SIMULAÇÃO DO PROCESSO DA ADSORÇÃO DO FERRO PRESENTE EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO DA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS

Cleuzir da Luz[1], Adriana Dervanoski da Luz[2], Evilyn Fell[3], Roberta Bonadiman[4]

RESUMO

A indústria alimentícia é grande consumidora de água e a sua qualidade é importante para que a qualidade final do produto seja preservada. Um dos principais problemas encontrado nas águas de abastecimento da indústria de alimentos de regiões do Brasil é a elevada concentração de ferro na etapa final do processo. Dentre as várias tecnologias utilizadas, a adsorção vem sendo utilizada para remoção deste composto e se mostrando bastante eficaz. Este trabalho apresenta um modelo fenomenológico que descreve o processo de remoção do ferro através da adsorção em leito fixo, utilizando-se zeólita NaY como adsorvente. Para resolução do modelo matemático, foi utilizado o Método de Volumes Finitos na discretização das equações diferenciais e um algoritmo computacional foi implementado em linguagem FORTRAN. O algoritmo foi validado com dados experimentais encontrados na literatura, demonstrando que juntamente com a modelagem matemática, representa uma ferramenta importante para o dimensionamento de colunas adsortivas.

PALAVRAS-CHAVE: Método de Volumes Finitos. Modelagem Matemática. Código Computacional. Adsorção. Zeólitas. Ferro.

SIMULATION OF THE PROCESS OF ADSORPTION OF IRON IN WATER SUPPLY THE FOOD INDUSTRY

ABSTRACT

The food industry is a huge consumer of water and its quality is important for the final product quality is preserved. One of the main problems found in the water supply of the food industry in regions of Brazil is the high concentration of iron in the final step. Among the many technologies used, the adsorption has been used for removal of this compound and proving highly effective. This study presents a phenomenological model that describes the process of iron removal by adsorption in a fixed bed, using a NaY zeolite as an adsorbent. To solve the mathematical model, was used to Finite

[1]* Professor de Matemática. Departamento de Engenharia de Alimentos. Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC. Email: cleuzir@udesc.br

[2] Professor de Fenômeno de Transportes. Departamento de Engenharia de Alimentos. Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC. Email: adri_enq@hotmail.com

[3] Acadêmica. Departamento de Engenharia de Alimentos. Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC. Email: evy_fell@hotmail.com

[4] Acadêmica. Departamento de Engenharia de Alimentos. Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC. Email: betabonadiman@yahoo.com.br

Volumes Method for discretization of differential equations and a computational algorithm has been implemented in FORTRAN language. The algorithm has been validated with experimental data found in literature, showing that together with the mathematical modelling represents an important tool for the dimensioning of adsorptive columns.

KEYWORDS: Finite Volumes Method. Mathematical Modeling. Computational Code. Adsorption. Zeolites. Iron.

1. INTRODUÇÃO

Inúmeras regiões brasileiras apresentam problemas qualitativos em suas águas de abastecimento, relacionados com a presença de sais de ferro. Esse fato é, geralmente, decorrente da dissolução de rochas e minerais, quando da passagem de fluxo de água superficial, pluvial ou subterrânea, sobre as mesmas [1]. Do ponto de vista sanitário, nas concentrações comumente encontradas de ferro não são conhecidos efeitos adversos à saúde.

Os compostos insolúveis dos sais de ferro, na forma férrico, podem ser removidos com maior facilidade em Estações de Tratamento de Água (ETAs), utilizando tratamentos convencionais. No entanto os compostos na forma de sais solúveis como os compostos de sais ferrosos (Fe^{2+}) são difíceis de serem removidos através de tratamentos convencionais, permanecendo solúveis na água, oxidando e gerando cor após cloração final da água [1].

O ferro, muitas vezes associado ao manganês, confere à água um sabor amargo adstringente e coloração amarelada e turva, decorrente da precipitação do mesmo quando oxidado. Certos sais férricos e ferrosos, como os cloretos, são bastante solúveis nas águas. Os sais ferrosos são facilmente oxidados nas águas naturais de superfície, formando hidróxidos férricos insolúveis, que tendem a flocular e decantar, razão pela qual a ocorrência de sais de ferro em águas superficiais bem aeradas dificilmente se dá em elevadas concentrações [2].

Segundo o CONAMA é adotado o limite de 0,3 mg/L para a concentração final de ferro nas águas de abastecimento. Essa limitação, entretanto, é feita devido a razões estéticas [2]. Em concentrações superiores a 0,5 mg/L causa gosto nas águas e é altamente prejudicial para a indústria alimentícia, têxtil, de papel, lavanderias e indústrias de bebidas gaseificadas [2].

O ferro é facilmente removido da água com um tratamento apropriado. Um dos tratamentos mais utilizados para remoção de ferro das águas é o processo de adsorção com zeólitas.

Zeolitas são aluminossilicatos hidratados formados por estruturas cristalinas tridimensionais de tetraedros de SiO_4 e de AlO_4, ligados entre si pelos quatro vértices de oxigênio. Nessa configuração, as cargas negativas dos tetraedros de AlO_4 são compensadas por cátions intersticiais (Na^+, K^+, Ca^{2+} e Ba^{2+}) e formam uma estrutura aberta, com grandes canais, por onde a água e outras moléculas podem se alojar e apresentar considerável liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e uma hidratação reversível [3].

Segundo Stefanovic, Zabukovec e Margeta [4], os processos de adsorção por zeólitas são muito atraentes, uma vez que a sua aplicação é simples, possui excelentes propriedades físico-químicas e alta afinidade por metais pesados. Seu uso também é estimulado pela disponibilidade, baixo custo além da possibilidade de ser recuperada e novamente utilizada no processo.

O processo de adsorção em colunas de leito fixo compostas por zeólitas pode ser descrito por modelos matemáticos constituídos por equações diferenciais de balanço de massa na fase fluida para um elemento de volume na coluna e na partícula de adsorvente. Estes modelos geralmente diferem entre si pela escolha da taxa de adsorção, pois no balanço de massa na fase fluida, geralmente a única alteração é a negligência ou não da dispersão axial. Dependendo da complexidade dos modelos, estes podem ter solução analítica ou numérica [5]. Os modelos matemáticos são de suma importância no projeto de colunas de leito fixo, bem como de outros equipamentos. São usados com a finalidade de diminuir os custos de um projeto, pois os mesmos podem ser corroborados através da obtenção de alguns dados experimentais em escala laboratorial [5].

Este trabalho consiste na utilização de um modelo agrupado de difusão nos poros, que considera as resistências de transferência de massa interna e externa à partícula do adsorvente, descrito por Chatzopoulos e Varma [6]. A modelagem matemática deste processo envolve as equações de conservação da espécie química para a fase líquida e sólida, que descrevem a variação da concentração do soluto no interior da coluna em função do tempo e da posição. O Método de Volumes Finitos é utilizado na discretização das equações, e um algoritmo computacional é implementado em linguagem de programação FORTRAN, onde através deste é realizada uma análise de sensibilidade paramétrica dos parâmetros físicos e das condições operacionais deste processo, aplicadas à remoção do ferro por adsorção.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho está baseado no modelo matemático descrito por Chatzopoulos e Varma [6]. O modelo matemático é um modelo agrupado de difusão nos poros que considera as resistências de transferência de massa interna e externa à partícula do adsorvente. A modelagem matemática deste processo envolve as equações de conservação da espécie química para as fases líquida (Coordenadas Cilíndricas), sólida (Coordenadas Esféricas) e suas condições iniciais e de contorno, que descrevem a variação da concentração do soluto no interior da coluna e da partícula em função do tempo e da posição.

Neste caso, a concentração na fase líquida do soluto, *C* (meq/L), varia com o tempo, *t* e posição axial, *z*. Considera-se somente a variação da concentração ao longo da posição (z), pois o gradiente de concentração na direção radial (r) da coluna é desprezível, e a variação angular (θ) é nula, pela condição de simetria. A concentração na fase sólida, *q* (meq/g), é uma função que varia somente com a posição radial, *r*, dentro da partícula. Presumindo-se um processo isotérmico devido à elevada capacidade calorífica da água; partículas de adsorvente esféricas e rápida cinética de adsorção intrínseca, o balanço de massa do soluto na fase sólida é dado por:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_0}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left\{ r^2 \exp\left[k(q/q_{sat})\right]\frac{\partial q}{\partial r}\right\} \tag{1}$$

com as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$CI: \quad \mathrm{t}=0, \quad 0 \le \mathrm{r} \le \mathrm{R}, \quad 0 \le \mathrm{z} \le \mathrm{L}, \quad \mathrm{q}=0; \tag{1a}$$

$$CC1: \quad \mathrm{t}>0, \quad 0 \le \mathrm{z} \le \mathrm{L}, \quad \left.\frac{\partial \mathrm{q}}{\partial \mathrm{r}}\right|_{r=0} = 0 \tag{1b}$$

$$CC2: \quad \mathrm{t}>0, \quad 0 \le \mathrm{z} \le \mathrm{L},$$

$$\mathrm{Do}\rho_{\mathrm{s}} \exp\left[k\left(\frac{q}{q_{sat}}\right)\right]\left.\frac{\partial q}{\partial r}\right|_{r=R} = k_f\left(C - C_s\right) \tag{1c}$$

em que ρ_{s} (g/L) é a densidade do sólido, k_f (cm^2/s) é o coeficiente de transferência de massa externo e C_s (meq/L) é a concentração de soluto na fase líquida na interface sólido líquido.

Na ausência da dispersão axial do soluto no leito, o balanço de massa na fase fluida juntamente com as condições iniciais e de contorno, é expresso pelas Equações 2, 2(a) e 2(b), respectivamente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{v_s}{\varepsilon_L}\frac{\partial C}{\partial z} - \frac{3}{R}\frac{\left(1-\varepsilon_L\right)}{\varepsilon_L}k_f\left(C - C_s\right) \tag{2}$$

$$\mathrm{CI}: \quad \mathrm{t}=0, \quad 0 \le \mathrm{z} \le \mathrm{L}, \quad \mathrm{C}=0; \tag{2a}$$

$$CC1: \quad t>0 \quad \mathrm{z}=0, \quad \mathrm{C}=\mathrm{C}_{\mathrm{in}}(t); \tag{2b}$$

em que v_s (cm/s) é a velocidade superficial do líquido no leito, ε_L é a porosidade do leito e *R* (cm) é o raio da partícula adsorvente.

A concentração de soluto na fase líquida e na fase sólida na interface sólido e líquido pode ser relacionada através de uma isoterma de equilíbrio. A isoterma utilizada foi a isoterma de Langmuir, Equação 3, utilizada por Ostroski, Barros e Silva [7], para descrever a isoterma de adsorção para o ferro em sistema de zeolita NaY, a 30° C.

$$q|_{r=R} = \frac{\mathrm{q_{max}\, bC_s}}{1 + bC_s} \tag{3}$$

onde $q|_{r=R}$ é a quantidade adsorvida no equilíbrio, C_s a concentração do adsorbato no equilíbrio, onde $q_{\max}$ (meq/g) e b (L/meq) são os parâmetros de Langmuir, $q_{\max}$ representa a máxima capacidade de cobertura da monocamada e b o parâmetros de afinidade.

As equações que descrevem o processo de transferência de massa do ferro ao longo da coluna de adsorção (Equação 2) e da partícula (Equação 1) foram discretizadas utilizando o Método de Volumes Finitos. O método de Volumes Finitos [8] é utilizado para discretizar as equações de conservação. Sua escolha deve-se ao fato de o mesmo garantir a conservação das grandezas envolvidas, tanto ao nível elementar como global. É utilizada a formulação explícita e a malha estruturada unidimensional para armazenar os pontos discretos. Na malha computacional, será utilizado o arranjo co-localizado das variáveis, onde todas as variáveis são armazenadas no centro dos volumes de controle. Para a avaliação das variáveis e de suas derivadas nas faces dos volumes de controle são utilizadas as funções de interpolações WUDS ao longo da coluna e Diferença Central (CDS) na partícula.

Algumas hipóteses foram admitidas para o modelo: o fluido é incompressível; coordenadas cilíndricas, com a concentração variando apenas na direção z; paredes da coluna impermeáveis; propriedades físicas constantes; escoamento isotérmico; fluido sem rotação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O algoritmo numérico desenvolvido é utilizado para simular o processo de adsorção do ferro, em uma coluna de adsorção de leito fixo empacotada com zeólita NaY. Tal simulação se dá através da solução numérica do modelo proposto anteriormente, utilizando o Método de Volumes Finitos.

Com o objetivo de validar o modelo matemático proposto e a metodologia numérica desenvolvida, são resolvidas as equações que descrevem o processo de adsorção do ferro,

utilizando uma coluna de adsorção de leito fixo. Os resultados obtidos pela simulação numérica são comparados com os dados experimentais obtidos por Ostroski, Barros e Silva [7]. A coluna utilizada para obter os dados experimentais possui comprimento de 3 cm e diâmetro interno de 0,9 cm. Uma descrição mais detalhada do experimento pode ser encontrada em Ostroski, Barros e Silva [7]. Os parâmetros de entrada do modelo, utilizado no estudo, para obtenção dos perfis de concentração do ferro, são apresentados na TABELA 1.

Neste trabalho, a solução numérica para a variação da concentração de ferro na fase líquida ao longo da coluna é obtida utilizando-se uma malha de 30 volumes de controle na direção axial, *z*, e na obtenção da distribuição da concentração de ferro no interior da matriz adsorvente utilizou-se uma malha com 25 volumes de controle na direção radial, *r*. A solução obtida com tais malhas está em concordância com a solução obtida com malhas mais refinadas.

Tabela 1. Parâmetros utilizados para obtenção das curvas de ruptura do ferro.

Parâmetros	Dados
C_{in} [meq/L]	1,56
ε_L	0,5
D_o [cm^2/s]	$1,7x10^{-6}$
q_{sat} [meq/g]	2,93
ρ_s [g/L]	420
d_p [mm]	0,18
D_c [cm]	0,9
K_f [cm/s]	$6,17x10^{-3}$
Q [mL/min]	2
T [ºC]	30
L [cm]	3
q_{max} [meq/g]	2,93
b [L/meq]	1,19

Fonte: Ostroski, Barros e Silva [7].

A FIGURA 1 apresenta a curva de “breakthrough” do ferro para validação do modelo matemático, utilizando-se os parâmetros apresentados na TABELA 1, em que compara-se os resultados experimentais obtidos na literatura [7], com os resultados obtidos através da

simulação numérica. Em que C/C_{in} representa a concentração normalizada, C_{in} é a concentração mássica do ferro na alimentação em função do tempo.

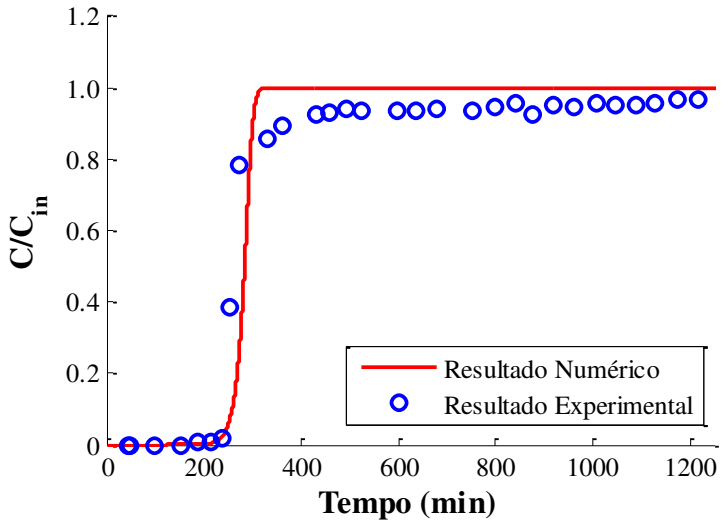


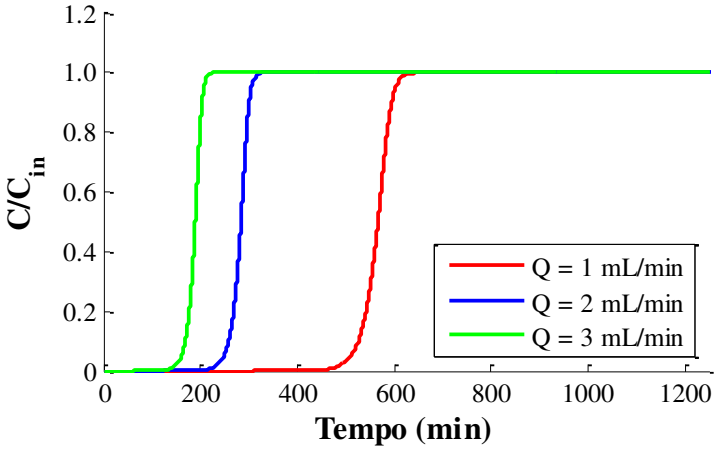
Figura 1. Curva de “breakthrough” do ferro.

Analisando-se os resultados apresentados na FIGURA 1, é possível observar que os resultados obtidos no presente trabalho apresentam uma boa concordância com os dados experimentais obtidos por Ostroski, Barros e Silva [7], corroborando o modelo matemático utilizado e a metodologia numérica empregada, demonstrando que estes representam com boa precisão o processo de adsorção, permitindo que outras situações sejam simuladas.

Com o objetivo de predizer algumas das condições de operação de um processo de adsorção, realizou-se uma análise de sensibilidade paramétrica. Os parâmetros estudados incluem: diferentes vazões de alimentação, diferentes concentrações iniciais, diâmetros de partícula, alturas do leito, diferentes concentrações ao longo do leito e da partícula para diferentes tempos.

A FIGURA 2 apresenta os resultados numéricos das curvas de “breakthrough” da adsorção do ferro em diferentes vazões de entrada na coluna para diferentes concentrações de alimentação.

(a)



(b)

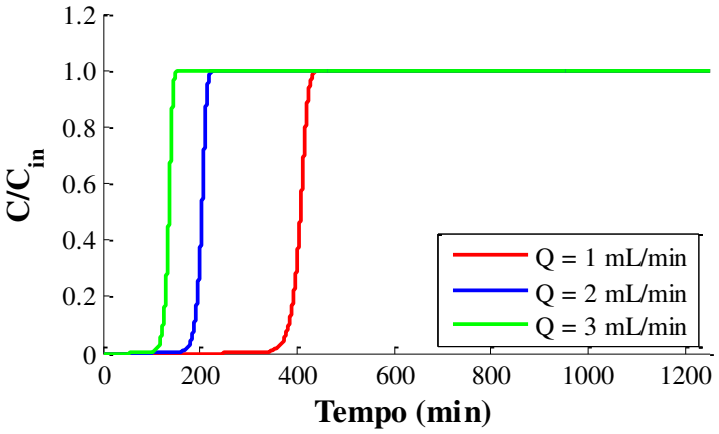
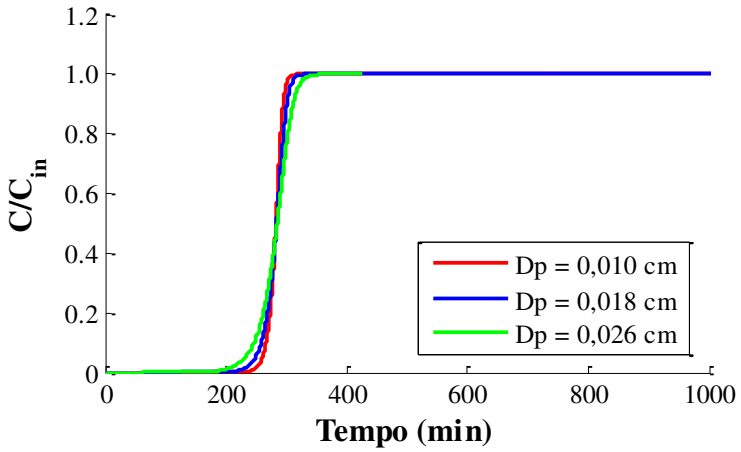


Figura 2. Curvas de “breakthrough” do ferro para diferentes vazões de entrada e concentrações iniciais: (a) efeito da vazão, Q, para C_{in} = 1,56 meq/L, (b) efeito da vazão, Q, para C_{in} = 2,5 meq/L.

Analisando-se a FIGURA 2, verifica-se que quanto maior a vazão de alimentação menor é o tempo de saturação da coluna. Isto porque a coluna receberá uma carga maior para uma vazão maior, fazendo com que os sítios ativos sejam ocupados em um tempo menor. O mesmo acontece para uma concentração inicial maior, a saturação da coluna ocorre em um tempo menor, como pode ser visto através das FIGURA 2(a) e FIGURA 2(b).

Na FIGURA 3 é avaliada a influência do diâmetro da partícula e a altura do leito de adsorvente utilizado na coluna de adsorção, ambos para uma mesma vazão e concentração de alimentação.

(a)



(b)

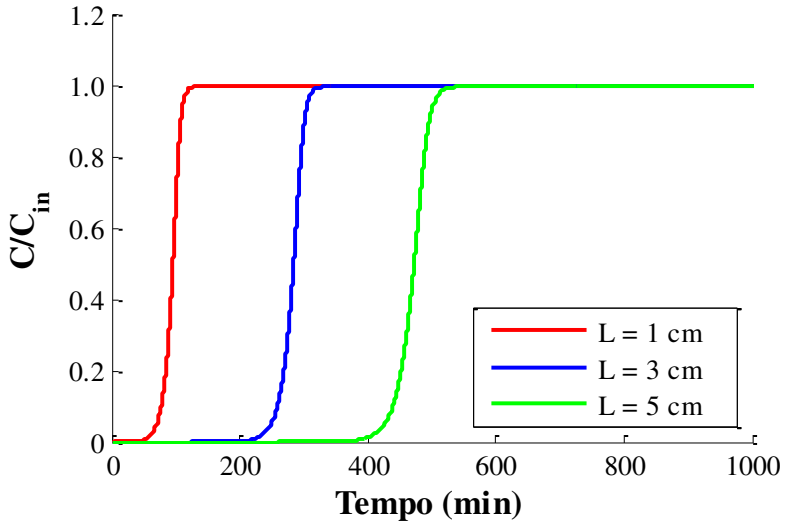


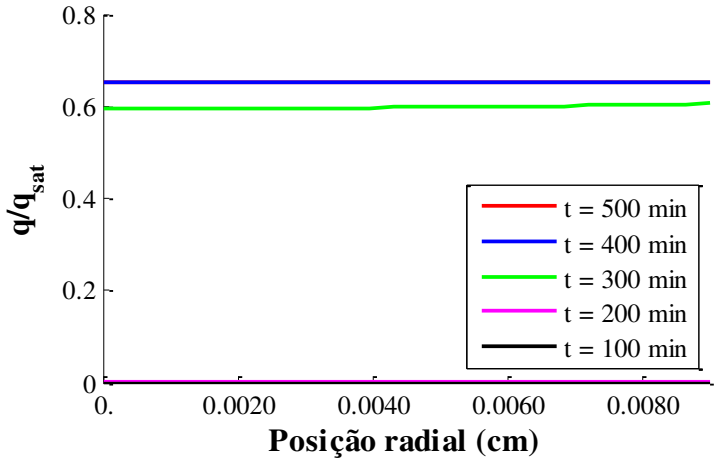
Figura 3. Curvas de "breakthrough" do ferro para C_{in} = 1,56 meq/L e Q = 2 mL/min: (a) efeito do diâmetro da partícula, D_p, e (b) efeito do comprimento do leito, L.

Através da FIGURA 3(a), observa-se que o diâmetro da partícula teve uma leve influência no tempo de saturação, resultado este semelhante ao obtido por [6]. Analisando a FIGURA 3(b), verifica-se que quanto menor a altura do leito, por exemplo, L = 1,0 cm, menor é o tempo de saturação do adsorvente, isso porque para uma menor altura do leito, menos partículas adsorvente há na coluna, com isso a coluna satura antes, que quando comparado com uma altura de leito maior, por exemplo, L = 5,0 cm.

Na FIGURA 4 são apresentados os perfis de concentração do ferro na fase sólida ao longo do raio da partícula, FIGURA 4(a), e os perfis de concentração do ferro, na fase líquida ao longo do comprimento da coluna FIGURA 4(b), ambos para diferentes tempos de

adsorção. Os perfis foram obtidos na saída da coluna para uma concentração inicial de 1,56 mg/L e vazão de 2 mL/min.

(a)



(b)

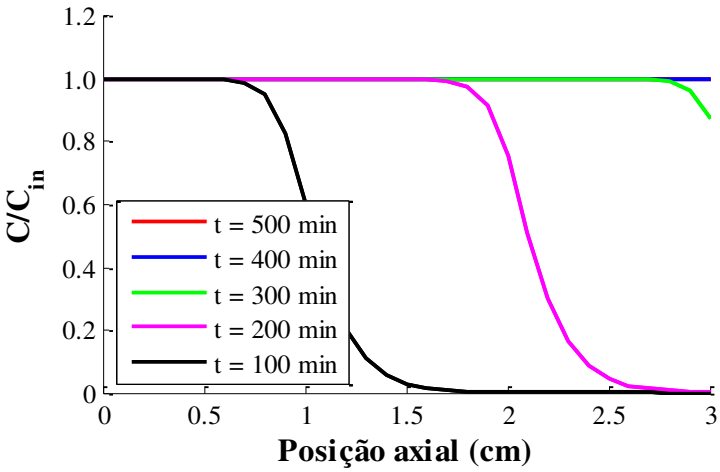


Figura 4. (a) Perfil da concentração do ferro ao longo do raio da partícula, na fase sólida, para diferentes tempos de adsorção, Q = 2 mL/min e C_{in} = 1,56 mg/L; (b) perfil de concentração do ferro na fase líquida ao longo da posição z na coluna, para diferentes tempos de adsorção, Q = 2 mL/min e C_{in} = 1,56 mg/L.

Através da FIGURA 4(a) é possível observar que quanto maior o tempo de adsorção, maior será a concentração de ferro dentro da partícula. Isto quer dizer que a partícula está tendendo a um tempo de saturação, onde que para o tempo de adsorção de aproximadamente 400 min (linha azul), a partícula se encontra completamente saturada, cessando o processo de transferência de massa da fase líquida para a fase sólida. Este comportamento também pode ser visto na FIGURA 4(b). Observa-se neste caso que a linha vermelha se encontra embaixo da linha azul, no qual em 500 min a saturação está completa.

Quando a partícula está saturada, a concentração de ferro no interior da coluna, na fase líquida, se iguala a concentração do composto na entrada da coluna, C_{in}. Com isso confirma-se a saturação da fase sólida e consequentemente a saturação da coluna de adsorção.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho é simulada a adsorção do ferro em fase aquosa utilizando um modelo fenomenológico que descreve o processo de remoção do ferro através da adsorção em uma coluna de leito fixo, utilizando-se zeólita NaY como adsorvente. O modelo considera as resistências de transferência de massa interna e externa à partícula do adsorvente. As equações são discretizadas utilizando o método de Volumes Finitos. Os resultados obtidos através da modelagem matemática e da metodologia numérica desenvolvida neste trabalho, demonstraram que a metodologia proposta permite predizer com precisão o perfil de concentração do ferro no interior de uma coluna de adsorção, apresentando uma boa concordância com os dados experimentais apresentados por Ostroski, Barros e Silva [7]. Nas simulações efetuadas verificou-se que quanto maior a vazão de alimentação e a concentração inicial do ferro, menor é o tempo de saturação da coluna. Quanto ao diâmetro da partícula, apresentou uma leve influência no tempo de saturação, resultado este semelhante ao obtido por Chatzopoulos e Varma [6]. Quanto a altura do leito estudada, quanto menor a altura do leito, menor é o tempo de saturação do adsorvente. Os perfis de concentração do ferro na fase sólida ao longo do raio da partícula, obtidos na saída da coluna, observou-se que quanto maior o tempo de adsorção, maior será a concentração de ferro dentro da partícula. Quando a partícula está saturada, a concentração de ferro no interior da coluna, na fase líquida, se iguala a concentração do composto na entrada da coluna, C_{in}. Com isso confirma-se a saturação da fase sólida e consequentemente a saturação da coluna de adsorção. Assim, os parâmetros avaliados neste trabalho influenciam no processo de adsorção do ferro e o código computacional desenvolvido juntamente com a modelagem matemática representa uma ferramenta importante para prever o comportamento dinâmico do processo de adsorção no interior de uma coluna de leito fixo.

5. REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]. BRESAOLA J. R.; AMARAL S. C. A. **Remoção de ferro e manganês pelo tratamento de águas de abastecimento com permanganato de potássio**, Consolidación para el desarrollo. México, D.F, AIDIS, p.1-4 [t.4], 1996.

[2] RICHTER C. A.; NETTO J. M. A. **Tratamento de Água,** São Paulo: Ed. Edgard Blucher LTDA, p 1-24, 1991.

[3] PITCHER S. K.; SLADE R. C. T.; WARD N.I. *Heavy metal removal from motorway stormwater using zeólitas*, **Science of The Total Environment**. v. 334-335, 2004.

[4] STEFANOVIC C.; ZABUKOVEC L.N.; MARGETA K. *Structural investigation of Zn^{2+} sorption on clinoptilolite tu*, From the Vranjska Banja deposit in Serbia. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.105, 2007.

[5] LUZ A. D. **Aplicação de processos adsortivos na remoção de compostos BTX presentes em efluentes petroquímicos.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2009.

[6] CHATZOPOULOS D.; VARMA A. Aqueous-Phase Adsorption and Desorption of Toluene in Activated Carbon Fixed Beds, Experiments and Model. **Chemical Engineering Science**, v. 50, p.127-141, 1995.

[7] OSTROSKI I. C.; BARROS M.A.S.D., E.A. SILVA, A comparative study for the ion exchange of Fe(III) and Zn(II) on zeolite NaY, **Journal of Hazardous Materials**. v.161, 2009.

[8] MALISKA, C.R. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional - Fundamentos e coordenadas generalizadas**. Rio de Janeiro, Ed. LTC, 1995.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, através do Departamento de Engenharia de Alimentos do Centro de Educação Superior do Oeste – CEO, pelo apoio financeiro.