac{(C_{A_{n-2}} - C_{A_{n-1}})}{C_f}$
n	$v_0 \cdot C_{A_{n-1}} - v_0 \cdot C_{A_n} = K_2 (q_{eq_n} - q_n)^2 \cdot C_f \cdot V$	$q_{eq_n} = \frac{K_{ads} \cdot q_{máx} \cdot C_{A_n}}{1 + K_{ads} \cdot C_{A_n}}$	$q_n = \frac{(C_{A_{n-1}} - C_{A_n})}{C_f}$

Para o dimensionamento dos reatores com esta configuração, foi utilizado os mesmos dados de projeto anteriormente. Além disso, manteve-se o volume dos reatores fixo em 10.000 m³ cada um, para fins de comparação com a configuração contracorrente

calculada anteriormente. Os dados de projeto são dados pela tabela abaixo, já anteriormente mostrada:

Tabela 10 - Dados de projeto para reatores em série

Variável	Valor	Unidade
v_0	100	m^3/h
C_{A_0}	10	ppm
C_f	330	g/L
V_{CSTR}	10.000	m^3

Esta configuração de reator possui os cálculos um pouco menos complexo do que a em contracorrente na medida em que o primeiro reator pode ser calculado diretamente, não necessitando fazer os cálculos de trás para frente como feitos antes. Assim, a partir da eq. (50) já deduzida, temos:

$$V_{CSTR} = \frac{v_0 \cdot C_{A_0} \cdot X_A}{k_2 \cdot \left(\frac{K_{ads} \cdot q_{m\acute{a}x} \cdot C_{A_0} \cdot (1-X_A)}{1 + K_{ads} \cdot C_{A_0} \cdot (1-X_A)} - \frac{C_{A_0} \cdot X_A}{C_f} \right)^2 \cdot C_f} \quad (50)$$

Muda-se o índice da concentração, passando de C_{A_0} para $C_{A_{in}}$ a fim de tornar a equação genérica para qualquer reator, e não somente para o primeiro. Assim:

$$V_{CSTRs} = \frac{v_0 \cdot C_{A_{in}} \cdot X_A}{k_2 \cdot \left(\frac{K_{ads} \cdot q_{m\acute{a}x} \cdot C_{A_{in}} \cdot (1-X_A)}{1 + K_{ads} \cdot C_{A_{in}} \cdot (1-X_A)} - \frac{C_{A_{in}} \cdot X_A}{C_f} \right)^2 \cdot C_f} \quad (59)$$

Fazendo manipulações algébricas, obtém-se a equação de projeto:

$$X_A^5 \cdot (-K_{ads}^3 \cdot C_{A_0}^4 \cdot C_F) + X_A^4 \cdot (2 \cdot K_{ads}^2 \cdot C_{A_0}^3 \cdot C_F + 3 \cdot K_{ads}^3 \cdot C_{A_0}^4 \cdot C_F) + X_A^3 \cdot (-K_{ads}^3 \cdot q_{max}^2 \cdot C_{A_0}^3 \cdot C_F^3 - 2 \cdot K_{ads}^3 \cdot q_{max} \cdot C_{A_0}^4 \cdot C_F^2 - 3 \cdot K_{ads} \cdot C_{A_0}^2 \cdot C_F -$$

$$\begin{aligned}
& 6. K_{ads}^2 \cdot C_{A_0}^3 \cdot C_F - 3. K_{ads}^3 \cdot C_{A_0}^4 \cdot C_F - v_0 \cdot K_{ads}^2 \cdot C_{A_0}^3 \cdot C_F^2 / (K \cdot V) + \\
& X_A^2 \cdot (2. K_{ads}^3 \cdot q_{max}^2 \cdot C_{A_0}^3 \cdot C_F^3 + K_{ads}^2 \cdot q_{max}^2 \cdot C_{A_0}^2 \cdot C_F^3 + K_{ads}^3 \cdot q_{max}^2 \cdot C_{A_0}^3 \cdot C_F^3 + \\
& 4. K_{ads}^2 \cdot q_{max} \cdot C_{A_0}^3 \cdot C_F^2 + 4. K_{ads}^3 \cdot q_{max} \cdot C_{A_0}^4 \cdot C_F^2 + C_{A_0} \cdot C_F + 3. K_{ads} \cdot C_{A_0}^2 \cdot C_F + \\
& 3. K_{ads}^2 \cdot C_{A_0}^3 \cdot C_F + K_{ads}^3 \cdot C_{A_0}^4 \cdot C_F) + X_A \cdot (- 3. K_{ads}^3 \cdot q_{max}^2 \cdot C_{A_0}^3 \cdot C_F^3 - \\
& 2. K_{ads}^2 \cdot q_{max}^2 \cdot C_{A_0}^2 \cdot C_F^3 - 2. K_{ads} \cdot q_{max} \cdot C_{A_0}^2 \cdot C_F^2 - 4. K_{ads}^2 \cdot q_{max} \cdot C_{A_0}^3 \cdot C_F^2 - \\
& 2. K_{ads}^3 \cdot q_{max} \cdot C_{A_0}^4 \cdot C_F^2) + (K_{ads}^2 \cdot q_{max}^2 \cdot C_{A_0}^2 \cdot C_F^3 + K_{ads}^3 \cdot q_{max}^2 \cdot C_{A_0}^3 \cdot C_F^3) = 0 \quad (60)
\end{aligned}$$

Sabe-se da relação das concentrações iniciais e finais com as conversões:

$$C_{A_{out}}^j = C_{A_{in}}^j * (1 - X_A^j) \quad (61)$$

Por fim, sabe-se que a concentração de saída de um reator é a concentração de entrada no próximo, portanto:

$$C_{A_{out}}^j = C_{A_{in}}^{j+1} \quad (62)$$

Utilizando da equação de projeto, obtém-se a tabela abaixo:

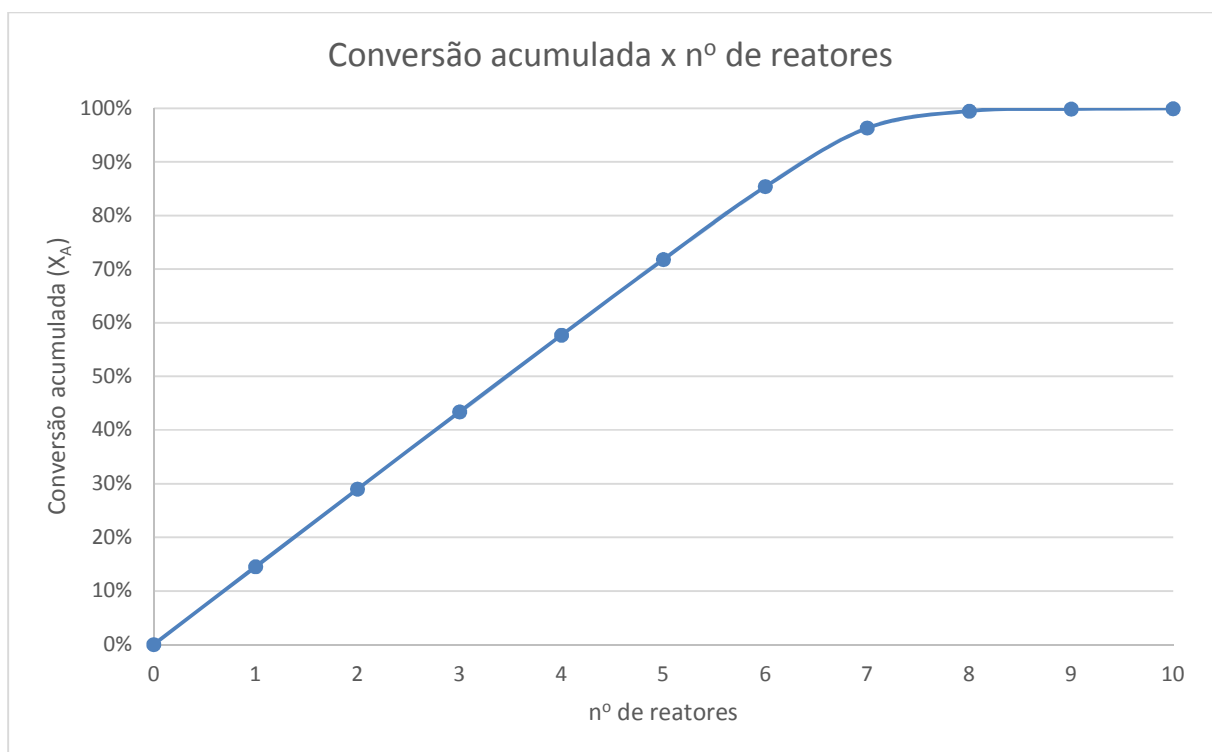
Tabela 14 - Dados calculados de concentração inicial e final, fração convertida e acumulada para cada reator em série com configuração de corrente cruzada

<i>Nº</i> Reatores (<i>j</i>)	$C_{A_{in}}^j$	$C_{A_{out}}^j$	X_A^j	$X_{A_{Acumulado}}$
1	10	8.55	14.51%	0.000
2	8.55	7.10	16.93%	0.145
3	7.10	5.66	20.29%	0.290
4	5.66	4.23	25.27%	0.434
5	4.23	2.82	33.36%	0.577
6	2.82	1.46	48.18%	0.718
7	1.46	0.37	74.74%	0.854
8	0.37	0.05	86.34%	0.963
9	0.05	0.01	78.04%	0.995

10	0.01	0.004	62.60%	0.999
----	------	-------	--------	-------

E assim, pode-se traçar o gráfico de conversão acumulada em função do número de reatores:

Figura 24 - Conversão acumulada em função do número de reatores em série com configuração de corrente cruzada



Com isso, nota-se que pode-se alcançar conversões muito altas com um número reduzido de reatores, principalmente quando comparado a reatores em série com configuração em contracorrente.

4.3.2.3. Comparação de um único reator CSTR com reatores CSTR em série

A tabela abaixo resume os resultados encontrados para as os volumes de reatores de acordo com as conversões requeridas para um único reator CSTR e para reatores CSTR em série:

Tabela 15 - Comparação de resultados entre um reator CSTR único e reatores em série com configuração contracorrente

Configuração	Conversão (X_A)	Volume reator (m ³)	Nº de reatores	Volume Total (m ³)
CSTR único	50%	1.621.492.075	1	1.621.492.075
Contracorrente	50%	10.000	19	190.000

Assim, nota-se que ao colocar CSTR em série é necessário um volume total mais de 8 mil vezes menor ($\frac{1.621.492.075}{190.000} = 8.434$) para atingir a mesma conversão quando comparado a um CSTR único.

4.3.2.4. Comparação de reatores em série em configuração contracorrente e em corrente cruzada

A tabela abaixo resume os resultados encontrados para as duas configurações de reatores em série, definindo 50% como especificação mínima de projeto:

Tabela 16 - Comparação de resultados entre reatores em série com configuração contracorrente e com corrente cruzada

Configuração	Vazão Mássica de fungo	Conversão (X_A)	Nº de reatores
Contracorrente	\dot{m}_f	50%	19
Corrente cruzada	$4\dot{m}_f$	57.7%	4

Assim, nota-se a maior eficiência da configuração em corrente cruzada em relação a contracorrente, necessitando de apenas 4 reatores contra 19 da contracorrente para obter uma conversão mínima de 50%. Por outro lado, necessita-se de uma vazão mássica 4 vezes maior para esta configuração.

4.3.2.5. Comparação de um único reator CSTR e reatores em série em configuração contracorrente e em corrente cruzada

A tabela abaixo resume os resultados encontrados para todos os reatores dimensionados neste trabalho:

Tabela 17 - Comparação de resultados entre reatores em série com configuração contracorrente e com corrente cruzada

Configuração	Conversão (X_A)	Vazão Mássica de fungo	Volume reator (m^3)	Nº de reatores	Volume Total (m^3)
CSTR único	50%	m_f	1.621.492.075	1	1.621.492.075
Contracorrente	50%	\dot{m}_f	10.000	19	190.000
Corrente cruzada	57,7%	$4\dot{m}_f$	10.000	4	40.000

Assim, nota-se que para uma conversão mínima de 50%, obtém-se um menor volume com a configuração cascata cruzada, necessitando de 4 reatores para isso. Por outro lado, necessita-se de uma vazão mássica de fungo 4 vezes maior para esta configuração.

5. Conclusão

Para o estudo do equilíbrio do fungo *Rhizopus Microsporus* em solução aquosa com íons cobre²⁺, este trabalho teve como foco a adsorção, embora diversos mecanismos de bioadsorção ocorram simultaneamente, pois esse é o modelo de bioadsorção que melhor representa os dados experimentais, segundo a literatura. Obteve-se excelentes ajustes para as isotermas de adsorção de Freundlich e de Langmuir, o que reitera a importância do mecanismo de adsorção para explicar fenômeno. Uma análise das constantes de equilíbrio calculados para ambos as isotermas, mostra que o modelo de Langmuir ajusta-se muito bem aos dados experimentais obtidos, como pode ser observado pelo valor próximo a 1 do coeficiente de correlação R^2 , sendo portanto, um modelo que representa satisfatoriamente a adsorção de íons cobre²⁺ em solução aquosa, para o fungo estudado.

Para o estudo da cinética da adsorção do fungo, foi utilizado o método da integral e descartou-se a possibilidades de cinética de ordem zero, de primeira ordem e também de segunda ordem, já que os valores experimentais não se ajustaram com os modelos propostos. Então, foram avaliados os dados para cinética de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, encontrando altos coeficientes de correlação linear para ambos os modelos, sendo ligeiramente maior para o segundo. Assim, para definir qual modelo cinético se correlaciona melhor com os dados experimentais, calculou-se os parâmetros cinéticos e os resultados apresentaram um desvio relativamente alto ($\approx -14\%$) do parâmetro q calculado e o obtido experimentalmente para a cinética de pseudo primeira ordem. Por outro lado, para a cinética de pseudo segunda ordem, o parâmetro q apresentou um valor bem próximo do experimental, com um desvio de apenas 2%. Além disso, a equação de pseudo primeira ordem de Langergren não se ajustou bem para toda a faixa de tempo e geralmente é aplicável apenas para os 20-30 minutos iniciais do processo de bioadsorção. Portanto, esses resultados sugerem que o processo de adsorção do cobre no fungo *Rhizopus Microsporus* segue uma cinética de pseudo segunda ordem, que foi a adotada para o dimensionamento das operações unitárias descritas na sequência.

A primeira operação unitária estudada para a adsorção de íons Cu^{2+} em larga escala foi um reator CSTR, porém, os resultados mostram que para que se atinja altas conversões é necessário volume impraticável na indústria. Portanto, utilizando um único reator CSTR de dimensões viáveis é possível obter conversões muito baixas, para volumes de reator praticáveis, o que justifica-se o estudo e a comparação com reatores CSTR em série.

Comparando um único reator CSTR com reatores em série com configuração contracorrente, para a vazão mássica de fungo definida no processo, conclui-se que utilizando a mesma vazão mássica de fungo para ambos, o volume total mínimo para atingir a conversão de 50% é superior a 8 mil vezes quando comparado com a configuração em série, em contrapartida são necessários 19 reatores.

Para reatores em série, nota-se que, enquanto reatores com configuração de corrente cruzada podem atingir conversões altíssimas, o reator com configuração contracorrente possui um limite, pois há saturação da biomassa após um certo número de reatores, dependendo, portanto, da quantidade de fungo utilizada.

Define-se o volume de todos os reatores em série são iguais e de valor 10.000m^3 , bem como uma concentração de fungo na proporção de 30% da vazão de entrada. Assim, calcula-se o limite de bioadsorção dos íons para a configuração contracorrente, encontrando conversões máximas de aproximadamente 50%, e um total de 19 reatores. Na sequência, para fins de comparação, define-se também 50% de conversão total para a configuração em corrente cruzada e obtém-se um total de apenas 4 reatores. Contudo, é necessário ressaltar que foi definido uma mesma vazão mássica em todos os reatores, o que significa que no caso de reatores em corrente cruzada, há uma vazão mássica total maior, igual ao número de reatores em série, ou seja, uma vazão 4 vezes maior de biomassa seria necessária para atingir esta conversão.

Por, fim, comparando-se todos os reatores, observa-se que para uma conversão mínima de 50%, o volume requerido para um único reator CSTR é muito alto ($1.621.492.075\text{m}^3$). O menor volume total é obtido com a configuração cascata cruzada,

necessitando de 4 reatores para isso (40.000m^3), enquanto que a configuração cascata contracorrente precisa de 19 reatores (190.000m^3). Por outro lado, necessita-se de uma vazão mássica de fungo 4 vezes maior para a configuração cascata cruzada em comparação com as outras duas.

Há de ser observado, entretanto, que uma análise econômica precisaria ser feita para a melhor tomada de decisão, pois quanto maior o número de reatores, maior o custo de investimento (CAPEX). Por outro lado, no caso da configuração com corrente cruzada, há um número menor de reatores, mas a vazão mássica de biomassa necessária é 4 vezes maior, aumentando, desta forma, os custos operacionais (OPEX). Portanto, há um trade-off entre a massa de fungo utilizada e o número de reatores que deve ser analisado do ponto de vista econômico.

Lista de variáveis

C	A concentração do adsorbato na fase fluida
C_s	A concentração do adsorbato na fase sólida
T	Temperatura
K_0	Constante de equilíbrio termodinâmico
ΔH	Varição da entalpia do sistema
R	Constante dos gases
q	Quantidade de adsorbato (metal) retido no sólido no equilíbrio (mg/g)
C	Concentração do adsorbato (ppm)
k_a	Constante de adsorção
k_d	Constante de dessorção
θ	Fração da superfície coberta pelas moléculas adsorvidas
P	Pressão no fluido (psia)
K_{ads}	Constante de equilíbrio de adsorção
$q_{m\acute{a}x}$	Capacidade de adsorção máxima (mg/g)
q	Quantidade de adsorbato (metal) retido no sólido no equilíbrio (mg/g).
K_f	Constante de Freundlich
n	Constante da equação de Freundlich
C	Concentração do adsorbato no equilíbrio (g/L).
$-r_A$	Taxa de reação (mol/V. tempo)
C_A	Concentração do Reagente A (mol/V)
k	Constante cinética da reação
q	Quantidade de adsorbato retido no sólido no equilíbrio (mg/g)
q_t	Quantidade de adsorbato retido no sólido no tempo t (mg/g)
k_1	Constante de velocidade da reação de pseudo-primeira (1/min)

k_2	Constante de velocidade da reação de pseudo-segunda ordem (g/(mg. min))
F_{j0}	Fluxo molar de j na entrada (moles/tempo)
F_j	Fluxo molar de j na saída (moles/tempo)
G_j	Geração de j no volume de controle (moles/tempo)
$\frac{dN_j}{dt}$	Varição molar de j no volume de controle(moles/tempo)
C_i	Concentração inicial de cobre (g/L).
w	Massa de fungo (g)
w_0	Massa de fungo virgem que entra no reator 2 (g)
w_1	Massa de fungo no reator 1, considerada virgem, proveniente do reator 2 (g)
C_{Ain}	Concentração inicial de entrada do reator
C_{Aout}	Concentração de saída do reator
C_{A_n}	Concentração de saída no último reator n

Referências bibliográficas

AKSU, Z. **Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. Bulgaris* in a batch system: effect of temperature** *Separation and Purification Technology* v. 21, p. 285–294, 2001.

BURATTO, A. P.; FERREIRA, E. S.; ROCHA, R. D. C. **Estudo da biossorção de cobre (II) utilizando biomassa fúngica de *Pleurotus ostreatus*: Planejamento fatorial**. In: Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, 3º, 2012, Bento Gonçalves-RS, p. 2.

FOGLER, H.S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 4th. ed. Massachusetts, Pearson Education, 2006

MANZONI JR., R. A bactéria que vale bilhões. **ISTO É Dinheiro**, São Paulo, p. 70-71, Agosto 2012. ISSN 778.

PINO, G.A.H., **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*)**. Dissertação de Mestrado da Pontifícia Universidade Católica. Rio de Janeiro, 2005.

PERRY, R.H., **PERRY'S CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK**. 7th. ed. New York, McGraw-Hill, 1997.

POLICARPO, L.M. Dissertação de Mestrado da Universidade de São Paulo. (Em elaboração). São Paulo, 2015.

RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H.; BACKHURST, J. R.; COULSON, J. M. **CHEMICAL ENGINEERING**. 5th. ed. London: BUTTERWORTH HEINEMANN, v. II, 2002.

RUSSEL, J. B. **QUÍMICA GERAL**. 2nd. ed. Pearson, v. II, 1994.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **SEPARATION PROCESS PRINCIPLES**. 2nd. ed. Danvers: John Wiley & Sons, Inc. All reserved., 2006.

VASCONCELOS, Y. Bactérias Mineradoras. **Pesquisa FAPESP**, São Paulo, v. 200, p. 92-95, SETEMBRO 2012.

VOLESKY, B. **Sorption and biosorption**. BV -Sorbex, Inc., St.Lambert, Quebec, 326 p, 2004

<<http://www.vale.com/PT/aboutvale/initiatives/copper-eating-bacteria/Paginas/default.aspx>>. Acesso: 10 Dez 2013