

# UTILIZAÇÃO DE LODO ATIVADO COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE Fe (III) DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO DAS INDÚSTRIAS ALIMENTÍCIAS - ENSAIOS EXPERIMENTAIS E SIMULAÇÃO NUMÉRICA

LILIAN DAIANA HAUPENTHAL<sup>1</sup>, ADRIANA DERVANOSKI DA LUZ<sup>2</sup>, RAQUEL TALITA SEISDEDO<sup>3</sup>, ANDRESSA REGINA VASQUES<sup>4</sup>, CLEUZIR DA LUZ<sup>5</sup>

## RESUMO

Um dos principais problemas encontrados nas águas de abastecimento da indústria de alimentos da região Oeste de Santa Catarina - Brasil, é a elevada concentração de Fe (III) na etapa final do processo de tratamento. Quando encontrado em concentrações maiores que 0,3 mg.L<sup>-1</sup>, pode causar sabor adstringente, coloração amarelada e depósitos indesejáveis em tubulações. Dentre várias tecnologias utilizadas, o processo de adsorção vem sendo utilizado e se mostrando bastante eficaz. Assim, neste trabalho, estudou-se a remoção de Fe (III) em solução aquosa a 23 °C em reator batelada com objetivo de obter parâmetros cinéticos e de equilíbrio termodinâmico para posteriormente simular as melhores condições operacionais de uma coluna de adsorção em leito fixo. O modelo de isoterma de adsorção utilizado para descrever o equilíbrio foi o modelo de Langmuir. As equações matemáticas foram implementadas e resolvidas em linguagem de programação FORTRAN. O código computacional foi validado com dados experimentais encontrados na literatura. Na realização da simulação numérica pode-se observar a influência de algumas variáveis de operação, sendo que o aumento da vazão de alimentação, da porosidade do leito e a diminuição da altura do leito fazem com que o adsorvente seja saturado mais rapidamente. De acordo com os resultados, observou-se que o adsorvente estudado mostra-se uma alternativa na remoção de Fe (III) de águas de abastecimento para indústrias alimentícias, deixando em evidência a dupla função que o mesmo apresenta sendo ele oriundo de lodo de tratamento de efluentes industriais.

**PALAVRAS-CHAVES:** Adsorção. Fe (III). Lodo Ativado. Simulação Numérica.

---

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Alimentos, Centro de Educação Superior do Oeste, Universidade do Estado de Santa Catarina, Pinhalzinho, Santa Catarina, Brasil  
[ldh.lilian@hotmail.com](mailto:ldh.lilian@hotmail.com)

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia de Alimentos, Centro de Educação Superior do Oeste, Universidade do Estado de Santa Catarina, Pinhalzinho, Santa Catarina, Brasil  
[adriana.luz@udesc.br](mailto:adriana.luz@udesc.br)

<sup>3</sup>Departamento de Engenharia de Alimentos, Centro de Educação Superior do Oeste, Universidade do Estado de Santa Catarina, Pinhalzinho, Santa Catarina, Brasil  
[raqueltalita89@hotmail.com](mailto:raqueltalita89@hotmail.com)

<sup>4</sup>Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil,  
[andressa\\_vasques@hotmail.com](mailto:andressa_vasques@hotmail.com)

<sup>5</sup> Departamento de Engenharia de Alimentos, Centro de Educação Superior do Oeste, Universidade do Estado de Santa Catarina, Pinhalzinho, Santa Catarina, Brasil  
[cleuzir@udesc.br](mailto:cleuzir@udesc.br)

# USE OF ACTIVATED SLUDGE AS ADSORBENT FOR REMOVAL OF Fe (III) FROM WATER SUPPLY OF FOOD INDUSTRY – EXPERIMENTAL TESTS AND NUMERICAL SIMULATION

## ABSTRACT

One of the main problems found in the water supplies of the food industry in the west of Santa Catarina - Brazil, is the high concentration of Fe (III) in the final step of the treatment process. When found in concentrations greater than  $0.3 \text{ mg L}^{-1}$ , can cause problems in the process, as astringent, yellowish color and unwanted deposits in pipes. Among the various technologies used, the adsorption process has been used and proving very effective. In this work, were performed the removal of Fe (III) in aqueous solution at  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  in batch reactor in order to obtain kinetic parameters and thermodynamic equilibrium for later simulate operational conditions of a column adsorption in fixed bed. The adsorption isotherm model used to describe the equilibrium was the Langmuir model. Mathematical equations were implemented and solved in FORTRAN programming language. The computational code was validated with experimental data found in literature. In carrying out of the numerical simulation one can observe the influence of some operation variables, in which, the increased of the feed flow, of the porosity of the bed and decreasing of the length of the bed cause the saturated of the adsorbent more rapidly. According to the results, it was observed that the adsorbent studied shows an alternative for the removal of Fe (III) to supply water to the food industry, leaving evidence that the dual function it provides it with sludge derived from treatment industrial effluents.

**KEYWORDS:** Activated Sludge. Adsorption. Fe (III). Numerical Simulation.

## 1. INTRODUÇÃO

O elevado uso de água de abastecimento industrial tem levado a um extenso motivo de estudo nos últimos tempos. 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 há passagem de fluxo de água superficial, pluvial ou subterrânea, sobre as mesmas [4].

No tratamento de águas, em específico o tratamento de águas de abastecimento oriundas de rios presentes no Oeste de Santa Catarina - Brasil, em época de estiagem, não se consegue retirar todo Fe (III) solúvel presente na água com tratamentos primários. Porém, a remoção dos metais, na forma de óxidos, hidróxidos, carbonatos ou sulfatos, realizada pela adição de coagulantes, apresenta algumas desvantagens, como a precipitação ineficiente se os metais estão complexados ou na forma de ânions, a limitação da concentração do metal remanescente devido à solubilidade, grande

quantidade de lodo gerada após a decantação e necessidade de uma posterior filtração para remoção dos sólidos suspensos e clarificação da água tratada [6].

Segundo Mohan e Chander [8], a exposição humana aguda ao ferro caracteriza-se por hemorragia, distúrbios gastrointestinais, pneumonia, convulsões, coma e icterícia.

De acordo com Ostroski et al. [9], uma vez encontrado em concentrações maiores que  $3 \text{ mg.L}^{-1}$ , o Fe (III) pode causar transtornos relevantes aos seus usuários, sendo dentre outros, sabor adstringente na água, depósitos não desejáveis em tubulações e influência negativa sobre alguns métodos de tratamento industrial como, por exemplo, a oxidação do íon quando a água é submetida ao processo de cloração com objetivo antimicrobiano, formando assim uma coloração amarelada interferindo no processamento de diversos tipos de alimentos.

Para tanto, é conhecido que o processo de adsorção pode ser utilizado para remoção de contaminantes em soluções aquosas, sendo o carvão ativado o mais utilizado [13]. Contudo, para Vasques et al. [15], seu uso foi reduzido à utilização para grande escala devido ao alto custo sabendo-se que muitas pesquisas estão sendo feitas para desenvolvimento de adsorventes alternativos com viabilização dos custos.

Os adsorventes podem ser obtidos de diversas fontes e, no presente trabalho, utilizou-se lodo ativado oriundo dos tratamentos biológicos de efluentes de indústrias têxteis dando grande ênfase ao apelo ambiental apresentado no mundo hoje. Através do processo de adsorção podemos remover o Fe (III) da água de forma efetiva [11].

Segundo Ruthven [10], ao determinar-se o equilíbrio de adsorção obtemos algumas informações importantes. É possível determinar como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto, bem como uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá, e informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido. A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e sistema experimental.

Com a obtenção dos dados cinéticos e de equilíbrio de adsorção pode-se simular numericamente as diferentes condições de operação de uma coluna de adsorção.

Nesta pesquisa, a modelagem matemática foi baseada no modelo matemático descrito por Chatzopoulos e Varma [3]. Este 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 a fase líquida e sólida, 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,  $C$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), muda com a posição axial,  $z$ , e tempo,  $t$ , enquanto a concentração na fase sólida,  $q$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), é adicionada a uma função de 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

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

Com as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$CI: \quad t=0, \quad 0 \leq r \leq R, \quad 0 \leq z \leq L, \quad q=0; \quad (1a)$$

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

$$CC2: \quad t > 0, \quad 0 \leq z \leq L, \\ Do\rho_s \exp \left[ k \left( \frac{q}{q_{sat}} \right) \right] \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R} = k_f (C - C_e) \quad (1c)$$

Em que  $\rho_s$  ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) é a densidade do sólido,  $k_f$  ( $\text{cm.s}^{-1}$ ) é o coeficiente de transferência de massa externo,  $q_{sat}$  é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente e  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) 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 expressa pelas Equações (2), (2a) e (2b), respectivamente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{3(1-\varepsilon_L)}{R\varepsilon_L} k_f (C - C_e) \quad (2)$$

$$CI: \quad t=0, \quad 0 \leq z \leq L, \quad C=0; \quad (2a)$$

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

Em que  $v_s$  ( $\text{cm.s}^{-1}$ ) é a velocidade superficial do líquido no leito,  $\varepsilon_L$  é a porosidade do leito e  $R$  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 quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio,  $q_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) em cada sistema, é calculada pela Equação (3) através de um balanço de massa, considerando que o íon que não se encontra na solução está adsorvido na fase sólida.

$$q_e = \frac{V(C_{in} - C_e)}{M} \quad (3)$$

onde  $V$  (L) é o volume da solução inicial e  $M$  (g) é a massa de adsorvente presente em cada sistema.

Os modelos de isotermas de equilíbrio mais utilizados para o ajuste aos dados experimentais estão expostos na TABELA 1.

Tabela 1 - Modelos de Isotermas de adsorção

Modelo de Isoterma	Monocomponente	Eq.
Langmuir [1,8,15]	$q_e = \frac{q_{\max} b_L C_e}{1 + b_L C_e}$	(4)
Freundlich [1,8,15]	$q_e = k_F C_e^{1/n_F}$	(5)

As equações que descrevem o processo de transferência de massa do Fe (III) 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 [7] 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. As equações discretizadas foram implementadas em linguagem de programação FORTRAN.

Assim, com a obtenção dos dados cinéticos e de equilíbrio termodinâmico do processo de adsorção do Fe (III) em reator batelada e com o algoritmo computacional é possível realizar uma análise de sensibilidade paramétrica de algumas das condições operacionais, sendo possível estimar o efeito da vazão de entrada, altura de leito e porosidade do leito, para a remoção do Fe (III) no tratamento da água de abastecimento de uma indústria de alimentos, pensando no projeto mais rentável economicamente.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos cinéticos e de equilíbrio termodinâmico foram realizados no laboratório de Bioprocessos e Análise sensorial da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC. Todos os experimentos foram feitos em duplicata utilizando um limite de confiança de 95%.

### 2.1. Preparação do Adsorvente

Foi utilizado lodo ativado oriundo do tratamento biológico de efluentes de indústrias têxteis como adsorvente, fornecido por Ulson de Souza et al. [14], a qual teve a patente aprovada e publicada em 28 de abril de 2009, de número PI0703182-3 A2 segundo Instituto Nacional da Propriedade Industrial. A preparação do lodo ativado foi realizada de acordo com a patente supracitada, seguindo os seguintes passos:

1- Ativação térmica em forno mufla (marca Quimis®), utilizando temperatura de 500 °C durante uma hora;

2- Testes preliminares

3- Ativação química com ácidos utilizando-se Ácido Clorídrico (1 mol.L<sup>-1</sup>), Ácido Tânico (1 g/L), Ácido Acético (1 mol.L<sup>-1</sup>) e Ácido Sulfúrico (0,1 mol.L<sup>-1</sup>);

4- Ativação química com bases utilizando-se Hidróxido de Alumínio (1 mol.L<sup>-1</sup>), Hidróxido de Potássio (1 mol.L<sup>-1</sup>), Hidróxido de Cálcio (1 mol.L<sup>-1</sup>) e Hidróxido de Amônio (1 mol.L<sup>-1</sup>);

5- Ativação química com peróxidos utilizando-se Peróxido de Hidrogênio (1%) e Peróxido de Hidrogênio (5%);

Foram adicionados 6 g do lodo já ativado termicamente em 100 mL de cada ácido preparado, colocados sob agitação em uma incubadora *shaker* SL 22 da marca

SOLAB por 2 h e em seguida secos a 120 °C, em estufa marca ALPAX por aproximadamente 3 h ou até peso constante.

Os testes preliminares foram feitos em reator batelada, em escala laboratorial, sendo utilizado de lodo sem ativação além dos lodos ativados quimicamente.

## **2.2. Preparo das soluções**

As soluções foram preparadas com o objetivo de sintetizar a água da região Oeste de Santa Catarina em época de estiagem. O reagente utilizado foi  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e água destilada na concentração de  $10,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , concentração esta descrita por Barros [2]. Partindo de uma solução concentrada ( $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), as demais concentrações foram preparadas por método rígido de diluição.

## **2.3. Curva de calibração**

A leitura da concentração do Fe (III) foi obtida através da curva de calibração do composto. Esta curva de calibração foi determinada através da preparação de oito diferentes concentrações de Fe (III) na água, em *Erlenmeyers* com capacidade de 250 mL, e em concentrações que variam de  $10,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Para cada concentração foram feitas leituras espectrofotométricas com o auxílio de Biospectro Espetrofotômetro SP – 220, construindo-se uma curva de concentração por absorbância da solução e ajustada com o uso do programa Microsoft Office® Excel 2007, para a obtenção de uma equação da reta e do coeficiente de determinação ( $R^2$ ). O comprimento de onda utilizado para leitura de Fe (III) foi de 340 nm.

## **2.4. Isoterma do pH**

De acordo com Vasques et al. [15], o valor do pH da solução é importante para a capacidade do processo de adsorção, uma vez que o adsorbato vai gerar uma determinada carga superficial quando em suspensão, a superfície do lodo tem uma carga característica e essa diferença vai favorecer ou não o processo adsorptivo. Frente a isso, a função da isoterma do pH foi determinar o valor de pH no qual a adsorção é mais efetiva, depois de conhecido o equilíbrio de adsorção através de testes cinéticos.

Para isso, foi estudada a remoção dos íons Fe (III) em solução aquosa em uma faixa de pH de 3 a 11 (AL-OTHMAN *et al.*, 2012). Foram utilizados cinco *Erlenmeyers*

de capacidade de 250 mL e 3 g de adsorvente. A concentração utilizada foi de  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  e o pH foi ajustado com Hidróxido de Sódio (0,5 M) com auxílio do pHmetro marca ION e modelo pHB500.

## **2.5. Cinética de adsorção em reator batelada**

Os dados da cinética de adsorção foram obtidos por testes preliminares e as melhores concentrações foram utilizadas nos experimentos. As concentrações testadas foram de  $10,8 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  de Fe (III), 3 g de adsorvente, e 120 rpm, baseados no estudo de Ostroski et al. [9] e TAN et al. [12]. As coletas foram feitas a cada 15 min, coletados volumes de aproximadamente 5 mL, filtrados e lidos no espectrofotômetro.

## **2.6. Equilíbrio termodinâmico de adsorção**

Após determinado o tempo de equilíbrio nas cinéticas de adsorção foram estudadas oito diferentes concentrações (10,8; 15; 20; 25; 30; 35; 40 e  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ) a fim de determinar a capacidade máxima de adsorção do lodo. Foram utilizados oito *Erlenmeyers* com capacidade de 250 mL e 3 g de adsorvente. Os experimentos foram postos sob agitação em *Shaker* a 120 rpm e a temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Após a concentração atingir o equilíbrio, analisou-se a concentração de Fe (III) residual através de leituras espectrofotométricas. Os dados experimentais de equilíbrio de adsorção foram ajustados pelos modelos apresentados na Tabela 1, tais como os modelos de Langmuir e Freundlich.

## **2.7. Simulação numérica**

Através dos dados cinéticos e de equilíbrio termodinâmicos determinados experimentalmente foram simuladas diferentes condições operacionais de uma coluna de adsorção de leito fixo utilizando lodo ativado como adsorvente. Nas simulações foram estudadas diferentes vazões de entrada, altura de leito e porosidade do leito.

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**



As melhores condições de adsorção foram determinadas a partir dos ensaios preliminares com modificação de superfície do lodo por meio de tratamentos químicos, mudança de pH da solução e diferentes concentrações.

### 3.1. Caracterização do adsorvente

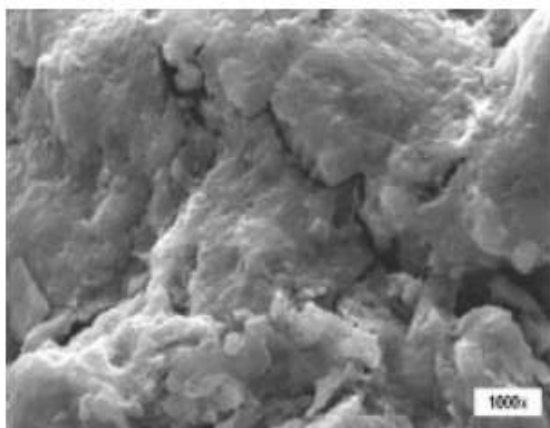
A TABELA 2 apresenta os valores da área superficial, volume do poro e tamanho do poro do adsorvente e a FIGURA 1 apresenta as imagens da micrografia da superfície do adsorvente.

TABELA 2 - Valores para área de superfície, volume e tamanho do poro do adsorvente [15].

Adsorvente	Lodo ativado térmica e quimicamente
Área superficial ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	137,61
Volume total de poros ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	$2,76 \times 10^{-1}$
Volume do microporo ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	$5,38 \times 10^{-2}$
Diâmetro do poro (Å)	8,032

Conforme imagens apresentadas na FIGURA 1, ampliadas 1000 vezes para melhor visualização da estrutura do adsorvente, fica claro que se trata de um sólido poroso. Segundo Vasques et al. [15], o adsorvente em estudo apresenta uma superfície irregular com presença de sítios ativos e de uma grande quantidade de fendas e cavidades, favorecendo assim a adsorção. A estrutura do adsorvente em estudo pode ser comparada à estrutura do carvão ativado já comercializado justificando assim a sua capacidade adsortiva.

(a)



(b)

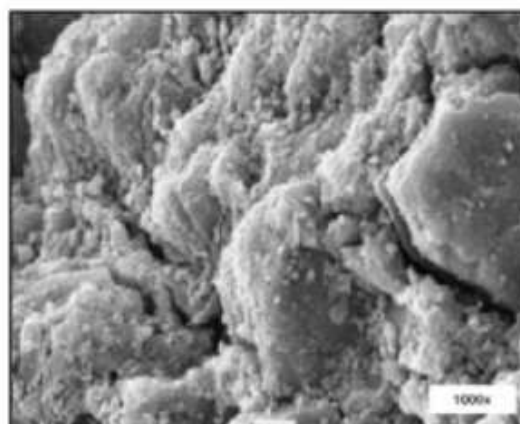


Figura 1 - Imagens da micrografia da superfície do adsorvente (a) lodo ativado termicamente (b) carvão comercial utilizado para estudos de adsorção [15].

### 3.2. Ativação química

São demonstrados na FIGURA 2 os resultados obtidos com a modificação da superfície do adsorvente através de ativação química com diferentes ácidos sendo que o ensaio foi acompanhado por uma amostra sem ativação química, somente térmica e que resultou em um melhor índice visual de adsorção devido a diminuição da intensidade da cor amarela característica da solução adsorbato. As amostras ativadas com base e peróxido de hidrogênio, precipitaram.

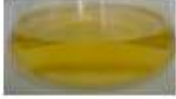


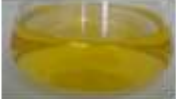











Composto/Tempo (min.)	0	45	120
Acido Tânico (1g.L <sup>-1</sup> )			
Acido Clorídrico (1 mol.L <sup>-1</sup> )			
Acido Acético (1 mol.L <sup>-1</sup> )			
Acido Sulfúrico (0.1 mol.L <sup>-1</sup> )			
Sem Ativação			

Figura 2 - Ensaio preliminar de adsorção com ativação química e sem ativação.

### 3.3. Efeito do pH

Os estudos realizados relatam a influência do pH na adsorção de Fe (III). Na TABELA 3 observa-se o efeito do pH sobre o adsorbato durante a reação. Esse fato pode ser justificado pela saturação dos poros e obtenção do equilíbrio no processo adsorativo.

Tabela 3 – Efeito do pH sobre o adsorbato durante a adsorção.

pH INICIAL	pH FINAL
3,0	6,11
5,0	6,51
7,0	6,86
9,0	7,27
11,0	7,75

Al-Othman et al. [1] relatam que o pH da solução é um dos mais importantes parâmetros para a remoção de metais pesados a partir de solução aquosa, isso porque afeta a solubilidade do adsorbato, a concentração dos íons sobre os grupos funcionais do adsorvente e o grau de ionização do adsorbato durante a reação. Essa constatação pode ser observada neste estudo por meio da FIGURA 3 que demonstra o pH ideal da solução para que a capacidade máxima de adsorção ( $q_{máx}$ ) seja atingida.

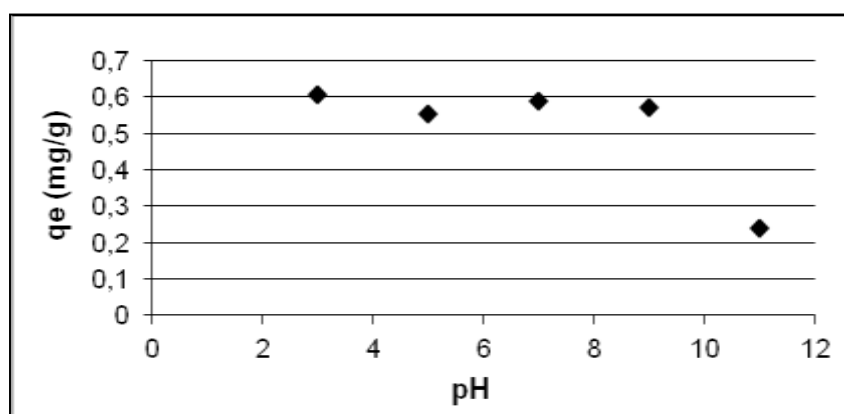


Figura 3 - Isoterma de adsorção utilizando-se diferentes pHs da solução.

Vasques et al. [15] realizaram o estudo com adição de Cloreto de Sódio (NaCl) em solução de corantes e demonstrou que a capacidade de adsorção é diminuída devido ao aumento no número de eletrólitos de carga positiva que se repelem com as cargas positivas da superfície do adsorvente quando ativadas com o composto citado.

Para o caso da solução com Fe(III), o pH ideal para a realização dos testes cinéticos, foi o pH 3,0, pH da solução padrão obtendo um  $q_{max}$  de aproximadamente  $0,6 \text{ mg.g}^{-1}$ . A medida do potencial Zeta revela a carga superficial do adsorvente em determinado valor de pH, permitindo assim estimar em quais condições a adsorção será favorecida. Quando o pH empregado no processo de adsorção for igual ao pH<sub>Zpc</sub> (ponto de carga zero) a superfície do material adsorvente é neutra. Para valores de pH inferiores ao pH<sub>Zpc</sub> a superfície se apresenta carregada positivamente e neste caso a

adsorção de ânions é favorecida. Porém, valores de pH superiores ao  $pH_{zpc}$  sugerem que a superfície está carregada negativamente e a adsorção de cátions é favorecida, como discutido por Vasques et al. [15] e podendo justificar o índice adsorptivo alcançado nesse estudo.

### 3.4. Ensaios cinéticos

Com o objetivo de determinar o tempo de equilíbrio da remoção de Fe (III), foram realizados testes cinéticos com avaliação das diferentes concentrações.

A FIGURA 4 relaciona os resultados das cinéticas com suas devidas concentrações e ressalta a diminuição da concentração de Fe (III) em função do tempo em solução aquosa.

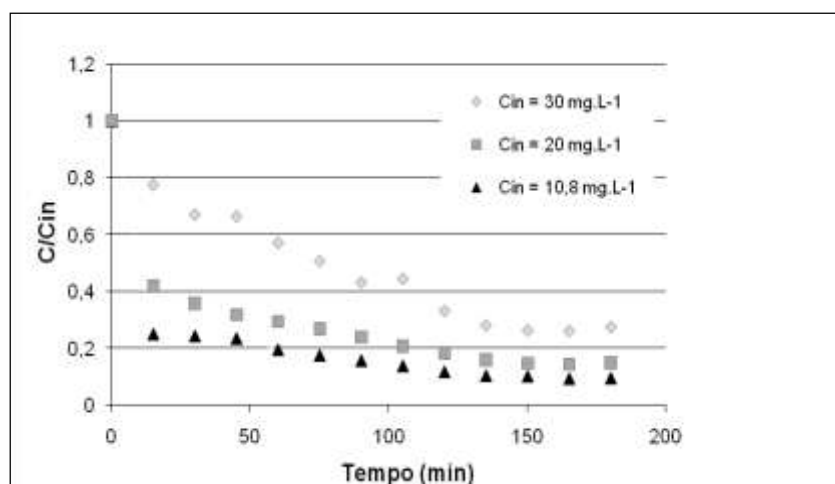


Figura 4 - Cinética de adsorção do Fe (III) para diferentes concentrações ( $m = 3 \text{ g}$ ,  $120 \text{ rpm}$  e  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

Por meio da FIGURA 4 verifica-se que em todas as concentrações avaliadas o equilíbrio de adsorção aconteceu em até 3 h de contato com o lodo ativado. Esse tempo estimado sugere resultados positivos na possível construção de uma coluna de adsorção.

Dentre os parâmetros avaliados no estudo realizado por Al-Othman et al. [1] na adsorção de Cr (VI) utilizando-se carvão ativado preparado a partir de casca de amendoim como adsorvente, estão o efeito do tempo de contato e concentração inicial, no qual também foi percebida uma queda rápida da concentração inicial. Em altas concentrações, a relação entre superfície disponível e concentração inicial é menor do que em concentrações baixas, podendo explicar a redução na remoção.

A etapa de rápido decaimento das cinéticas é governada pela difusão no filme externo e o restante da curva onde a velocidade é menor tem-se forte influência da difusão interna. A concentração inicial do soluto é importante uma vez que uma dada massa de adsorvente pode adsorver somente uma quantidade limitada do contaminante [8]. Portanto, quanto maior a concentração inicial da solução, menor será o volume que a massa de adsorvente pode purificar. Esse mesmo fator pode ter influenciado as amostras de Fe (III) com concentrações de 20 mg.L<sup>-1</sup> e 30 mg.L<sup>-1</sup> representadas nas curvas da FIGURA 4.

A difusão de moléculas adsorvidas ao longo das paredes dos poros, chamada difusão superficial também pode contribuir com o fluxo difusivo. A difusão superficial é particularmente importante na adsorção de gases e vapores sobre sólidos. Para a adsorção de solutos em solução aquosa, a migração superficial é menos importante, e a resistência à difusão interna geralmente domina o processo de transferência de massa [5].

### **3.5. Isoterma de adsorção**

O estudo de equilíbrio termodinâmico foi realizado com o objetivo de determinar a capacidade máxima de adsorção do Fe (III) no adsorvente utilizado. Como o tempo para atingir o equilíbrio, entre os compostos na solução e o adsorvente, obtido na cinética em reator batelada para a maior concentração estudada, foi de 3 h, para o estudo de equilíbrio termodinâmico deixou-se as diferentes concentrações de Fe (III) em banho agitado por 3 h, para garantir que o equilíbrio da adsorção fosse atingido. Assim a quantidade de contaminante removido por unidade de massa do sólido adsorvente foi determinada através do uso da Equação (3).

Os ensaios experimentais de equilíbrio de adsorção do Fe (III) foram realizados na temperatura de 25 °C, sob agitação de 120 rpm, utilizando-se 3 g de adsorvente e ajustados pelo Software STATISTICA versão 6.0, através do método de mínimos quadrados, seguindo os modelos de Langmuir (Equação (4)) e Freundlich (Equação (5)), como apresentado na TABELA 1.

A FIGURA 5 apresenta os resultados das isotermas de adsorção experimentais, ajustados pelos dois modelos de isotermas de adsorção acima descritos, para o Fe (III).

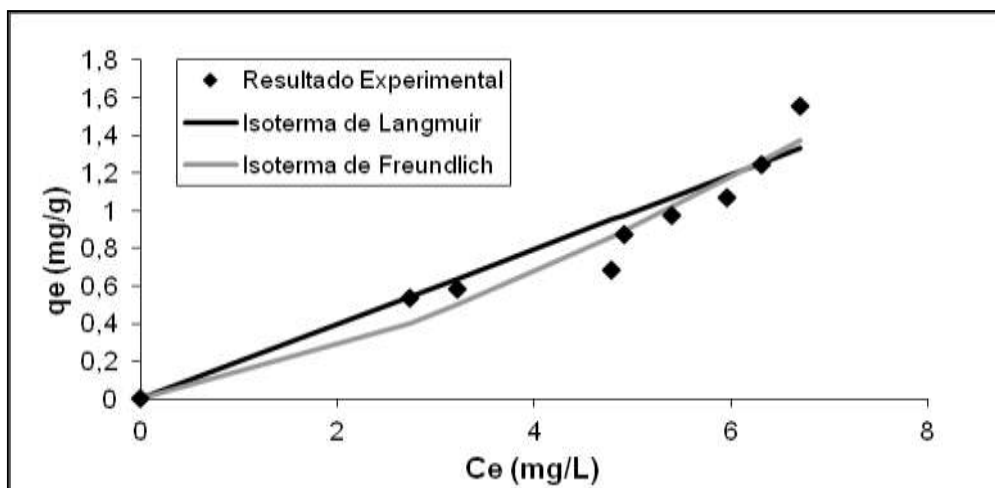


Figura 5 – Isoterma de equilíbrio de adsorção de Fe (III) com lodo ativado - resultado experimental e ajuste utilizando-se os modelos de Langmuir e Freundlich.

As isotermas de adsorção representadas na FIGURA 5 apresentam consonância com os resultados apresentados por Vasques et al. [15], que utilizou o mesmo adsorvente para adsorção de corantes de indústria têxtil. As mesmas indicam boa adsorção de Fe (III) presentes em soluções aquosas. Os parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção para Fe (III) foram calculados e são apresentados na TABELA 4.

Tabela 4 - Valores dos parâmetros de equilíbrio das isotermas de adsorção para Fe (III).

T (°C)	Constantes de Langmuir				Constantes de Freundlich			
	$q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$b_L$ (L.g <sup>-1</sup> )	$R_L$	$R^2$	$1/n_F$	$n_F$	$k_F$	$R^2$
25	44,31	0,00439	0,957	0,9529	1,3837	0,7227	0,099	0,9675

Analisando os parâmetros apresentados na TABELA 4, observa-se que ambos os modelos descrevem adequadamente o comportamento do processo adsorptivo.

O modelo de Langmuir consiste em uma isoterma de equilíbrio teórica, onde assume todas as forças interativas como sendo desprezíveis e que em cada sítio pode ser ocupado apenas por uma molécula, isso por ocorrer em uma superfície homogênea em monocamada.

Por outro lado, o modelo de Freundlich é adequado para adsorções não-ideais em superfícies heterogêneas ou multicamada tendo em vista a presença de grupos funcionais diferentes na mesma e várias interações adsorvente-adsorbato [1,10,15].

O modelo de Freundlich apresentou ligeiramente melhor coeficiente de determinação ( $R^2$ ), porém o parâmetro  $n_f < 1$  indica que a adsorção é não-favorável, uma vez que o mesmo é uma constante indicadora da intensidade de adsorção e deve apresentar valores entre 1 e 10 para ser favorável [10].

Para o modelo de Langmuir, dispomos de dois parâmetros para avaliação. O primeiro é o  $q_{max} = 44,31 \text{ mg.g}^{-1}$ , o qual indica uma capacidade 32,41% maior ao ser comparado com resultados obtidos por Mohan e Chander [8] que estudaram a adsorção de Fe (III) utilizando-se Lignite como adsorvente e apresentaram  $q_{max} = 11,90 \text{ mg.g}^{-1}$ . Contudo, não se distanciam dos resultados obtidos por Vasques et al. [15] que estudaram adsorção de corantes utilizando o mesmo lodo ativado que este estudo, e encontrou  $q_{max} = 53,576 \text{ mg.g}^{-1}$  para um dos corantes estudados, sob as mesmas condições experimentais.

O segundo parâmetro é o  $R_L$ , chamado de parâmetro de equilíbrio e que expressa as características essenciais de uma isoterma de Langmuir. O valor de  $R_L$  indica o tipo de isoterma de adsorção ( $R_L > 1$  desfavorável;  $R_L = 1$  linear;  $0 < R_L < 1$  favorável e reversível;  $R_L > 0$  irreversível) [8,15]. O fator de separação adimensional encontrado nas condições aqui discutidas foi de 0,957, indicando que a adsorção de Fe (III) é favorável sobre o adsorvente utilizado.

### 3.6. Validação da Metodologia Numérica

O algoritmo numérico desenvolvido é utilizado para simular o processo de adsorção do Fe (III), em uma coluna de adsorção de leito fixo empacotada com lodo ativado termicamente. 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 Fe (III), utilizando uma coluna de adsorção de leito fixo. Os resultados obtidos pela simulação numérica são comparados com os dados experimentais obtidos por Ostroski et al. [9] no qual utilizou zeólita NaY como adsorvente. 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 et al. [9]. Os parâmetros de entrada do modelo, utilizado no estudo, para obtenção dos perfis de concentração do Fe (III), são apresentados na TABELA 5.

Tabela 5 - Parâmetros utilizados para obtenção das curvas de ruptura do Fe (III) de Ostroski et al. [9].

Parâmetros	Dados
$C_{in}$ (meq.L <sup>-1</sup> )	1,56
$\varepsilon_L$	0,5
$D_o$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	1,7x10 <sup>-6</sup>
$q_{sat}$ (meq.g <sup>-1</sup> )	2,93
$\rho_s$ (g.L <sup>-1</sup> )	420
$d_p$ (mm)	0,18
$D_c$ (cm)	0,9
$K_f$ (cm.s <sup>-1</sup> )	6,17x10 <sup>-3</sup>
$Q$ (mL.min <sup>-1</sup> )	2
$T$ (°C)	30
$L$ (cm)	3
$q_{max}$ (meq.g <sup>-1</sup> )	2,93
$b$ (L.meq <sup>-1</sup> )	1,19

Neste trabalho, a solução numérica para a variação da concentração de Fe (III) 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 Fe (III) 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.

A FIGURA 6 apresenta a curva de ruptura do Fe (III) para validação do modelo matemático, utilizando-se os parâmetros apresentados na TABELA 5, em que se comparam os resultados experimentais obtidos na literatura Ostroski et al. [9], com os resultados obtidos através da simulação numérica. Na curva,  $C/C_{in}$  representa a concentração normalizada,  $C_{in}$  é a concentração mássica do Fe (III) na alimentação em função do tempo.

Analisando-se os resultados apresentados na FIGURA 6, é possível observar que os resultados numéricos obtidos no presente trabalho apresentam uma boa



concordância com os dados experimentais obtidos por Ostroski et al. [9], 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.

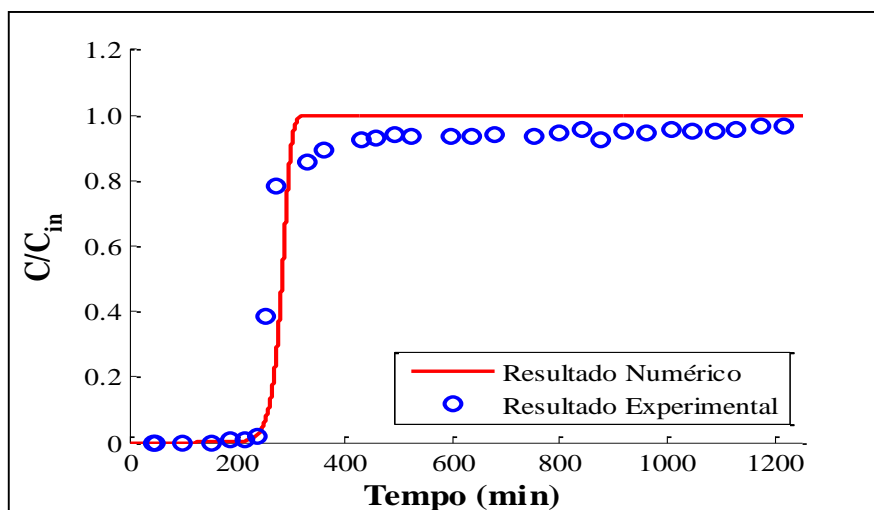


Figura 6 - Curva de ruptura do Fe (III); Resultado experimental obtido de Ostroski et al. [9] e resultado numérico obtido neste trabalho.

Com o objetivo de prever algumas das condições de operação no processo de adsorção do Fe (III) utilizando-se lodo ativado como adsorvente, realizou-se uma análise de sensibilidade paramétrica. Os parâmetros estudados incluem: diferentes vazões de alimentação, diferentes alturas do leito e diferentes porosidades do leito ambos para a concentração de  $10,8 \text{ mg.L}^{-1}$ , concentração média encontrada na Região Oeste de Santa Catarina em épocas de estiagem.

A TABELA 6 apresenta os parâmetros cinéticos e de equilíbrio termodinâmico obtidos neste trabalho para simulação das curvas de ruptura do Fe (III) em diferentes condições operacionais do leito.

Tabela 6 - Parâmetros obtidos neste trabalho para obtenção das curvas de ruptura do Fe (III).

Parâmetros	Dados
$C_{in} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	10,8
$D_m \text{ (cm}^2\text{.s}^{-1}\text{)}$	$1,7 \times 10^{-6}$
$D_o \text{ (cm}^2\text{.s}^{-1}\text{)}$	$1,2 \times 10^{-7}$
$d_p \text{ (mm)}$	0,01
$D_c \text{ (cm)}$	0,9

L (cm)	3
$\rho_s$ (g.L <sup>-1</sup> )	1200
$q_{\max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	44,31
b (L.mg <sup>-1</sup> )	0,0043

Para os diferentes modelos, os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) foram satisfatórios e o valor de  $n_F$  sugere que a adsorção é não-favorável ( $n_F < 1$ ) para o Fe (III) nas condições apresentadas. Outros dois parâmetros analisados foram o  $q_{\max} = 44,31 \text{ mg.g}^{-1}$  o que indica um bom índice adsorptivo e o  $R_L = 0,9547$  assumindo a adsorção de Fe (III) favorável quando em contato com lodo ativado. Assim utilizou-se os parâmetros de equilíbrio termodinâmico da isoterma de Langmuir para simulação dos resultados.

Enquanto a difusividade efetiva depende apenas da concentração (10,8 mg.L<sup>-1</sup>) o coeficiente de transferência de massa no filme líquido depende da vazão volumétrica e está expresso na TABELA 7.

TABELA 7 – Valores do coeficiente de transferência de massa no filme líquido ( $K_f$ ) como uma função da vazão volumétrica.

Vazão (mL.min <sup>-1</sup> )	$K_f$ (cm.s <sup>-1</sup> )
1	$5,99 \times 10^{-3}$
2	$7,53 \times 10^{-3}$
3	$8,61 \times 10^{-3}$

Por meio da TABELA 7 pode-se observar que o  $K_f$  é influenciado pela vazão de operação. O número de Reynolds é função da velocidade, sendo diretamente proporcional a vazão. Quanto maior for a velocidade, maior será a vazão e maior será o coeficiente de transferência de massa no filme.

A FIGURA 7 apresenta os resultados numéricos das curvas de ruptura da adsorção do Fe (III) em diferentes vazões de entrada na coluna para  $C_{in} = 10,8 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $L = 3 \text{ cm}$  e  $\varepsilon_L = 0,41$ .

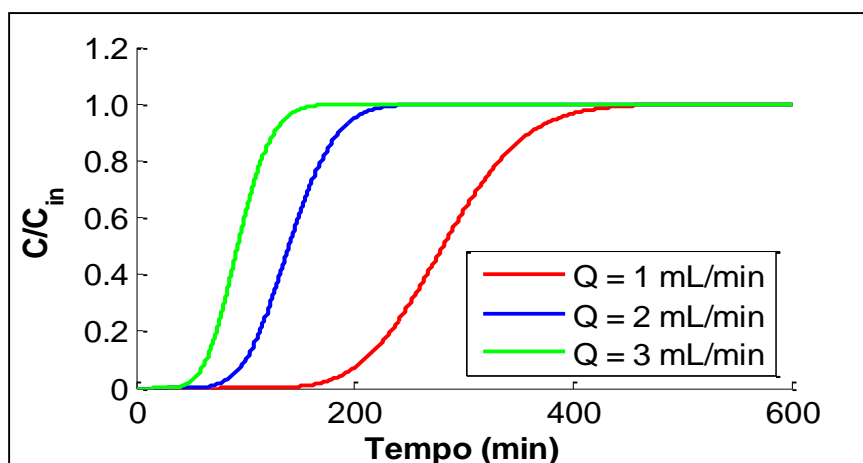


Figura 7 - Curvas de ruptura do Fe (III) para diferentes vazões de entrada do leito ( $C_{in} = 10,8 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $L = 3 \text{ cm}$  e  $\varepsilon_L = 0,41$ ).

As curvas de ruptura do Fe (III) obtidas variando-se as vazões de entrada mostram que um aumento na vazão de alimentação implica em um maior volume de solução por unidade de tempo através da coluna resultando em um menor tempo de operação, ou seja, um perfil de rápida saturação do adsorvente [15]. Isso pode ser visualizado pelo tempo de saturação de aproximadamente 420 min para a menor vazão ( $1 \text{ mL.min}^{-1}$ ) em comparação ao tempo de saturação de aproximadamente 150 min para a maior vazão ( $3 \text{ mL.min}^{-1}$ ). Conforme descrito por Luz [4], esse comportamento é explicado pela ocupação dos sítios ativos em um tempo menor e pode ser comparado quando se varia a concentração inicial da entrada, o qual demonstra a mesma tendência.

Para Vasques et al, [15], um aumento do comprimento do leito implica em uma saturação mais lenta da coluna, tendo em vista que a mesma tem maior quantidade de adsorvente, aumentando assim o tempo de operação. Isso se deve ao fato de mais partículas adsorventes estarem presentes quando comparadas à uma coluna de leito menor [4], e pode ser comparado ao comportamento proporcional apresentado pelas diferentes alturas de leito estudadas na FIGURA 8.

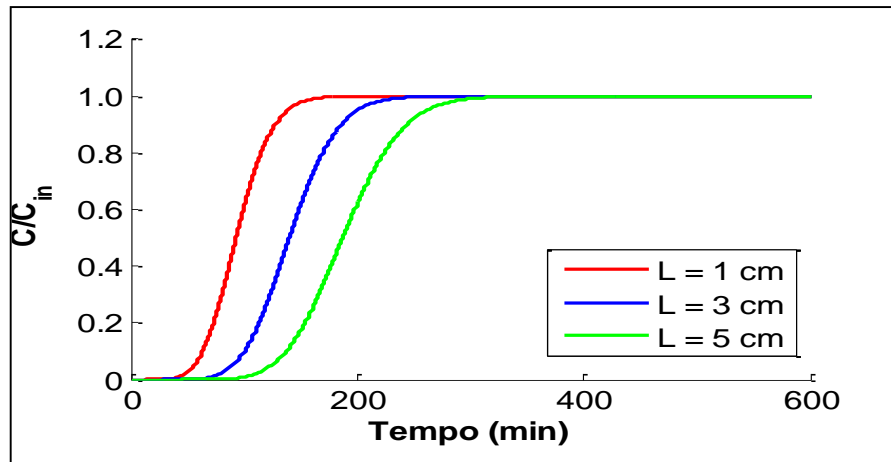


Figura 8 - Curvas de ruptura do Fe (III) para diferentes alturas do leito ( $C_{in} = 10,8 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $Q = 2 \text{ mL.min}^{-1}$  e  $\varepsilon_L = 0,41$ ).

Através da FIGURA 9 é possível observar o efeito da porosidade do leito. Quanto menor for a porosidade do leito, maior será o tempo para se atingir a saturação da coluna, isso porque uma menor porosidade implica em partículas menores e uma área superficial maior, possuindo assim maior quantidade de sítios ativos disponíveis. Assim, quanto maior o tempo de adsorção, maior será a concentração de Fe (III) 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 220 min ( $C_{in} = 10,8 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $Q = 2 \text{ mL.min}^{-1}$  e  $L = 3 \text{ cm}$ ), a partícula se encontra completamente saturada, cessando o processo de transferência de massa da fase líquida para a fase sólida.

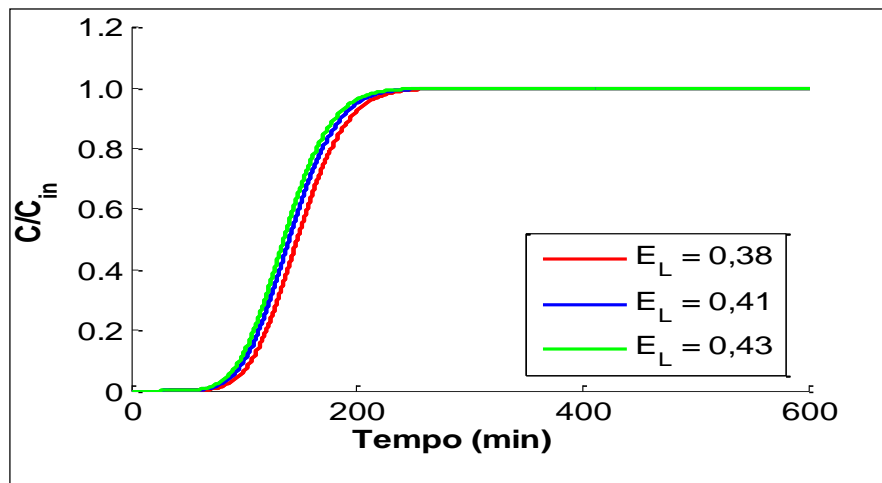


Figura 9 - Curvas de ruptura do Fe (III) para diferentes porosidades de leito ( $C_{in} = 10,8 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $Q = 2 \text{ mL.min}^{-1}$  e  $L = 3 \text{ cm}$ ).

#### 4. CONCLUSÕES

O estudo dos processos de adsorção realizado para desenvolvimento de adsorventes de baixo custo vem ao encontro a uma problemática ambiental enfrentada no mundo hoje. A adsorção de Fe (III) na presença de lodo ativado demonstrou ser diretamente dependente do pH do meio, sendo mais efetiva em pH 3,0 e da concentração inicial, uma vez que apresentou melhores resultados em concentrações menores. O modelo utilizado para descrever o equilíbrio de adsorção foi o modelo de Langmuir ( $q_{\max} = 44,31 \text{ mg.g}^{-1}$ ), sendo condizente com a literatura e o parâmetro de equilíbrio  $R_L = 0,9547$  indicou adsorção favorável. Na realização da simulação numérica pode-se observar a influência da vazão de alimentação, da altura do leito e da porosidade do leito nas variáveis de operação do processo de adsorção de Fe (III) com lodo ativado. Foi observado que quanto maior a vazão de alimentação, menor a altura e maior porosidade do leito, menor é o tempo para que ocorra a saturação do adsorvente. De acordo com os resultados, observou-se que o adsorvente estudado mostra-se uma alternativa na remoção de Fe (III) de águas de abastecimento para indústrias alimentícias, deixando em evidência a dupla função que o mesmo apresenta sendo ele oriundo de lodo de tratamento de efluentes industriais.

## REFERÊNCIAS

- [1] AL-OTHMAN, Z. A.; ALI, R.; NAUSHAD, M. Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 238-247, 2012.
- [2] BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2009.
- [3] 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.
- [4] LUZ, C.; LUZ, A. D.; FELL, E.; BONADIMAN, R. Simulação do processo da adsorção do ferro presente em águas de abastecimento da indústria de alimentos. **Vetor (FURG)**, v. 21, p. 60-71-71, 2011.
- [5] McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**, 5 Ed., New York, USA, McGraw-Hill, 1993.
- [6] MADEIRA, V. S.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Utilização de carvão adsorvente para a remoção de íons ferro em águas naturais. **Revista Meio Filtrante**, 2003.

- [7] MALISKA, C. R. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional - Fundamentos e coordenadas generalizadas**. Rio de Janeiro, Brasil, Ed. LTC, 1995.
- [8] MOHAN, D.; CHANDER, S. Single, binary, and multicomponent sorption of iron and manganese on lignite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, p. 76-87, 2006.
- [9] OSTROSKI, I. C.; BARROS, M. A. S. D.; SILVA, E. A.. A comparative study for the ion exchange of Fe(III) and Zn(II) on zeolite NaY. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 1404-1412, 2009.
- [10] RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**, New York, USA, John Wiley & Sons, 432 p., 1984.
- [11] TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Optimization of preparation conditions for activated carbons from coconut husk using response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, p.462-470, 2007.
- [12] TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.154, p. 337-346, 2008.
- [13] ULSON DE SOUZA, S. M. A. G.; LUZ, A. D.; SILVA, A.; ULSON DE SOUZA, A. A. Removal of mono- and multicomponent BTX compounds from effluents using activated carbon from coconut shell as the adsorbent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 6461-6469, 2012.
- [14] ULSON DE SOUZA, A. A.; GUELLI U.; SOUZA, S. M. A.; VALLE, J. A. B.; VASQUES, A. R. **Patente- ECO-COLOR REMOVE- Composto Adsorvente, Processo para sua Preparação e Processo para Tratamento de Efluentes** - Patente aprovada e publicada em 28 de abril de 2009, de número PI0703182-3 A2 - Instituto Nacional da Propriedade Industrial, 2009.
- [15] VASQUES, A. R.; SOUZA, S. M. G. U de S.; VALLE, J. A. B.; SOUZA, A. A. U. Application of ecological adsorbent in the removal of reactive dyes from textile effluents. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84, n. 8, p. 1146–1155, 2009.