



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**Análise experimental e Simulação do processo de bioadsorção de  
metais pesados (Pb, Zn e Ni) através da alga marinha  
Sargassum sp.**

Autor: Jean Ferreira Silva

Orientador: Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

Co-Orientador: Profa. Dra. Meuris Gurgel Carlos da Silva

**Campinas**

**Fevereiro de 2006.**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**Análise experimental e Simulação do processo de bioadsorção de metais pesados (Pb, Zn e Ni) através da alga marinha *Sargassum* sp.**

Autor: Jean Ferreira Silva

Orientador: Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

Co-orientador: Profa. Dra. Meuris Gurgel Carlos da Silva

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química; Área de Concentração: Engenharia de Processos.

**Campinas**

**Fevereiro 2006.**

UNIDADE BC  
Nº CHAMADA TI UNICAMP  
Si 38a  
V \_\_\_\_\_ EX \_\_\_\_\_  
TOMBO BC/ 70701  
PROC. 16.P.00123-06  
C \_\_\_\_\_ # \_\_\_\_\_  
PREÇO 22/11/06  
DATA 22/11/06  
BIB-ID 391555

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Si38a Silva, Jean Ferreira  
Análise experimental e simulação do processo de bioadsorção de metais pesados (Pb, Zn e Ni) através da alga marinha Sargassum sp / Jean Ferreira Silva.-- Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientadores: Osvaldir Pereira Taranto, Meuris Gurgel Carlos da Silva

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Alga. 2. Metais pesados. 3. Modelagem de dados. 4. Resíduos industriais. I. Taranto, Osvaldir Pereira. II. Silva, Meuris Gurgel Carlos da. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Titulo em Inglês: Experimental analysis and simulation of heavy metals (Pb, Zn and Ni) bioadsorption process using Sargassum sp Marine algae

Palavras-chave em Inglês: Bioadsorption, Heavy metals, Algae, Modeling, Effluents

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Marisa Masumi Beppu, Angela Mitsuyo Hayashi, Ana Paula Brescancini Rabelo e José Roberto Nunhez

Data da defesa: 16/02/2006

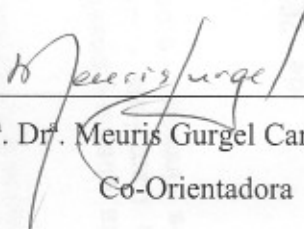
Dissertação de Doutorado defendida e aprovada em 16 de Fevereiro de 2006  
pela Banca Examinadora constituída pelos Professores Doutores:



---

Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

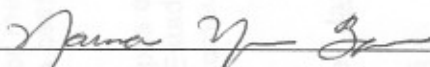
Orientador



---

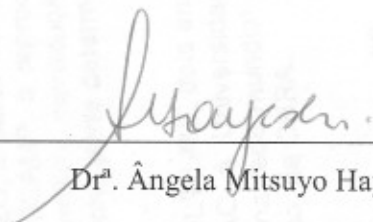
Prof. Dr. Meuris Gurgel Carlos da Silva

Co-Orientadora



---

Prof. Dr. Marisa Masumi Beppu



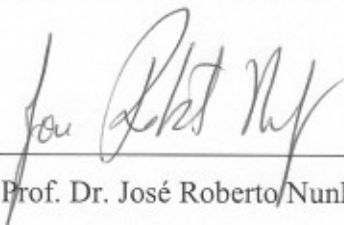
---

Dr. Ângela Mitsuyo Hayashi



---

Prof. Dr. Ana Paula Brescancini Rabelo



---

Prof. Dr. José Roberto Nunhez

200629061

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Jean Ferreira Silva e aprovada pela Comissão Julgadora em Fevereiro de 2006.

---

Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

Para minha mãe, Rosely, pelo amor, educação e valores.

Para o meu avô Antonio e minha querida avó, Delminda (*in memorian*).

Para meu primo-irmão Marcos Antônio pelo amor e incentivo ao meu crescimento.

Para Edgar Rizzo, Malu Lopes, Elizabeth Smeke e família, pela grata amizade, paciência e companhia.

Para o Prof. Dr Osvaldir Pereira Taranto, pela orientação e especialmente pela amizade.

Para a Profa. Lídia Maria Maegava (*in memorian*).

To Donald Occhiuzzo for his help with the translation and especially for his friendship.

*“Alegria e dor tecem trama fina  
pano que veste a alma divina.  
Sobre cada mágoa, pesar, má sina  
Corre uma alegria que a seda anima.*

*Isto é certo e assim deve ser  
Fomos feitos para dor e o prazer.  
E quando tal for claro saber  
Vai pelo mundo sem se perder.”  
J. B. Priestley*

*"Esperança" é o que tem plumas  
E na alma vem pousar  
E canta a canção sem palavras  
E nunca pára e canta sem cessar.  
E mais doce, no Vendaval, se escuta  
E que tormenta de horror  
Abateria esse Pássaro  
Que a tantos deu calor.  
Já ouvi seu canto na mais fria terra  
E no mais estranho Mar  
Mas nunca, nem na hora Extrema  
Uma migalha, a Mim, ele veio cobrar.  
Emily Dickinson*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto, pela orientação, apoio, compreensão e amizade.

À Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, através do Departamento de Termofluidodinâmica, pela oportunidade e infra-estrutura oferecidas para o desenvolvimento do trabalho.

À Profa. Dra. Meuris Gurgel Carlos da Silva pela co-orientação e especialmente pela amizade e companheirismo para a realização do projeto.

À Sheila e José Hamilton, amigos de infância pelo carinho e amizade.

Aos amigos que conheci durante minha passagem por este planeta.

À Fapesp pelo apoio financeiro.

Aos colegas e amigos do laboratório de pesquisa pelos incentivos e troca de conhecimentos.

Aos colegas e amigos do Grupo de Teatro Téspis em especial Rizzo, Malu, Christian, Contar, Andréia, Carol, Rafael, Fabiana, William, Marina, Daniel, André e Cris que direta ou indiretamente me apoiaram.

Em especial, agradecimento à minha mãe pelo incentivo, amor e carinho.

**SUMÁRIO**

<b>SUMÁRIO</b>	<b>i</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>iv</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>viii</b>
<b>RESUMO</b>	<b>x</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>xii</b>
<b>NOMENCLATURA</b>	<b>xiii</b>
<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1 – Motivação para desenvolvimento do trabalho	1
1.2 – Objetivo do trabalho	6
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>8</b>
2.1 – Meio Ambiente – Água	8
2.2 – Metais Pesados	16
2.2.1 – Chumbo	18
2.2.2 – Níquel	20
2.2.3 – Zinco	22
2.3 – Adsorção	23
2.3.1 – Isotermas de Adsorção	25
2.3.1.1 – Isoterma de Langmuir	28
2.3.1.2 – Isoterma de Freundlich	29
2.4 – Bioadsorção	29
2.5 – Bioadsorventes – Algas	33
2.5.1 – Morfologia	35
2.6 – Modelagem e Simulação Analítica e Numérica	41
2.6.1 – Desenvolvimento do Método Numérico	44
2.6.2 – Consistência, Estabilidade e Convergência	45
<b>CAPÍTULO 3 - MODELAGEM DO PROCESSO, MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>47</b>
3.1 – Modelagem para o processo	47
3.1.1 – Isotermas para o processo	48



	ii
3.1.1.1 – Isoterma de Langmuir	49
3.1.1.2 – Isoterma de Freundlich	49
3.1.1.3 – Modelos de isotermas multicomponentes	50
3.1.1.3.a – Modelo de Butler e Ockrent (1930)	50
3.1.1.3.b – Modelo de Jain e Snoeyink (1973)	50
3.1.1.3.c – Modelo de Pagnanelli et all (2001)	51
3.1.2 – Processo em Batelada	52
3.1.3 – Processo contínuo – Coluna extratora	56
3.2 – Materiais e Métodos	61
3.2.1 – Materiais	61
3.2.2 – Metodologia	63
3.2.2.1 – Preparação das algas como bioadsorventes	63
3.2.2.2 – Preparo das soluções contendo os metais pesados	64
3.2.3 – Etapas experimentais	64
3.2.3.1 – Banho finito	64
3.2.3.1.a – Cinética de Bioadsorção	64
3.2.3.1.b – Equilíbrio de Bioadsorção	65
3.2.3.1.c – Determinação da concentração de metais	65
3.2.3.2 – Coluna extratora – Processo contínuo de bioadsorção	66
3.2.3.3 – Tratamento das soluções residuárias do estudo	67
3.2.4 – Planejamento Experimental	68
3.2.4.1 – Planejamento para o processo em batelada	68
3.2.4.1 – Planejamento para o processo contínuo	69
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>70</b>
4.1 – Secagem das algas	70
4.2 – Porosidade do leito	72
4.3 – Planejamento experimental para o banho finito	73
4.4 – Equilíbrio de Bioadsorção – Banho finito	81
4.4.1 – Equilíbrio de Bioadsorção para um metal em solução	81
4.4.2 – Equilíbrio de Bioadsorção para dois metais em solução	90
4.4.3 – Equilíbrio de Bioadsorção para três metais em solução	96
4.5 – Cinética de Bioadsorção	104

	iii
4.6 – Processo contínuo	<b>109</b>
4.6.1 – Planejamento experimental para a coluna extratora	<b>109</b>
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>	<b>120</b>
5.1 – Conclusões	<b>120</b>
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros	<b>123</b>
<b>CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>124</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>130</b>
Anexo 1 – Classificação das águas doces, salobras e salinas do território nacional	<b>130</b>
Anexo 2 – Preparo das soluções contendo metais pesados	<b>133</b>
Anexo 3 – Programas computacionais	<b>136</b>
Apêndice 3.A – Programa em FORTRAN para o cálculo das isotermas de adsorção	<b>137</b>
Apêndice 3.B – Programa que estima os valores de concentração em função do tempo para o processo batelada com os parâmetros cinéticos dados	<b>146</b>
Apêndice 3.C – Programa que estima o valor do $K_{ma}$ a partir de resultados experimentais de concentração em função do tempo	<b>149</b>
Apêndice 3.D – Programa para o cálculo do comportamento do processo em coluna extratora – processo contínuo	<b>153</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b>	Distribuição das águas no Planeta Terra, (UNESCO, 1993)	<b>10</b>
<b>Figura 2.2</b>	Distribuição do consumo de água no Brasil, (ANA, 2002).	<b>11</b>
<b>Figura 2.3</b>	Representação de algumas isotermas, Oscik (1982).	<b>26</b>
<b>Figura 2.4</b>	Micrografia eletrônica de células da alga marinha <i>Ascophyllum nodosum</i> – aumento de 7160 (Volesky, 1990).	<b>35</b>
<b>Figura 2.5</b>	Métodos de solução de um problema físico, Maliska (1995).	<b>43</b>
<b>Figura 3.1</b>	Coluna extratora para análise da bioadsorção de metais pesados	<b>67</b>
<b>Figura 4.1</b>	Curva de secagem para a alga <i>Sargassum</i> sp.	<b>71</b>
<b>Figura 4.2</b>	Análise de estimativa dos efeitos para o chumbo.	<b>74</b>
<b>Figura 4.3</b>	Superfície de resposta da concentração inicial de chumbo em função da massa de alga.	<b>74</b>
<b>Figura 4.4</b>	Superfície de resposta da concentração inicial do chumbo em função do pH.	<b>75</b>
<b>Figura 4.5</b>	Análise de estimativa dos efeitos para o zinco.	<b>76</b>
<b>Figura 4.6</b>	Superfície de resposta da concentração inicial de zinco em função da massa de alga.	<b>77</b>
<b>Figura 4.7</b>	Superfície de resposta da concentração inicial de zinco em função do pH.	<b>78</b>
<b>Figura 4.8</b>	Estimativa dos efeitos para o níquel	<b>79</b>
<b>Figura 4.9</b>	Superfície de resposta da concentração inicial do níquel em função da massa de alga.	<b>80</b>
<b>Figura 4.10</b>	Superfície de resposta da concentração inicial do níquel em função do pH.	<b>80</b>
<b>Figura 4.11</b>	Curva de equilíbrio para o processo de retenção de chumbo em pH 3,0 e massa de alga de 0,30 g.	<b>82</b>
<b>Figura 4.12</b>	Isoterma de Langmuir, para o chumbo em pH 3,0 e massa de alga de 0,30 g.	<b>82</b>
<b>Figura 4.13</b>	Isoterma de Freundlich, para o chumbo em pH 3,0 e massa de alga de 0,30 g.	<b>83</b>

<b>Figura 4.14</b>	Curva de equilíbrio para o processo de retenção de chumbo, em pH 4,5 e massa de alga de 0,30 g.	<b>84</b>
<b>Figura 4.15</b>	Isoterma de Langmuir, para o chumbo em pH 4,5 e massa de alga de 0,30 g.	<b>84</b>
<b>Figura 4.16</b>	Isoterma de Freundlich, para o chumbo em pH 4,5 e massa de alga de 0,30 g.	<b>85</b>
<b>Figura 4.17</b>	Curva de equilíbrio para o processo de retenção de zinco em pH 4,5 e massa de alga de 0,30 g.	<b>86</b>
<b>Figura 4.18</b>	Isoterma de Langmuir para o zinco em pH 4,5 e massa de alga de 0,30g.	<b>87</b>
<b>Figura 4.19</b>	Isoterma de Freundlich para o zinco em pH 4,5 e massa de alga de 0,30 g.	<b>87</b>
<b>Figura 4.20</b>	Curva de equilíbrio para o processo de retenção de níquel em pH 4,5 e massa de alga de 0,30 g.	<b>88</b>
<b>Figura 4.21</b>	Isoterma de Langmuir para o níquel em pH 4,5 e massa de alga de 0,30 g.	<b>89</b>
<b>Figura 4.22</b>	Isoterma de Freundlich para o níquel em pH 4,5 e massa de alga de 0,30 g.	<b>89</b>
<b>Figura 4.23</b>	Isoterma de equilíbrio para chumbo com 100 e 500 ppm de zinco na solução.	<b>91</b>
<b>Figura 4.24</b>	Isoterma de equilíbrio para chumbo com 100 e 500 ppm de níquel na solução.	<b>91</b>
<b>Figura 4.25</b>	Isoterma de equilíbrio para zinco com 100 e 500 ppm de chumbo na solução.	<b>92</b>
<b>Figura 4.26</b>	Isoterma de equilíbrio para zinco com 100 e 500 ppm de níquel na solução.	<b>93</b>
<b>Figura 4.27</b>	Isoterma de equilíbrio para níquel com 100 e 500 ppm de chumbo na solução.	<b>93</b>
<b>Figura 4.28</b>	Isoterma de equilíbrio para níquel com 100 e 500 ppm de zinco na solução.	<b>94</b>
<b>Figura 4.29</b>	Remoção de chumbo em solução contendo zinco e níquel nas concentrações de 100 ppm.	<b>96</b>

<b>Figura 4.30</b>	Isotermas linearizadas para a curva de equilíbrio para remoção de chumbo.	<b>97</b>
<b>Figura 4.31</b>	Remoção de chumbo em solução contendo zinco e níquel nas concentrações de 500 ppm.	<b>97</b>
<b>Figura 4.32</b>	Isotermas linearizadas para a curva de equilíbrio para remoção de chumbo.	<b>98</b>
<b>Figura 4.33</b>	Remoção de zinco em solução contendo chumbo e níquel nas concentrações de 100 ppm.	<b>98</b>
<b>Figura 4.34</b>	Isotermas linearizadas para a curva de equilíbrio para remoção de zinco.	<b>99</b>
<b>Figura 4.35</b>	Remoção de zinco em solução contendo chumbo e níquel nas concentrações de 500 ppm.	<b>99</b>
<b>Figura 4.36</b>	Isotermas linearizadas para a curva de equilíbrio para remoção de zinco.	<b>100</b>
<b>Figura 4.37</b>	Remoção de níquel em solução contendo chumbo e zinco nas concentrações de 100 ppm.	<b>100</b>
<b>Figura 4.38</b>	Isotermas linearizadas para a curva de equilíbrio para remoção de níquel.	<b>101</b>
<b>Figura 4.39</b>	Remoção de níquel em solução contendo chumbo e zinco nas concentrações de 500 ppm.	<b>101</b>
<b>Figura 4.40</b>	Isotermas linearizadas para a curva de equilíbrio para remoção de níquel.	<b>102</b>
<b>Figura 4.41</b>	Curva cinética de remoção de chumbo 100 ppm.	<b>105</b>
<b>Figura 4.42</b>	Curva cinética de remoção de chumbo 500 ppm.	<b>105</b>
<b>Figura 4.43</b>	Curva cinética de remoção de zinco 100 ppm.	<b>106</b>
<b>Figura 4.44</b>	Curva cinética de remoção de zinco 500 ppm.	<b>106</b>
<b>Figura 4.45</b>	Curva cinética de remoção de níquel 100 ppm.	<b>107</b>
<b>Figura 4.46</b>	Curva cinética de remoção de níquel 500 ppm.	<b>107</b>
<b>Figura 4.47</b>	Curva de ruptura para o chumbo 100 ppm, vazão 0,06 mL/s e 3,00 g de alga.	<b>110</b>
<b>Figura 4.48</b>	Curva de ruptura para o chumbo 100 ppm, vazão 0,06 mL/s e 5,00 g de alga.	<b>110</b>

<b>Figura 4.49</b>	Curva de ruptura para o chumbo 500 ppm, vazão 0,06 mL/s e 3,00 g de alga.	<b>111</b>
<b>Figura 4.50</b>	Curva de ruptura para o chumbo 500 ppm, vazão 0,06 mL/s e 5,00 g de alga.	<b>111</b>
<b>Figura 4.51</b>	Estimativa de efeitos da remoção de chumbo na coluna extratora.	<b>113</b>
<b>Figura 4.52</b>	Superfície de resposta da vazão em função da massa de alga para a remoção de chumbo na coluna extratora.	<b>113</b>
<b>Figura 4.53</b>	Superfície de resposta da vazão em função da concentração inicial da solução para a remoção de chumbo na coluna extratora.	<b>114</b>
<b>Figura 4.54</b>	Estimativa dos efeitos da remoção de zinco na coluna extratora.	<b>115</b>
<b>Figura 4.55</b>	Superfície de resposta da vazão em função da massa de alga para a remoção de zinco na coluna extratora.	<b>116</b>
<b>Figura 4.56</b>	Superfície de resposta da vazão em função da concentração inicial da solução para a remoção de zinco na coluna extratora.	<b>116</b>
<b>Figura 4.57</b>	Estimativa dos efeitos da remoção de níquel na coluna extratora.	<b>117</b>
<b>Figura 4.58</b>	Superfície de resposta da vazão em função da massa de alga para a remoção de níquel na coluna extratora.	<b>118</b>
<b>Figura 4.59</b>	Superfície de resposta da vazão em função da concentração inicial da solução para a remoção de níquel na coluna extratora.	<b>118</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b>	Valores máximos admissíveis para descarte de efluentes (CONAMA 357).	<b>14</b>
<b>Tabela 4.1</b>	Secagem da alga <i>Sargassum</i> sp. – Ensaio 1.	<b>70</b>
<b>Tabela 4.2</b>	Secagem da alga <i>Sargassum</i> sp. – Ensaio 2.	<b>70</b>
<b>Tabela 4.3</b>	Secagem da alga <i>Sargassum</i> sp. – Ensaio 3.	<b>70</b>
<b>Tabela 4.4</b>	Análise da porosidade do leito.	<b>72</b>
<b>Tabela 4.5</b>	Resultados do planejamento experimental para o chumbo.	<b>73</b>
<b>Tabela 4.6</b>	Resultados do planejamento experimental para o zinco.	<b>76</b>
<b>Tabela 4.7</b>	Resultados do planejamento experimental para o níquel.	<b>79</b>
<b>Tabela 4.8</b>	Parâmetros obtidos pelo programa computacional Isoterma.for para o processo de retenção de chumbo com pH 3,0 e massa de alga 0,30 gramas.	<b>83</b>
<b>Tabela 4.9</b>	Parâmetros obtidos pelo programa computacional para o processo de retenção de chumbo com pH 4,5 e massa de alga 0,30 gramas.	<b>85</b>
<b>Tabela 4.10</b>	Parâmetros obtidos pelo programa computacional (Isoterma.for) no processo de retenção de zinco com pH 4,5 e massa de alga 0,30 gramas.	<b>86</b>
<b>Tabela 4.11</b>	Parâmetros obtidos pelo programa computacional para o processo de retenção de níquel com pH 4,5 e massa de alga 0,30 gramas.	<b>88</b>
<b>Tabela 4.12</b>	Parâmetros obtidos pelas isotermas de equilíbrio para o chumbo.	<b>95</b>
<b>Tabela 4.13</b>	Parâmetros obtidos pelas isotermas de equilíbrio para o zinco.	<b>95</b>
<b>Tabela 4.14</b>	Parâmetros obtidos pelas isotermas de equilíbrio para o níquel.	<b>96</b>
<b>Tabela 4.15</b>	Parâmetros obtidos para as relações de equilíbrio para o chumbo na presença de zinco e níquel.	<b>103</b>
<b>Tabela 4.16</b>	Parâmetros obtidos para as relações de equilíbrio para o zinco na presença de chumbo e níquel.	<b>103</b>

<b>Tabela 4.17</b>	Parâmetros obtidos para as relações de equilíbrio para o níquel na presença de chumbo e zinco.	<b>104</b>
<b>Tabela 4.18</b>	Coefficiente de transferência de massa para o estudo cinético da bioadsorção.	<b>108</b>
<b>Tabela 4.19</b>	Resultados do planejamento experimental para o chumbo na coluna extratora.	<b>112</b>
<b>Tabela 4.20</b>	Resultados do planejamento experimental para o zinco na coluna extratora.	<b>115</b>
<b>Tabela 4.21</b>	Resultados do planejamento experimental para o níquel na coluna extratora.	<b>117</b>



## RESUMO

O aumento mundial das atividades industriais tem intensificado a poluição ambiental e a deterioração de ecossistemas, com o acúmulo de poluentes tais como: metais pesados, compostos sintéticos e resíduos nucleares. Em conseqüência, crescente atenção de todos os setores da sociedade está sendo dada aos perigos contra a saúde e danos ocasionados por metais pesados no ambiente. Por muito tempo, teve-se o sentimento de que a Natureza, com um formidável poder regenerador, depurador e regulador, digeriria as agressões do homem. E também, que as descobertas da ciência corrigiriam os eventuais danos gerados pelo Progresso. Isso não deixa de ser verdade, desde que estas pesquisas científicas sejam orientadas, estruturadas e trabalhadas nessa direção.

Devido aos grandes avanços tecnológicos e conseqüentemente à geração de resíduos de descarte contaminando o solo, água e ar de nosso planeta, fez-se necessário inovadoras linhas de pesquisa para o tratamento destes resíduos. Uma das linhas de pesquisa é a bioadsorção, processo usado como uma alternativa para o tratamento de efluentes contaminados com metais pesados. Considerando a necessidade de soluções para este problema, este projeto foi desenvolvido para estudar o processo de bioadsorção – um processo para a remoção de metais pesados de resíduos industriais através do uso de fungos, bactérias e algas – e verificar a viabilidade de sua utilização nas indústrias.

O principal objetivo deste trabalho consistiu em avaliar a efetividade do processo de bioadsorção na remoção de metais pesados de soluções contendo chumbo, zinco e níquel. O estudo incorporou análise experimental e simulação analítica do processo de bioadsorção utilizando as isotermas de adsorção, cinéticas de bioadsorção, bem como os processos em batelada e contínuo.

Os resultados deste estudo mostram que a bioadsorção é eficiente na remoção de metais pesados (Pb, Zn e Ni); além disso, os resultados também mostram que a alga *Sargassum* sp. é um bioadsorvente especialmente efetivo, apresentando afinidade para o metal chumbo. Entre os modelos de isotermas estudados avaliando as relações de equilíbrio do processo de bioadsorção, verifica-se que a isoterma de Langmuir representa

adequadamente estas relações de equilíbrio. Como descoberta adicional, o planejamento experimental demonstrou que a concentração inicial para o processo em batelada e a vazão no processo contínuo são variáveis significativas para o estudo da efetividade na remoção dos metais por alga marinha. As considerações definidas para a modelagem do processo batelada são viáveis, demonstrando que o coeficiente de transferência de massa é uma variável importante na avaliação da afinidade do bioadsorvente aos metais Pb, Zn e Ni.

Palavras-chaves: Bioadsorção, Metais pesados, Alga, Modelagem, Efluentes.

## ABSTRACT

The increase in worldwide industrial activity has intensified environmental pollution and the deterioration of ecosystems, a result of the accumulation of pollutants such as: heavy metals, synthetic composites and nuclear residues. Consequently, growing attention from all sectors of societies everywhere has focused on the health hazards and damages caused by heavy metals in the environment. Until not too long ago, it was assumed that Nature, with its formidable regenerating, purifying and stabilizing powers, would neutralize the aggressive acts of mankind. It was also assumed that scientific discoveries would correct any possible harm generated by Progress. This latter assumption is not unfounded as long as scientific research is guided, structured and fashioned to achieve this end.

Due to great technological advances and to the resulting generation of residues contaminating the soil, water and air of our planet, it has become necessary to develop innovative lines of research for the treatment of industrial pollutants. One such line of research is bioadsorption, a process that has been used as an alternative for the treatment of effluents containing heavy metals. In light of the need to devise solutions for this problem, this particular project was designed to study bioadsorption—a process for the removal of industrial waste through the use of fungi, bacteria and algae—and verify the effectiveness and viability of its use in industry.

The major objective of the study at hand was to assess the extent to which bioadsorption was effective in the removal of heavy metals from solutions containing lead, zinc and nickel. The study incorporated experimental analysis and analytical simulation of the bioadsorption process using adsorption isotherms, bioadsorption kinetics as well as batch and continuous processes.

The results of this study show that bioadsorption is efficient in removing heavy metals (Pb, Zn and Ni); moreover, the results also show that *Sargassum* sp. algae are especially effective bioadsorbents for the removal of lead. Among the isotherm models tested in the study as measures of equilibrium relations, it was found that the Langmuir

Isotherm most adequately represented the bioadsorption equilibrium relation. An additional finding was that experimental planning demonstrated that the initial concentration for the batch process and the rate of flow in the continuous process are significant variables in studies involving the assessment of the effectiveness of the removal of metals by marine algae. The considerations defined in the study for the modeling of the batch process proved viable, demonstrating that the mass transfer coefficient is an important variable in the evaluation of the affinity of bioadsorbents to Pb, Zn and Ni.

Key words: Bioadsorption, Heavy metals, Alga(e), Modeling, Effluents.

## NOMENCLATURA

a	Área superficial específica do biosorvente por volume do reator	$\text{cm}^2/\text{cm}^3$
A	Área da coluna para o processo contínuo	$\text{cm}^2$
b	Constante do modelo da isoterma Langmuir	L/mg
C	Concentração do metal no seio do líquido	mg/L
$C^*$	Concentração adimensional para a concentração da solução	-
$C_0$	Concentração inicial	mg/L
$C_p$	Concentração do metal na interface Biomassa/Líquido	mg/L
$C_p^*$	Concentração adimensional para a concentração da solução em equilíbrio com a concentração da fase sólida	-
$C_f$	Concentração final do metal na solução	mg/L
$d_p$	Diâmetro da partícula	cm
Desvio	Desvio dos valores obtidos pelo modelo em relação aos valores obtidos experimentalmente	-
$I_0$	Função modificada de Bessel de primeira classe de ordem zero	-
$J_0$	Função de Bessel de primeira classe de ordem zero	-
$K_{eq}$	Constante de equilíbrio para uma relação linear de equilíbrio	L/g
$K_f$	Constante da isoterma de Freundlich	-
$K_{ma}$	Coeficiente volumétrico de transferência de massa líquido-sólido	$\text{min}^{-1}$
L	Comprimento do leito	cm
M	Massa de alga	g
$m_s$	Massa seca	g
$m_u$	Massa úmida	g
$n_f$	Índice da isoterma de Freundlich	-
Q	Quantidade de metal adsorvido	mg/g de adsorvente

$Q_{\max}$	Quantidade máxima de metal adsorvida	xv mg/g de adsorvente
$t$	Tempo	min
$v_0$	Velocidade superficial do fluido	cm/min
$v_L$	Velocidade linear de escoamento $v_0 = \epsilon v_L$	cm/min
$V$	Volume da solução	L
$X$	Teor de umidade	g H <sub>2</sub> O / g sólido seco
$W_S$	Massa do adsorvente por volume da solução	g/L
$z$	Eixo do comprimento do leito	cm

#### Símbolos Gregos

$\alpha$	Coeficiente estequiométrico	-
$\beta$	Coeficiente estequiométrico	-
$\epsilon$	Porosidade	-
$\zeta$	Variável adimensional do espaço	-
$\tau$	Variável adimensional do tempo	-
$\theta$	Variável de correção tempo	min
$\rho_S$	Massa específica do sólido	g/L
$\rho_L$	Massa específica do líquido	g/L

#### Índices

MP	Relativo ao componente MP (Metal Pesado)
B	Relativo ao componente B

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

A Humanidade tem pela frente o desafio de encontrar um novo equilíbrio com a natureza sem deixar de lado a expansão das oportunidades econômicas para que os povos possam ter um padrão de vida sustentável.

#### 1.1 – MOTIVAÇÃO PARA DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

“O homem foi feito para dominar a natureza, para tornar-se o seu senhor e proprietário?” (Descartes) “O homem está louco para guerrear contra a natureza com máquinas?” (Erasmus).

Por muito tempo, teve-se o sentimento de que a natureza, com um formidável poder regenerador, depurador e regulador, digeriria as agressões do homem. E que as descobertas da ciência corrigiriam os eventuais danos gerados pelo progresso. Isso não deixa de ser verdade, desde que estas descobertas sejam orientadas, estruturadas e trabalhadas nessa direção.

Contudo, o mundo corre desenfreado. Explosão demográfica, devastações de florestas e consumo de energia aceleram-se, provocando o risco do desregulamento da bela e extraordinária mecânica (estrutura) do planeta.

Segundo Taralli (2002), quatro tipos de fatores, particularmente, estão causando problemas de dimensões globais. O primeiro, é a destruição do ambiente natural com a conseqüente perda da biodiversidade, essencial para a continuidade da vida. O segundo, é a emissão de gases que contribuem para o chamado “Efeito Estufa” que provoca o aquecimento global. O terceiro é a emissão de gases que causam a destruição da camada de ozônio. E quarto, o aumento da poluição das águas e do solo causada pelos resíduos humanos e industriais.

O intenso desenvolvimento tecnológico e científico e a necessidade destes têm contribuído para o aumento excessivo da geração de poluentes, que em geral não estão sendo assimilados pela natureza.

Mecanismos legais não faltam para assegurar a proteção ao ambiente e ao ecossistema. São leis, decretos, resoluções, portarias e medidas provisórias que, mesmo estabelecendo punições, não bastam para proteger as riquezas naturais.

Entretanto, a atmosfera, as águas superficiais e subterrâneas, o mar, o solo, o subsolo, e todos os elementos da biosfera continuam sendo alvo de destruição, muitas vezes, para atender a interesses econômicos e/ou políticos.

Preservar o ecossistema significa também recuperar áreas degradadas por fenômenos naturais ou por ações antrópicas. No entanto, ainda hoje, muitas indústrias não conseguiram devolver o equilíbrio ecológico às regiões atingidas, direta ou indiretamente, por suas atividades. Um instrumento eficaz e praticamente imprescindível para produzir conhecimentos capazes de subsidiar políticas ambientais para reabilitar essas áreas é a pesquisa científica e tecnológica.

A preocupação com a preservação e a recuperação do meio ambiente, tão evidenciados atualmente, surgiu, em termos históricos, há pouco tempo. Um marco importante foi a reunião de Estocolmo, na Suécia, em junho de 1972, com a presença de representantes da maioria das nações, que sinalizou e propôs a busca de soluções para os graves problemas ambientais do Planeta.

Desde então, foram realizados outros encontros internacionais para debater os antigos e os novos problemas ambientais que ameaçam o Planeta. Um dos mais importantes foi a Conferência Mundial Rio 92, no Rio de Janeiro e em seqüência o Rio + 10.

Alguns pontos discutidos nestas conferências foram:

- Poluição;
- Fome;



- Esgotamento energético;
- Superpopulação e doenças endêmicas;
- Aquecimento global;
- Camada de ozônio;
- Contaminação do solo e da água, que já são um Bem escasso.

Existem inúmeros desafios a serem enfrentados para evitar a poluição ambiental, tais como:

- O tratamento da água;
- Os cuidados com o ar;
- O controle dos ruídos;
- A geração, disposição e tratamento dos dejetos;
- A produção limpa e sem riscos;
- O zelo e proteção da natureza.

No Brasil, a primeira iniciativa legal para estabelecer uma política nacional de meio ambiente deu-se em agosto de 1981, com a Lei no. 6.938, que só foi regulamentada oito anos depois, através do Decreto no. 97.632, de abril de 1989.

Outra resolução importante para o estudo das águas é a resolução CONAMA N° 20 do Conselho Nacional do Meio Ambiente revogada pela resolução CONAMA N° 357 de 2005 que considera a classificação das águas doces, salobras e salinas, essencial à defesa de seus níveis de qualidade avaliados por parâmetros e indicadores específicos, de modo a assegurar seus usos.

O aumento das atividades industriais tem intensificado a poluição ambiental e a deterioração de ecossistemas, com o acúmulo de poluentes tais como: metais pesados, compostos sintéticos, resíduos nucleares, etc. Em conseqüência, crescente atenção está sendo dada aos perigos contra a saúde e danos ocasionados por metais pesados no ambiente.

Os descartes de resíduos industriais com metais pesados são as principais fontes de contaminação das águas dos rios. Indústrias metalúrgicas, de tintas, entre outras, utilizam diversos metais pesados em suas linhas de produção e acabam lançando parte deles nos cursos de água.

Os destinos mais prováveis destes resíduos são:

- O Ar: através de vapores e gases tóxicos liberados através dos processos industriais, principalmente os processos geradores de energia via queima de combustíveis fósseis;
- O Solo: onde são assimilados compostos nele aterrados ou mesmo dispostos sem um acondicionamento adequado;
- A Água: através de contaminação de lençóis freáticos com elementos tóxicos e não biodegradáveis presentes em resíduos sólidos industriais dispostos inadequadamente no solo e adsorvidos pela ação de chuvas ou mesmo pelo acúmulo destes elementos no solo durante longos períodos.

Métodos convencionais mais freqüentes para a remoção de metais pesados, tais como chumbo, cobre, cromo e zinco, são os que utilizam processos químicos como a oxidação química, precipitação química e redução química e os processos de separação física como filtração e sedimentação. Estes métodos nem sempre são eficientes e geralmente apresentam custo elevado além de gerar resíduos, necessitando assim de uma nova etapa de tratamento.

A poluição hídrica gerada por metais pesados tem recebido maior atenção em função dos grandes efeitos causados pela sua toxicidade. Pela conceituação ambiental conforme Dugan (1970), a Poluição Hídrica pode ser descrita como:

- A introdução no meio aquático de substâncias que produzem efeitos prejudiciais às populações aí existentes;
- Representam perigo à saúde humana;
- Restringem o uso do ambiente para o lazer;
- Causam entraves às atividades aquáticas, como a pesca e a navegação, ou seja, resultam na deterioração da qualidade das águas de modo a reduzirem a sua utilização.

Face a essa problemática ambiental crescente, a necessidade de métodos econômicos e eficientes para a remoção de metais, tem resultado no desenvolvimento de novas tecnologias de separação. A pesquisa para desenvolvimento de novas tecnologias envolvendo a remoção de metais tóxicos de águas residuárias tem chamado ou dirigido a atenção para a bioadsorção, como uma das alternativas.

Bioadsorção é um processo de purificação de água no qual os metais tóxicos são removidos das soluções aquosas pela sorção em biomassas. Os primeiros incentivos para o desenvolvimento de bioadsorção em processos industriais estão no baixo custo dos bioadsorventes e na alta eficiência de desintoxicação de efluentes contendo baixas concentrações de metais pesados, Volesky (1988).

A bioadsorção pode ser realizada com algas, fungos, bactérias entre outros biomateriais. Diversas espécies de algas são conhecidas pela sua capacidade de retenção de metais em soluções aquosas e têm sido utilizadas como bioadsorventes em efluentes industriais (Kuyukak e Volesky, 1988) para remoção de metais pesados ou recuperação de metais preciosos.

Volesky (1988) definiu o processo de bioadsorção empregado de duas formas:

- Bioacumulação, utilizando células vivas, envolvendo ou não o metabolismo das mesmas;
- Bioadsorção, empregando biomassa morta com remoção passiva, baseada na composição química da célula.

Os efeitos negativos da geração de resíduos e seu lançamento indiscriminado no meio ambiente sem tratamento prévio adequado, têm intensificado os estudos relativos ao tratamento destes agentes poluidores e ao desenvolvimento de tecnologias “limpas”, sendo o processo de bioadsorção em algas marinhas uma das alternativas atuais propostas para o tratamento destes efluentes industriais contendo metais pesados, objetivando com isso, minimizar os efeitos nocivos da disposição inadequada destes elementos no meio ambiente.

Em países desenvolvidos a tecnologia de recuperação de metais pesados e tratamento de efluentes está sendo incorporada a processos industriais, Hayashi (2001).

De acordo com Silva (2000), as algas por sua abundância, bioquímica, estrutura morfoquímica e riqueza estrutural têm sido muito utilizadas como biomassas na bioadsorção de metais pesados. O aproveitamento deste material, que nos dias de hoje se decompõe em nossas praias, não traria maiores problemas de conservação dos estoques existentes e, por outro lado, tornaria as praias mais agradáveis para o desenvolvimento do turismo no Brasil. As algas apresentam alta capacidade de reprodução, sendo, portanto, uma fonte renovável e de baixo custo de material adsorvente. A utilização de biomassas mortas, comparada com a aplicação de sistemas vivos, apresentam vantagens em relação a conservação, transporte e manuseio, Câmara Neto (1971); Oliveira Filho (1977). Além disso, possuem capacidade de reutilização em diversos ciclos.

Nesta pesquisa utilizou-se o termo Bioadsorção em vez de biossorção pelo fato de se trabalhar com organismos mortos (alga *Sargassum* sp.). O termo sorção agrega os fenômenos de adsorção e absorção (peculiar em organismos vivos).

## **1.2 – OBJETIVO DO TRABALHO**

Como consequência dos problemas ambientais mostrados e o crescimento de pesquisas na área para garantir um ambiente ecologicamente saudável, estudos sobre bioadsorção vêm sendo desenvolvidos e apresentando resultados bastante animadores. Dentro deste contexto, o presente trabalho visou estudar o processo de bioadsorção utilizando alga marinha *Sargassum* sp. e a modelagem deste processo na remoção de metais pesados tanto no processo batelada quanto no processo contínuo (coluna extratora) em leito fixo.

O objetivo específico foi avaliar o processo de bioadsorção de chumbo, zinco e níquel com alga marinha *Sargassum* sp. e utilizar estes resultados para modelar o processo com os programas computacionais implementados. O desenvolvimento envolveu as seguintes etapas:

- Remoção dos metais pesados no processo em banho finito (batelada) variando o pH, concentração inicial e massa de bioadsorvente utilizando planejamento experimental;
- Obtenção dos parâmetros cinéticos na remoção dos metais pesados e as isotermas de equilíbrio do processo de bioadsorção;
- Análise da competitividade entre os metais de estudo (chumbo, zinco e níquel);
- Processo de remoção de metais pesados utilizando coluna extratora, considerando os resultados obtidos em banho finito;
- Modelagem matemática do processo de bioadsorção, utilizando os resultados experimentais obtidos na pesquisa.

Neste trabalho, o Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica pertinente ao assunto da pesquisa, abordando alguns temas como: bioadsorção, algas, metais pesados (Chumbo, Zinco e Níquel), isotermas de adsorção e modelagem.

O Capítulo 3 apresenta os estudos de modelagem matemática relativos à análise do processo batelada, isotermas de adsorção, e o estudo do processo contínuo. Neste capítulo também são mostrados os materiais e metodologias utilizadas para execução do trabalho.

São apresentados e analisados no Capítulo 4 os resultados experimentais e os obtidos pela modelagem computacional para os processos em batelada, contínuo em leito fixo e isotermas de adsorção.

Para finalizar, o Capítulo 5 apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

Nos anexos são apresentados os programas implementados em Fortran utilizados na modelagem do processo de bioadsorção, bem como informações adicionais necessárias para execução do trabalho.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 – MEIO AMBIENTE – ÁGUA.

O meio ambiente reúne a totalidade de fatores fisiográficos (solo, água, floresta, relevo, geologia, paisagem e fatores meteoroclimáticos) mais os fatores psicossociais inerentes à natureza humana (comportamento, bem-estar, estado de espírito, trabalho, saúde e alimentação) somados aos fatores sociológicos, como cultura, civilidade, convivência, o respeito e a paz. Partindo destas considerações faz-se necessário um estudo sobre água e resíduos gerados que podem contaminar esse meio e causar um desequilíbrio ambiental.

A vida surgiu no planeta há mais ou menos 3,5 bilhões de anos. Desde então, a biosfera modifica o ambiente para sua melhor adaptação. Em função das condições de temperatura e pressão que passaram a ocorrer na Terra, houve um acúmulo de água em sua superfície, nos estados líquido e sólido, formando-se assim o ciclo hidrológico.

A importância da água para a vida terrestre é inegável. Não há ser vivo sobre a face da Terra que possa prescindir e sobreviver sem ela. Mesmo assim, outros aspectos desta preciosidade também podem representar sérios riscos à vida. As águas utilizadas para consumo humano e para as atividades sócio-econômicas são retiradas de rios, lagos, represas e aquíferos.

A "Declaração Universal dos Direitos da Água" redigida pela ONU em 22 de março de 1992 diz que:

1 - A água faz parte do patrimônio do planeta. Cada continente, cada povo, cada nação, cada região, cada cidade, cada cidadão, é plenamente responsável aos olhos de todos.

**2** - A água é a seiva de nosso planeta. Ela é condição essencial de vida de todo vegetal, animal ou ser humano. Sem ela não poderíamos conceber como são a atmosfera, o clima, a vegetação, a cultura ou a agricultura.

**3** - Os recursos naturais de transformação da água em água potável são lentos, frágeis e muito limitados. Assim sendo, a água deve ser manipulada com racionalidade, precaução e parcimônia.

**4** - O equilíbrio e o futuro de nosso planeta dependem da preservação da água e de seus ciclos. Estes devem permanecer intactos e funcionando normalmente para garantir a continuidade da vida sobre a Terra. Este equilíbrio depende em particular, da preservação dos mares e oceanos, por onde os ciclos começam.

**5** - A água não é somente herança de nossos predecessores; ela é, sobretudo, um empréstimo aos nossos sucessores. Sua proteção constitui uma necessidade vital, assim como a obrigação moral do homem para com as gerações presentes e futuras.

**6** - A água não é uma doação gratuita da natureza; ela tem um valor econômico: precisa-se saber que ela é, algumas vezes, rara e dispendiosa e que pode muito bem escassear em qualquer região do mundo.

**7** - A água não deve ser desperdiçada, nem poluída, nem envenenada. De maneira geral, sua utilização deve ser feita com consciência e discernimento para que não se chegue a uma situação de esgotamento, ou de deterioração da qualidade das reservas atualmente disponíveis.

**8** - A utilização da água implica em respeito à lei (CONAMA 357). Sua proteção constitui uma obrigação jurídica para todo homem ou grupo social que a utiliza. Esta questão não deve ser ignorada nem pelo homem nem pelo Estado.

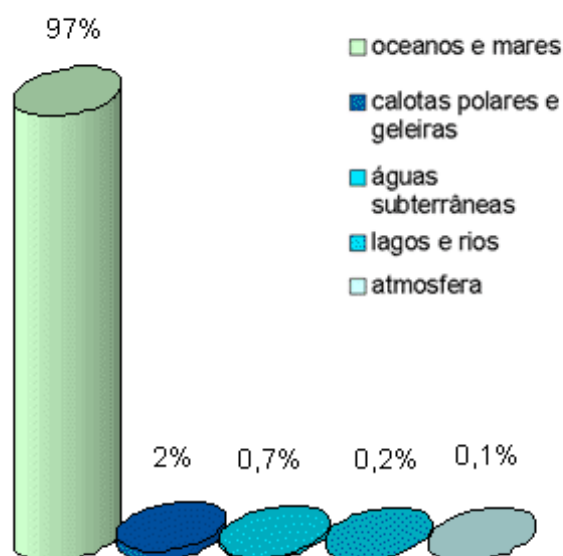
**9** - A gestão da água impõe um equilíbrio entre os imperativos de sua proteção e as necessidades de ordem econômica, sanitária e social.

**10** - O planejamento da gestão da água deve levar em conta a solidariedade e o consenso em razão de sua distribuição desigual sobre a Terra.

A água não é só uma mera substância química formada por átomos de hidrogênio e oxigênio. Nela surgiu a primeira forma de vida do planeta há milhões de anos; dela o processo evolutivo caminhou até formar nossa espécie, e continua a manter toda a diversidade que conhecemos.

**"Terra, planeta água"**. Nenhuma frase é tão verdadeira quanto essa, se pensarmos que 3/4 da superfície do nosso mundo são cobertos por água, sendo 97% salgada, e apenas 3% doce. Contudo, do percentual total da água doce existente, a maior parte encontra-se sob a forma de gelo nas calotas polares e geleiras, parte é gasosa e parte é líquida - representada pelas fontes subterrâneas e superficiais. Já os rios e lagos, que são nossas principais formas de abastecimento, correspondem a apenas 0,01% desse percentual, aproximadamente.

Na Terra tudo é mantido graças à presença desse líquido vital: nossas cidades, nossas indústrias, nossas plantações, e, mesmo o oxigênio que respiramos, cerca de 70% dele, vem das microscópicas algas habitantes dessa enorme massa formada por rios, lagos e oceanos. Podemos ver a distribuição das águas no planeta Terra, conforme UNESCO 1993, através da Figura 2.1.



Fonte: Correio da Unesco, 1993, p. 12.

Figura 2.1 – Distribuição das águas no Planeta Terra, (UNESCO, 1993).

O Brasil possui uma das maiores reservas hídricas do mundo, concentrando cerca de 15% da água doce superficial disponível no planeta.



De acordo com a Agência Nacional das Águas (ANA, 2002), a região Norte, com 7% da população, possui 68% da água do País, enquanto o Nordeste, com 29% da população, possui 3%, e o Sudeste, com 43% da população, conta com 6%.

Além disso, problemas como o desmatamento próximo das nascentes e a poluição dos rios agravam a situação. Em consequência, 45% da população não tem acesso aos serviços de água tratada e 96 milhões de pessoas vivem sem esgoto sanitário. A distribuição do consumo de água no Brasil pode ser observada na Figura 2.2.

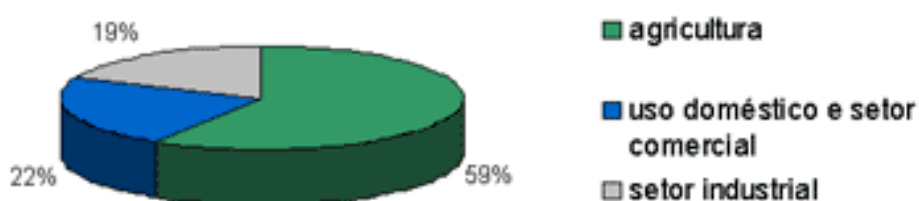


Figura 2.2 – Distribuição do consumo de água no Brasil, (ANA, 2002).

A agricultura é o setor que mais consome água no país, cerca de 59%. O uso doméstico e o setor comercial consomem 22% e o setor industrial fica por último com 19% do consumo.

Projeções feitas por cientistas calculam que em 2025, cerca de 2,43 bilhões de pessoas estarão sem acesso às águas. O desperdício é outro grande problema. Na verdade, é uma das causas para a escassez. No Brasil 40% da água tratada fornecida aos usuários é desperdiçada. Cada pessoa necessita de 40 litros de água por dia, mas a média de consumo diária brasileira é de 200 litros, ANA, (2002).

Desde a Revolução Industrial, o esforço de remover poluentes do ambiente natural tem sido incapaz de acompanhar o aumento de quantidade de resíduos, e o crescimento da população agrava ainda mais esta situação. Isto tem resultado na transformação de lagos, rios e águas litorâneas em depósitos de esgoto, onde o balanço biológico natural é severamente perturbado e em alguns casos totalmente destruído.

Traços de metais não são eliminados frequentemente do ecossistema aquático pelo processo natural, ao contrário da maioria dos poluentes orgânicos. Metais tóxicos como mercúrio, cádmio, arsênico, cobre e muitas outras espécies tendem a se acumular em sedimentos no fundo de rios, lagos e lagoas, podendo desequilibrar a cadeia biológica, afetando a vida humana, onde os metais produzem doenças crônicas e agudas. (Forstner e Wittman, 1983)

Com o objetivo de monitorar a qualidade da água, em 1986, a Resolução nº 20 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), revogada pela Resolução CONAMA nº 357, estabeleceu uma nova classificação para as águas doces, bem como para as águas salobras e salinas do território nacional. São definidas nove classes (Vide Anexo 1), segundo os usos preponderantes a que as águas se destinam.

De acordo com o Artigo 34 da Resolução CONAMA nº 357 de 2005 - Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

§ 1o O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

§ 2o Os critérios de toxicidade previstos no § 1o devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos padronizados, utilizando organismos aquáticos, e realizados no efluente.

§ 3o Nos corpos de água em que as condições e padrões de qualidade previstos nesta Resolução não incluam restrições de toxicidade a organismos aquáticos, não se aplicam os parágrafos anteriores.

§ 4o Condições de lançamento de efluentes:

I - pH entre 5 a 9;

II - temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C na zona de mistura;

III - materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;

IV - regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;

V - óleos e graxas:

1 - óleos minerais: até 20mg/L;

2- óleos vegetais e gorduras animais: até 50mg/L; e

VI - ausência de materiais flutuantes.

§ 5o Padrões de lançamento de efluentes, apresentados na Tabela 2.1:

No controle das condições de lançamento, é vedada, para fins de diluição antes do seu lançamento, a mistura de efluentes com águas de melhor qualidade, tais como água de abastecimento, do mar e de sistemas abertos de refrigeração sem recirculação, como declarado no Artigo 30 da mesma resolução CONAMA. O Artigo 31 diz que na hipótese de fonte de poluição geradora de diferentes efluentes ou lançamentos individualizados, os limites constantes desta Resolução aplicar-se-ão a cada um deles ou ao conjunto após a mistura, a critério do órgão ambiental competente.

Tabela 2.1 – Valores máximos admissíveis para descarte de efluentes (CONAMA 357).

Parâmetros Inorgânicos	Valor Máximo
Arsênio total	0,50 mg/L As
Bário total	5,00 mg/L Ba
Boro total	5,00 mg/L B
Cádmio total	0,20 mg/L Cd
Cianeto total	0,20 mg/L CN
Chumbo total	0,50 mg/L Pb
Cobre dissolvido	1,00 mg/L Cu
Cromo total	0,50 mg/L Cr
Estanho total	4,00 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Fluoreto total	10,0 mg/L F
Manganês dissolvido	1,00 mg/L Mn
Mercúrio total	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,00 mg/L Ni
Nitrogênio Amoniacal total	20,0 mg/L N
Prata total	0,10 mg/L Ag
Selênio total	0,30 mg/L Se
Sulfeto	1,00 mg/L S
Zinco total	5,00 mg/L Zn
Parâmetros Orgânicos	Valor Máximo
Clorofórmio	1,00 mg/L
Dicloroetano	1,00 mg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminaantipirina)	0,50 mg/L C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Tetracloroeto de carbono	1,00 mg/L
Tricloroetano	1,00 mg/L

Pelo Artigo 28 do CONAMA 357, os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características em desacordo com as metas obrigatórias progressivas, intermediárias e final do seu enquadramento.

§ 1o As metas obrigatórias serão estabelecidas mediante parâmetros.

§ 2o Para os parâmetros não incluídos nas metas obrigatórias, os padrões de qualidade a serem obedecidos são os que constam na classe na qual o corpo receptor estiver enquadrado.

§ 3º Na ausência de metas intermediárias progressivas obrigatórias, devem ser obedecidos os padrões de qualidade da classe em que o corpo receptor estiver enquadrado.

A Constituição Brasileira declara no seu artigo 225:

***“Todos têm o direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações.”***

As ações necessárias para o cuidado da água são de natureza diversa e por isso requerem estratégias de implementação. Existem ações que exigem a participação do governo, mas a maioria depende de atitudes pessoais, fruto de uma ética de responsabilidade solidária, que só pode ser desenvolvida a partir de uma postura cidadã, de compromisso com o mundo.

De acordo com o CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005 tem-se a classificação das águas doces, salobras e salinas essencial à defesa de seus níveis de qualidade, avaliados por parâmetros e indicadores específicos, de modo a assegurar seus usos preponderantes (Anexo 1). Também considera que o enquadramento dos corpos d'água deve estar baseado não necessariamente no seu estado atual, mas nos níveis de qualidade que deveriam possuir para atender às necessidades da comunidade; que a saúde e o bem-estar humano, bem como o equilíbrio ecológico aquático, não devem ser afetados como consequência da deterioração da qualidade das águas.

Indica também a necessidade de se criar instrumentos para avaliar a evolução da qualidade das águas, em relação aos níveis estabelecidos no enquadramento, de forma a facilitar a fixação e controle de metas visando atingir gradativamente os objetivos permanentes; a necessidade de reformular a classificação existente, para melhor distribuir os usos, contemplar as águas salinas e salobras e melhor especificar os parâmetros e limites associados aos níveis de qualidade requeridos, sem prejuízo de posterior aperfeiçoamento.

## 2.2 – METAIS PESADOS.

Embora o termo “metal pesado” seja bastante conhecido, não possui uma definição própria, comum a todos os profissionais. Dependendo da área em que se atua, diferentes significados podem ser associados ao termo. Rigorosamente, metais pesados são aqueles cuja densidade relativa seja maior que seis. Como muitos destes metais são comprovadamente tóxicos, tornou-se usual identificar qualquer metal tóxico, independentemente de sua densidade relativa, como metal pesado. Enfim, o consenso a respeito dos metais pesados é que se tratam de elementos associados à poluição e a alta toxicidade (Homem, 2001).

A principal característica destes elementos é a tendência em acumular-se no ecossistema através de sua fácil assimilação na cadeia alimentar dos seres vivos. Geralmente são dispostos no solo e nas águas na forma solubilizada, associados como elementos orgânicos na forma de complexos organo-metálicos, e na forma de colóides e suspensões, como precipitados. Quando a concentração destes metais pesados, lançadas ao meio ambiente por inúmeros processos industriais, é maior que os níveis determinados pelos órgãos competentes, inicia-se um processo de degradação dos recursos naturais, tendo por consequência sérios prejuízos ao bem estar dos seres vivos em geral e à saúde humana (Hayashi, 2001).

Diferentes tipos de metais em solução frequentemente estão associados aos efluentes de muitas atividades industriais, principalmente o setor de manufatura primária. O efluente gerado contém basicamente poluentes insolúveis e contaminantes minerais, que na maioria dos casos são tratados mecanicamente, sendo que os metais e os contaminantes tóxicos são tratados quimicamente, ou então por métodos físico-químicos (Volesky, 1990).

A escolha e a aplicação do método e o tratamento relevante e mais apropriado é função não somente do tipo de efluente e seu volume, mas também do teor de resíduos sólidos valiosos, da toxicidade dos elementos, da possibilidade de transporte ao local de tratamento, entre outros. Deve-se considerar ainda aspectos relacionados ao modo de

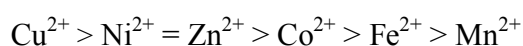
operação, a reutilização, a disposição e as leis e regulamentos existentes para o caso (Volesky, 1990).

Metais pesados não podem ser considerados, em sua totalidade, como causadores de males aos seres vivos, pois quando presentes em níveis de concentração de 100 ppb ou menos, adquirem papéis importantes em diversos processos metabólicos, biológicos e químicos (Moore, 1984).

Alguns metais são altamente reativos em determinadas condições. O níquel, por exemplo, possui a propriedade de solubilizar moléculas de hidrogênio e isso faz com que seja utilizado em muitas reações orgânicas. Exemplos, como este, de metais sendo utilizados como catalisadores de reações químicas podem ser encontrados extensivamente na literatura.

No corpo humano os metais pesados estão presentes em diversas etapas do metabolismo celular, assim como em muitos outros seres vivos. Estes metais atuam em reações altamente específicas, enzimáticas em sua grande maioria, e qualquer alteração no sistema que envolve estas reações, alguns efeitos negativos podem ser observados. No caso das metaloenzimas, sua estrutura dimensional é alterada se um metal diferente do esperado se liga ao seu sítio ativo. Além de eliminar um sítio ativo, impossibilita que o metal esperado se ligue aos demais sítios, devido à alteração tridimensional da enzima. Isso pode acarretar a inibição parcial ou total da reação em questão.

Íons metálicos se ligam às moléculas orgânicas com afinidades diferentes, isto é, alguns possuem prioridade nesta ligação e esta prioridade pode ser avaliada na série de William. O íon  $\text{Cu}^{2+}$  tem prioridade sobre o íon  $\text{Ni}^{2+}$  que tem prioridade sobre outros metais (Oelme, 1979). Pode-se verificar esta sequência de prioridades como mostrada abaixo:



Quando há uma concentração elevada destes íons no organismo, podem ocorrer substituições de um metal pelo outro, de acordo com a série de William. Dependendo da

reação enzimática afetada nestas substituições, os efeitos observados podem ser os mais diversos possíveis, indo desde a alteração da estrutura molecular de proteínas até o crescimento desordenado de uma célula, acarretando no desenvolvimento de um câncer.

Devido aos problemas que estes metais podem causar ao ser humano e ao ambiente pode-se estabelecer uma problemática para a utilização destes componentes na indústria. No entanto, não se pode eliminar estes metais dos processos industriais e por essa razão, verifica-se a necessidade de estudos em processos de remoção destes metais pesados dos efluentes de descarte e procedimentos para manuseio e utilização dos mesmos.

A seguir são apresentadas as principais características dos metais pesados de interesse para o estudo de bioadsorção desta tese de Doutorado: chumbo, níquel e zinco.

### **2.2.1 – CHUMBO**

O chumbo é um metal cinzento, azulado brilhante, não elástico, mole, riscável com unha, deixa traço cinzento no papel, dúctil, maleável, trabalhável a frio e é um razoável condutor de calor e eletricidade. Massa específica 11,37, baixo ponto de fusão (327 °C), massa atômica 207,2 e ponto de ebulição a 1717 °C, emitindo antes desta temperatura, vapores tóxicos, Rocha (1973).

O chumbo apresenta baixa resistência, porém desta e de outras características pode-se tirar vantagens. As chapas de chumbo são facilmente trabalháveis devido à alta ductibilidade e maleabilidade. O tubo de chumbo tem elevada flexibilidade cuja importância é realçada na facilidade de sua instalação.

O chumbo e seus compostos são mundialmente utilizados em muitos setores industriais devido às suas propriedades físicas e químicas. Sendo um dos materiais mais resistentes à corrosão, suportando o contato com diversos produtos químicos, inclusive o ácido sulfúrico, é usado na fabricação de acumuladores elétricos. As placas de baterias consistem de grades fundidas em ligas de chumbo, compactadas com uma pasta de óxido de chumbo, constituída principalmente de monóxido de chumbo (PbO), Bresciani (1974).



Esta é a aplicação mais comum, tornando o setor industrial de produção de baterias o maior consumidor mundial de chumbo e seus compostos.

O chumbo tem uma infinidade de aplicações. Entre elas destacam-se as seguintes: como proteção contra a corrosão; em tintas e pigmentos; ligas; fabricação de baterias elétricas; misturas antidetonantes; munição; material de embalagem; revestimento de cabos telefônicos e distribuição de energia elétrica; canos e chapas; instalações de energia atômica e isolamento acústico.

Segundo Bresciani (1974), na indústria de tintas, o chumbo é utilizado na forma de pigmentos anticorrosivos, tais como o óxido vermelho de chumbo ( $Pb_3O_4$ ). Estas tintas são utilizadas como proteção anti-corrosiva de superfícies metálicas, principalmente peças de aço. Existem ainda, tintas para aplicação sobre superfícies não metálicas a base de outros pigmentos, como o cromato de chumbo.

As atividades anteriormente descritas são fontes de contaminação por chumbo. Estas podem ocorrer por via direta, durante a fabricação e utilização de produtos a base de chumbo, ou indireta, pelo contato com água, ar ou alimentos contaminados através do lançamento de poluentes no meio ambiente.

O envenenamento de seres vivos, inclusive o homem, pode ter origem nas fontes mais comuns, tais como alimentos, ar e água contaminados. Em certas atividades profissionais, existe também a possibilidade de absorção do chumbo através da pele, Batalha (1977). São diversas as conseqüências decorrentes do envenenamento por chumbo nos seres vivos, dentre elas, podemos citar: complicações hematológicas; decréscimo na produção de hemoglobina; irritabilidade; mudanças comportamentais e retardamento mental.

Embora as características cumulativas do chumbo e seus efeitos tóxicos no organismo sejam conhecidas, ainda não foi exatamente determinada a quantidade diária do metal que uma pessoa pode tolerar sem apresentar qualquer modificação em seu estado de saúde. Devido à pouca informação a respeito da remoção de chumbo nos processos de

tratamento de água convencionais, recomenda-se que os níveis do metal não devam exceder a 0,05 mg/L nos mananciais para abastecimento público. Este valor também é recomendado tanto pela *Environmental Protection Agency* (EPA), quanto pelo *United States Public Health Service* (USPHS), Batalha (1977). Contudo, a Organização Mundial de Saúde (OMS) elevou o nível permitido para 0,1 mg/L, afirmando que, em muitos países, a água consumida ao longo de vários anos com este valor, não provocou nenhum efeito adverso na população.

No Estado de São Paulo, o limite estabelecido para descartes contendo chumbo também é de 0,5 mg/L, Braile (1993), segundo o Regulamento da Lei n° 997 de 31/05/1976, aprovado pelo Decreto n° 8.468 de 08/09/1976. Este limite também é estabelecido pela Resolução CONAMA 357.

### 2.2.2 – NÍQUEL

A maior parcela do níquel na natureza está sob a forma de minérios de sulfeto, juntamente com o ferro e o cobre (NiS; Fe<sub>5</sub>S<sub>6</sub> à Fe<sub>16</sub>S<sub>17</sub>; CuFeS<sub>2</sub>). O níquel também é encontrado como minérios de silicatos hidratados juntamente com o magnésio; Ni<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O); e como óxidos de ferro-níquel.

A valência do níquel é +2, mas, em casos muito restritos, podem estar presentes com valência +1 ou +4. Estas espécies não são estáveis em soluções aquosas, logo pode-se dizer que somente a espécie Ni<sup>2+</sup> encontra-se em solução. No caso de soluções diluídas de sais de níquel deve-se ter precauções com o pH, pois estes sais possuem característica levemente ácida, desta forma, num pH acima de 6,5 verifica-se a formação de um precipitado de óxido de níquel. Sendo assim, nas condições em que o níquel deve estar presente na forma iônica, como na adsorção, o pH deve ser controlado.

Na indústria, o níquel é utilizado em:

- 1 – Recobrimento de superfícies metálicas (eletrolise);
- 2 – Confecção de moedas;
- 3 – Ligas metálicas (utensílios domésticos);

4 – Baterias;

5 – Ligas de aço;

6 – Fabricação de catalisadores para reações de hidrogenação de óleos e gorduras e síntese de produtos químicos e farmacêuticos.

O níquel é um constituinte do ar atmosférico, possivelmente devido à queima de combustíveis fósseis e às emissões atmosféricas de incineradores industriais. O níquel não é um componente natural da água potável, mas é encontrado em alguns cursos de água devido à contaminação da indústria alimentícia e eletroquímica. Por outro lado, em plantas não-contaminadas, o níquel é encontrado em níveis relativamente altos, em comparação aos níveis observados em pessoas expostas à contaminação. Isto pode ser explicado pela sua propriedade de ativador de reações enzimáticas.

Nos animais, o níquel não possui nenhuma atividade funcional, embora seja comprovado que ele seja um ativador de reações enzimáticas *in vitro*. Também tem um papel importante nos constituintes genéticos, estando presente em concentrações consideráveis no RNA e DNA, o que indica que estão ligados à estabilização da estrutura destes compostos e dos ácidos nucleicos e à manutenção da estabilidade térmica. Um fato interessante, segundo alguns pesquisadores, é a presença do níquel em peixes, pássaros e insetos como constituinte de pigmentos (Homem, 2001).

Os sais de níquel não são absorvidos pela pele em quantidades suficientemente tóxicas, entretanto, a dermatite (uma reação de sensibilização da pele) é o efeito mais comum causado pela exposição direta ao metal. Dos compostos de níquel, a carbonila de níquel é o mais tóxico, pois é, comprovadamente, cancerígeno e possui um nível máximo de tolerância da ordem de 1 ppb. Além disso, é absorvido, facilmente, pela pele. A exposição a este composto, a uma concentração atmosférica de 30 ppm, por cerca de meia hora, é letal. Este composto é formado em um ambiente em que a temperatura seja maior que 100°C, na presença de monóxido de carbono. A fumaça do cigarro possui quantidades relativamente grandes da carbonila de níquel e, no caso de um fumante assíduo, temos o cenário de uma exposição crônica ao composto em níveis suficientes para o desenvolvimento do câncer.

A Legislação Brasileira, através da Resolução CONAMA n° 357 de 17/03/2005, estabelece como limite máximo para a emissão de níquel em efluentes aquosos o valor de 2,0 mg/L.

A contaminação pelo níquel resulta na eliminação do metal pela urina. Deste modo, no caso de uma exposição ao metal, o exame de urina é indicado para a confirmação da contaminação. Uma concentração de 0,5 ppm já é considerada crítica.

No caso de uma exposição aguda e recente ao níquel, indica-se a administração de um medicamento que contenha um agente ligante como o dietil-ditiocarbamato, que captura o metal, podendo minimizar os efeitos de contaminação.

Não existem estudos que confirmem a toxicidade sistemática do níquel, ou seja, independente de sua forma. Exceto, obviamente, no caso da carbonila de níquel. Doses da ordem de 0,1 ppm do metal causaram problemas no fígado e coração e doses altas causaram mal-estar, náuseas e desorientação.

### **2.2.3 – ZINCO**

O zinco, como produto industrial, só começou a ser produzido em 1740, em Bristol, na Inglaterra, por Giovanni Champion que empregava o processo de destilação, e trazia o minério da China e da Índia.

O zinco é considerado um metal raro na natureza, pois não existem tantos depósitos naturais deste metal como existe para o cobre, por exemplo. Este metal é obtido a partir de uma série de minerais, extraído sob as mais diferentes formas. Atualmente, a maior parte de zinco comercializado está sob a forma de carbonatos e sulfetos, sendo este último, a principal ocorrência do metal na natureza.

Sendo a principal consumidora de zinco metálico e de seus compostos, a área de galvanoplastia é também a principal fonte geradora de resíduos contendo zinco, sejam

resíduos líquidos ou sólidos. Em instalações de porte médio, o volume gerado de efluentes varia em torno de 2000 L/h, com uma concentração média de 80 mg/L de Zn(II), Braile (1993).

O tratamento mais utilizado para remoção deste metal é a precipitação. Esse tratamento mostra-se eficiente no caso do zinco, pois se consegue um efluente final, ao término do tratamento, contendo valores inferiores aos limites máximos exigidos pela legislação vigente. A Legislação Brasileira, através da Resolução CONAMA n° 357 de 17/03/2005, estabelece como limite máximo para a emissão de zinco em efluentes aquosos o valor de 5,0 mg/L.

A larga utilização do zinco em diversos ramos da indústria ocorre devido às suas propriedades químicas e metalúrgicas, sendo que as indústrias mais representativas são: galvanização ou zincagem a quente por imersão, deposição por aspersão de zinco (metalização), eletrodeposição de zinco ou zincagem eletrolítica, sherardização, tintas ricas em zinco e equipamentos de troca de calor.

A busca de soluções alternativas visando a redução da concentração de metais pesados, como os metais citados anteriormente, tem se tornado uma preocupação mundial no decorrer dos anos, como forma de preservar a qualidade dos mananciais de água para o futuro. A precipitação é um processo muito utilizado para a remoção destes metais de águas residuárias industriais. Este tipo de tratamento, no entanto, apresenta algumas desvantagens como, por exemplo, o fato de gerar grandes quantidades de resíduos sólidos.

### **2.3 – ADSORÇÃO**

Adsorção é um processo de separação em que componentes de uma fase líquida são transferidos para a superfície de um adsorvente sólido. Usualmente as partículas pequenas do sólido adsorvente são colocadas em um leito fixo e o líquido é passado continuamente através do leito até que o sólido esteja saturado e a separação desejada não possa mais ser alcançada.

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-líquido na qual explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos componentes dessas soluções. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas, Ruthven (1984).

A retenção de compostos em uma superfície sólida pode ser devido, em primeira instância, às forças de atração existentes na superfície do sólido originadas por uma falta de compensação de atrações, ou ligações dos átomos superficiais. Se considerarmos um átomo ou íon no centro de um sólido cristalino, é razoável supor que está sendo submetido pelas forças de atrações simétricas ao redor de seu campo. Se o átomo está na superfície, está exposto a forças de atração dos átomos do interior do sólido cristalino, mas ocorre falta de compensação simétrica nesses átomos superficiais, gerando uma atração nos compostos (ou partículas) que passam pela superfície do sólido. O fenômeno de adsorção ocorre com desprendimento de energia (processo exotérmico). O calor liberado por mol de substância adsorvida,  $Q$ , recebe o nome de calor de adsorção e depende de vários fatores como a natureza dos sólidos e da partícula, da temperatura que se efetua a adsorção e o local da superfície em que se agrega a partícula.

Uma grande variedade de materiais sólidos podem ser usados como adsorventes. Adsorventes não específicos como carvões ativados, óxidos metálicos e resinas trocadoras de íons têm sido usados, porém recentemente, adsorventes específicos têm sido considerados, introduzindo técnicas de remoção muito promissoras. Adsorventes específicos consistem de ligantes, agentes trocadores de íons ou quelantes, que interagem com os metais especificamente, e uma matriz de suporte que pode ser um material inorgânico, como óxido de alumínio, sílica ou vidro e polímeros.

Um dos pontos mais críticos no uso de um adsorvente é a adequação de sua estrutura porosa, que interfere diretamente sobre o fenômeno de difusão, refletindo sobre a

área superficial do sólido, influenciando os valores da velocidade de adsorção e da capacidade total de adsorção.

Informações moleculares são importantes para a dedução precisa dos mecanismos de reação que são essenciais para o entendimento dos fatores químicos e físicos que afetam os processos físicos e químicos de adsorção e dessorção dos metais. Embora haja uma evidência direta de polimerização de superfície e nucleação de hidróxido de metais, as condições que afetam este processo, como por exemplo pH, concentração do metal, superfície e propriedade dos adsorventes, não são claras. Sabe-se que a adsorção dos metais está correlacionada com as reações de hidrólise que são função do pH. Adsorção pode ser classificada como adsorção química e física, dependendo da natureza das forças superficiais.

### **2.3.1 – Isotermas de adsorção**

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. Para gases, a concentração é dada em porcentagem molar como uma pressão parcial. Para líquidos, a concentração geralmente é expressa em unidades de massa. A concentração do adsorvido no sólido é dada como massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente.

Os processos de adsorção foram primeiramente observados em sólidos porosos que tinham a capacidade de captar seletivamente grandes quantidades de gás em seus vazios. De acordo com a quantidade de adsorbato presente no gás, há uma quantidade definida de adsorbato presente na fase adsorvida. Isto ocorre quando se atinge o equilíbrio. Essas relações de equilíbrio são apresentadas em forma de modelos que correlacionam matematicamente as quantidades adsorvidas em equilíbrio com o meio circundante.

Algumas características, tais como a natureza do sólido (sítios ativos e distribuição de poros) e natureza do adsorbato (dipolos, forma e tamanho molecular) são determinantes no equilíbrio, segundo Ruthven (1984).

Oscik (1982) dividiu isotermas de solutos orgânicos em quatro classes principais de acordo com a natureza inicial da curva que descreve a isoterma e as variações de cada classe foram divididas em subgrupos de acordo com a configuração final dessas curvas. A Figura 2.3 apresenta um sistema para classificação de isotermas.

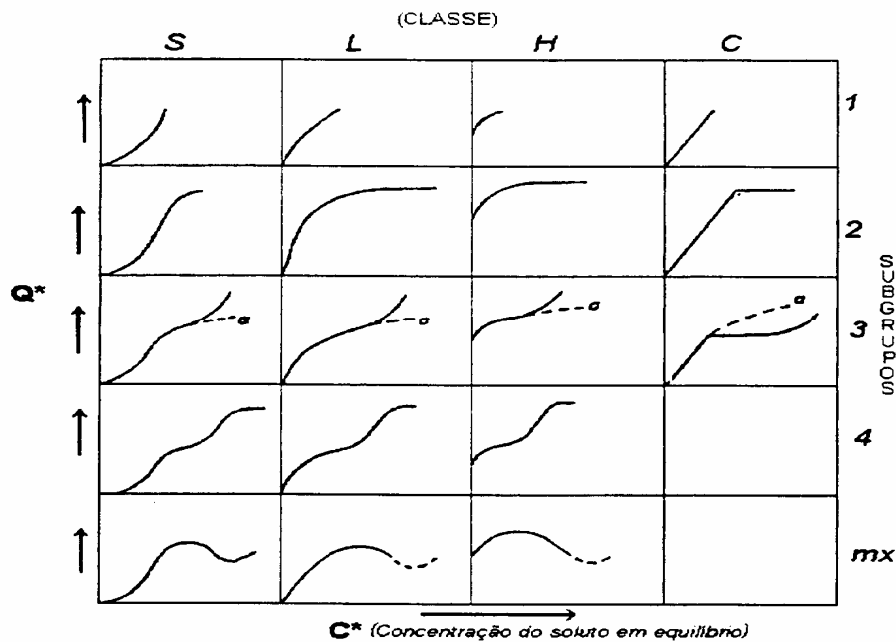


Figura 2.3 – Representação de algumas Isotermas, Oscik (1982).

Algumas isotermas com curvatura descendente são referidas como favoráveis, e algumas isotermas com uma curvatura ascendente são referidas como desfavoráveis. Estes termos corretamente implicam que adsorção frequentemente será usada para capturar pequenas quantidades de soluto de soluções diluídas. Como um resultado, uma isoterma favorável será especialmente efetiva em soluções diluídas, enquanto uma isoterma altamente desfavorável será particularmente ineficiente sob estas condições.

Os pesquisadores nomearam as quatro principais classes de isotermas como sendo: S e L – Isotermas do tipo Langmuir; H – alta afinidade; C – constante de partição. Foi verificado que as curvas do tipo L2 ocorrem majoritariamente na maioria dos casos em que se trabalhe com soluções diluídas.



As isotermas do tipo S aparecem quando três condições são satisfeitas, sendo elas:

- A molécula do soluto é monofuncional;
- Existe uma moderada interação causando um empacotamento vertical das moléculas na superfície do sólido;
- Há competição das moléculas do solvente ou de outras moléculas adsorvidas pelos sítios do adsorvente.

A definição de monofuncional apresentada pelos pesquisadores refere-se a moléculas que sejam razoavelmente hidrofóbicas.

As isotermas do tipo L mostram que quanto mais sítios de sólido são preenchidos maior é a dificuldade de se preencher sítios vagos por outras moléculas de soluto. Isto quer dizer que as moléculas do soluto não são orientadas verticalmente, ou que não exista forte interação com o solvente. Em suma esse tipo de isoterma aparece quando uma das seguintes condições ocorre:

- As moléculas são adsorvidas em camadas, isto é, a adsorção ocorre horizontalmente;
- Há uma pequena competição da superfície pelo solvente.

As isotermas do tipo H representam um caso especial de L. Neste caso o soluto apresenta alta afinidade e é completamente adsorvido pelo sólido. A parte inicial da isoterma é vertical.

Isotermas representadas por curvas do tipo C caracterizam uma partição entre o soluto e o adsorvente. Este tipo de curva é obtida para partição de um soluto em dois solventes imiscíveis. As condições que favorecem o aparecimento deste tipo de curva são:

- Os poros do suporte apresentam moléculas “flexíveis” tendo regiões com diferentes graus de cristalinidade;
- O soluto apresenta maior afinidade pelo adsorvente que o solvente;
- Devido à alta afinidade do soluto pelo adsorvente ocorre uma penetração mais forte, isto também é verificado por causa da geometria molecular do adsorvente dentro de sua região cristalina.

As isothermas mais comuns utilizadas para descrever o fenômeno de adsorção em sistemas biológicos são as isothermas de Langmuir e de Freundlich, que de acordo com a figura 2.3, pertencem à classe L.

### 2.3.2.1 – Isotherma de Langmuir

Uma das isothermas clássicas apresentadas na literatura provém da teoria de Langmuir, que assume a formação de uma camada homogênea sobre a superfície sólida, sem que haja interações entre as moléculas adsorvidas. A representação matemática desta isoterma é apresentada de acordo com a Equação 2.1.

$$Q = \frac{Q_{\max} b C_p}{1 + b C_p} \quad (2.1)$$

na qual  $C_p$  é a concentração da espécie em solução que está em equilíbrio com a quantidade adsorvida  $Q$ ,  $b$  é a constante de equilíbrio e  $Q_{\max}$  a máxima capacidade de adsorção.

Esta isoterma assume calor de adsorção constante, um número finito de sítios e a não existência de pontes de interação entre soluto-soluto, resultando um recobrimento em monocamada. A isoterma de Langmuir é bastante utilizada para descrever afinidade adsortiva.

Hipóteses a serem consideradas para o uso das isothermas de Langmuir:

- A superfície é tratada como sendo composta por somente um tipo de sítio de adsorção;
- Todas as espécies adsorvidas interagem somente com um sítio ativo e não uns com os outros, ou seja, cada sítio pode acomodar somente uma molécula;
- Adsorção é limitada a monocamada;
- Somente uma espécie de adsorbato pode ser adsorvida (ausência de competitividade);

- Energia de adsorção de todos os sítios ativos são iguais e independentes da presença de espécies adsorvidas nos sítios vizinhos;
- Solução é diluída;
- Adsorção é reversível.

### 2.3.2.2 – Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich corresponde a adsorção em sítios não uniformes. Nesse caso o calor de adsorção frequentemente diminui com o aumento da cobertura na superfície. A falta de uniformidade, todavia, pode existir previamente nos diferentes sítios de adsorção ou ser causada pelas forças repulsivas entre átomos ou moléculas adsorvidas. Especialmente no caso da ligação entre a superfície e o adsorbato ser parcialmente iônica, as repulsões podem se tornar grandes, diminuindo notadamente o calor de adsorção em cobertura mais elevadas (Moore, 1976). A Equação 2.2 descreve matematicamente esta isoterma.

$$Q = K_f \cdot C_p^{n_f} \quad (2.2)$$

na qual  $K_f$  é a constante da isoterma de Freundlich e  $n_f$  é o índice desta isoterma. Em muitos casos  $n_f$  é menor que um. O cálculo dos parâmetros desta isoterma sugere a construção de um gráfico de  $Q \times C_p$  nas coordenadas log-log, tornando os pontos experimentais na forma linear.

## 2.4 – BIOADSORÇÃO.

Devido ao aumento da concentração de alguns metais e o aumento dos efeitos tóxicos na liberação de metais pesados (tóxicos) ao ambiente, estudos de acumulação de metais visando a recuperação e remoção de metais de efluentes (soluções) têm sido estudados.

Métodos convencionais para remoção de metais de soluções incluem precipitação química, oxidação química ou redução, troca iônica, filtração, tratamento eletroquímico, tecnologias de membranas e recuperação por evaporação.

Estes processos podem ser ineficientes ou extremamente caros, especialmente quando os metais estão com concentrações na ordem de 1 a 100 mg/L de metais dissolvidos.

Métodos de remoção e recuperação de metais estão sendo estudados com base nas propriedades de seqüestro de metais de certos materiais de origens biológicas. Certos tipos de biomassas microbianas podem reter relativamente altas quantidades de íons metálicos por complexação ou sorção passiva. Isto é comumente conhecido como *bioadsorção*. Dessa forma, a bioadsorção de metais pesados por vários tipos de biomassas aparecem como uma nova alternativa de custo efetivo para descontaminação de efluentes contendo metais pesados.

Neste processo pode-se utilizar moderada quantidade de biomassa inativa para seqüestrar metais pesados tóxicos de efluentes, daí sua vantagem na utilização para remoção destes contaminantes de efluentes industriais.

De acordo com Volesky (1988), colunas de sorção de leitos empacotados é geralmente o equipamento mais eficiente para esta proposta. A fácil regeneração dos bioadsorventes aumenta a economia do processo tornando possível a reutilização em ciclos de sorção múltipla. A otimização do ciclo sorção/dessorção resulta em efluente livre de metal e pequeno volume de alta concentração de metal em soluções dessorvidas facilitando uma recuperação de metal convencional.

O modo ativo de acumulação de metais por células vivas é designado como *bioacumulação*. Este processo depende da atividade metabólica da célula, que pode ser significativamente afetada pela presença dos íons metálicos.

Vantagens comparadas com os métodos convencionais:

- Baixo custo de operação;
- Minimização do volume de lama química e/ou biológica para ser descarregada;
- Alta eficiência na desintoxicação de muitos efluentes diluídos;
- Reutilização do bioadsorvente; e
- Nenhum requerimento de nutrientes.

Bioadsorção, como um método passivo para seqüestrar metais ocorre por diferentes mecanismos físico-químicos, dependendo do número de fatores ambientais externos, tipo de metal, sua forma iônica na solução e o tipo de sítio particular ativo para seqüestrar o metal. Uma característica importante da bioadsorção é que os materiais podem recuperar metais quando estão mortos.

A distinção entre bioadsorção e bioacumulação é importante para a proposta de utilizar biomassas microbianas para a retenção de metais.

Bioacumulação que, tradicionalmente foi mais estudada por microbiologistas para analisar a sua importância toxicológica, é menos desejável para eventuais projetos de recuperação de metais, porque isso requer que as células estejam metabolicamente ativas em um ambiente especial. Este aspecto é refletido na queda da atividade da biomassa, na dificuldade de recuperar o metal devido ao sistema de recuperação do metal e da matriz intracelular.

Bioadsorção usualmente envolve rápido mecanismo de retenção do metal relatado na superfície da célula. O resultado da remoção por células mortas, inativas ou inativadas é rápido e de fácil recuperação do metal e reuso do material bioadsorvente. O potencial de remoção do bioadsorvente regenerado após cada ciclo de bioadsorção é extremamente importante.

Os bioadsorventes são basicamente de procedência naturais ou produzidos de biomassas com características de alta remoção de metais pesados. Os bioadsorventes

precisam ter características aceitáveis para a aplicação nos processos de remoção, como: durabilidade, porosidade, tipo de partícula, densidade e resistência para um amplo espectro de parâmetros das soluções, tais como temperatura, pH, etc. A formulação do material bioadsorvente deve resultar em um eficiente produto que seqüestra metais que pode ser efetivo e economicamente usado nos processos de bioadsorção em muitas aplicações possíveis. Um grande número de materiais bioadsorventes está sendo desenvolvido através de estudos de tipos de biomassas que possuem propriedades e afinidades para recuperação dos metais tóxicos.

Exemplos de utilização de bioadsorventes no tratamento e remoção de metais são descritos a seguir:

- Remoção de metais pesados;
- Remoção de metais nobres;
- Remoção de metais de Urânio;
- Controle de metais pesados em indústrias de chumbo.

Bioadsorventes são preparados da abundância natural e/ou biomassa lavada de alga, musgo, fungo ou bactéria que é inativa e usualmente tratada por lavagens com ácidos e/ou bases antes da secagem final e granulação. Alguns tipos de biomassas têm sido imobilizados em uma matriz polimérica sintética e/ou grafitada sobre um suporte de material inorgânico como a sílica.

Existem muitos materiais biológicos que removem metais pesados, mas somente aqueles com capacidade suficientemente alta e seletividade de ligar metais são convenientes para o uso de processos de bioadsorção em larga escala. Muitos tipos de biomassas têm sido testados visando avaliar sua capacidade de remover metais sobre várias condições. As biomassas de origem microbiana têm tido um interesse particular.

O próximo desafio real para o campo da bioadsorção é o de identificar os mecanismos de retenção de metais por biomassa morta. Vários bioadsorventes têm sido testados, muitas evidências têm sido coletadas, identificando a troca de íons como o principal mecanismo de bioadsorção de metais.

Os microrganismos aquáticos, e em particular as algas, sustentam-se na linha limite de exposição à poluição. Até recentemente as pesquisas concentraram-se nos efeitos tóxicos de metais pesados e radioativos sobre diferentes espécies de algas, focalizando principalmente os aspectos toxicológicos sobre as populações das algas. Os efeitos de superconcentração de metais pesados sobre a proliferação de espécies de algas de vários gêneros têm sido estudados, bem como com o potencial de acumulação dos metais nas células algáceas vivas.

## 2.5 – BIOADSORVENTE – ALGAS.

O termo Alga, desde a sua proposição por Lineu em 1753, vem sendo aplicado a uma variedade de organismos e sua interpretação é tão discutida, que não se lhe pode mais hoje atribuir um significado preciso, segundo Round (1983).

Para Bicudo (1970), na sua acepção mais ampla, seriam algas todos os talófitos e protistas clorofilados, incluindo-se, ainda, os seus “aparentados” não pigmentados. Segundo a maioria dos especialistas modernos, compreendem um total de 12 classes – *Chlorophyceae*, *Xanthophyceae*, *Chrysophyceae*, *Bacillariophyceae*, *Euglenophyceae*, *Dinophyceae*, *Cryptophyceae*, *Desmokyntae*, *Cyanophyceae*, *Phaeophyceae*, *Rhodophyceae* e *Chloromonadophyceae* – além de vários grupos menores, ainda pouco estudados. As algas apresentam uma extensa história fóssil, algumas delas possivelmente remontando ao período de origem dos vegetais fotossintetizantes.

Essa grande variedade de organismos considerados como algas torna-os um grupo bastante heterogêneo. A variação de tamanho desses organismos também é muito grande, desde células diminutas de uns poucos microns de diâmetro até às enormes algas do oceano Antártico, com dezenas de metros de comprimento. Também, a cor das algas é variável e é utilizada como uma das formas de classificação das espécies. Pode-se encontrar algas verdes, amarelas, vermelhas, pardas, castanho-douradas, azuis, etc.

As algas podem existir em todos os ambientes, exceção às regiões arenosas desérticas. A grande maioria das algas são autotróficas, ou seja, sintetiza os metabólitos essenciais a partir de substâncias químicas relativamente mais simples e energia luminosa. Certas formas de *Chlamydomonas*, *Chlorella*, *Peridinium*, não conseguem desenvolver outro mecanismo metabólico além da fotossíntese.

Várias pesquisas usando espécies distintas de algas estão sendo realizadas e todas mostram que algas são excelentes bioadsorventes. Costa (1996) desenvolveu um trabalho de seleção de macroalgas, para a utilização como recheio em colunas de adsorção, com o objetivo de remover cádmio, cobre e zinco de efluentes de indústrias minero-metalúrgicas, e com uma característica muito importante de possuir baixo custo, o que faz dessa modalidade de alga um bom bioadsorvente.

A biomassa adsorvente (Alga) deve possuir algumas características principais tais como:

- Elevada capacidade de remoção, entre 70 e 100 mg de metal capturado por grama de biomassa seca, remoção superior a 90%;
- Tanto os processos de adsorção como o de dessorção devem ser rápidos e eficientes;
- Custo baixo;
- Possibilidade de reutilização em novos ciclos;
- A separação metal-alga deve ser fácil e barata.

O termo bioadsorção, segundo Volesky, 1990, refere para muitos modos de retenção da biomassa morta. O seqüestro do metal por diferentes partes da célula pode ocorrer via:

- Complexação;
- Coordenação;
- Quelação dos metais;
- Troca iônica;
- Adsorção;
- Microprecipitação inorgânica.



Qualquer combinação dos mecanismos anteriores pode ser funcional para a imobilização de uma ou mais espécies metálicas sobre o bioadsorvente. Cátions metálicos são atraídos por sítios de carga negativa na superfície da célula. Um grande número de ligantes aniônicos participa na ligação do metal, tais como os grupos fosforila, carboxila, sulfidríla e hidroxila das proteínas das membranas celulares.

### 2.5.1 – MORFOLOGIA

As algas abrangem desde formas unicelulares, coloniais, filamentosas e sifonáceas até os complexos talos parenquimatosos das algas superiores. A Figura 2.4 mostra as duas principais características de uma célula de alga, onde se distinguem a parede celular e o interior celular com suas organelas.

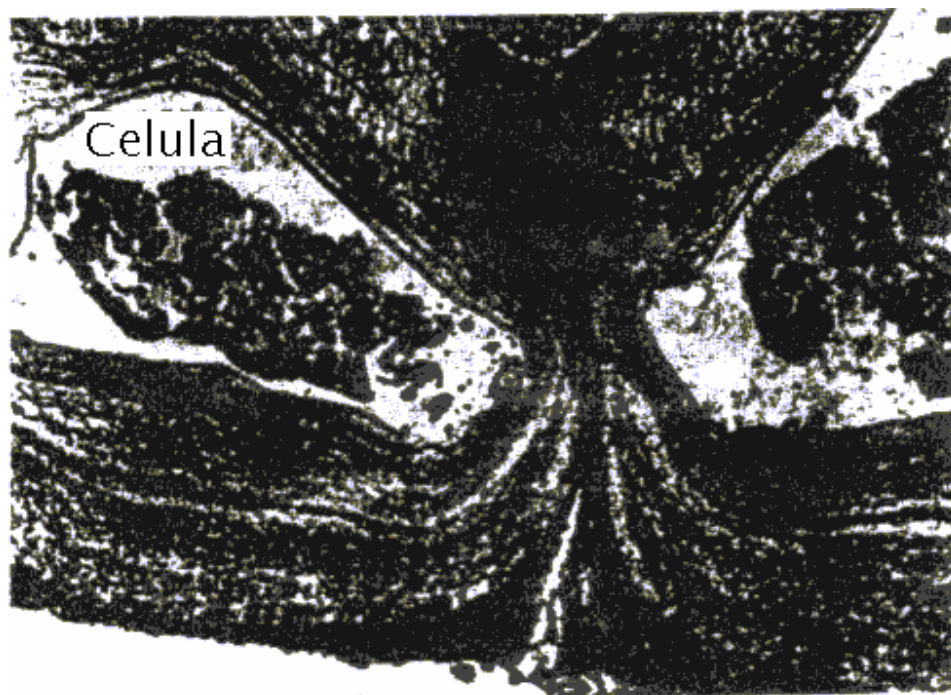


Figura 2.4 – Micrografia eletrônica de células da alga marinha *Ascophyllum nodosum* – aumento de 7160 (Volesky, 1990).

Os constituintes da parede celular representam um papel importante na ligação e remoção de metais. Eles também indicam diferenças entre as principais classes das algas. A

celulose é encontrada associada à pectina na parede das células das algas, junto com outros constituintes como algina, flucoídina e ésteres de sulfato de poligalactose. Na parede celular das algas marrons são encontradas, algina, flucoídina e celulose. Ágar ocorre em algas vermelhas bem como xilanos, mas não contém celulose. Na maioria das algas verdes, a parte externa da parede celular é constituída de pectina e celulose. As paredes das células das algas são freqüentemente porosas na sua estrutura, permitindo a passagem de moléculas e íons livremente através das paredes. Também é interessante destacar que a maioria das membranas celulares é permeável às moléculas neutras, mas não aos íons. A porosidade da estrutura da parede celular e os seus constituintes podem promover um arranjo de ligantes químicos, ligações de grupos funcionais, que são capazes de remover íons metálicos. As diferenças nos constituintes da célula e na composição e estrutura da parede celular das várias espécies da alga podem servir como base para a remoção seletiva de muitas espécies metálicas.

Diversas espécies de algas são conhecidas por sua capacidade de concentrar íons metálicos de soluções aquosas e têm sido utilizadas como bioadsorventes de metais de efluentes industriais servindo de sequestrador de metais tóxicos, ou na recuperação de metais preciosos.

Alguns estudos descrevem o uso destes organismos como adsorventes passivos de metal pesado, substituindo as resinas convencionais. O conhecimento dos mecanismos pelos quais os metais são captados serve de base ao desenvolvimento de processos destinados às suas remoção e recuperação. Procurando entender a natureza da interação de metais com algas, Crist et al.(1981) analisaram o comportamento do pH da solução do metal na bioadsorção, concluindo que metais realizam troca em sítios carboxilados ou sulfatados, provavelmente situados nas paredes aniônicas do polissacarídeo.

Segundo Volesky (1990), algumas experiências bem sucedidas já foram feitas utilizando biomassa microbiana altamente seletiva, como matéria-prima.

As células das algas têm área superficial grande com sítios capazes de proverem ligações rápidas e reversíveis de cátions. Esta superfície celular consiste num mosaico de

sítios trocadores catiônicos e aniônicos nas paredes celulares. A superfície exterior das algas tem uma composição de proteínas e carboidratos com as quais as espécies metálicas podem reagir.

Schneider e Rubio (1996), trabalhando com biomassas de plantas aquáticas, caracterizaram os sítios responsáveis pela bioadsorção como grupos ácidos presentes na superfície das plantas, dentre eles, o principal grupo responsável pela reação de troca iônica foi indicado como uma carboxila, a qual confere caráter aniônico às superfícies algáceas, permitindo descrever a reação de troca para o metal, como por exemplo, com o metal cobre.

A presença desses aminoácidos nas algas confere possibilidades de ligações eletrostáticas em razão da existência de elétrons disponíveis, o que facilita a incorporação de metais. Estas atrações eletrostáticas devem ocorrer com alguns metais como Ca e Na (Crist et al. 1981, 1988), através de ligações covalentes com íons (Van Cutsem e Gillet, 1983; Van Cutsem et al., 1984) e por reações com certos metais nobres (Greene et al., 1986; Watkins et al., 1987). Ânions com grupos carboxilatos da pectina e grupos poliméricos do ácido galacturônico são os sítios mais comumente encontrados e tidos como responsáveis por essas interações eletrostáticas. Estas substâncias são predominantemente encontradas em *Oedogonium* (Pearmutter e Lembi, 1980) e *Nautilis flexilis* (Van Cutsem e Gillet, 1982, 1983; Crist et al., 1981, 1988). Os grupos amino, carboxil, o imidazol da histidina, o nitrogênio e o oxigênio da ligação peptídica nas paredes celulares das algas podem ser avaliados pelas suas capacidades de formação de compostos de coordenação com íons metálicos. Através destes mecanismos pode também ocorrer troca de prótons, dependendo do pH do meio.

As paredes superficiais das algas apresentam caráter aniônico e isso explica a sua afinidade pelos cátions metálicos em solução. Essa característica das paredes das algas é verificada graças à complexidade e a heterogeneidade de polissacarídeos na sua estrutura, fazendo com que haja várias divisões algáceas com diferentes capacidades de remoção.

A interação metal-alga pode ser precedida pelo transporte através da membrana celular para o citoplasma (Huang et al., 1990; Harris e Ramelow, 1990; Xue, 1988). Além

dos mecanismos de adsorção e de ligação metálica que ocorrem na presença de microrganismos, as substâncias do fitoplâncton podem também complexar com os metais regulando a bioacumulação, toxicidade e transporte de traços de metais da membrana biológica (Korazac et al., 1989; Sunda et al., 1976). Elementos divalentes, dispersos nas macromoléculas orgânicas como estabilizadores estruturais, também podem contribuir com o processo através de troca iônica (Percival, 1979; Rees, 1972).

Estudos relatam a relação entre a morfologia microbiana e seu efeito na acumulação de metais (Beveridge, 1989), descrevendo que a interação entre espécies iônicas e estruturas de superfícies biológicas é inevitável. A acumulação superficial ocorre através de reação de complexação e troca iônica com constituintes da estrutura externa de organismos vivos. Esse processo é fundamentalmente baseado na composição polissacarídea de cada micro ou macrorganismo, podendo ocorrer variações estruturais no nível da divisão, gênero, espécie e até mesmo linhagens dentro de uma mesma espécie. Essa variabilidade estrutural é função da síntese de polissacarídeos frente às condições ambientais.

A diversidade de estruturas biológicas existentes torna bactérias, algas, fungos e outros organismos de maior complexidade estrutural, potenciais resinas biológicas. O possível emprego de uma ou outra biomassa será função de uma série de fatores de ordem técnica e econômica. O emprego de macroalgas para bioadsorção de metais, além de ser mais promissor sob o ponto de vista técnico e econômico, permite uma melhor operacionalização de sistemas contínuos e tratamento de grandes volumes de efluentes.

De acordo com Toledo (1953), os primeiros grandes esforços no sentido de explorar as algas marinhas no nosso litoral ocorreram durante a Segunda Guerra Mundial, como decorrência da elevação do preço do ágar e da imigração de orientais, em especial japoneses, que se iniciou mais ou menos na mesma época.

Para Oliveira Filho (1977), as grandes quantidades de algas que o mar lança às praias em certas regiões da costa poderiam ser aproveitadas como adubo, persistindo, porém, o problema da heterogeneidade de sua composição, a qual varia com o local e a época do ano.

Toledo (1953) descreve a coleta de algas no litoral paulista e com relação à regeneração das áreas cortadas diz, textualmente: “a reconstituição do vegetal, nas partes devastadas pela colheita, é muito rápida. Mesmo colhendo quase tudo, ele se refaz de uma maré a outra, provavelmente à custa de esporos”.

As algas têm sido propostas para tratamento de efluentes industriais (Darnall et al., 1986) e monitoramento de Cu e Hg em estuários (Seeliger e Cordazzo, 1982), tendo em vista a natureza dos processos de adsorção de metais em paredes celulares de algas. Nestes processos admite-se a ocorrência de retenção dos metais por dois mecanismos: adsorção com o metal podendo se ligar aos diferentes sítios livres das algas, e sem troca de carga e troca iônica com o íon metálico substituindo outro íon existente nas paredes das células das algas.

Volesky (1990), em um estudo que mostrou que biomassa de fungo tratada com soluções de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Na}^{+}$  liberou estes cátions de metal leve na solução enquanto sorvia  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Mais adiante, a quantidade de metal pesado passado para a biomassa e o metal leve passado para o líquido mostravam ser aproximadamente iguais. A existência dos dois tipos de ligação metal-alga foi evidenciada pelo aparecimento de duas diferentes inclinações na isoterma linearizada segundo o modelo de Langmuir.

A provável troca de íon deve-se à presença de grupos carboxil fracamente ácidos ( $\text{RCOOH}$ ). Segundo Crist et al., (1988) o processo é essencialmente de troca iônica com prótons e metais da parede celular, principalmente Ca e Mg. As constantes de equilíbrio encontradas para vários metais são assim essencialmente as constantes de troca iônica para Ca e Mg ligados com ânions dos carboidratos.

A contribuição de outros grupos funcionais presentes nas células e nas paredes das células de algas e fungos, como os grupos  $\text{ROSO}_3^-$  (Grupo sulfato altamente ácido) e os grupos de amino chitin ( $\text{R}_2\text{-NH}$ ) e chitosan ( $\text{R-NH}_2$ ) eram também sujeitos a análises. Todas estas trocas apresentam uma dependência do pH. O pH para máxima retenção é maior para os grupos amino que para os grupos carboxil, mas a retenção por grupo amino é aproximadamente 10% da capacidade de retenção total destes fungos.

Os integrantes do Grupo carboxil são reconhecidos por suas altas afinidades por prótons. Porém, há uma desvantagem por usar biomassa lavada por ácido: são afetados por prótons na forma H-saturada.

Na conversão da forma-H para Na e/ou Ca/Mg por lavagem com solução de  $\text{NaHCO}_3$  a capacidade da coluna mais que triplicou. Formas Na e K não são estáveis para bioadsorventes de algas.

A maioria dos processos industriais contém mais que um metal pesado tóxico. Consequentemente, bioadsorção em colunas envolve competitividade na troca do íon pelo modo com que todos os metais pesados tóxicos competem por um número limite de região de retenção sobre o bioadsorvente. Assim, o tempo de operação da coluna de bioadsorção é determinado pelo metal tóxico com a menor afinidade presente na alimentação. Esse tempo de operação da coluna pode ser reduzido se o efluente industrial contiver metal não tóxico interferindo com a sorção do metal tóxico.

Segundo Kuyukak (1989) a bioadsorção de metais pesados, em especial em países desenvolvidos, já é uma realidade industrial, através do desenvolvimento de produtos com características bem definidas, tanto do ponto de vista biológico como de natureza física. Como exemplo a empresa americana Advanced Minerals Technologies, desenvolveu uma tecnologia para recuperação de metais e tratamento de efluentes, denominada AMT-BIOCLAIM<sup>TM</sup>. Segundo Scott (1992) o processo se baseia no emprego de grânulos de biomassas secas empregadas como recheios de colunas de empacotamento para captação contínua de metais.

O comportamento cinético, as isotermas de equilíbrio, bem como outros parâmetros do processo de remoção são analisados de acordo com os estudos de adsorção descritos no item 2.3 e no Capítulo 3.

## 2.6 – MODELAGEM E SIMULAÇÃO ANALÍTICA E NUMÉRICA

O uso de técnicas numéricas para a solução de problemas complexos da engenharia e da física é, hoje, uma realidade, graças ao desenvolvimento de computadores de alta velocidade e de grande capacidade de armazenamento. Em função dessa disponibilidade computacional, que cresce exponencialmente, o desenvolvimento de algoritmos para a solução dos mais diversos problemas tem recebido enorme atenção dos analistas numéricos. Tornando assim, cada vez mais fácil, tanto no meio acadêmico-científico como no industrial, o uso de técnicas numéricas para solução desses problemas, uma vez que os custos para a aquisição dos equipamentos necessários serão cada vez menores.

O engenheiro, o projetista incumbido de resolver um determinado problema tem à sua disposição, fundamentalmente, três ferramentas:

- 1 – Métodos analíticos;
- 2 – Métodos numéricos (experimentações numéricas) e
- 3 – Experimentação em laboratório.

Os métodos analíticos e numéricos formam a classe dos métodos teóricos, pois ambos objetivam resolver equações diferenciais. A diferença está apenas na complexidade da equação que cada método pode englobar. Os métodos analíticos têm a desvantagem de serem aplicáveis apenas em problemas cujas hipóteses simplificativas os desviam demasiadamente do fenômeno físico real. Além disso, são aplicados, normalmente, a geometria simples e condições de contorno também simples. Obviamente, as soluções analíticas não devem ser descartadas e uma das suas importantes aplicações é, exatamente, para validar casos limites de modelos numéricos e auxiliar no desenvolvimento de métodos numéricos mais robustos. Uma vantagem significativa é a obtenção da solução em forma fechada, requerendo baixíssimos tempos de computação. Se um método analítico for suficiente para resolver o problema de interesse dentro dos níveis de precisão e exigência necessários, ele deve ser preferido. Uma regra básica que deve ser observada em engenharia é o uso da ferramenta adequada ao tamanho do problema em questão, Maliska (1995).

Com relação à experimentação em laboratório, sua grande vantagem é o fato de tratar com a configuração real. Ela é, entretanto, de altíssimo custo e muitas vezes não pode ser realizada, por questões de segurança, como é o caso da transferência de calor no núcleo de reatores nucleares, ou pela dificuldade de reprodução das condições reais, como, no escoamento supersônico a grandes altitudes ou na simulação de reservatórios de petróleo. Na ausência de modelos matemáticos estabelecidos e em geometrias extremamente complexas, muitas vezes é a única alternativa de que o projetista dispõe.

A experimentação numérica (uso de técnicas numéricas), por sua vez, praticamente não apresenta restrições, podendo resolver problemas com complicadas condições de contorno, definidos em geometrias arbitrárias e apresentando resultados com uma elevada rapidez. Os dados obtidos devem ser, entretanto, confiáveis e este é um ponto de extrema importância a ser observado pelo analista.

Existem dois níveis de erros que podem estar presentes na solução numérica quando os resultados são comparados com a realidade de um problema físico: no primeiro nível estão os erros numéricos propriamente ditos, resultados da má solução das equações diferenciais. Para detectá-los, os resultados devem ser comparados com outras soluções, analíticas ou numéricas, verificando se a equação diferencial foi corretamente resolvida. Aspectos como precisão da solução e convergência do algoritmo são testados nesta fase, que pode ser chamada de validação numérica. Esse processo atesta a qualidade do modelo numérico. No segundo nível estão os erros, resultados do uso de equações diferenciais que não representam adequadamente o fenômeno. A validação física, portanto, preocupa-se com a fidelidade do modelo matemático para com o problema físico em questão.

Na visão da engenharia, este é o ponto que interessa. Logo, a ferramenta numérica é adequada e confiável quando se está de posse de um método numérico que resolva corretamente as equações diferenciais, e de um modelo matemático que, sabidamente, represente com fidelidade o fenômeno físico. É bom lembrar que nada ajuda, do ponto de vista da engenharia ter um excelente modelo numérico, se o modelo matemático (isto é, as equações diferenciais escolhidas) não representa o fenômeno que se quer modelar.



A Figura 2.5 detalha os dois níveis de validação. A comparação dos resultados numéricos (RN) com os resultados analíticos (RA), se existirem, ou com outros resultados numéricos, caracteriza a validação numérica. Por outro lado a comparação de RN com os resultados experimentais (RE) identifica a validação física.

Observa-se que qualquer processo para obter os resultados de um problema físico é suscetível a erros. No caso, os procedimentos que podem levar a distanciar a realidade física dos resultados obtidos encontram-se listados nas chaves da Figura 2.5. Portanto, sempre que isto for constatado, deve-se conferir esses procedimentos.

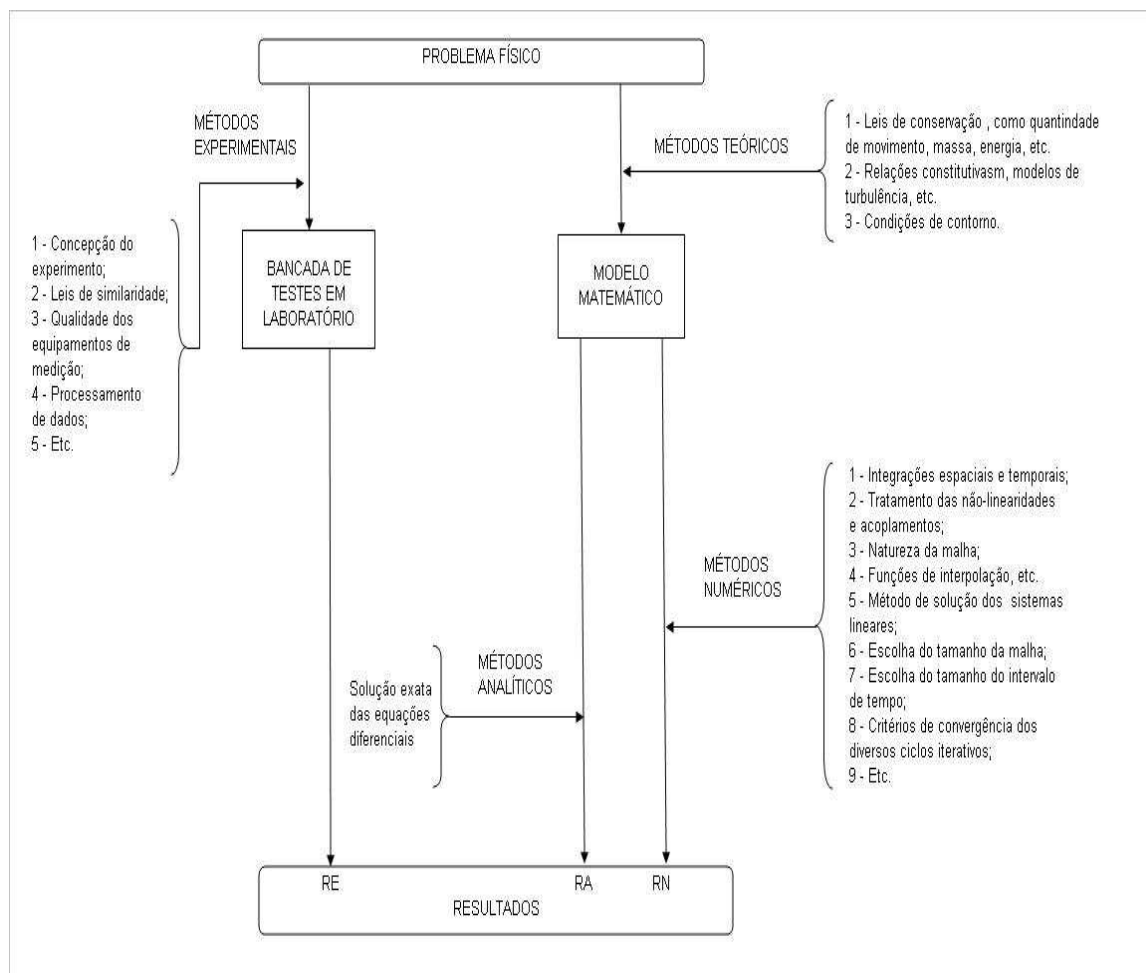


Figura 2.5 – Métodos de solução de um problema físico, Maliska (1995).

A obtenção da solução de qualquer problema físico requer a habilidade da criação do modelo matemático correspondente. O modelo matemático deve ser tal que possa ser resolvido com tempos de computação não-proibitivos e que os resultados obtidos bem representem o fenômeno físico em questão. Obviamente, atingir este objetivo não é tarefa fácil. A Figura 2.5 mostra, de maneira esquemática, a tarefa exigida ao buscar-se a solução de um problema, Maliska (1995).

Para a obtenção do sistema de equações representado na Figura 2.5 pelo quadro Modelo Matemático, a decisão importante a ser tomada é com relação ao nível no qual os balanços de conservação são realizados. Citando os extremos, os balanços de conservação podem ser feitos tanto em nível molecular, originando uma equação para cada molécula, como sobre volumes de controle, que podem até, em determinadas direções, coincidir com o domínio de solução. Nesses extremos, varia muito a complexidade dos métodos numéricos adequados a cada situação.

### **2.6.1 – DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO NUMÉRICO.**

A tarefa de um método numérico é resolver uma ou mais equações diferenciais, substituindo as derivadas existentes na equação por expressões algébricas que envolvem a função incógnita. Um método analítico que tivesse a habilidade de resolver tais equações nos daria a solução em uma forma fechada e seria possível, então, calcular os valores das variáveis dependentes em nível infinitesimal, isto é, para um número infinito de pontos.

Por outro lado, quando decidimos fazer uma aproximação numérica da equação diferencial, aceitamos ter a solução para um número discreto de pontos, esperando que, quanto maior for este número de pontos, mais próxima da solução exata será a nossa solução aproximada (ou numérica). É fácil entender então que, se decidirmos calcular 100 valores da variável no domínio, teremos 100 incógnitas, sendo necessárias 100 equações algébricas para o fechamento, formando um sistema de 100 equações a 100 incógnitas. Se quisermos tornar mais precisos nossos cálculos, aumentando o número de incógnitas, o sistema linear a ser resolvido, logicamente, também vai aumentando, proporcionalmente, em número de equações. O esforço computacional também cresce e de forma não-linear.

### 2.6.2 – CONSISTÊNCIA, ESTABILIDADE E CONVERGÊNCIA

Em geral, os problemas práticos de interesse da engenharia e da física dão origem a sistemas de equações complexos sobre cujos comportamentos matemáticos pouco se conhece. Por exemplo, quando temos um problema governado por uma única equação, e ainda linear, existem ferramentas matemáticas que podem provar se uma determinada aproximação numérica é estável e convergente. Quando estamos trabalhando com sistemas de equações não-lineares, resolvidas em geral de forma seqüencial, onde acoplamentos delicados estão presentes, é muito difícil provar matematicamente que uma aproximação numérica é estável e convergente. Seria um presente maravilhoso aos usuários de métodos numéricos se os analistas numéricos pudessem fornecer as condições (tamanho da malha, tamanho do intervalo de tempo, coeficientes de relaxação, etc.) para que as aproximações numéricas dos problemas acoplados e não-lineares fossem estáveis e convergentes, Maliska (1995).

Por não se ter esses parâmetros é que simular numericamente, além de exigir o perfeito conhecimento da física do problema, requer experiência para encontrar os parâmetros que levem o processo iterativo para convergência.

Um dos requisitos fundamentais de uma aproximação numérica é que ela reproduza a equação diferencial quando os tamanhos da malha espacial e temporal tendam a zero. Isto é, os erros de truncamento devem tender a zero quando a malha tender a um infinito número de pontos. A aproximação numérica que possuir essa característica é dita consistente. Em resumo, as equações discretizadas devem tender às equações diferenciais, quando a malha tender a zero. Aparentemente, esta é uma questão óbvia, mas existem aproximações nas quais os erros de truncamento crescem com o refinamento da malha. Felizmente, todo modelo numérico desenvolvido a partir das equações na forma conservativa usando volumes finitos é consistente.

Outra característica importante desejada é que a solução numérica obtida seja a solução exata das equações discretizadas, ou seja, tenha estabilidade. Aqui, diversos fatores

interferem, tais como erros de arredondamento de máquina, que vão se multiplicando e podem instabilizar a solução; dificuldades de tratamentos de acoplamentos entre as variáveis, fazendo com que algumas variáveis evoluam mais rapidamente que outras, provocando instabilidades, etc. A questão da estabilidade é o mais sério problema na obtenção da solução numérica exatamente pela falta de conhecimento das características matemáticas das aproximações, conforme já discutido.

Consistência e estabilidade são condições necessárias e suficientes para a convergência. A solução numérica é convergente quando é estável e tende para a solução das equações diferenciais quando a malha é refinada.

## CAPÍTULO 3

### MODELAGEM DO PROCESSO, MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 – MODELAGEM PARA O PROCESSO

Para estudar o comportamento de um processo químico pode-se atuar de duas maneiras: através de experimentação, ou analisando um modelo que represente o mecanismo em estudo.

A experimentação tem a vantagem de gerar respostas que representam o comportamento real. Porém têm inconvenientes básicos, tais como: custo, tempo, riscos, etc.

O segundo método, o uso de modelos, tem como principal vantagem o fato de se trabalhar com uma representação do Processo Químico, que é normalmente executada matematicamente, sendo, portanto, de fácil execução devido aos computadores existentes atualmente. O modelo é um conjunto de equações matemáticas que representam o desempenho do processo químico. Assim, resolvendo as equações, pode-se obter respostas numéricas de variáveis do processo, que propiciam o conhecimento do comportamento.

A simulação de processos é uma ferramenta que permite a compreensão do funcionamento de um processo químico sem a necessidade de ensaios experimentais. Consiste basicamente na execução de um programa computacional que apresenta a modelagem matemática do processo. Atualmente existem softwares comerciais que facilitam a construção dos modelos e sua execução.

Os modelos empregados neste trabalho foram desenvolvidos a partir das isotermas estudadas em processos de bioadsorção (Pagnanelli, 2001; Ho, 2000; Hayashi, 2001; Puranik, 1999; Volesky, 1990). O estudo do processo em batelada (banho finito) e processo contínuo (coluna extratora) apresentados nesta seção e utilizados neste trabalho foram desenvolvidos por Silva (2000).

### 3.1.1 – Isotermas para o processo

O conceito clássico de troca iônica baseado nas constantes de equilíbrio de troca e fatores de separação pode ser aplicado para o processo de retenção de metal pesado em algas. Uma análise quantitativa do processo de equilíbrio metal-alga é realizada procurando-se descrever os resultados da isoterma experimental. Considerando-se um contato superficial por adsorção/troca iônica, foram propostos modelos do tipo Langmuir e Freundlich para serem avaliados.

A bioadsorção de metais por algas marinhas inativadas foi avaliada de forma distinta do que se faz usualmente para a avaliação da captação de metais por algas vivas. Neste caso, a bioadsorção do metal se baseia na consideração de que apenas a adsorção é o mecanismo atuante na captação, sem o envolvimento metabólico. Assim sendo, para os estudos das isotermas de equilíbrio, estudo do processo em batelada e o estudo do processo contínuo utilizaram-se os conceitos do mecanismo de adsorção.

As análises das isotermas foram realizadas a partir de trabalhos obtidos da literatura na tentativa de obter a isoterma de equilíbrio que represente o modelo de bioadsorção para os metais em estudo e assim desenvolver os modelos para o estudo do processo em banho finito e na coluna extratora. Além dos modelos clássicos existentes avaliou-se as isotermas que introduzem parâmetros para estudo do comportamento de um efluente contendo mais de um metal na solução. As isotermas foram obtidas através de trabalhos realizados por Pagananelli et al., 2001 e por Ho e Mckay, 2000.

Estas isotermas estudam a relação de equilíbrio entre a quantidade de metal removida pelo adsorvente,  $Q$  e a concentração residual do metal em solução,  $C_p$ . Com esta isoterma pode-se desenvolver os modelos de bioadsorção, que na sua estruturação apresentam relações de balanços de massas avaliando a quantidade de metal que entra, sai e que é acumulado durante a execução dos ensaios.

### 3.1.1.1 – Isoterma de Langmuir

O processo de equilíbrio de bioadsorção metal-alga pode ser representado pela isoterma de Langmuir, apresentada pela Equação 3.1.

$$Q = \frac{bQ_{\max}[C_P]}{1 + bC_P} \quad (3.1)$$

E na forma linearizada, pela Equação 3.2.

$$\frac{[C_P]}{Q} = \frac{[C_P]}{Q_{\max}} + \frac{1}{bQ_{\max}} \quad (3.2)$$

Onde:

- $[C_P]$  é a concentração das espécies livres em solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ );
- $Q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a quantidade de metal adsorvida no equilíbrio;
- $Q_{\max}$  é a quantidade máxima de metal adsorvida ( $\text{mg.g}^{-1}$ );
- $b$  é a constante de equilíbrio ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).

### 3.1.1.2 – Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich corresponde à adsorção em sítios não uniformes. Para o processo de retenção do metal, a Equação 3.3 mostrada no Capítulo 2 descreve matematicamente esta isoterma.

$$Q = K_f \cdot [C_P]^{n_f} \quad (3.3)$$

Onde:

- $K_f$  é a constante da isoterma de Freundlich;
- $n_f$  é o índice desta isoterma.

### 3.1.1.3 – Modelos de Isotermas multicomponentes

O equilíbrio é estabelecido quando a concentração na solução está em equilíbrio dinâmico com a concentração que se encontra na superfície.

Para análise do equilíbrio envolvendo dois metais na solução, pode-se trabalhar das seguintes formas:

- Utilizando isotermas de Langmuir e Freundlich mostradas nas Equações 3.1 e 3.3; ou
- Trabalhar com modelos onde se observam os fatores de interferência pela combinação dos metais.

#### a) – Modelo de Butler e Ockrent (1930)

Para este modelo tem-se as Equações 3.4 e 3.5.

$$Q_1 = \frac{Q_{m,1} a_1 C_1}{1 + a_1 C_1 + a_2 C_2} \quad (3.4)$$

$$Q_2 = \frac{Q_{m,2} a_2 C_2}{1 + a_1 C_1 + a_2 C_2} \quad (3.5)$$

#### b) – Modelo de Jain e Snoeyink (1973)

Este Modelo é apresentado pelas Equações 3.6 e 3.7.

$$Q_1 = \frac{Q_{m,1} \cdot b_1 \cdot \frac{C_1}{\eta_1}}{1 + b_1 \cdot \frac{C_1}{\eta_1} + b_2 \cdot \frac{C_2}{\eta_2}} \quad (3.6)$$

$$Q_2 = \frac{Q_{m,2} \cdot b_2 \cdot \frac{C_2}{\eta_2}}{1 + b_1 \cdot \frac{C_1}{\eta_1} + b_2 \cdot \frac{C_2}{\eta_2}} \quad (3.7)$$



**c) – Modelo Pagnanelli et al (2001)**

O modelo é representado pelas Equações 3.8 e 3.9.

$$Q_1 = \frac{a_1^0 \cdot C_1^{b_1+b_{11}}}{C_1^{b_{11}} + a_{12} \cdot C_2^{b_{12}}} \quad (3.8)$$

$$Q_2 = \frac{a_2^0 \cdot C_2^{b_2+b_{22}}}{C_2^{b_{22}} + a_{21} \cdot C_1^{b_{21}}} \quad (3.9)$$

Onde:

$Q_1$  – Quantidade do metal 1 removido pela alga (mg de metal/g bioadsorvente);

$Q_2$  – Quantidade do metal 2 removido pela alga (mg de metal/g bioadsorvente);

$Q_{m,1}$  – Quantidade de máxima remoção obtida pela Isoterma de Langmuir considerando a solução contendo apenas o metal 1 (mg de metal/g bioadsorvente);

$Q_{m,2}$  – Quantidade de máxima remoção obtida pela Isoterma de Langmuir considerando a solução contendo apenas o metal 2 (mg de metal/g bioadsorvente);

$C_1$  – Concentração do metal 1 na solução (mg de metal/l);

$C_2$  – Concentração do metal 2 na solução (mg de metal/l).

Os outros termos, como a, b e n, são parâmetros estabelecidos pelos autores para definir as afinidades do material bioadsorvente para os metais em estudo.

Estas equações foram trabalhadas como as Isotermas de Langmuir e de Freundlich para tentar linearizá-las e assim obter as constantes de cada modelo. Como exemplo tem-se a seqüência para a equação 3.6:

$$\begin{aligned}
Q_1 \cdot \frac{1}{C_1} &= \frac{Q_{m,1} \cdot b_1 \cdot \frac{C_1}{\eta_1}}{1 + b_1 \cdot \frac{C_1}{\eta_1} + b_2 \cdot \frac{C_2}{\eta_2}} \cdot \frac{1}{C_1} \\
\frac{C_1}{Q_1} &= \left( 1 + b_1 \cdot \frac{C_1}{\eta_1} + b_2 \cdot \frac{C_2}{\eta_2} \right) \cdot \frac{\eta_1}{Q_{m,1} \cdot b_1} \\
\frac{C_1 \cdot b_1 \cdot Q_{m,1}}{Q_1} &= \left( 1 + b_1 \cdot \frac{C_1}{\eta_1} + b_2 \cdot \frac{C_2}{\eta_2} \right) \cdot \eta_1 \\
\frac{C_1 \cdot b_1 \cdot Q_{m,1}}{Q_1} &= \eta_1 + b_1 \cdot C_1 + b_2 \cdot C_2 \cdot \frac{\eta_1}{\eta_2} \\
b_1 \cdot C_1 \cdot \left( \frac{Q_{m,1}}{Q_1} - 1 \right) &= \eta_1 + b_2 \cdot C_2 \cdot \frac{\eta_1}{\eta_2} \tag{3.10}
\end{aligned}$$

Assim, pode-se trabalhar com a Equação 3.10 de forma linear e obter os parâmetros necessários para o estudo da Isoterma.

### 3.1.2 – Processo em Batelada

Os processos descontínuos, também chamados de processos em batelada, são conduzidos em intervalos de tempo definidos, através de operações que têm suas propriedades variando com o tempo.

O modelo desenvolvido por Silva (2000) considerou que processos de bioadsorção envolvem a fase sólida (sorvente) e a fase líquida (solvente) contendo uma espécie dissolvida para ser adsorvida (solvato, íons metálicos). Devido à alta afinidade do sorvente pelo solvato, o metal é atraído para o sólido por meio de diferentes mecanismos. A evolução do processo para um componente se dá no sentido de um gradiente de concentração do seio do fluido para a superfície do sólido. Este processo é realizado até atingir um equilíbrio do potencial químico, ou seja, das concentrações entre a quantidade de espécie sólida sorvida e sua porção que permanece na solução (Concentração de equilíbrio

ou final ou residual,  $C_f$  ). O grau de afinidade do sorvente e o sorvato determina a distribuição entre a fase líquida e a fase sólida. A qualidade do adsorvente é avaliada de acordo com a quantidade de sorvato que ele pode reter na forma imobilizada.

A determinação da retenção do metal (Q) pelo bioadsorvente é realizada considerando o balanço material do sistema de adsorção do metal pesado que desaparece da solução e é adsorvido para a fase sólida. A retenção do metal por adsorção (Q) pode ser expressa em diferentes unidades.

A evolução cinética do processo de retenção sobre o sólido no sentido do estabelecimento do equilíbrio, sob a ação de um processo de transferência de massa, é analisada para uma interação líquido-sólido de um componente, considerando etapas consecutivas de adsorção e troca iônica, com controle evidenciado para o processo de adsorção.

A partir destas considerações será utilizado o modelo proposto por Silva (2000), apresentado pela Equação 3.11.

$$\frac{dC}{dt} = -K_m a (C - C_p) \quad (3.11)$$

Sendo  $K_{ma}$  o coeficiente de transferência de massa ( $\text{min}^{-1}$ ),  $C$  a concentração da espécie química retida pela alga (mg/L) e  $C_p$  a concentração da espécie na solução que está em equilíbrio com a concentração na fase sólida (mg/L).

A quantidade de metal adsorvido pela massa (alga) pode ser expressa como na Equação 3.12.

$$Q = \frac{V(C_0 - C_f)}{M} \quad (3.12)$$

na qual  $Q$  é a quantidade de metal adsorvido (mg de metal/g de alga),  $V$  é o volume da solução em litros,  $M$  é a massa de alga,  $C_0$  é a concentração inicial da solução e  $C_f$  a concentração final da solução (mg de metal/L).

Fazendo um balanço de massa para o metal pesado no processo de retenção, tem-se a Equação 3.13.

$$W_s Q + C = C_0 \quad (3.13)$$

Definindo,  $W_s$  como a relação entre massa de alga e o volume da solução,  $C$  é a concentração do metal (mg de metal/Litro de solução) e  $C_0$  é a concentração inicial da solução.

Considerando a existência das condições de equilíbrio na interface líquido-partícula e seguindo o modelo de Langmuir (Equação 3.1), temos:

$$Q = \frac{Q_{\max} b C_p}{(1 + b C_p)} \quad (3.1)$$

Da literatura (Puranik, (1999), Volesky, (1998)) verificou-se que a isoterma do tipo Langmuir é a mais utilizada para representar a relação de equilíbrio entre as concentrações nas fases sólida e líquida. Com isso, utilizou-se esta isoterma para a modelagem do processo de bioadsorção em batelada.

Combinando Equações 3.11 e 3.13, tem-se a Equação 3.14.

$$W_s \left( \frac{dQ}{dt} \right) = K_m a (C - C_p) \quad (3.14)$$

Diferenciando a Equação 3.1, para que possa ser comparada com a Equação 3.14, tem-se a equação 3.15:

$$\frac{dQ}{dt} = \left( \frac{dC_p}{dt} \right) \left[ \frac{Q_{\max} b}{(1 + bC_p)^2} \right] \quad (3.15)$$

Substituindo Equação 3.15 na Equação 3.14, chega-se a Equação 3.16.

$$\frac{dC_p}{dt} = \left( \frac{K_m a}{W_s Q_{\max} b} \right) \left[ (C - C_p)(1 + bC_p)^2 \right] \quad (3.16)$$

Para melhor representar o modelo deste estudo e viabilizar a programação, utilizou-se variáveis adimensionais para a concentração, tais como:

$$C^* = C/C_0 \quad \text{e} \quad C_p^* = C_p/C_0$$

na qual  $C^*$  é a concentração adimensional para a concentração da solução e  $C_p^*$  é a concentração adimensional para a concentração da solução em equilíbrio com a concentração na fase sólida.

Assim, as Equações 3.11 e 3.16, se reduzem às Equações 3.17 e 3.18.

$$\frac{dC^*}{dt} = -K_m a (C^* - C_p^*) \quad (3.17)$$

$$\frac{dC_p^*}{dt} = \left( \frac{K_m a}{W_s Q_{\max} b} \right) \left[ (C^* - C_p^*)(1 + bC_0 C_p^*)^2 \right] \quad (3.18)$$

Estas equações são resolvidas em conjunto através do método de Runge-Kutta de quarta ordem. Tendo como condições de contorno:

$$\begin{aligned} t = 0 & & C^* &= 1 \\ t = 0 & & C_p^* &= 0 \end{aligned}$$

### 3.1.3 – Processo contínuo – Coluna Extratora.

Para o estudo da simulação analítica da bioadsorção utilizou-se o modelo proposto por Silva (2000). Esta simulação só é possível analisando um metal presente na solução ou modificando os parâmetros de entrada devido à interferência de outros metais na solução.

Para a solução analítica do processo de retenção de metais pesados em algas, foram feitas algumas considerações:

- Controle por transferência de massa externa líquido-sólido;
- Há rápido estabelecimento de equilíbrio de adsorção/troca iônica.

Considerando equilíbrio na forma de troca iônica segundo a Equação 3.19, com uma solução contendo metal pesado (MP), tem-se:



Aplicando a lei da conservação de massa para o conteúdo de soluto adsorvido em ambas as fases, chegou-se à Equação 3.20.

$$v_o AC(Z, t) - v_o AC(Z + \Delta Z, t) = \varepsilon A \Delta Z \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon) A \Delta Z \rho_s \frac{\partial Q}{\partial t} \quad (3.20)$$

sendo que  $\varepsilon$  indica a fração de vazios,  $(1 - \varepsilon)$  é o volume fracional ocupado pela fase sólida e  $v_o$  é a velocidade superficial do fluido. Dividindo-se por  $A \Delta Z$  e tomando o limite para a Equação 3.20, obtemos o balanço global para o soluto, como apresentado na Equação 3.21.

$$-v_o \frac{\partial C}{\partial Z} = \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \rho_s \frac{\partial Q}{\partial t} \quad (3.21)$$

Fazendo-se o balanço na fase sólida, similarmente ao balanço global para o soluto, levando em conta que a adsorção remove o material da fase fluida e adiciona na fase sólida, chega-se à expressão dada pela Equação 3.22.

$$A\Delta Z(1-\varepsilon)\rho_s \frac{\partial Q}{\partial t} = K_m a(C - C_p)A\Delta Z \quad (3.22)$$

Dividindo-se toda expressão pelo volume elementar ( $A\Delta Z$ ), temos:

$$(1-\varepsilon)\rho_s \frac{\partial Q}{\partial t} = K_m a(C - C_p) \quad (3.23)$$

O sistema de Equações deste trabalho é constituído pelas Equações (3.1, 3.21 e 3.23).

Observando as equações, verifica-se que tem-se um sistema de:

- 3 Equações: 3.1, 3.21 e 3.23;
- 3 incógnitas: C,  $C_p$  e Q.

Pode-se reduzir o número de equações do modelo eliminando Q, substituindo a Equação 3.1, nas Equações 3.21 e 3.23, encontrando-se as Equações 3.24 e 3.25.

$$\varepsilon v_L \frac{\partial C}{\partial Z} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1-\varepsilon)\rho_s K_{eq} \frac{\partial C_p}{\partial t} = 0 \quad (3.24)$$

$$(1-\varepsilon)\rho_s K_{eq} \frac{\partial C_p}{\partial t} = K_m a(C - C_p) \quad (3.25)$$

Para este sistema tem-se as seguintes condições:

- Condições de entrada no leito, dada pela Equação 3.26.

$$C(0,t) = C_o \quad (3.26)$$

- Condições iniciais, dadas pela Equação 3.27.

$$C(Z,0) = 0 \quad \text{e} \quad C_p(Z,0) = 0 \quad (3.27)$$

Mostrando que na entrada do leito a composição de alimentação é constante.

Reescrevendo a Equação 3.24, dividindo os dois lados da equação por  $\varepsilon$ , tem-se a Equação 3.28:

$$v_L \frac{\partial C}{\partial Z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_s K_{eq} \frac{\partial C_p}{\partial t} = 0 \quad (3.28)$$

Com a utilização da correção do tempo, ou seja, o tempo relativo, que consiste no intervalo até que o tempo de residência local seja excedido. Este tempo é expresso pela Equação 3.29.

$$\theta = t - \frac{Z}{v_L} \quad (3.29)$$

Com isso o sistema muda de variável, como na Equação 3.30.

$$C(Z,t) = C(Z,\theta) \quad \text{e} \quad C_p(Z,t) = C_p(Z,\theta) \quad (3.30)$$

Com esta transformação, escrevendo a diferencial total e expandindo esta diferencial pela regra da cadeia, tem-se a Equação 3.31.

$$\frac{\partial C}{\partial Z} dZ + \frac{\partial C}{\partial t} dt = \frac{\partial C}{\partial Z} dZ + \frac{\partial C}{\partial \theta} d\theta \quad (3.31)$$

Substituindo o diferencial da Equação 3.29 e multiplicando toda Equação 3.31 por  $dZ$  e  $dt$ , chegamos à Equação 3.32.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial \theta} \quad (3.32)$$



e conseqüentemente, à Equação 3.33.

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{\partial C_p}{\partial \theta} \quad (3.33)$$

Com estas modificações as Equações do sistema (3.25 e 3.28), podem ser alteradas para as Equações 3.34 e 3.35.

$$v_L \frac{\partial C}{\partial Z} = - \left( \frac{K_m a}{\varepsilon} \right) (C - C_p) \quad (3.34)$$

$$(1 - \varepsilon) \rho_s K_{eq} \frac{\partial C_p}{\partial \theta} = K_m a (C - C_p) \quad (3.35)$$

Pode-se definir variáveis adimensionais para o tempo e espaço, a partir das variáveis das Equações (3.34 e 3.35), tornando assim as equações deste modelo mais compactas. Sendo as novas variáveis definidas pelas Equações 3.36 e 3.37.

- Variável adimensional espacial:

$$\zeta = \left( \frac{K_m a}{\varepsilon} \right) \frac{Z}{v_L} \quad (3.36)$$

- Variável adimensional temporal:

$$\tau = \left[ \frac{K_m a}{K_{eq} \rho_s (1 - \varepsilon)} \right] \theta \quad (3.37)$$

Com estas novas variáveis as Equações 3.34 e 3.35 passam para as formas das Equações 3.38 e 3.39.

$$\frac{\partial C}{\partial \zeta} = -[C - C_p] \quad (3.38)$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial \tau} = [C - C_p] \quad (3.39)$$

Para este sistema tem-se as seguintes condições:

- Condições de entrada no leito, Equação 3.40.

$$C(0, \tau) = C_o \quad (3.40)$$

- Condições iniciais, Equações 3.41 e 3.42.

$$C(\zeta, 0) = 0 \quad (3.41)$$

$$C_p(\zeta, 0) = 0 \quad (3.42)$$

A partir destas equações utilizando transformada de Laplace obteve-se a Equação 3.43 para representar o modelo em processo contínuo (coluna extratora).

$$\begin{aligned} \text{Para } \tau = 0 & \quad C = 0 \\ \text{Para } \tau > 0 & \quad C = C_o \left[ 1 - \int \exp(-\zeta) \exp(-\tau) I_0(2\sqrt{\zeta\tau}) d\zeta \right] \quad (3.43) \end{aligned}$$

Através desta equação simulou-se o processo de bioadsorção de uma coluna extratora comparando com os resultados experimentais. Os parâmetros obtidos e o estudo da viabilidade da simulação estão presentes no Capítulo 4, referente aos resultados e discussões.

## 3.2 – MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção estão abordados aspectos sobre os materiais, equipamentos, condições operacionais e metodologias empregadas para a realização do presente trabalho avaliando a remoção de metais pesados através de algas marinhas.

Foram utilizados parâmetros para o estudo da cinética e relações de equilíbrio de bioadsorção da alga marinha *Sargassum* sp, no caso: cinética de secagem e de adsorção, isotermas de adsorção e capacidade de remoção dos metais obtidos através de experimentos em banho finito e em coluna extratora.

### 3.2.1. - MATERIAIS

Para o desenvolvimento dos experimentos foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos.

Bioadsorvente:

- Lote de algas marinhas (*Sargassum* sp.) colhido no litoral de São Sebastião no verão do ano 2000;

Sais utilizados na preparação das soluções de chumbo, níquel e zinco. A escolha destes metais foi devido à presença de chumbo, níquel e zinco em muitos efluentes industriais como os efluentes de galvanoplastia, tintas, entre outros.

- Nitrato de Chumbo ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ );
- Nitrato de Níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); e
- Nitrato de Zinco hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Soluções ácidas e básicas utilizadas para ajuste de pH das soluções contendo metais pesados durante a execução dos ensaios seguindo o planejamento experimental desenvolvido no trabalho.

- Ácido Sulfúrico –  $H_2SO_4$ ;
- Ácido Clorídrico –  $HCl$ ; e
- Hidróxido de Sódio –  $NaOH$ .

Equipamentos e vidrarias necessários para a execução dos experimentos. A Balança termogravimétrica e o secador foram necessários para os experimentos de estudo de secagem do bioadsorvente, o banho termostático para os ensaios em banho finito, a coluna extratora para os ensaios em fluxo contínuo. O espectrofotômetro de absorção atômica foi utilizado para análise da concentração das soluções metálicas.

- Banho Termostático com agitação – Orbit Shaker Bath;
- Balança Termogravimétrica;
- Equipamento de Secagem;
- Espectrofotômetro de Absorção Atômica – Aanalyst 100 – Perkin Elmer; e
- Coluna extratora de acrílico para estudo do processo contínuo.

### 3.2.2. - METODOLOGIA

#### 3.2.2.1. – PREPARAÇÃO DAS ALGAS COMO BIOADSORVENTE

As algas *Sargassum* sp. foram colhidas na praia de São Sebastião, litoral norte de São Paulo sendo fornecidas pelo Instituto de Biologia da USP – CebiMar. Após coletadas, as algas foram congeladas e transportadas para o Laboratório de Processos Termofluidodinâmicos (LPTF) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, onde foram lavadas com água destilada, para a eliminação de materiais adversos como pedra, areia, conchas, pequenos animais marinhos e espécies de algas, uma vez que estes materiais podem interferir no processo de adsorção.

Do lote inicial, separou-se cerca de 10g das algas para os ensaios de cinética de secagem, cujo objetivo principal foi determinar o tempo de secagem para a alga em estudo, de modo a garantir a mesma condição inicial no processo. Esses ensaios foram realizados em uma Balança Termogravimétrica com temperatura fixa de 60°C. O valor desta temperatura foi baseado no estudo de Hayashi (2001), considerando a preservação da estrutura química e física das algas. A massa das algas foi registrada em função do tempo de aquecimento e a partir desses parâmetros construiu-se o gráfico da cinética correspondente ao teor de umidade (X) em função do tempo.

O teor de umidade em base seca é calculado através da Equação 3.44:

$$X = \frac{(m_u - m_s)}{m_s} \quad (3.44)$$

Sendo:

X = teor de umidade (g H<sub>2</sub>O/g sólido seco);

m<sub>s</sub> = massa seca (g);

m<sub>u</sub> = massa úmida (g).

Após a determinação do tempo necessário à secagem das algas marinhas, fez-se a secagem do lote num secador do tipo bandeja perfurada com fluxo ascendente, com temperatura máxima de 60°C, durante o tempo pré-estabelecido pelos ensaios de cinética de

secagem. Em seguida, o lote foi armazenado em recipientes herméticos para evitar a absorção de umidade do meio.

### **3.2.2.2 – PREPARO DAS SOLUÇÕES CONTENDO OS METAIS PESADOS.**

Foram preparadas soluções padrões para os metais em estudo. Os cálculos, apresentados no Anexo 2, mostram a quantidade necessária para obter soluções com concentração de 1000 ppm. A partir destas soluções padrão pode-se preparar soluções com as concentrações necessárias para a realização dos ensaios experimentais avaliando o processo de bioadsorção de metais pesados através de algas marinhas.

## **3.2.3 – ETAPAS EXPERIMENTAIS**

### **3.2.3.1 – BANHO FINITO**

#### **a) – CINÉTICA DE BIOADSORÇÃO**

Nesta etapa foram realizados ensaios experimentais com o objetivo de analisar a quantidade de metal retida pela biomassa em função do tempo e variação do pH. Todos os ensaios foram conduzidos de acordo com o seguinte procedimento experimental:

- Pesou-se a massa da alga marinha seca;
- Sendo a alga marinha altamente higroscópica, tomou-se o cuidado de encharcar a biomassa adicionando água destilada, por um período de 60 minutos, tempo suficiente para que a alga ficasse totalmente saturada evitando-se o risco de alterar a concentração inicial da solução de metal. Após este período a água excedente foi escorrida dos erlenmeyers;
- Adicionou-se ao erlenmeyer a solução contendo metal pesado com concentração inicial pré-estabelecida de acordo com o planejamento experimental (item 3.2.4);
- Ajustou-se o pH da solução inicial de metal utilizando  $H_2SO_4$ , HCl ou NaOH, de acordo com o planejamento experimental (item 3.2.4);
- A mistura biomassa e solução de metal foi agitada em um banho termostático, com temperatura controlada em  $25^{\circ}C$  e agitação de 175 rpm;

- Foram retiradas alíquotas da solução em tempos pré-fixados para análise do teor de metal pesado ainda presente na solução. As amostras foram retiradas alternadamente nos diversos erlenmeyers, de modo a não comprometer o volume total destes e sua concentração inicial; e
- Com estes resultados, pôde-se avaliar a cinética de bioadsorção da alga marinha para os metais pesados em estudo.

### **b) – EQUILÍBRIO DE BIOADSORÇÃO**

O equilíbrio de bioadsorção tem por objetivo estudar a condição ideal do processo na qual o bioadsorvente apresenta sua melhor condição de remoção do metal que pode ser verificada através da capacidade de retenção do metal pesado (Pb, Ni e Zn) pela alga (Q). Sendo assim, foram utilizados os valores de concentração de metal pesado correspondentes aos tempos finais dos ensaios de cinética de bioadsorção, mostrados no item 3.2.3.1.a, trabalhando com faixas de concentração das soluções variando de 100 a 2000 ppm.

Os resultados foram apresentados em gráficos que relacionam a quantidade de metal removido (Q) *versus* a concentração final do metal ( $C_f$ ) para obter a máxima remoção da alga, obtendo assim, as relações de equilíbrio dos metais pesados estudados com a alga marinha *Sargassum* sp.

### **c) – DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS METAIS.**

Esta etapa consiste na obtenção da concentração de metais pesados (Pb, Ni e Zn), das amostras recolhidas durante os experimentos, através do Espectrofotômetro de Absorção Atômica, fornecido pelo Laboratório de Engenharia Ambiental do Departamento de Termofluidodinâmica da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. A análise do metal por esse equipamento foi realizada através da curva de calibração de cada metal utilizando-se lâmpada específica para cada metal em estudo. A partir da curva de calibração e utilizando-se as soluções padrões fornecidas pela Merck, pôde-se obter a concentração da solução avaliada.

### **3.2.3.2 – COLUNA EXTRATORA: PROCESSO CONTÍNUO DE BIOADSORÇÃO.**

Esta etapa baseou-se na execução dos ensaios experimentais utilizando a coluna extratora:

- Pesou-se uma amostra de alga marinha;
- Colocou-se na coluna e hidratou-se a alga com água destilada por aproximadamente 1 hora;
- Preparou-se a solução com a concentração desejada para o estudo em coluna;
- Iniciou-se o processo de bioadsorção em coluna extratora utilizando uma bomba peristáltica para escoar a solução de forma ascendente através do leito;
- Coletou-se alíquotas da amostra tratada, após passar pela coluna extratora, por um período de tempo estabelecido;
- Fez-se as diluições necessárias para ajustar a concentração na faixa de medidas do espectrofotômetro; e
- Analisou-se as concentrações do metal em cada caso no espectrofotômetro.

O sistema experimental utilizado nesta etapa está ilustrado na Figura 3.1 e é constituída por uma coluna extratora, bomba peristáltica necessária para o elevamento da solução, tanque contendo a solução do metal em estudo e tanque para retenção da solução após o tratamento na coluna.

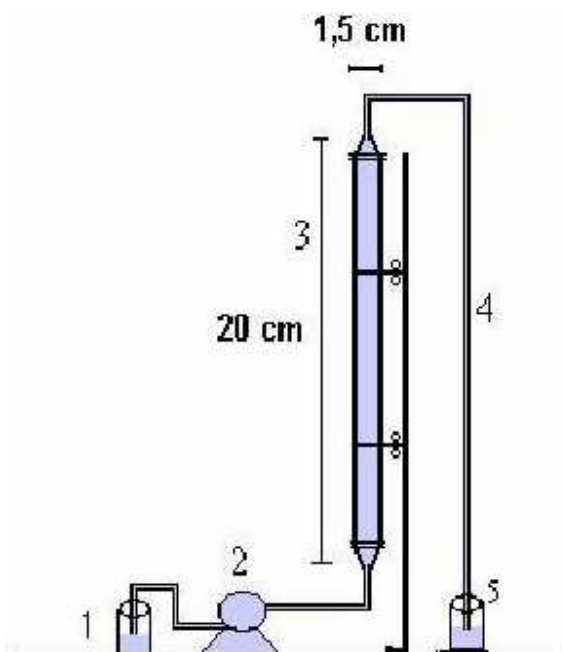
Os valores de volume e massa necessários para a avaliação do processo de bioadsorção seguiram um planejamento experimental estabelecido previamente, apresentado no item 3.2.4, para os metais Pb, Zn e Ni.

Também foram realizadas as determinações de alguns parâmetros necessários para a modelagem do processo de bioadsorção, no caso:

- Massa específica da alga;
- Porosidade do leito.



Estes parâmetros foram obtidos através da avaliação do fluxo ascendente de água destilada na coluna extratora com a coluna vazia, medindo o tempo necessário para o líquido percorrer o leito e depois avaliando o tempo de residência do líquido na coluna contendo uma quantidade de alga *Sargassum* sp. Avaliando as diferenças dos tempos de residências obteve-se a Massa específica da alga e a Porosidade do leito para a massa de alga utilizada.



- 1 – Alimentação de solução (efluente) contendo os metais pesados;
- 2 – Bomba peristáltica;
- 3 – Coluna extratora contendo alga *Sargassum* sp.;
- 4 – Tubulação para coleta de amostra e descarga do efluente;
- 5 – Coletor de efluentes do leito fixo.

Figura 3.1: Coluna extratora para análise da bioadsorção de metais pesados

### 3.2.3.3 – TRATAMENTO DAS SOLUÇÕES RESIDUÁRIAS DO ESTUDO

Após cada ensaio, uma quantidade considerável de solução contendo metais pesados (Pb, Ni, Zn) foi descartada. Numa coluna agitada de 20 litros, esses descartes foram tratados de acordo com o procedimento a seguir:

- A solução foi colocada no tanque de 20 L;

- Após o tempo de agitação, garantida uma concentração homogênea da solução, elevou-se o pH da solução entre 9 e 10. Nesta faixa de pH os metais precipitam;
- A solução foi, então, filtrada em funil para galões de 20 L;
- Para certificar-se de que não existe concentração de metal na solução prejudiciais à saúde e ao meio ambiente, foram realizadas medidas da concentração de metais, da solução a ser descartada, através de Espectrofotômetro de Absorção;
- Garantida a concentração dos metais na solução abaixo do padrão estabelecido no CONAMA 357, conforme Tabela 2.1, o pH foi ajustado para 7 com HCl e as soluções (efluentes líquidos) descartadas;
- O resíduo sólido gerado em pequena quantidade foi encaminhado para destinação final – Procedimento para descartes de resíduos – UNICAMP.

### 3.2.4 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.2.4.1 – PLANEJAMENTO PARA O PROCESSO EM BATELADA

O planejamento experimental do estudo em batelada está apresentado na Tabela 3.1 para uma solução contendo um metal na solução. Os parâmetros de estudo foram definidos a partir de informações obtidas da literatura e de outros trabalhos já realizados no grupo de pesquisa no qual esse trabalho se insere (Hayashi, 2001; Homem, 2001; Silva, 2000; e Amorim, 2000).

Tabela 3.1: Faixas de valores das variáveis no planejamento experimental, para cada metal, no processo de bioadsorção em banho finito.

Metal	Níveis	Concentração (ppm)	Níveis	Massa de alga (g)	Níveis	pH
Chumbo	-1	100	-1	0,3	-1	3,0
Zinco	+1	500	+1	0,5	+1	4,5
Níquel						

Os valores máximos e mínimos das variáveis Concentração, Massa de alga e pH foram definidos com o intuito de comparar resultados da eficiência de remoção de chumbo, zinco e níquel com resultados obtidos por Hayashi (2001) e Homem (2001).

### 3.2.4.2 – PLANEJAMENTO PARA O PROCESSO CONTÍNUO

O planejamento experimental do estudo em processo contínuo de bioadsorção foi executado de acordo com a Tabela 3.2, para a solução contendo o metal na solução. O critério de escolha dos parâmetros é o mesmo adotado para o processo em batelada, além dos resultados obtidos naquela condição experimental.

Para as soluções contendo mais de um metal (multicomponentes) realizou-se um planejamento modificado pelo fato de que as conclusões adquiridas no planejamento 3.2.4.1 foram transferidas para o estudo em soluções multicomponentes.

Tabela 3.2: Faixas de valores para as variáveis utilizadas no planejamento experimental, para bioadsorção de metais pesados em coluna extratora.

Metal	Níveis	Concentração (ppm)	Níveis	Massa de alga (g)	Níveis	Vazão (mL/s)
Chumbo	-1	100	-1	3,0	-1	0,06
Zinco	+1	500	+1	5,0	+1	0,13
Níquel						

Os valores das vazões foram obtidos pela calibração da bomba peristáltica e tempo de residência adequado ao contato sólido-fluido.

Para as soluções contendo mais de um metal realizou-se estudos variando as concentrações de cada metal considerando os valores ótimos para pH, vazão e massa de alga, obtidos pelo processo monocomponente.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1 - SECAGEM DAS ALGAS

Os resultados obtidos para secagem da alga em balança termogravimétrica, de acordo com o procedimento mostrado na seção 3.2.2.1 do capítulo 3, encontram-se nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3.

Tabela 4.1 – Secagem da Alga *Sargassum* sp. – Ensaio 1.

Tempo (min)	0	15	30	45	60	75	90	105	120
Massa de Alga (g)	9,96	6,97	4,9	3,35	2,44	1,7	1,36	1,18	1,1
Teor de Umidade (g H <sub>2</sub> O/g sólido)	8,05	5,34	3,45	2,04	1,22	0,54	0,24	0,07	0

Tabela 4.2 – Secagem da Alga *Sargassum* sp. – Ensaio 2.

Tempo (min)	0	15	30	45	60	75	90	105	120
Massa de Alga (g)	9,90	6,86	4,6	3,18	2,65	1,9	1,49	1,32	1,2
Teor de Umidade (g H <sub>2</sub> O/g sólido)	7,25	4,72	2,83	1,65	1,21	0,58	0,24	0,10	0

Tabela 4.3 – Secagem da Alga *Sargassum* sp. – Ensaio 3.

Tempo (min)	0	15	30	45	60	75	90	105	120
Massa de Alga (g)	10,15	7,12	4,76	3,65	2,32	1,6	1,29	1,13	1,0
Teor de Umidade (g H <sub>2</sub> O/g sólido)	9,15	6,12	3,76	2,65	1,32	0,60	0,29	0,13	0

Com valores obtidos nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 construiu-se a curva de secagem da Figura 4.1. Verificou-se que o tempo de secagem para a alga *Sargassum* sp é de aproximadamente 120 minutos. A partir desses ensaios realizou-se a secagem do bioadsorvente em estudo por 120 minutos, a uma temperatura de 60° C, antes de seu armazenamento.

O estudo das curvas de secagem tem a finalidade de estabelecer uma condição inicial do processo de bioadsorção com relação ao teor de umidade da biomassa. Escolheu-se a temperatura de 60° C para evitar a degradação das proteínas que constituem a parede celular das algas marinhas, definido por Hayashi (2001), pois esta é a principal fonte de sítios ativos, responsáveis pelo seqüestro dos metais pesados da solução de estudo.

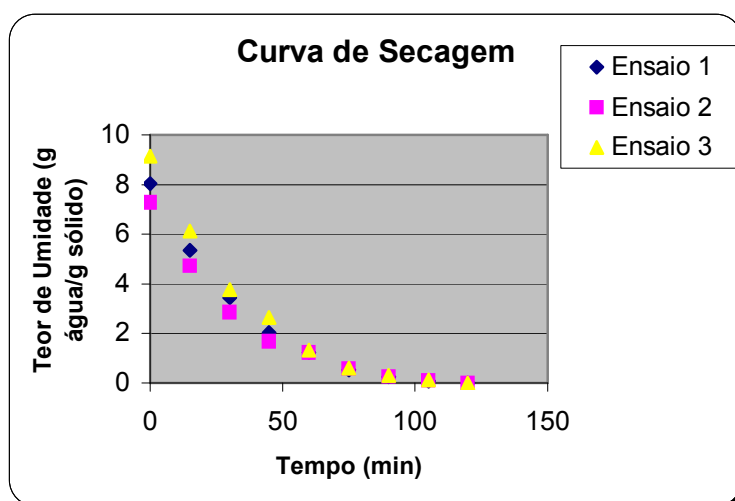


Figura 4.1 – Curva de secagem para a alga *Sargassum* sp.

Através da Figura 4.1 observa-se que a alga, com teores de umidade inicial distintos, apresentou comportamento cinéticos semelhantes, bem como valores próximos em relação ao teor de umidade. Estas conclusões permitem que se estabeleça o tempo de 120 minutos para a secagem da alga *Sargassum* sp. visando o seu armazenamento, segundo Cavalcante, 2003.

## 4.2 – POROSIDADE DO LEITO

Para o estudo da porosidade do leito utilizando a bomba nas vazões de 0,06 mL/s e 0,13 mL/s, mediu-se o tempo para a solução percorrer a coluna vazia e depois mediu-se o tempo necessário para a solução percorrer a coluna contendo a massa de alga usada nos experimentos. Com estes valores, apresentados na Tabela 4.4, pode-se medir a porosidade do leito, através das Equações 4.1 e 4.2.

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{Vazio}}}{V_{\text{Coluna}}} \quad (4.1)$$

$$Q = \frac{V}{t} \quad (4.2)$$

Onde:

$V_{\text{vazio}}$  – Volume vazio da coluna preenchida com alga marinha = Volume coluna – Volume de alga, mL;

$V_{\text{coluna}}$  – Volume da coluna extratora vazia, mL.

Tabela 4.4 – Análise da porosidade do leito.

Vazão (ml/s)	Massa (g)	Tempo(s)	$V_{\text{vazio}}$ (mL)	Porosidade
0,06	3	526	32,54	0,92
0,06	3	492	30,44	0,86
0,06	5	432	26,73	0,76
0,06	5	417	25,80	0,73
0,13	3	248	31,93	0,90
0,13	3	231	29,74	0,84
0,13	5	205	26,39	0,75
0,13	5	183	23,56	0,67

Assim, através da média, tem-se:

- Porosidade do leito contendo 3,00 g de alga: 0,88
- Porosidade do leito contendo 5,00 g de alga: 0,73

### 4.3 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA O BANHO FINITO

De acordo com o planejamento experimental  $2^3$  e utilizando como variável de resposta a remoção máxima de metal na alga ( $Q_{max}$ ), obteve-se os seguintes resultados para a remoção de chumbo, zinco e níquel mostrados nas Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7 respectivamente.

Foram realizados oito ensaios em duplicata, de acordo com o procedimento da seção 3.2.4.1, num total de 16 ensaios para o estudo de cada metal visando avaliar a influência da massa de alga (bioadsorvente), pH e concentração inicial da solução. Os resultados obtidos foram analisados utilizando o software Statistica®.

Tabela 4.5 – Resultados do planejamento experimental para o chumbo.

Ensaio	Massa de alga	pH	Concentração	Q (mg/g)	
1	-1	-1	-1	23,00	27,00
2	+1	-1	-1	15,40	18,60
3	-1	+1	-1	30,00	31,00
4	+1	+1	-1	17,80	19,40
5	-1	-1	+1	77,67	72,00
6	+1	-1	+1	76,20	87,20
7	-1	+1	+1	82,33	87,00
8	+1	+1	+1	87,00	92,20

Para o chumbo, de acordo com a estimativa dos efeitos mostrada na Figura 4.2 na forma de diagrama de Pareto e superfícies de resposta mostrada nas Figuras 4.3 e 4.4 verificou-se que a variável que apresenta maior influência na resposta é a concentração inicial. Observa-se também que o aumento do pH de 3,00 para 4,50 aumenta a quantidade de remoção do metal.

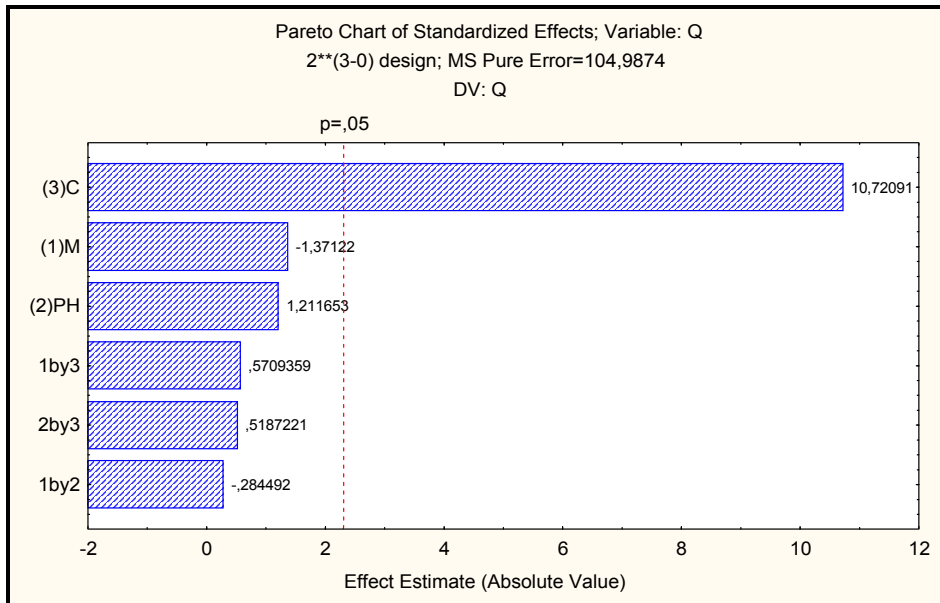


Figura 4.2 – Análise de Estimativa dos efeitos para o chumbo.

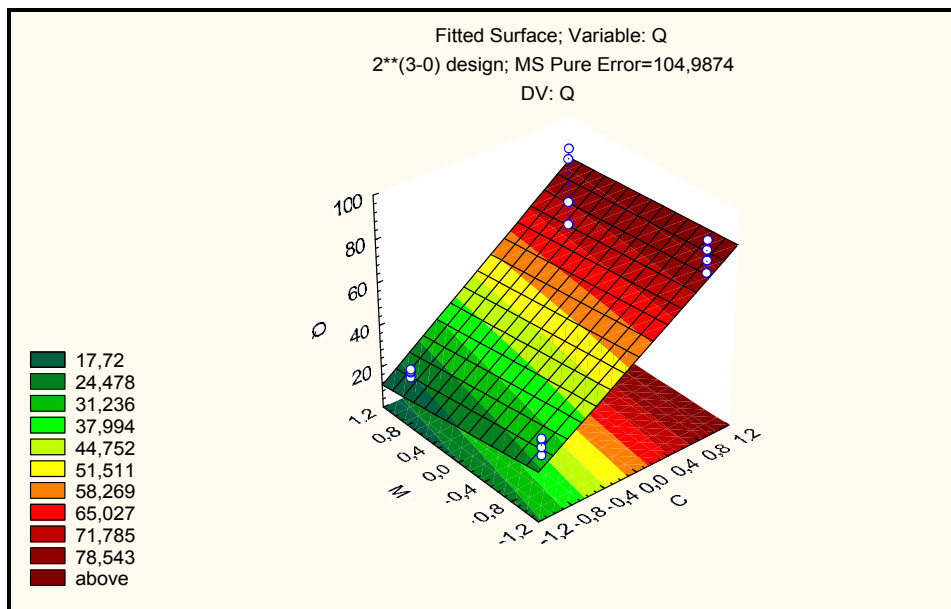


Figura 4.3 – Superfície de resposta da concentração inicial de chumbo em função da massa de alga.



A influência do pH não foi relevante pelo fato de se trabalhar em intervalos de pH ótimos para o processo de bioadsorção dos metais (pH ácido). Mesmo não sendo um parâmetro significativo para o planejamento  $2^3$ , observou-se através da Figura 4.4 que o aumento do pH gera um aumento na capacidade de remoção do metal pelo bioadsorvente.

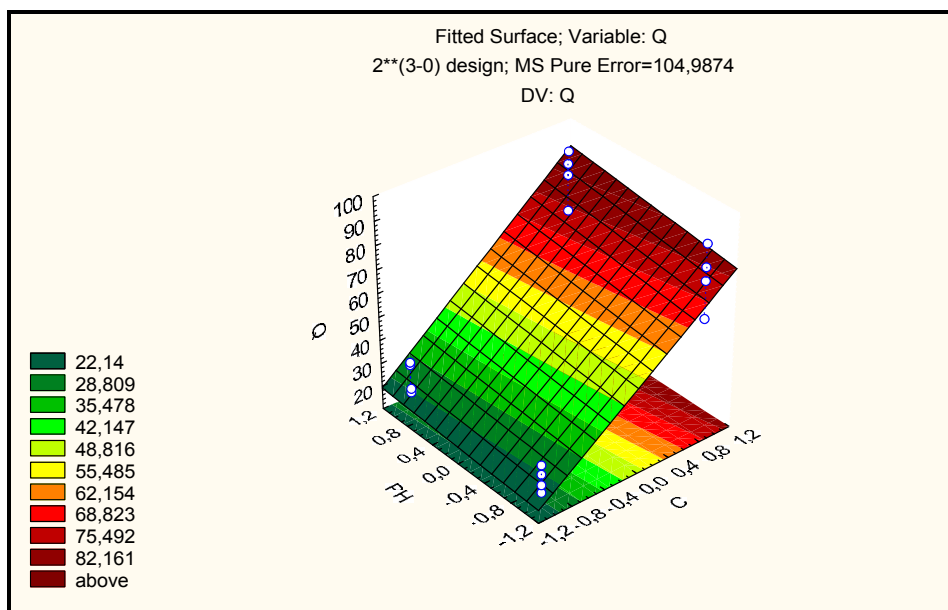


Figura 4.4 – Superfície de resposta da Concentração inicial do chumbo em função do pH.

Para o estudo da massa de alga, verificou-se que este parâmetro não é significativo para o processo de bioadsorção, visto que o aumento da massa provoca um crescimento da quantidade de sítios ativos, mas como a massa é inversamente proporcional à quantidade de metal removido (Equação 4.1) estes valores se equilibram não causando um aumento significativo na remoção de metais pesados e assim, não apresenta efeito relevante no processo de bioadsorção.

Os resultados do planejamento experimental para o zinco estão apresentados na Tabela 4.6 e Figuras 4.5, 4.6 e 4.7.

Os planejamentos experimentais  $2^3$  para o zinco e níquel foram obtidos de forma semelhante ao estudo do chumbo, mostrados anteriormente, com os mesmos intervalos e parâmetros estudados.

Tabela 4.6 – Resultados do planejamento experimental para o zinco.

Ensaio	Massa de alga	pH	Concentração	Q (mg/g)	
1	-1	-1	-1	17,67	18,00
2	+1	-1	-1	12,80	8,00
3	-1	+1	-1	22,33	18,00
4	+1	+1	-1	15,20	13,80
5	-1	-1	+1	63,33	58,30
6	+1	-1	+1	47,00	39,00
7	-1	+1	+1	81,67	78,00
8	+1	+1	+1	60,00	51,00

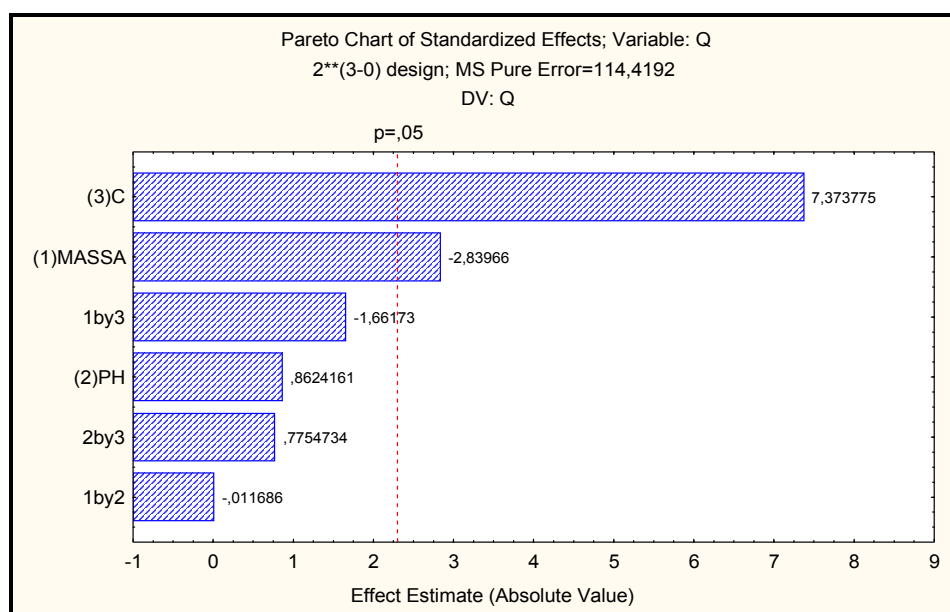


Figura 4.5 – Análise de estimativa dos efeitos para o zinco.

O estudo dos parâmetros para o zinco mostra que a massa de alga e a concentração inicial são parâmetros significativos ( $p > 0,5$ ). Isso possibilita avaliação idêntica a do estudo do metal chumbo, apresentando variação com relação à influência da massa de bioadsorvente.

O aumento da massa de alga ( $m$ ) eleva o número de sítios ativos no processo, em compensação, diminui a quantidade de metal removido por ser inversamente proporcional a este parâmetro, conforme observado na Equação 4.3. Isto indica que a massa não poderia influenciar na variável resposta. Estas variações, em relação a influência da massa de alga, são verificadas por não se ter uma conclusão sobre as regiões onde se situam os sítios ativos da alga.

$$Q = \frac{V(C_i - C_f)}{m} \quad (4.3)$$

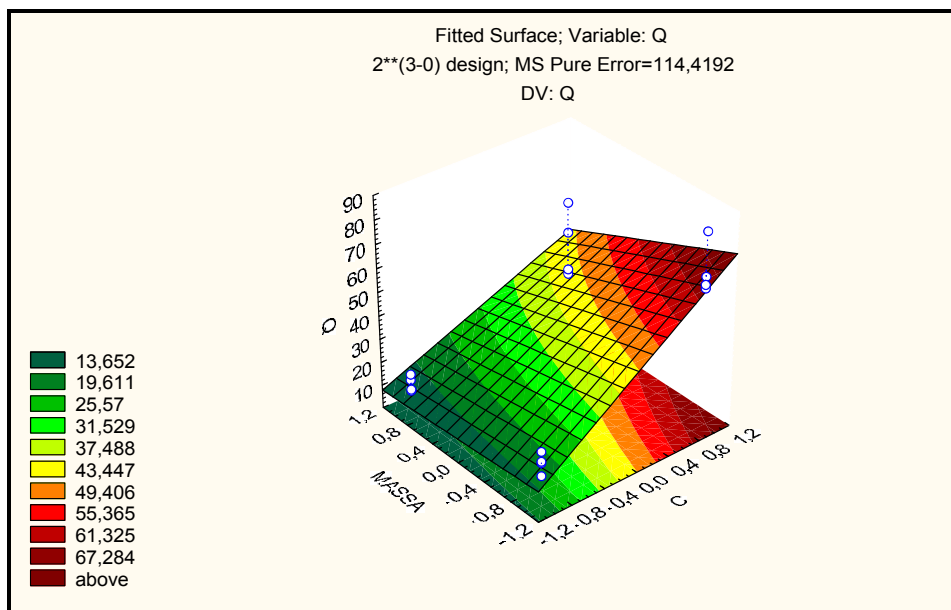


Figura 4.6 – Superfície de resposta da Concentração inicial de zinco em função da massa de alga.

O estudo da concentração inicial dos metais no planejamento experimental  $2^3$  verifica que o aumento da concentração eleva a quantidade de metal removido. Isto pode ser observado nas curvas de equilíbrio. Entretanto, existe um limite de remoção para cada metal por ocorrer uma saturação dos sítios ativos da alga.

O pH da solução não apresenta influência significativa na variável de resposta, mas observa-se pela superfície de resposta da Figura 4.7, que o aumento do pH acarreta um pequeno aumento da remoção do metal. Esta influência foi verificada em função da solução dos metais apresentar pH em torno de 4,5, onde não foi necessário adição de reagentes (ácido ou básico) para ajuste de pH.

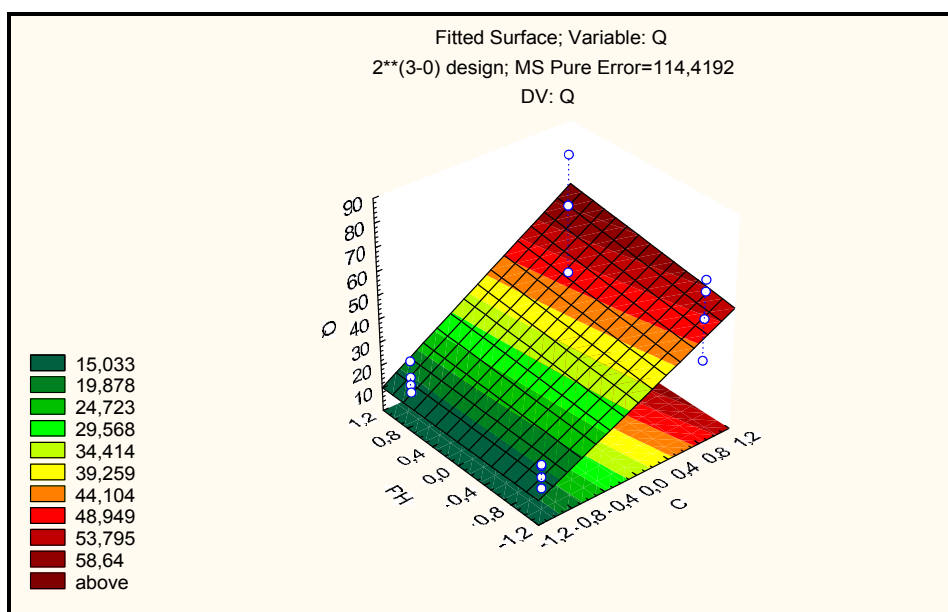


Figura 4.7 – Superfície de resposta da Concentração inicial de zinco em função do pH.

As análises do planejamento experimental para o Níquel estão apresentadas na Tabela 4.7 e Figuras 4.8, 4.9 e 4.10.

O estudo da influência dos parâmetros analisados (planejamento  $2^3$ ) para o níquel apresentaram comportamento e conclusões idênticas aos parâmetros discutidos para o chumbo e zinco.

Tabela 4.7 – Resultados do planejamento experimental para o níquel.

Ensaio	Massa de alga	pH	Concentração	Q (mg/g)	
1	-1	-1	-1	48,00	42,00
2	+1	-1	-1	24,70	24,20
3	-1	+1	-1	57,50	35,00
4	+1	+1	-1	34,60	30,60
5	-1	-1	+1	66,00	72,00
6	+1	-1	+1	53,80	49,60
7	-1	+1	+1	79,00	66,00
8	+1	+1	+1	63,60	55,80

Através das quantidades removidas de níquel da Tabela 4.7, obteve-se estimativa dos efeitos dos parâmetros avaliados através do software Statistica®, mostrados nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10.

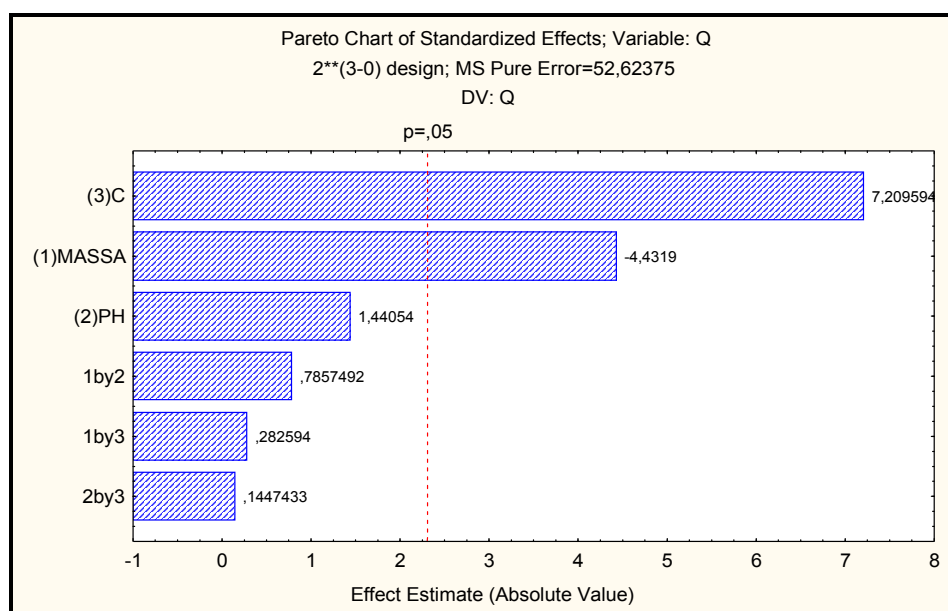


Figura 4.8 – Estimativa dos efeitos para o níquel

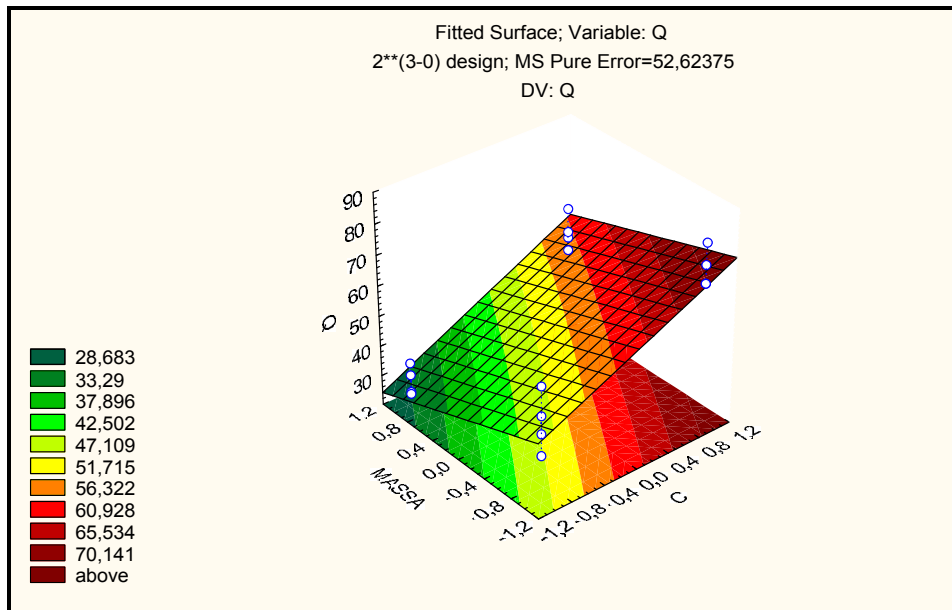


Figura 4.9 – Superfície de resposta da Concentração inicial do níquel em função da massa de alga.

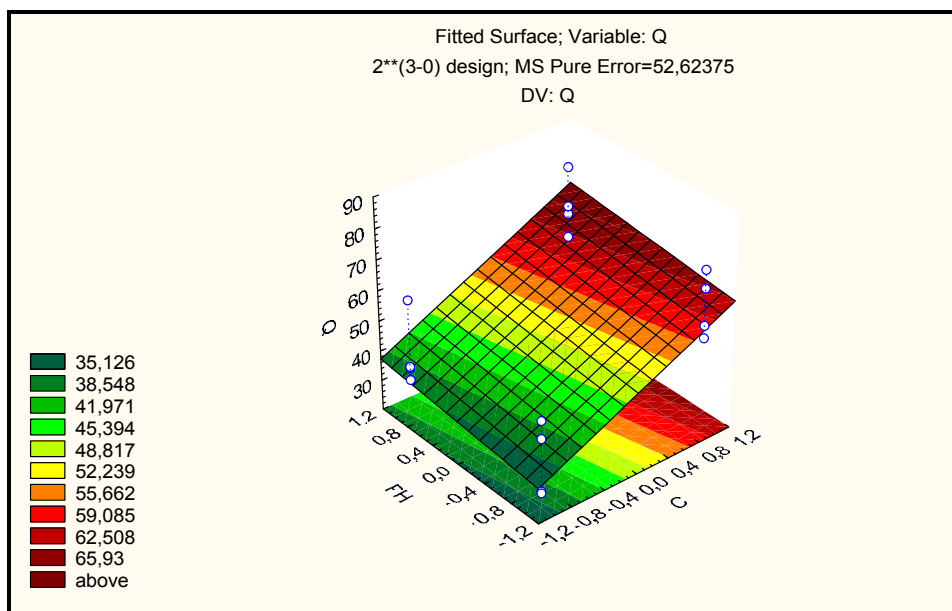


Figura 4.10 – Superfície de resposta da Concentração inicial do níquel em função do pH.

A avaliação da influência dos parâmetros estudados no planejamento experimental  $2^3$  para os metais chumbo, zinco e níquel mostraram que a concentração inicial é um parâmetro significativo na variável de resposta. A massa de alga apresentou influência na estimativa dos efeitos para o zinco e o níquel

#### **4.4 – EQUILÍBRIO DE BIOADSORÇÃO – BANHO FINITO**

##### **4.4.1 – EQUILÍBRIO DE BIOADSORÇÃO PARA UM METAL NA SOLUÇÃO**

Utilizando a metodologia proposta para as isotermas de adsorção, mostrada na seção 3.1.1 do capítulo 3, foi elaborado um programa (Isoterma.for, apresentado no anexo B) analisando os dados experimentais para retenção de metais utilizando alga marinha. O programa gerou, a partir dos pontos experimentais, os parâmetros necessários das isotermas em estudo. Fez-se um estudo para os metais (Pb, Zn e Ni) nas condições de pH 3,0 e 4,5 e massa de alga de 0,3 e 0,5 gramas.

Os resultados, como exemplo, para o chumbo com pH 3,0 e massa de alga 0,3 g são mostrados nas Figuras 4.11, 4.12 e 4.13.

A Tabela 4.8 mostra, como exemplo, os parâmetros obtidos para o estudo das isotermas de bioadsorção para o chumbo nas condições de pH 3,0 e massa de alga 0,30 gramas, para os modelos de Langmuir e Freundlich.

A Figura 4.11 mostra que a bioadsorção em alga marinha *Sargassum* sp. é favorável e mostra-se adequada na remoção do metal pesado chumbo. Isto pode ser validado pelos resultados nas Figuras 4.12 e 4.13 em função do ajuste satisfatório ao modelo de Langmuir e pela avaliação da remoção máxima do chumbo apresentada na Tabela 4.8.

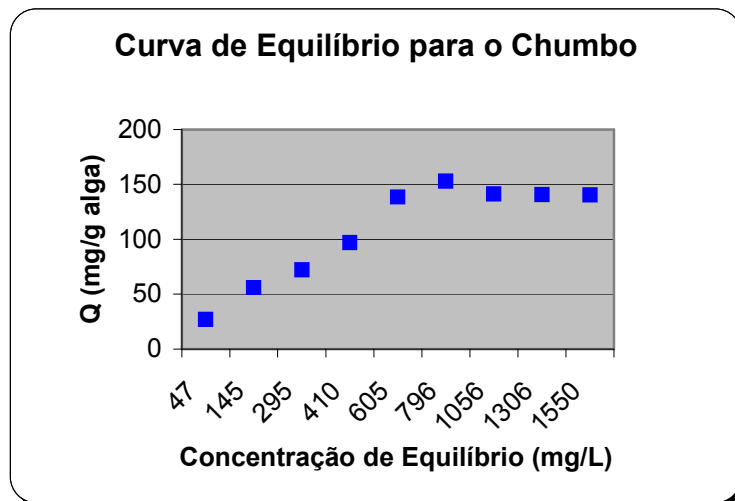


Figura 4.11 – Curva de equilíbrio para o processo de retenção de chumbo em pH 3,0 e massa de alga de 0,30 g.

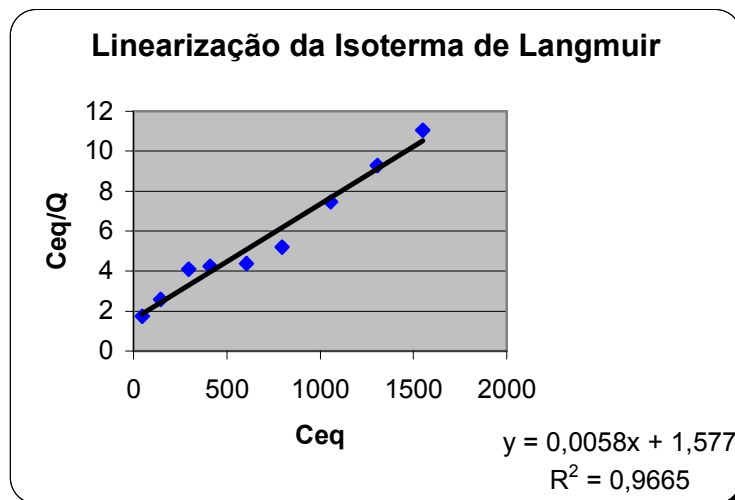


Figura 4.12 – Isoterma de Langmuir, para o chumbo em pH 3,0 e massa de alga de 0,30 g.

Os parâmetros de cada isoterma foram obtidos através de programas computacionais desenvolvidos para a modelagem do processo de bioadsorção. Estes programas (Modelagem de Isotermas) estão no anexo B com o título de isoterma.for. Para o estudo de um metal na solução foram selecionadas as isotermas de Langmuir e Freundlich.



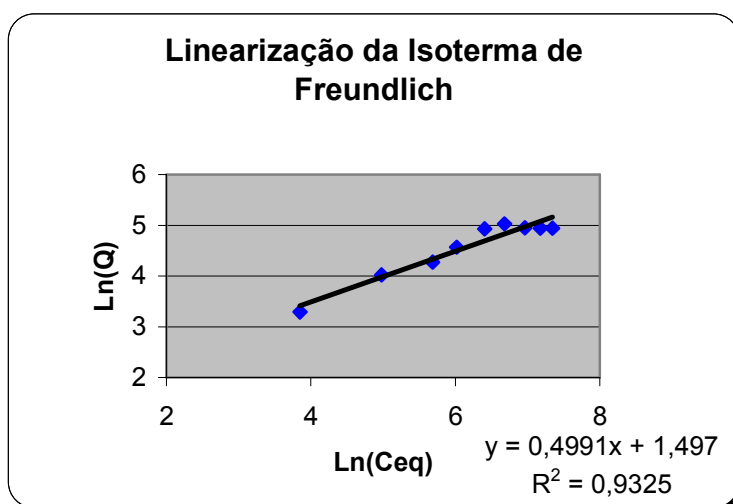


Figura 4.13 – Isoterma de Freundlich, para o chumbo em pH 3,0 e massa de alga de 0,30 g.

De acordo com o planejamento experimental da Tabela 3.1 do capítulo 3, verificou-se através dos experimentos mostrados neste capítulo, no item 4.3, que as condições ótimas de operação são: pH 4,5 e massa de alga de 0,30 gramas, para os três metais. Portanto, utilizou-se estas condições iniciais de pH e massa de alga para a análise das Isotermas de adsorção.

Os dados mostram que as Isotermas em estudo podem representar o processo, sendo que a isoterma de Langmuir apresenta melhor aproximação quando comparada com a Isoterma de Freundlich.

Tabela 4.8 – Parâmetros obtidos pelo programa computacional Isoterma.for para o processo de retenção de chumbo com pH 3,0 e massa de alga 0,30 gramas.

Parâmetros	Langmuir	Freundlich
$Q_{max}$ (mg/g)	172,41	-
$b$ (L/mg)	0,003678	-
$k_f$	-	4,468
$n_f$	-	0,4991
$R^2$	0,9665	0,9325

A análise para o chumbo nas condições de pH 4,5 e massa de alga igual a 0,30 gramas estão apresentadas nas Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 e os parâmetros gerados para esta relação de equilíbrio para as isotermas em estudo é mostrado na Tabela 4.9.

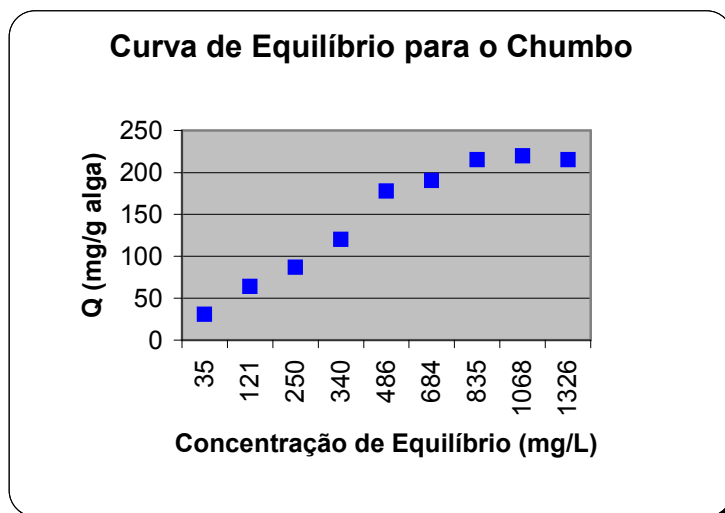


Figura 4.14 – Curva de equilíbrio para o processo de retenção de chumbo, em pH 4,5 e massa de alga de 0,30 g.

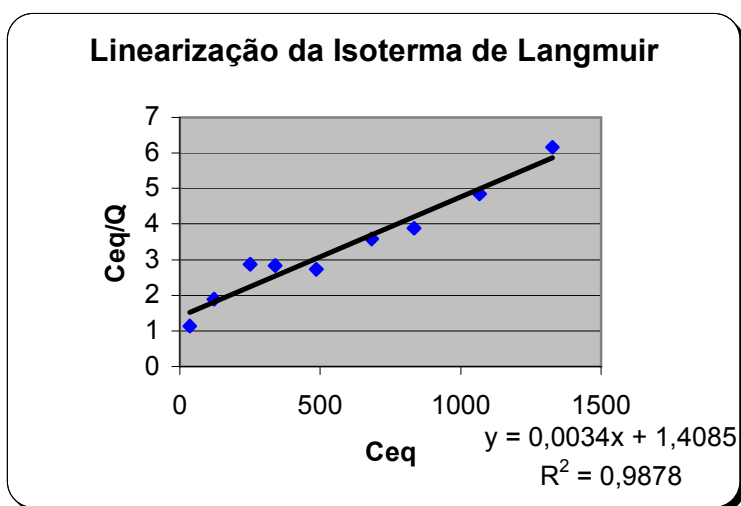


Figura 4.15 – Isoterma de Langmuir, para o chumbo em pH 4,5 e massa de alga de 0,30 g.

As Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 mostram que para as condições experimentais apresentadas, a alga possui boa capacidade de remoção mostrando afinidade pelo metal e que a isoterma de Langmuir fornece resultados significativos quanto a modelagem, gerando pequenos desvios em relação aos valores obtidos experimentalmente.

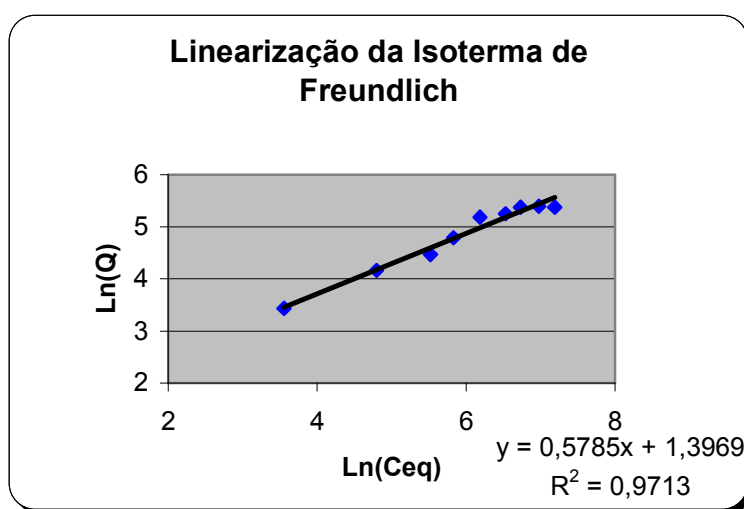


Figura 4.16 – Isotherma de Freundlich, para o chumbo em pH 4,5 e massa de alga de 0,30 g.

Tabela 4.9 – Parâmetros obtidos pelo programa computacional para o processo de retenção de chumbo com pH 4,5 e massa de alga 0,30 gramas.

Parâmetros	Langmuir	Freundlich
$Q_{max}$ (mg/g)	294,12	-
$b$ (L/mg)	0,002414	-
$k_f$	-	4,0426
$n_f$	-	0,5785
$R^2$	0,9878	0,9713

A análise para o Zinco nas condições de pH 4,5 e massa de alga igual a 0,30 gramas estão colocadas nas Figuras 4.17, 4.18 e 4.19 e os parâmetros gerados para esta relação de equilíbrio para as isotermas em estudo é mostrado na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Parâmetros obtidos pelo programa computacional (Isoterma.for) no processo de retenção de Zinco com pH 4,5 e massa de alga 0,30 gramas.

Parâmetros	Langmuir	Freundlich
$Q_{\max}$ (mg/g)	81,30	-
$b$ (L/mg)	0,01513	-
$k_f$	-	6,163
$n_f$	-	0,380
$R^2$	0,9914	0,7301

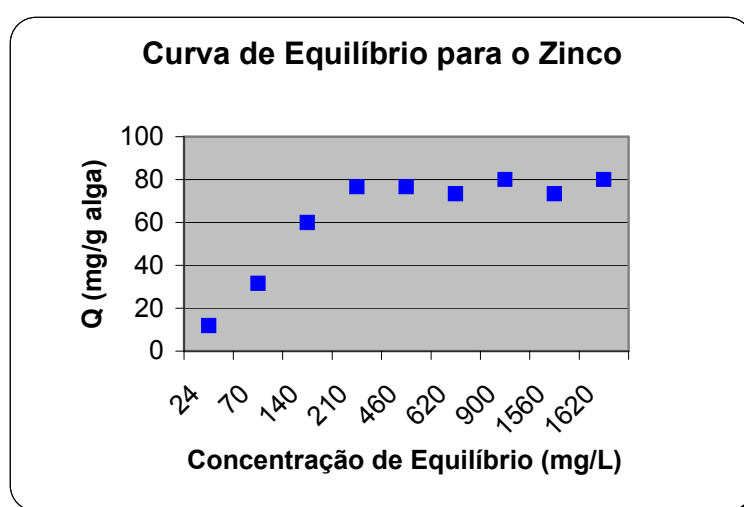


Figura 4.17 – Curva de equilíbrio para o processo de retenção de zinco em pH 4,5 e massa de alga de 0,30 g.

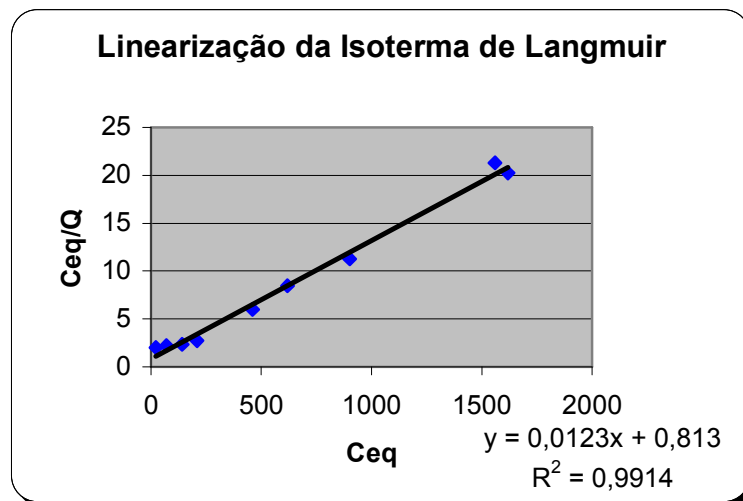


Figura 4.18 – Isoterma de Langmuir para o zinco em pH 4,5 e massa de alga de 0,30g.

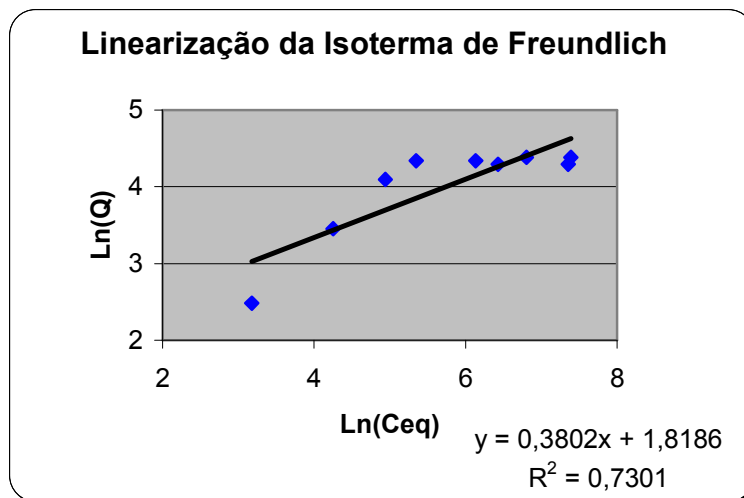


Figura 4.19 – Isoterma de Freundlich para o zinco em pH 4,5 e massa de alga de 0,30 g.

Para o estudo do equilíbrio de bioadsorção do zinco verifica-se comportamento similar com os resultados gerados no estudo de remoção de chumbo. No entanto, a *Sargassum sp.* apresenta afinidade menor para o zinco em relação ao chumbo. Isto pode ser validado comparando-se a capacidade de remoção para cada metal nas Tabelas 4.9 e 4.10.

.A análise para o níquel nas condições de pH 4,5 e massa de alga igual a 0,30 gramas estão apresentadas nas Figuras 4.20, 4.21 e 4.22 e os parâmetros gerados para esta relação de equilíbrio para as isotermas em estudo é mostrado na Tabela 4.11.

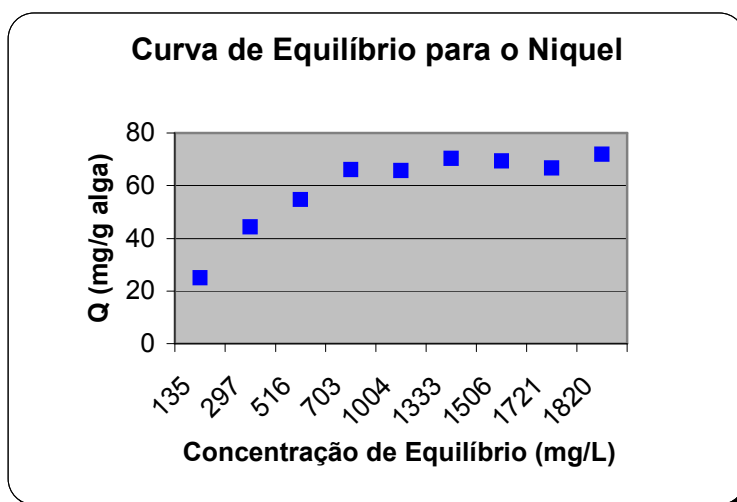


Figura 4.20 – Curva de Equilíbrio para o processo de retenção de Níquel em pH 4,5 e massa de alga de 0,30 g.

A Figura 4.20 mostra que a isoterma do processo apresenta-se favorável à adsorção do metal, de forma similar aos outros dois metais observados nas Figuras 4.14 e 4.17. Verifica-se, ainda pelas Tabelas 4.9, 4.10 e 4.11 que o bioadsorvente possui afinidade maior para o chumbo comparado ao zinco e níquel.

Tabela 4.11 – Parâmetros obtidos pelo programa computacional para o processo de retenção de níquel com pH 4,5 e massa de alga 0,30 gramas.

Parâmetros	Langmuir	Freundlich
$Q_{\max}$ (mg/g)	80	-
b(L/mg)	0,004276	-
$k_f$	-	5,1146
$n_f$	-	0,3624
$R^2$	0,9914	0,8757

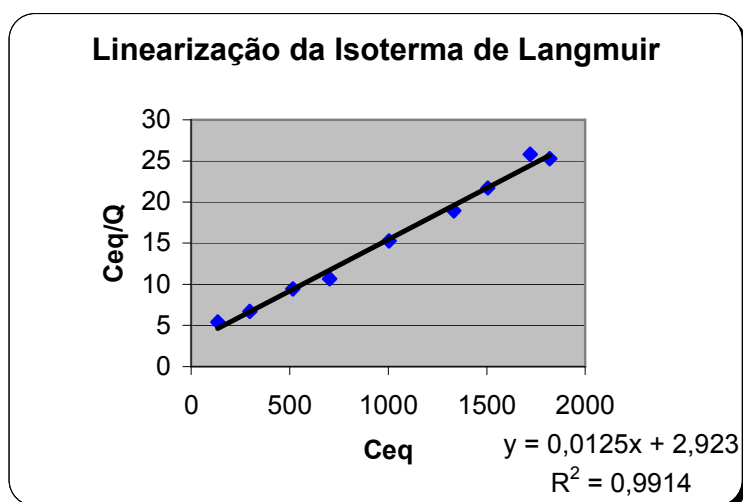


Figura 4.21 – Isoterma de Langmuir para o níquel em pH 4,5 e massa de alga de 0,30 g.

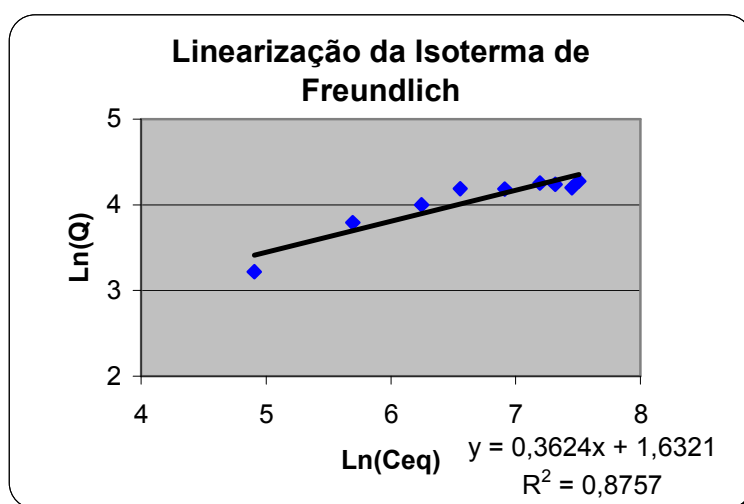


Figura 4.22 – Isoterma de Freundlich para o níquel em pH 4,5 e massa de alga de 0,30 g.

Através das Figuras 4.11 a 4.22 e os parâmetros gerados pelo programa Isoterma.F90 (Anexo B) mostrados nas Tabelas 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 observa-se que foram gerados pontos próximos aos experimentais, sendo que, para a isoterma de Langmuir obteve-se desvios menores comparados às Isotermas de Freundlich como pode ser observado analisando o  $R^2$ .

Valores de  $Q_{\max}$  das algas mostram a possibilidade de utilização desta alga (*Sargassum* sp.) no processo de remoção de metais pesados em efluentes líquidos através da bioadsorção. O parâmetro “b” fornece informações de afinidade da alga pelo metal pesado em estudo.

Com isso, verifica-se que a alga apresenta um potencial na remoção de metais pesados, no caso, chumbo, zinco e níquel, apresentando uma eficiência de remoção maior para o chumbo comparado os valores de  $Q_{\max}$ , da isoterma de Langmuir, para a bioadsorção de metais. Assim, temos que a remoção máxima dos metais seguem a ordem decrescente  $Pb > Zn \geq Ni$ .

Com base nestes resultados e discussões, utilizaremos a isoterma de Langmuir como modelo, para representar as isotermas de equilíbrio para o sistema de remoção de metais pesados através de algas para um metal na solução. Esta isoterma apresenta um tratamento mais adequado para utilização na simulação analítica e numérica pelo fato de implicar uma derivação menos complexa comparada com as isotermas em estudo.

#### **4.4.2 – EQUILÍBRIO DE BIOADSORÇÃO PARA DOIS METAIS NA SOLUÇÃO**

Para o estudo das Isotermas de bioadsorção com soluções contendo dois metais trabalhou-se com a variação da concentração inicial de um dos metais (100 e 500 ppm) em estudo e manteve-se constante a concentração de um metal pesado que compete com os sítios ativos do bioadsorvente.

O estudo da isoterma de equilíbrio para o Chumbo na presença de zinco está presente na Figura 4.23 para as concentrações de zinco igual a 100 e 500 ppm respectivamente.

Este estudo visa avaliar as interferências geradas na remoção de metais pesados quando na presença de outros metais em solução, causando assim uma redução na remoção do metal de interesse.



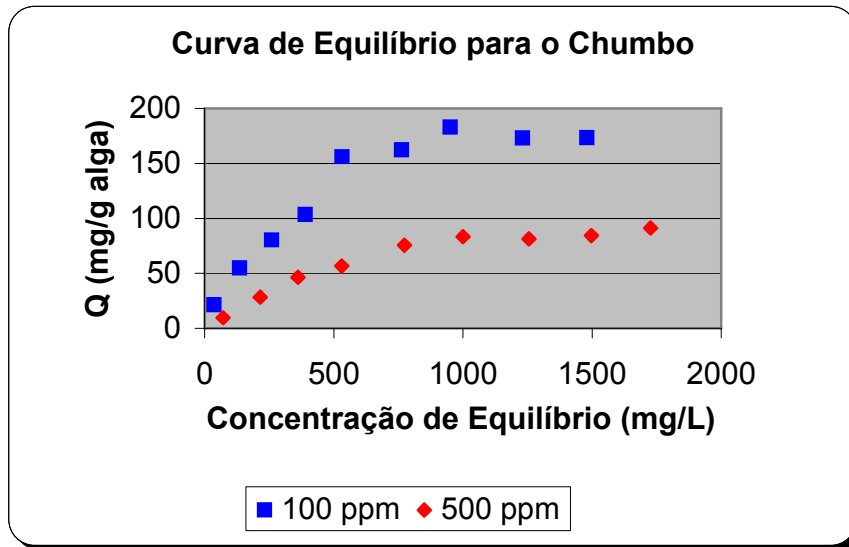


Figura 4.23 – Isoterma de equilíbrio para chumbo com 100 e 500 ppm de zinco na solução.

Partindo da mesma metodologia, temos os resultados obtidos para chumbo na presença de níquel na Figuras 4.24 nas concentrações iniciais de níquel igual a 100 e 500 ppm respectivamente.

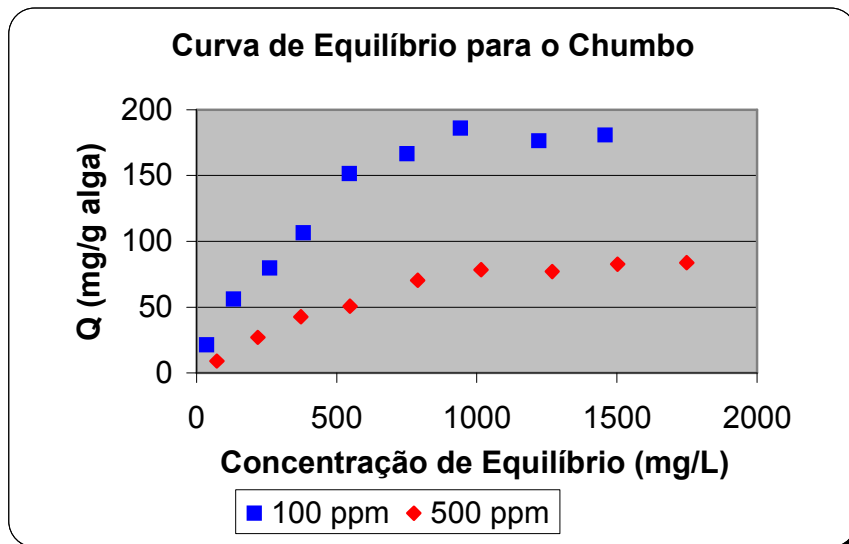


Figura 4.24 – Isoterma de equilíbrio para chumbo com 100 e 500 ppm de níquel na solução.

As Figuras 4.23 e 4.24 revelam que a alga *Sargassum* sp. apresenta grande afinidade pelos íons chumbo. A capacidade de remoção de chumbo pelo bioadsorvente é alta, mesmo na presença de metais que competem pelos sítios ativos da biomassa. Esta competição pelos sítios ativos causam um decréscimo na remoção de chumbo, com o aumento da concentração do zinco e níquel na solução.

Adotando a mesma metodologia foram realizados experimentos para o zinco na presença de chumbo e de níquel, como mostrados nas Figuras 4.25 e 4.26. Tem-se o estudo da isoterma de níquel na presença de chumbo e zinco ilustrados nas Figuras 4.27 e 4.28.

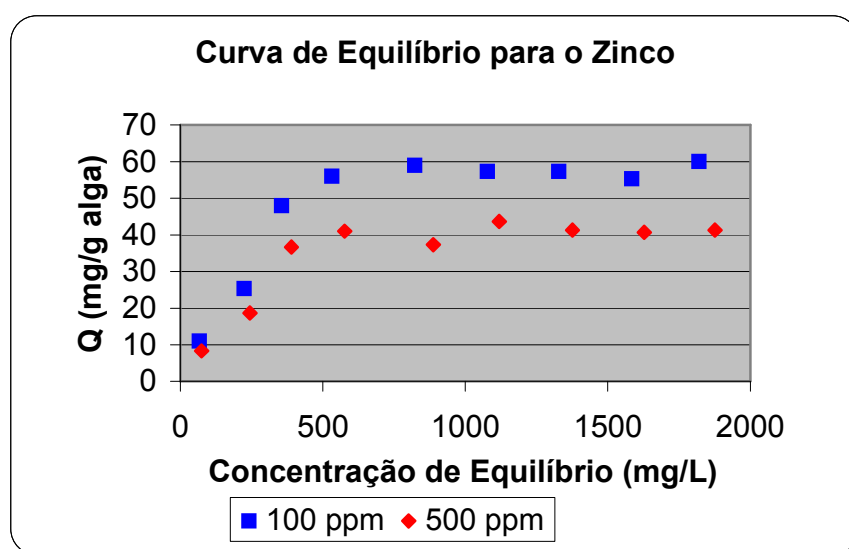


Figura 4.25 – Isotherma de equilíbrio para zinco com 100 e 500 ppm de chumbo na solução.

A Figura 4.25 revela que o equilíbrio para o zinco apresenta comportamento similar com as curvas obtidas no estudo do chumbo. A presença de outro metal na solução causa um decréscimo na remoção de zinco da solução e observa-se também que o aumento da concentração de chumbo na solução diminui a remoção de zinco. Como o chumbo apresenta grande afinidade pelo bioadsorvente este metal compete com os sítios ativos causando uma redução na remoção de zinco.

Comportamento similar é verificado na remoção de zinco na presença de níquel. O aumento da quantidade de níquel na solução ocasiona redução na quantidade de zinco removida pela biomassa.

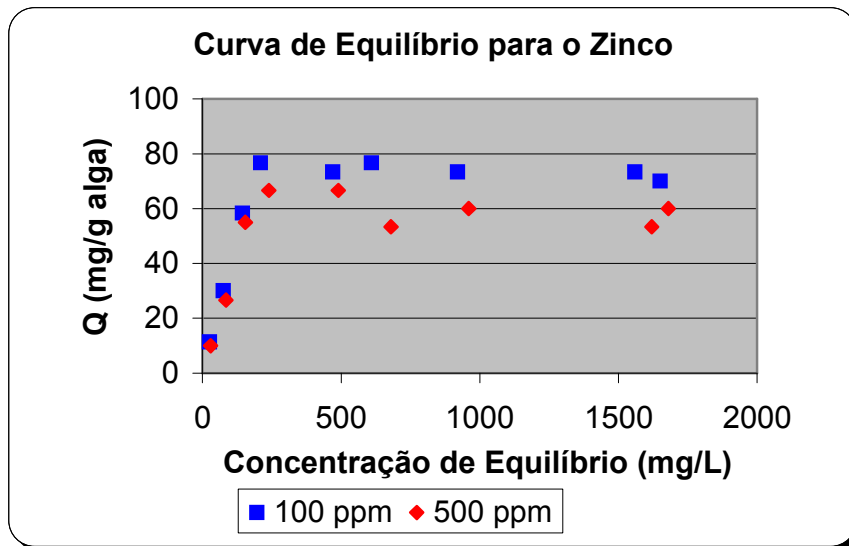


Figura 4.26 – Isoterma de equilíbrio para zinco com 100 e 500 ppm de níquel na solução.

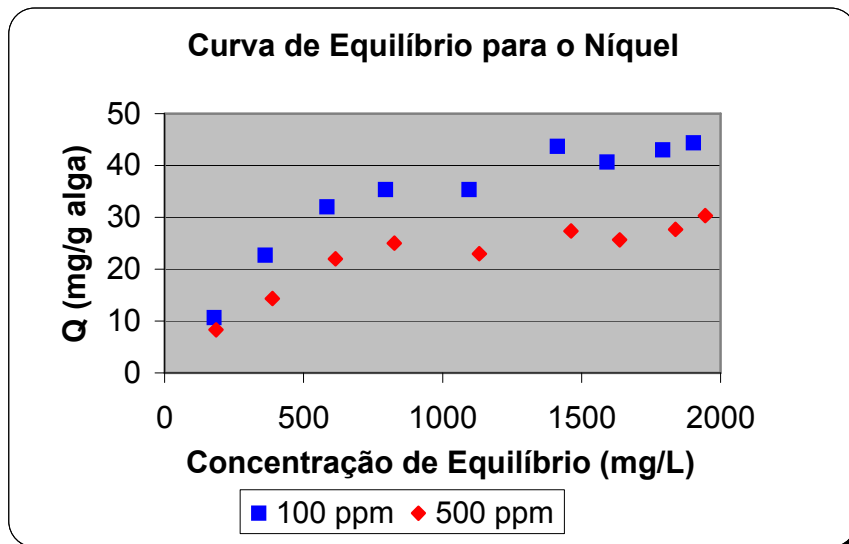


Figura 4.27 – Isoterma de equilíbrio para níquel com 100 e 500 ppm de chumbo na solução.

O aumento do metal que compete diretamente pelos sítios ativos do bioadsorvente, diminui a quantidade máxima de remoção do metal de interesse. Isto pode ser observado, por exemplo, na Figura 4.27 em que o aumento da concentração de chumbo na solução inicial causou a diminuição de níquel removida pela alga marinha.

Este fato ocorre porque aumenta a quantidade de íons livres competindo pelos sítios ativos da biomassa. No caso anterior, o aumento de íons chumbo causa a redução da remoção de íons níquel.

Para os três metais em estudo, a adição de outro metal na solução inicial gera a redução na remoção. Na medida em que, para uma massa de alga fixa, a quantidade de sítios ativos são constantes, se não ocorrer deterioração da alga, os metais competem por estes sítios. Sendo assim, a adição de outros componentes na solução causam interferência na bioadsorção do metal de interesse.

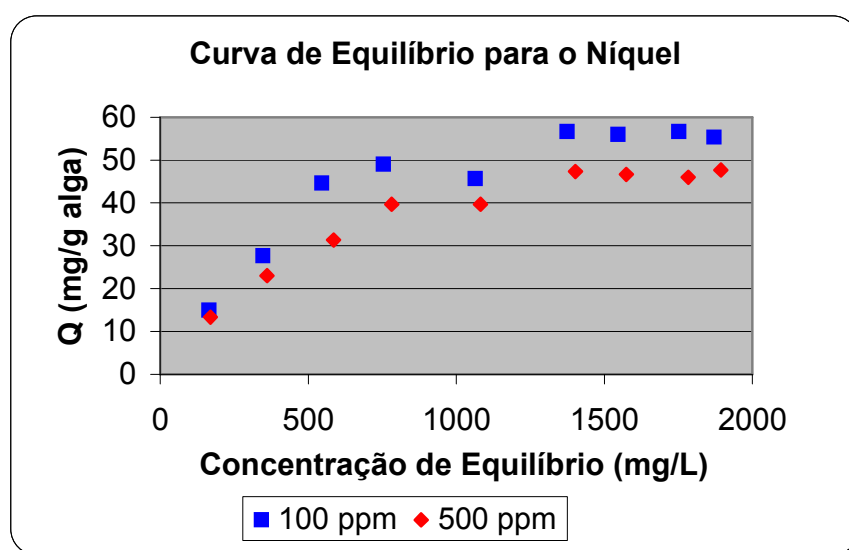


Figura 4.28 – Isoterma de equilíbrio para níquel com 100 e 500 ppm de zinco na solução.

Os valores das constantes obtidos pelo modelo desenvolvido para as isotermas são mostrados nas Tabelas 4.12 a 4.14.

Através das Figuras 4.23 a 4.28 desta seção e os valores observados nas Tabelas 4.12 a 4.14 verificou-se que a isoterma de Langmuir é a que representa o modelo de equilíbrio para soluções contendo dois metais. Isto pode ser validado observando os valores de  $R^2$  apresentados nas tabelas mencionadas.

Tabela 4.12 – Parâmetros obtidos pelas isotermas de equilíbrio para o Chumbo.

Isotemas	$R^2$			
	Zinco		Níquel	
	100 ppm	500 ppm	100 ppm	500 ppm
Langmuir	0,9650	0,9648	0,9705	0,9658
Freundlich	0,9576	0,9447	0,9665	0,9514
Butler e Ockrent	0,8215	0,9135	0,9132	0,8623
Jain e Snoeyink	0,6235	0,7514	0,8290	0,7652
Pagnanelli et al.	0,6951	0,6512	0,7815	0,6325

Tabela 4.13 – Parâmetros obtidos pelas isotermas de equilíbrio para o Zinco.

Isotemas	$R^2$			
	Chumbo		Níquel	
	100 ppm	500 ppm	100 ppm	500 ppm
Langmuir	0,9737	0,9719	0,9912	0,9829
Freundlich	0,8292	0,8178	0,6944	0,61
Butler e Ockrent	0,8927	0,9136	0,8460	0,8159
Jain e Snoeyink	0,7980	0,8228	0,7569	0,6837
Pagnanelli et al.	0,8698	0,8835	0,8456	0,7850

Os modelos que consideram os parâmetros de interferência de metais apresentam instabilidade, como mostrado nos valores de  $R^2$ . Os programas computacionais, no anexo B, avaliaram as isotermas de Langmuir, Freundlich e os modelos desenvolvidos para estudar soluções contendo dois metais em solução. Apesar desta instabilidade verifica-se que o melhor modelo para representar as relações de equilíbrio foi o de Langmuir.

Tabela 4.14 – Parâmetros obtidos pelas isotermas de equilíbrio para o Níquel.

Isotemas	R <sup>2</sup>			
	Chumbo		Zinco	
	100 ppm	500 ppm	100 ppm	500 ppm
Langmuir	0,9699	0,9652	0,9675	0,9861
Freundlich	0,8984	0,8992	0,8817	0,9474
Butler e Ockrent	0,7568	0,8125	0,8237	0,6823
Jain e Snoeyink	0,8839	0,9134	0,7628	0,8146
Pagnanelli et al.	0,6992	0,8152	0,8976	0,9124

#### 4.4.3 – EQUILÍBRIO DE BIOADSORÇÃO PARA TRÊS METAIS NA SOLUÇÃO

Seguindo a metodologia descrita na seção 3.2.3 do capítulo 3 foram analisadas as curvas de equilíbrio de soluções contendo três metais em solução (multicomponentes). As análises das isotermas de bioadsorção para o chumbo estão apresentadas nas Figuras 4.29 a 4.32.

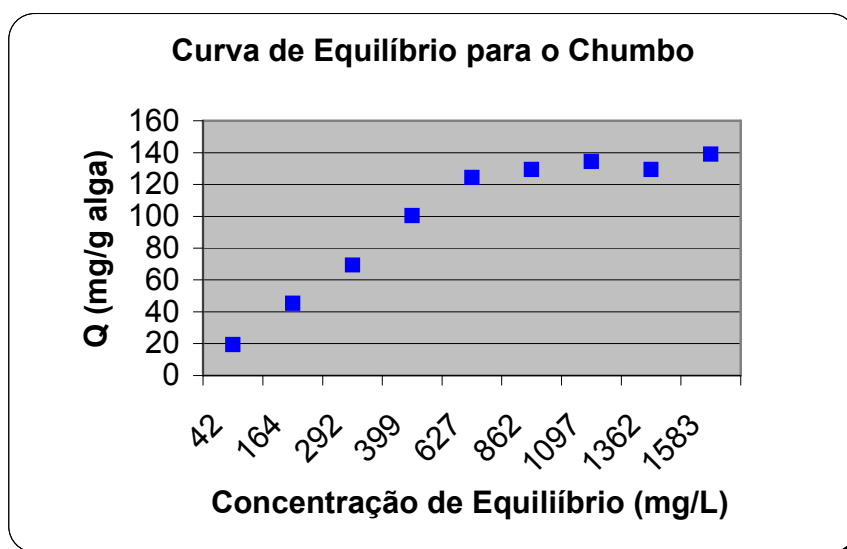


Figura 4.29 – Remoção de chumbo em solução contendo zinco e níquel nas concentrações de 100 ppm.

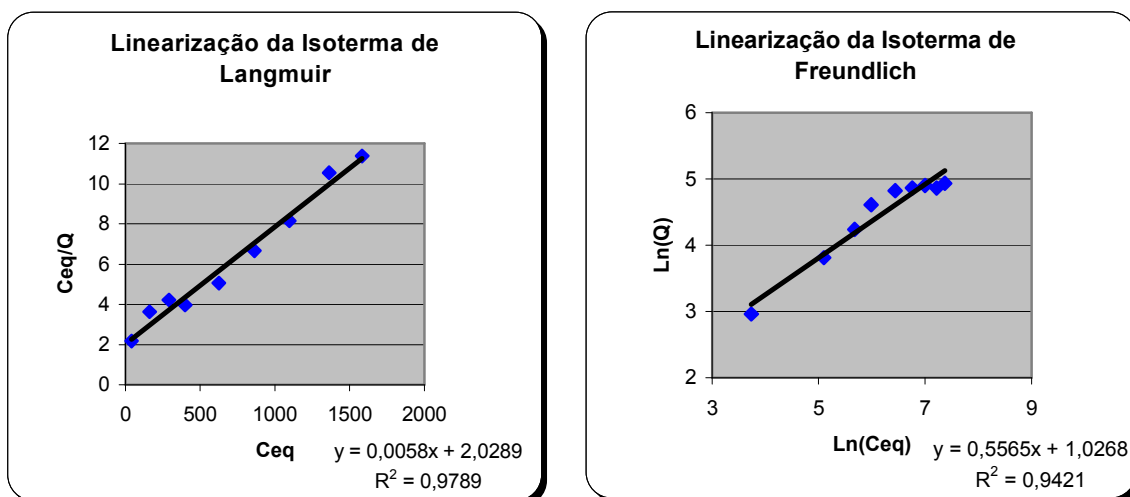


Figura 4.30 – Isothermas linearizadas para a Curva de equilíbrio para remoção de chumbo.

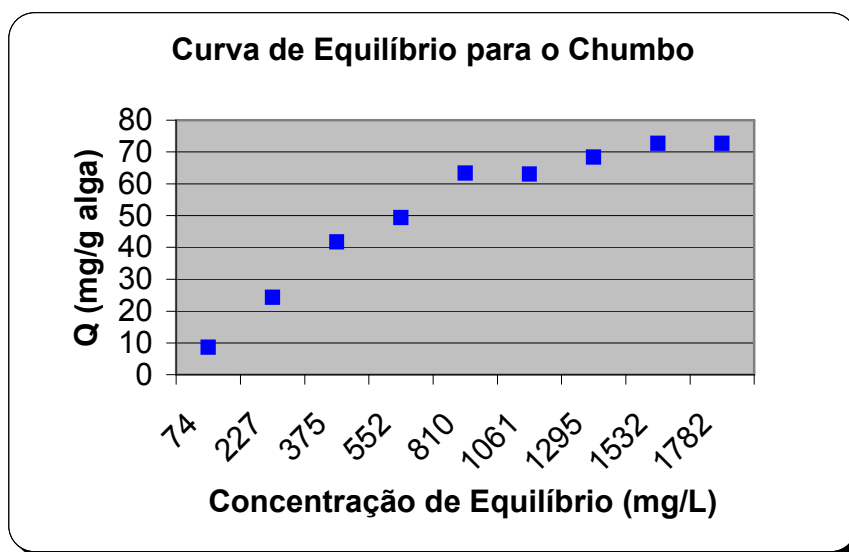


Figura 4.31 – Remoção de chumbo em solução contendo zinco e níquel nas concentrações de 500 ppm.

As Figuras 4.29 a 4.32 mostram que a adição de metais na solução causa redução na remoção do metal pesado chumbo. Outra análise é que o aumento da concentração dos metais (zinco e níquel) que interferem na bioadsorção reduz a quantidade removida do metal de interesse (chumbo) devido à competição dos sítios ativos.

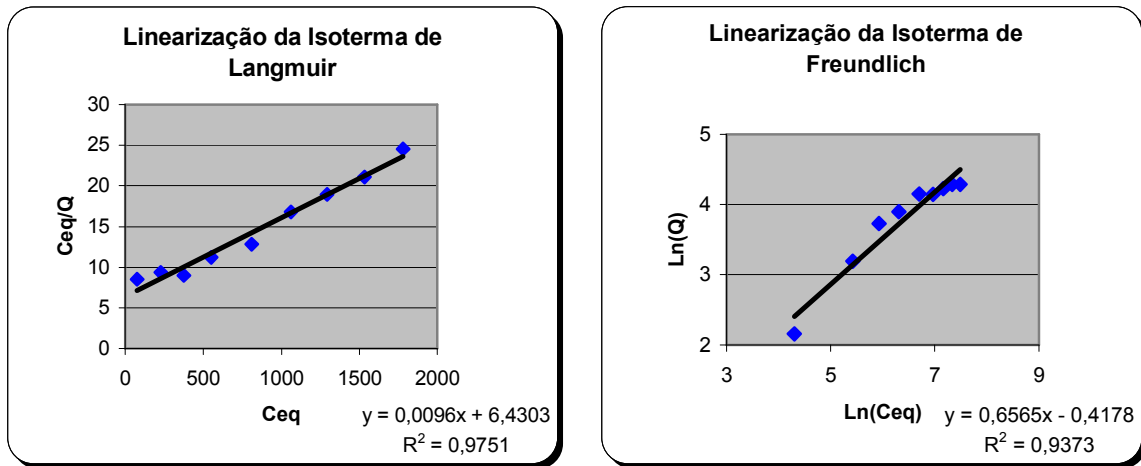


Figura 4.32 – Isothermas linearizadas para a Curva de equilíbrio para remoção de chumbo.

As Figuras 4.33 a 4.36 apresentam o estudo do equilíbrio de bioadsorção para zinco na presença de chumbo e níquel.

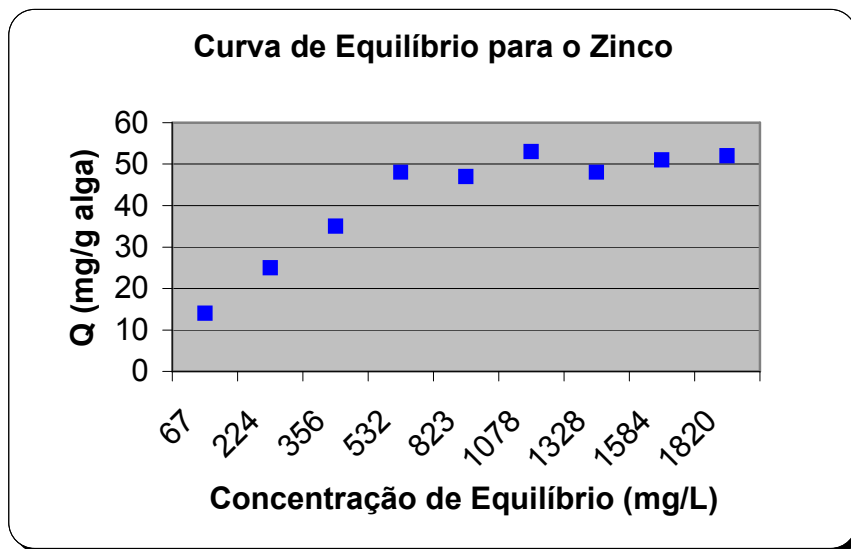


Figura 4.33 – Remoção de zinco em solução contendo chumbo e níquel nas concentrações de 100 ppm.



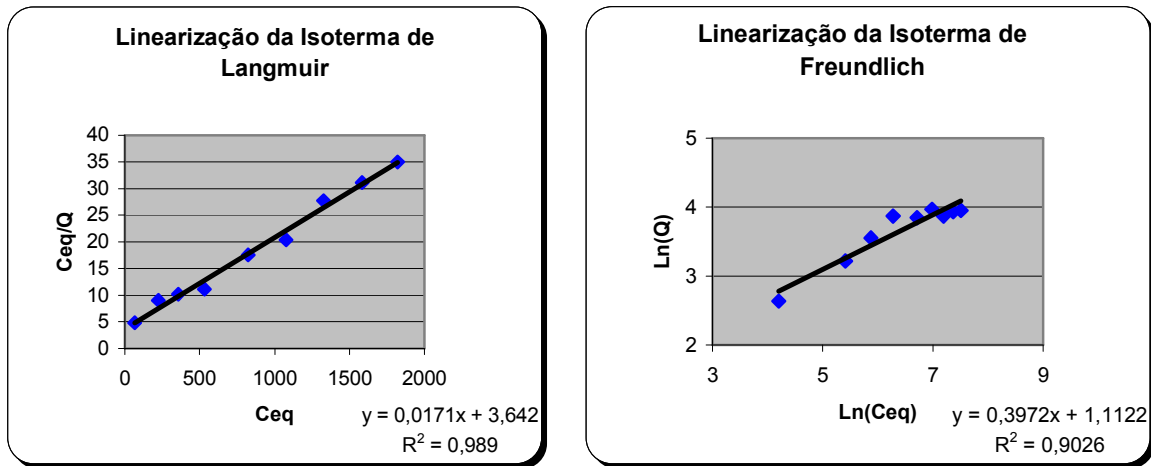


Figura 4.34 – Isothermas linearizadas para a Curva de equilíbrio para remoção de zinco.

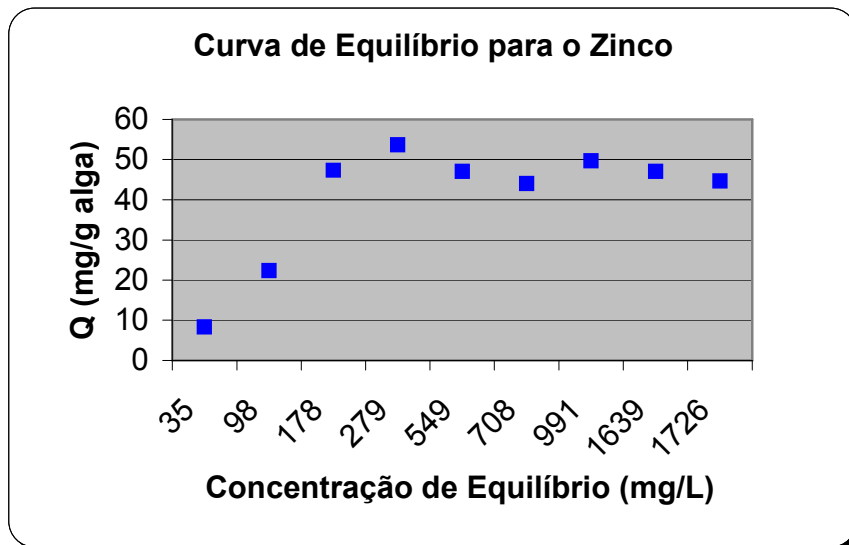


Figura 4.35 – Remoção de zinco em solução contendo chumbo e níquel nas concentrações de 500 ppm.

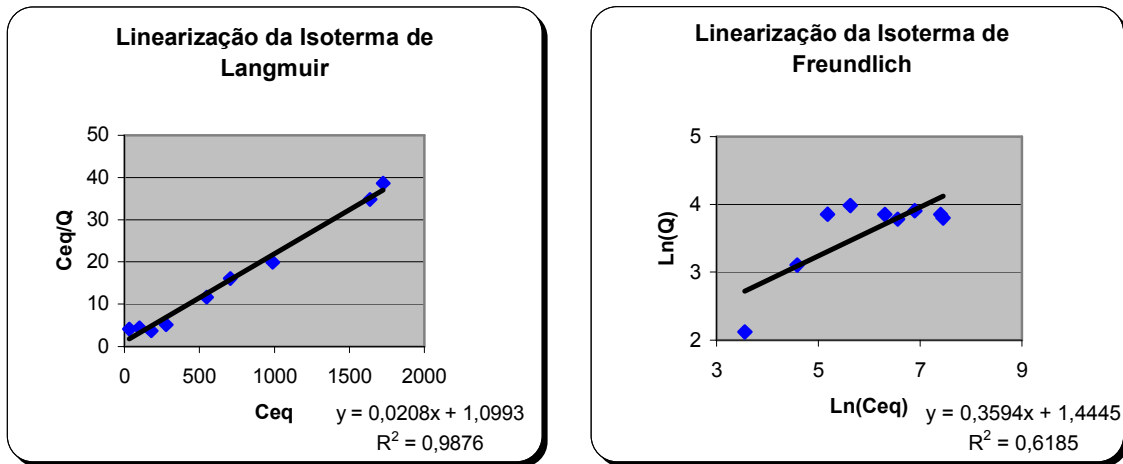


Figura 4.36 – Isothermas linearizadas para a Curva de equilíbrio para remoção de zinco.

Para o níquel, os estudos de remoção através das isothermas (curvas de equilíbrio) estão presentes nas Figuras 4.37 a 4.40 na presença de chumbo e zinco.

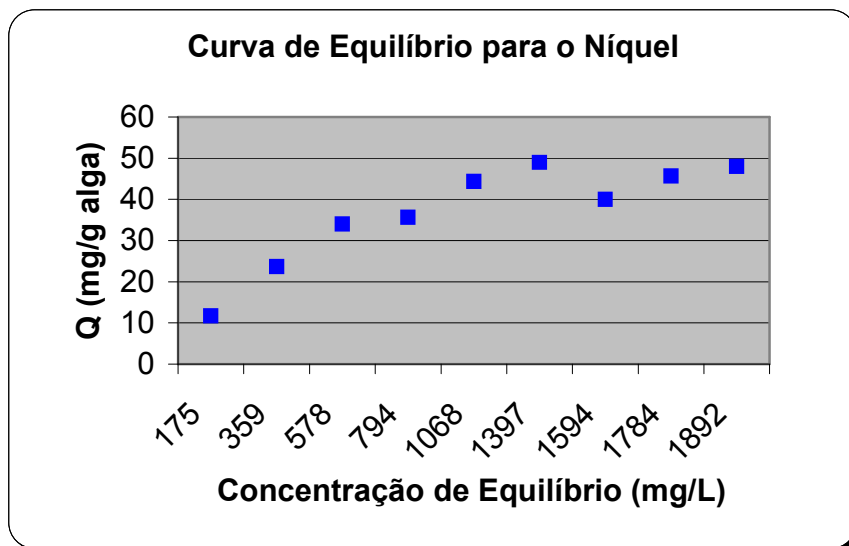


Figura 4.37 – Remoção de níquel em solução contendo chumbo e zinco nas concentrações de 100 ppm.

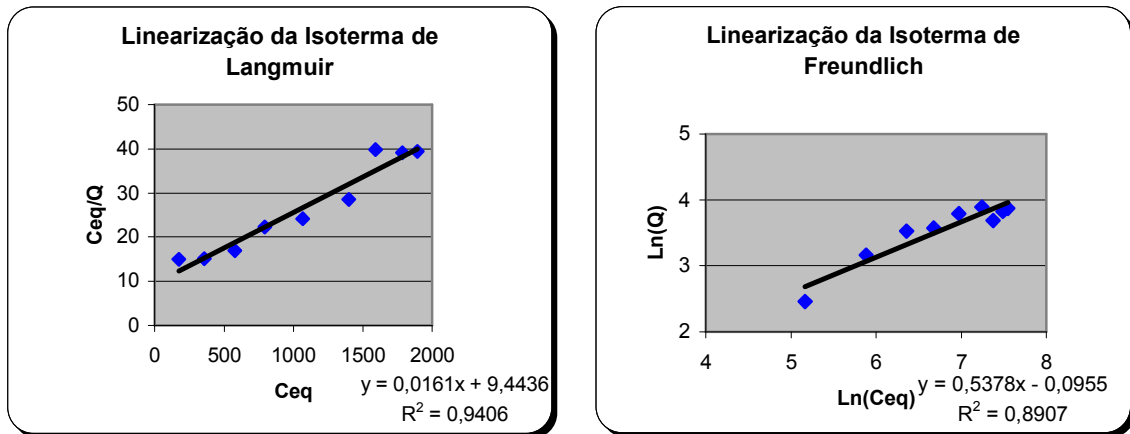


Figura 4.38 – Isothermas linearizadas para a Curva de equilíbrio para remoção de níquel.

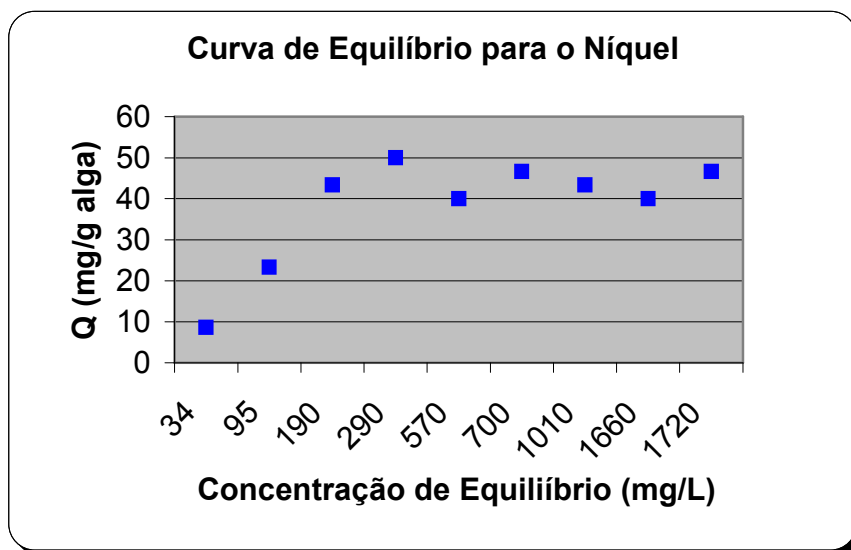


Figura 4.39 – Remoção de níquel em solução contendo chumbo e zinco nas concentrações de 500 ppm.

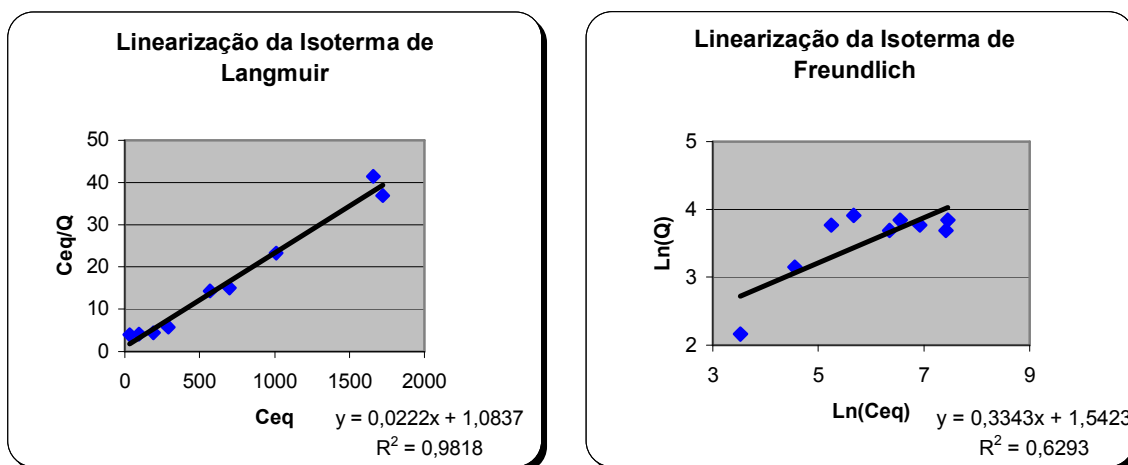


Figura 4.40 – Isotermas linearizadas para a Curva de equilíbrio para remoção de níquel.

Nos estudos realizados em processos multicomponentes (três metais na solução) observou-se que a adição de metais, que competem pelos sítios ativos da biomassa, na solução ocasionaram a redução da bioadsorção do metal pesado de interesse.

Verifica-se ainda que tanto para o zinco como para o níquel ocorrem instabilidades no processo de bioadsorção, isso pode ser decorrente de possíveis ciclos de adsorção / dessorção entre os íons.

Analisando as curvas de equilíbrio contendo dois metais pesados em solução, observou-se que os modelos desenvolvidos para o equilíbrio de soluções contendo dois metais apresentaram resultados menos significativos que os obtidos pelas isotermas de Langmuir e Freundlich. Assim, utilizou-se somente estas isotermas para os processos multicomponentes contendo três metais em solução.

As Tabelas 4.15 a 4.17 apresentam os valores dos parâmetros obtidos pelos modelos desenvolvidos para as isotermas em estudo.

Observa-se através dos resultados apresentados nesta seção que a isoterma que melhor representa o processo de bioadsorção é a de Langmuir. Isto pode ser avaliado pelo  $R^2$  presente nos gráficos. Também observa-se que o aumento da concentração dos íons que competem com os sítios ativos da alga, causam a redução da capacidade máxima de remoção do metal em estudo.

Para o processo multicomponente com presença simultânea destes metais a afinidade da alga fica melhor definida, no caso,  $Pb > Zn > Ni$ , enquanto no estudo monocomponente a afinidade por Zn e Ni é praticamente similar, sendo  $Pb > Zn \geq Ni$ .

Tabela 4.15 – Parâmetros obtidos para as relações de equilíbrio para o chumbo na presença de zinco e níquel.

Isotermas		$Q_{max}$	b	$K_f$	$n_f$
Langmuir	100 ppm	172,4138	0,002859	-	-
	500 ppm	104,1667	0,001493	-	-
Freundlich	100 ppm	-	-	2,7921	0,5565
	500 ppm	-	-	0,6585	0,6565

Tabela 4.16 – Parâmetros obtidos para as relações de equilíbrio para o zinco na presença de chumbo e níquel.

Isotermas		$Q_{max}$	b	$K_f$	$n_f$
Langmuir	100 ppm	71,9425	0,004181	-	-
	500 ppm	48,0769	0,01892	-	-
Freundlich	100 ppm	-	-	1,9067	0,4867
	500 ppm	-	-	4,2397	0,3594

Tabela 4.17 – Parâmetros obtidos para as relações de equilíbrio para o níquel na presença de chumbo e zinco.

Isotermas		$Q_{\max}$	b	$K_f$	$n_f$
Langmuir	100 ppm	62,1118	0,001705	-	-
	500 ppm	45,045	0,02188	-	-
Freundlich	100 ppm	-	-	0,9089	0,5378
	500 ppm	-	-	4,6753	0,3343

#### 4.5 – CINÉTICA DE BIOADSORÇÃO

Seguindo o comportamento cinético do processo de retenção, segundo o modelo guiado pela força motriz linear, balanço de massa e isoterma do tipo Langmuir, que foi a que melhor representou o processo de retenção de metais pesados através de algas (*Sargassum* sp.), desenvolveu-se o modelo numérico da retenção de metais pesados em batelada apresentado na seção 3.1.2.

Os resultados experimentais obtidos seguiram a metodologia apresentada na seção 3.2.3.1.a do capítulo 3. Os resultados mostrados, na forma de gráficos, nesta seção foram obtidos experimentalmente avaliando a cinética de bioadsorção dos metais pesados. Os parâmetros foram obtidos através do modelo computacional (Bateladac.F90) desenvolvido na seção 3.1.2. Os desvios dos resultados obtidos experimentalmente comparados com os obtidos através do modelo cinético estão apresentados na Tabela 4.18.

No estudo dos coeficientes de transferência de massa utilizou-se as melhores condições iniciais dos parâmetros analisados nos planejamentos  $2^3$  desenvolvidos na seção 4.3. Assim, fez-se uso das seguintes condições:

- pH: 4,5;
- Massa: 0,30 g;

O programa computacional (Bateladak.F90) foi desenvolvido para analisar o valor do coeficiente volumétrico de transferência de massa e assim analisar o comportamento do

processo de retenção em batelada. Estes programas computacionais, apresentados nos Anexos B-2 e B-3, foram elaborados a partir da solução analítica para o processo de retenção de metal pesado e utilização do método de Runge-Kutta para resolução numérica durante a simulação do modelo cinético.

O estudo cinético de remoção do chumbo, seguindo a metodologia apresentada na seção 3.2.3.1.a do capítulo 3, gerou as curvas cinéticas mostradas nas Figuras 4.41 e 4.42.

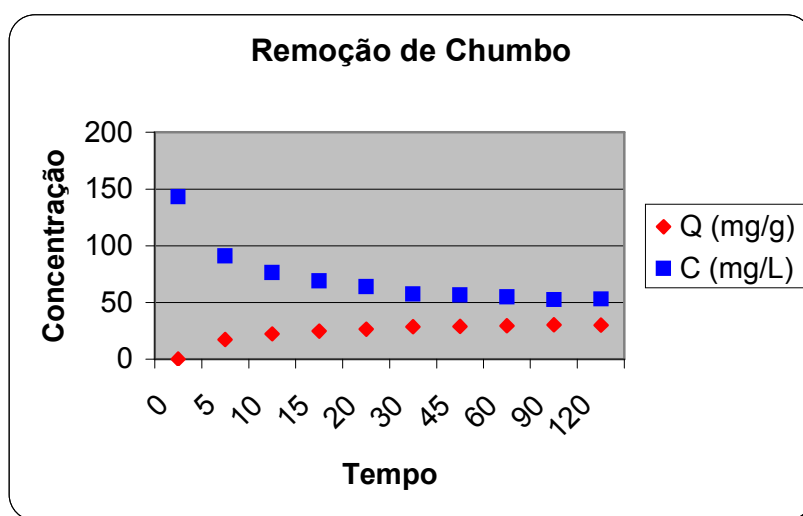


Figura 4.41 – Curva Cinética de remoção de Chumbo 100 ppm.

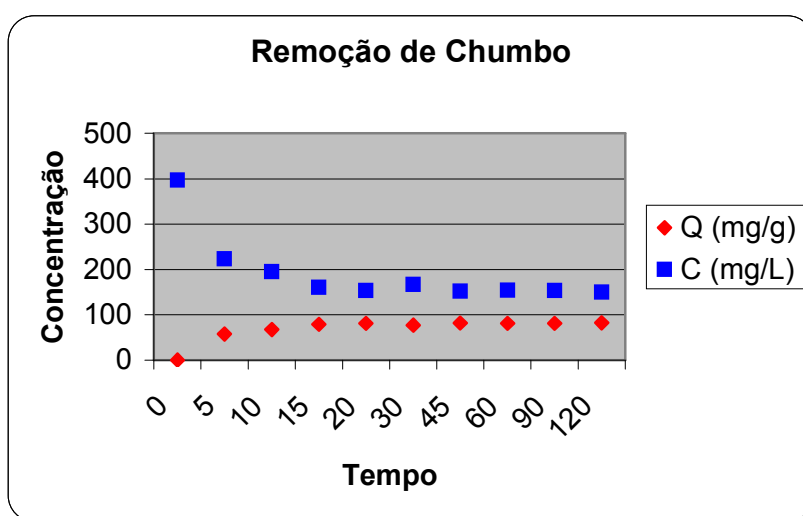


Figura 4.42 – Curva Cinética de remoção de Chumbo 500 ppm.

Para o Zinco tem-se o comportamento cinético mostrado nas Figuras 4.43 e 4.44.

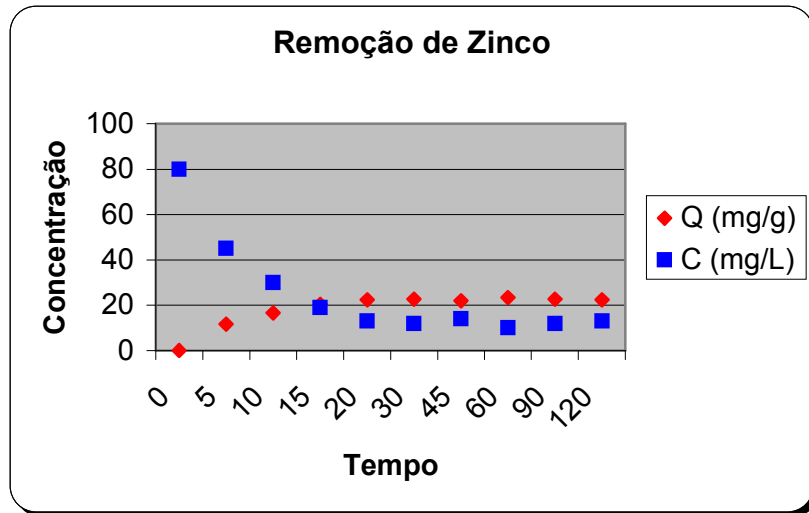


Figura 4.43 – Curva Cinética de remoção de Zinco 100 ppm.

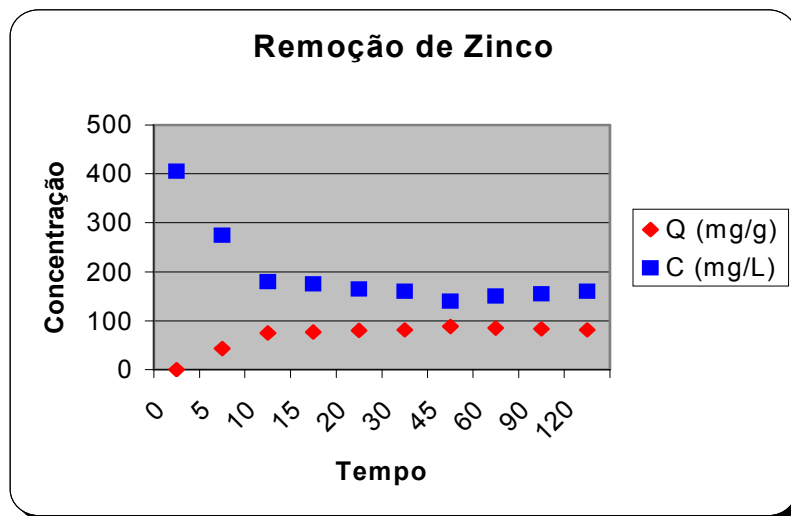


Figura 4.44 – Curva Cinética de remoção de Zinco 500 ppm.

A curvas cinéticas para o Níquel nas concentrações de 100 e 500 ppm estão apresentadas nas Figuras 4.45 e 4.46 respectivamente.



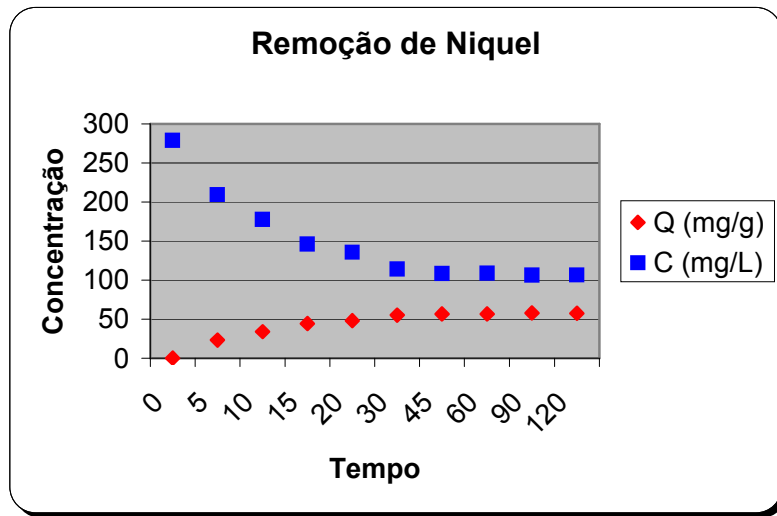


Figura 4.45 – Curva Cinética de remoção de Níquel 100 ppm.

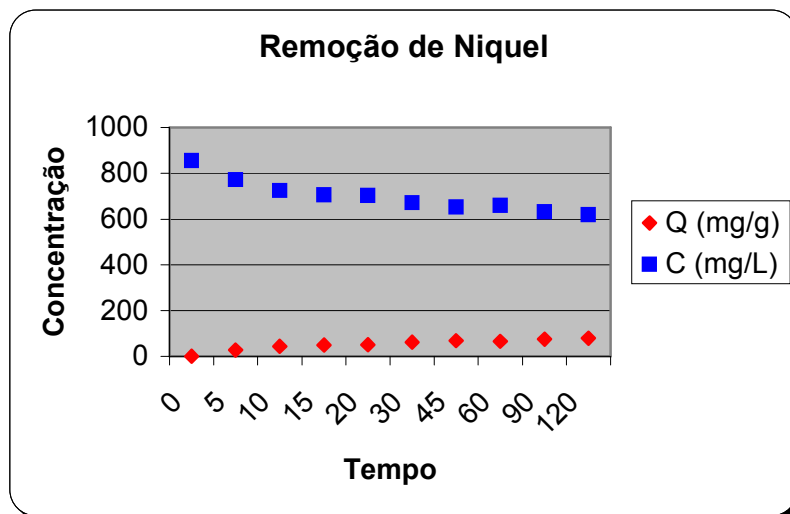


Figura 4.46 – Curva Cinética de remoção de Níquel 500 ppm.

Nas curvas cinéticas pode-se observar que a redução da concentração de metal na solução acarreta um aumento da concentração do metal na alga. Isto é avaliado pelo balanço de massa do processo, onde o que entra no sistema menos o que sai é igual ao

acúmulo gerado, e este acúmulo consiste na retenção do metal pela alga marinha *Sargassum* sp.

A partir de dados experimentais de concentração do metal na solução em função do tempo, o programa computacional, presente no Anexo B-3, executou o modelo proposto para o processo utilizando o método de Runge-Kutta e gerou os parâmetros cinéticos da solução analítica, bem como os valores da concentração do metal em função do tempo obtidos através da simulação do processo que está mostrado na Tabela 4.18.

Utilizando o programa computacional Batelada.for calculou-se os valores do coeficiente de transferência de massa ( $K_{ma}$ ) mostrados na Tabela 4.18, para massa de 0,30 gramas de alga e pH igual a 4,5 que foram as melhores condições obtidas para os parâmetros utilizados no processo de remoção de acordo com os planejamentos experimentais <sup>23</sup> apresentados na seção 4.3, e a partir deste coeficiente, os valores teóricos de concentração do metal pesado em função do tempo. Estes valores foram comparados com os obtidos experimentalmente, através da determinação do desvio apresentado na Tabela 4.18, e assim verificou-se a validade desta solução analítica para o processo cinético de retenção de metais através de algas.

Tabela 4.18 – Coeficiente de Transferência de Massa para o estudo cinético da bioadsorção.

Metal	Concentração (mg/L)	$K_{ma}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Erro (%)
Chumbo	100	0,1268	7,83
Chumbo	500	0,1471	5,99
Níquel	100	0,0695	5,5
Níquel	500	0,0836	3,61
Zinco	100	0,0721	9,6
Zinco	500	0,0877	11,8

Com os coeficientes de transferência de massa e desvios apresentados na Tabela 4.18 observou-se que o modelo representa o estudo cinético de bioadsorção de metais pesados pela alga marinha *Sargassum* sp.

Os valores dos coeficientes de transferência de massa obtidos são maiores para o chumbo, confirmando a afinidade da biomassa por este metal comparando-se com os valores obtidos para a remoção de zinco e níquel discutidos anteriormente.

Estes resultados comprovam a validade do modelo desenvolvido apresentando valores próximos aos obtidos experimentalmente para os metais em estudo. Assim, conclui-se que este modelo representa o comportamento cinético para a bioadsorção através da alga marinha *Sargassum* sp. na remoção de chumbo, zinco e níquel.

Para efluentes contendo mais de um metal em solução não houve variação no coeficiente de transferência de massa ( $K_{ma}$ ). Isto pode ser explicado avaliando-se a isoterma de Langmuir utilizada na solução numérica da cinética de bioadsorção. Os parâmetros  $Q_{max}$  e  $b$  da isoterma sofreram modificações nestes estudos cinéticos ilustrando a redução da remoção do metal em estudo com a adição de metais pesados (interferentes) que competem com os sítios ativos da alga marinha *Sargassum* sp.

## 4.6 – PROCESSO CONTÍNUO

### 4.6.1 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA A COLUNA EXTRATORA

Seguindo o procedimento experimental da seção 3.2.3.2 para realização dos ensaios para o processo contínuo em uma coluna, de acordo com o planejamento experimental, fez-se ensaios para retenção de chumbo como mostrado nas Figuras 4.47 a 4.50.

Estas figuras mostram a Curva de Ruptura (Breakthrough) para os metais, fornecendo a relação da concentração final na solução tratada em função do tempo. Quando  $C/C_0$  é zero, significa que todo o metal foi removido da solução. Quando este valor está próximo de 1, significa que a alga está saturada e não consegue mais reter o metal em

estudo. Sendo, o tempo de ruptura definido como o instante em que a coluna não apresenta mais retenção de metal pelo bioadsorvente.

A quantidade de metal removido da solução (parâmetro de resposta do planejamento experimental  $2^3$ ) é obtida através da área abaixo da curva de ruptura.

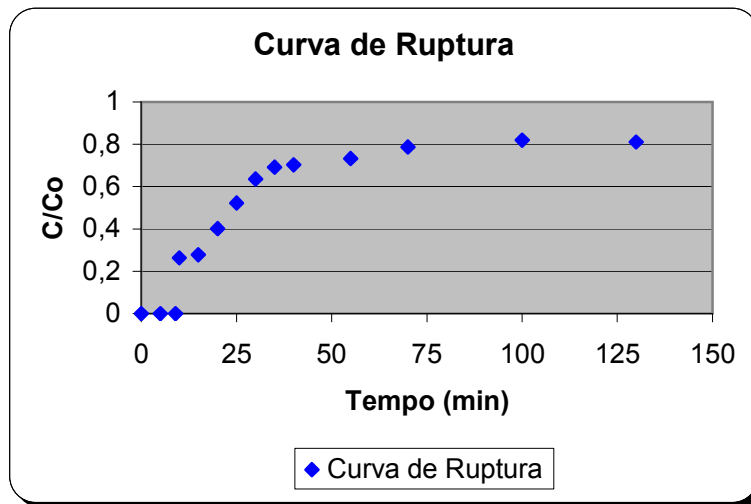


Figura 4.47 – Curva de ruptura para o chumbo 100 ppm, vazão 0,06 mL/s e 3,00 g de alga.

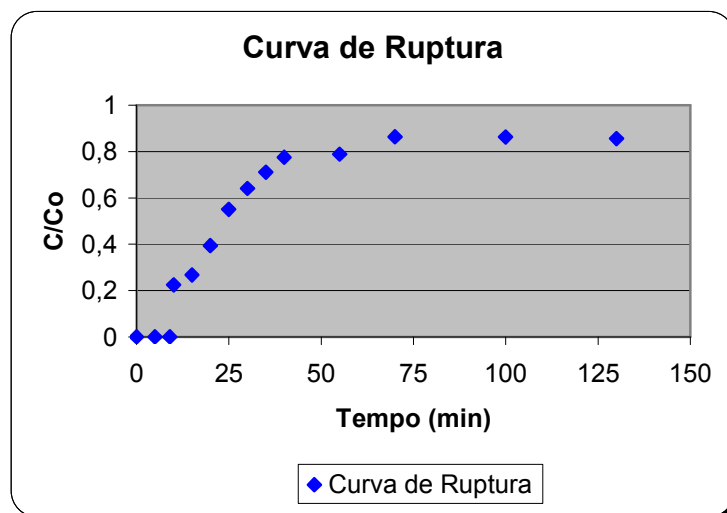


Figura 4.48 – Curva de ruptura para o chumbo 100 ppm, vazão 0,06 mL/s e 5,00 g de alga.

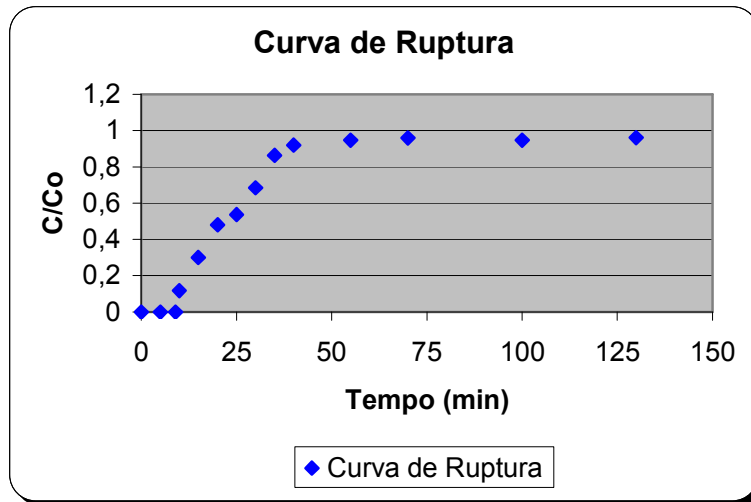


Figura 4.49 – Curva de ruptura para o chumbo 500 ppm, Vazão 0,06 mL/s e 3,00 g de alga.

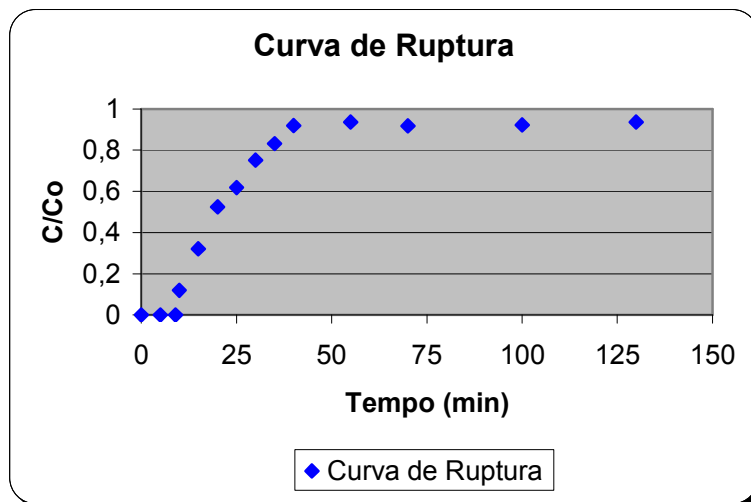


Figura 4.50 – Curva de ruptura para o chumbo 500 ppm, Vazão 0,06 mL/s e 5,00 g de alga.

Estes gráficos apresentam curvas de ruptura idênticas aos dados obtidos da literatura, Volesky (1998), indicando que a alga *Sargassum* sp. apresenta uma afinidade e eficiência para a remoção deste metal pesado utilizando coluna extratora.

Verifica-se que  $C/Co$  atinge o valor próximo de 1 em aproximadamente 120 minutos, significando que neste período a alga fica saturada.

Seguindo o planejamento experimental  $2^3$  proposto na seção 3.2.4.2 e a metodologia da seção 3.2.3.2 fez-se estudo dos efeitos dos parâmetros escolhidos para o processo de remoção de metais pesados em coluna extratora. Os parâmetros estudados foram a vazão da bomba, concentração inicial da solução e massa da alga.

Os valores dos parâmetros da remoção dos metais pesados utilizando coluna extratora para o chumbo, zinco e níquel estão apresentados nas Tabelas 4.19 a 4.21 respectivamente.

A quantidade de metal removida da solução ( $Q$ ) é a variável de resposta que avalia o comportamento estatístico e verifica os efeitos de cada parâmetro estudado. Este planejamento experimental com três variáveis foi realizado na forma de planejamento  $2^3$  em duplicata resultando em 16 ensaios experimentais para cada metal.

Tabela 4.19 – Resultados do planejamento experimental para o chumbo na coluna extratora.

Ensaio	Massa de alga	Vazão	Concentração	Q (mg/g)	
1	-1	-1	-1	8,00	9,70
2	+1	-1	-1	9,55	10,10
3	-1	+1	-1	6,30	5,85
4	+1	+1	-1	5,23	6,47
5	-1	-1	+1	12,90	14,30
6	+1	-1	+1	11,47	15,95
7	-1	+1	+1	8,60	9,40
8	+1	+1	+1	7,38	8,56

Os resultados obtidos utilizando o software Statistica® para a bioadsorção de chumbo estão apresentados nas Figuras 4.51 a 4.53.

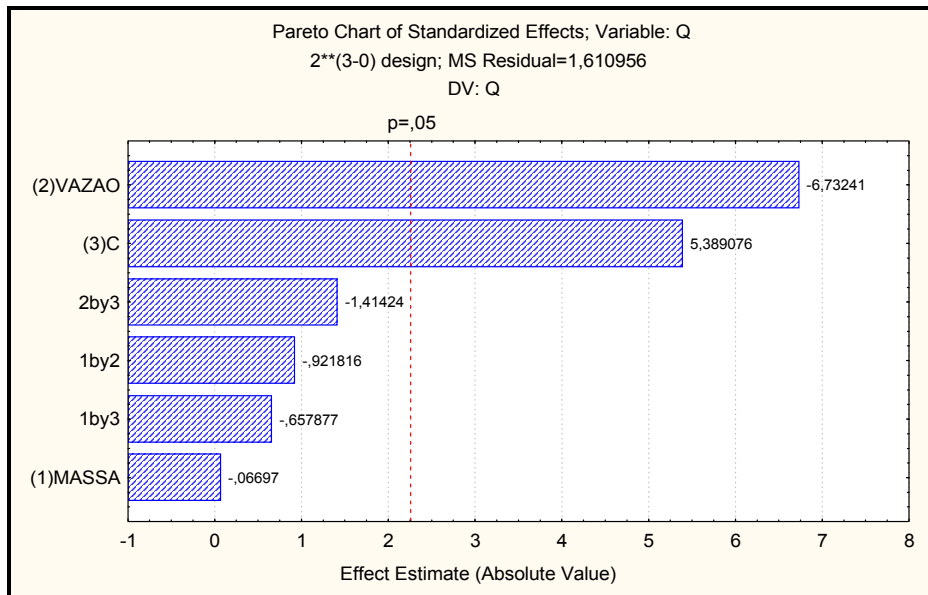


Figura 4.51 – Estimativa de efeitos da remoção de chumbo na coluna extratora.

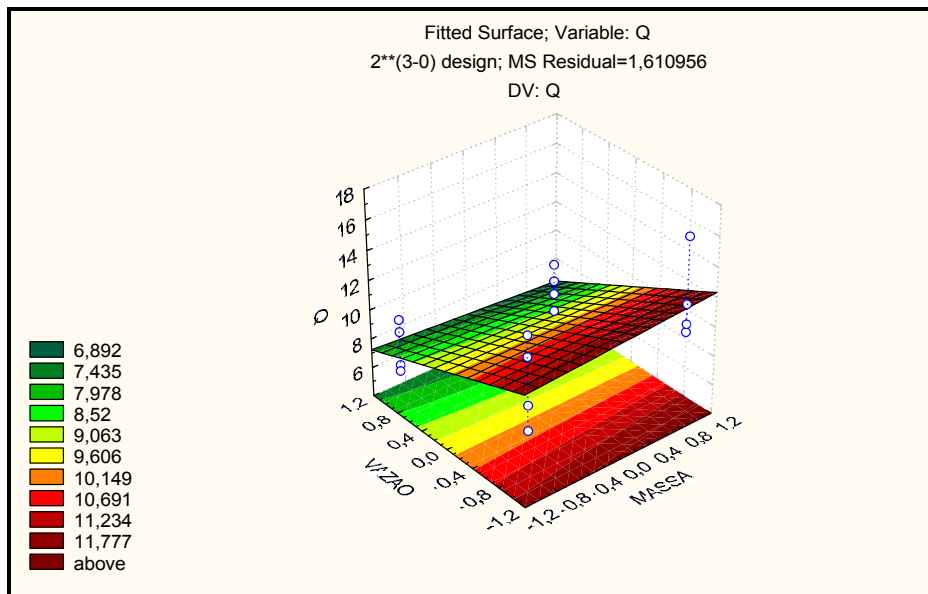


Figura 4.52 – Superfície de resposta da vazão em função da massa de alga para a remoção de chumbo na coluna extratora.

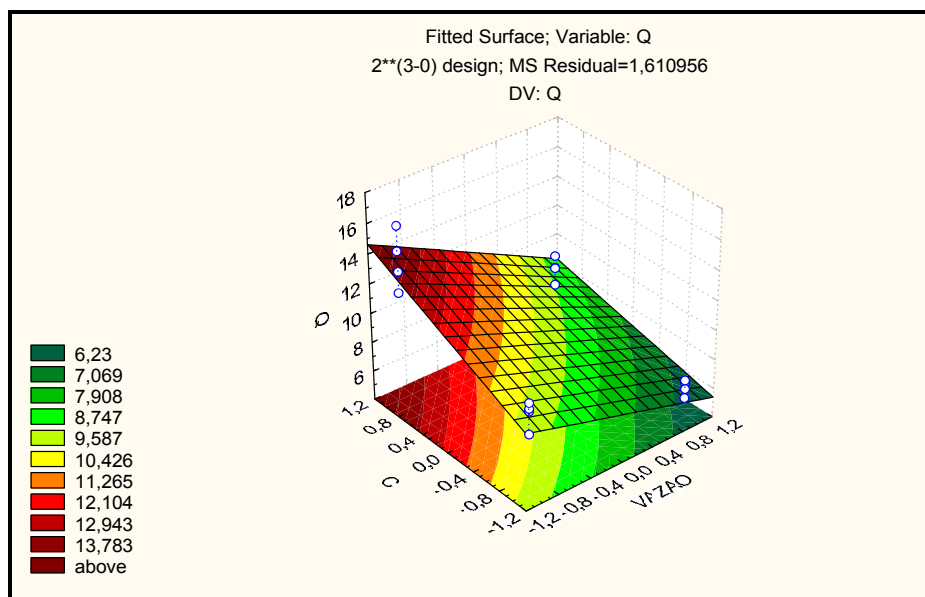


Figura 4.53 – Superfície de resposta da vazão em função da concentração inicial da solução para a remoção de chumbo na coluna extratora.

Através da estimativa dos efeitos, Figura 4.51, observa-se que a vazão e a concentração inicial são os parâmetros significativos para o modelo.

Pelo planejamento, verificou-se que o aumento da vazão diminuiu a quantidade de remoção do metal. Este fenômeno ocorre devido a diminuição do tempo de residência da solução dentro da coluna extratora contendo alga *Sargassum* sp.

Verificou-se ainda que o aumento da concentração inicial gerou um aumento da remoção idêntico aos resultados obtidos nos experimentos em batelada.

A massa não apresenta influência na remoção final em coluna extratora devido as mesmas considerações mencionadas na seção 4.3 no estudo do processo em batelada. A quantidade de alga no leito deve ser otimizada quando utilizada em um processo real, pelo fato da quantidade de material bioadsorvente ser função do tamanho do leito e vazão do efluente utilizado.



Os resultados experimentais obtidos para o planejamento estatístico na bioadsorção de zinco na coluna extratora estão apresentados na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 – Resultados do planejamento experimental para o zinco na coluna extratora.

Ensaio	Massa de alga	Vazão	Concentração	Q (mg/g)	
1	-1	-1	-1	4,55	5,15
2	+1	-1	-1	5,12	5,10
3	-1	+1	-1	3,32	2,98
4	+1	+1	-1	3,18	3,36
5	-1	-1	+1	7,89	8,65
6	+1	-1	+1	8,45	7,30
7	-1	+1	+1	2,87	3,25
8	+1	+1	+1	2,90	3,15

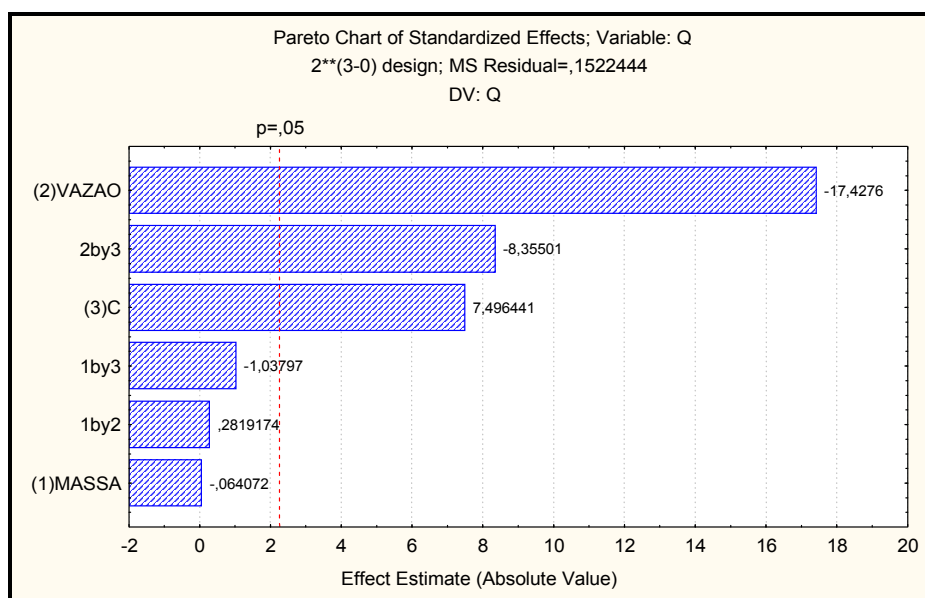


Figura 4.54 – Estimativa dos efeitos da remoção de zinco na coluna extratora.

Os efeitos e superfícies de respostas obtidos através do software estatístico utilizando os resultados da Tabela 4.20 estão apresentados nas Figuras 4.54 e 4.56.

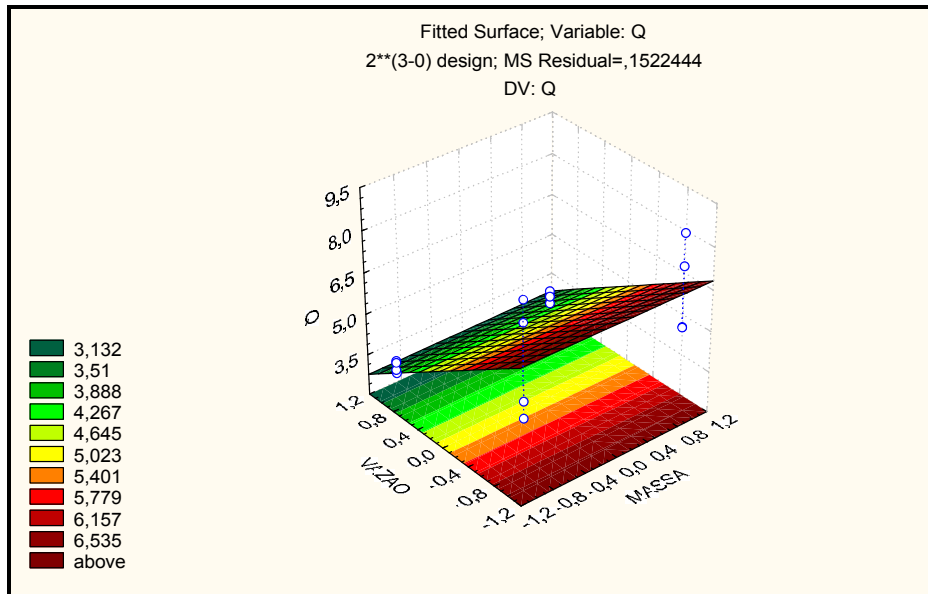


Figura 4.55 – Superfície de resposta da vazão em função da massa de alga para a remoção de zinco na coluna extratora.

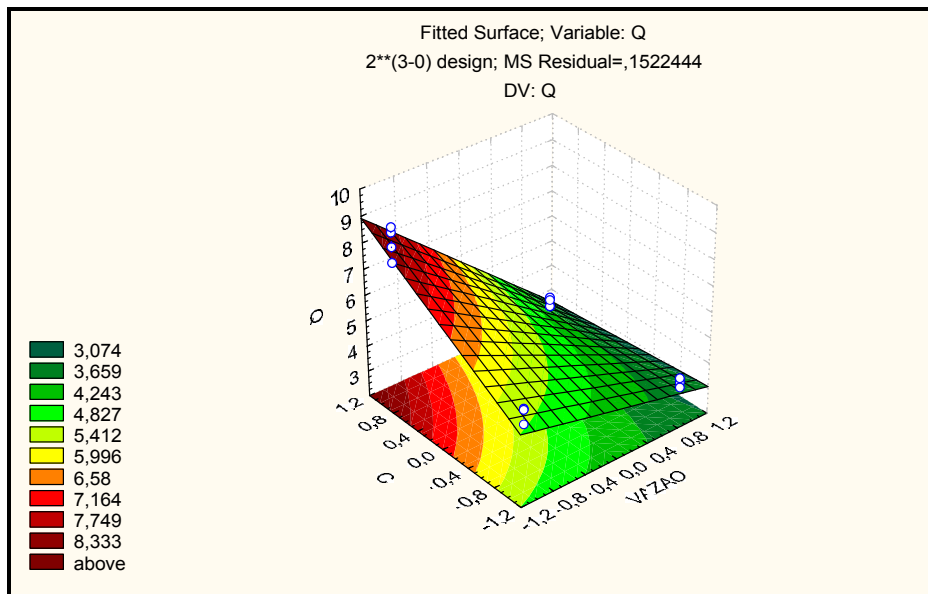


Figura 4.56 – Superfície de resposta da vazão em função da concentração inicial da solução para a remoção de zinco na coluna extratora.

A Tabela 4.21 mostra os valores obtidos pelo planejamento experimental  $2^3$  para o processo de bioadsorção de níquel em coluna extratora.

Tabela 4.21 – Resultados do planejamento experimental para o níquel na coluna extratora.

Ensaio	Massa de alga	Vazão	Concentração	Q (mg/g)	
1	-1	-1	-1	8,00	9,70
2	+1	-1	-1	9,55	10,10
3	-1	+1	-1	6,30	5,85
4	+1	+1	-1	5,23	6,47
5	-1	-1	+1	12,90	14,30
6	+1	-1	+1	11,47	15,95
7	-1	+1	+1	8,60	9,40
8	+1	+1	+1	7,38	8,56

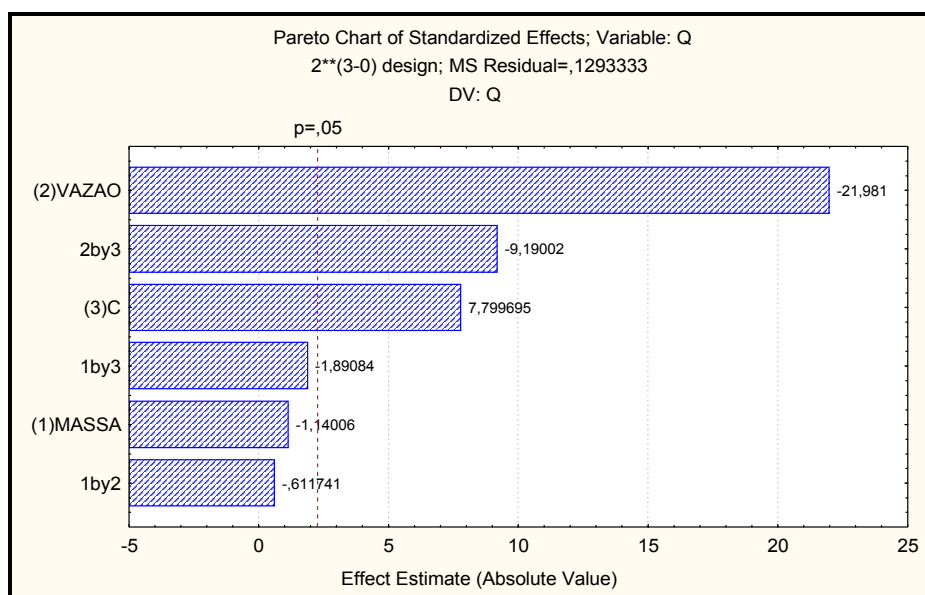


Figura 4.57 – Estimativa dos efeitos da remoção de níquel na coluna extratora.

As Figuras 4.57 a 4.59 apresentam as estimativas de efeitos e superfícies de respostas obtidas pelo software Statistica®.

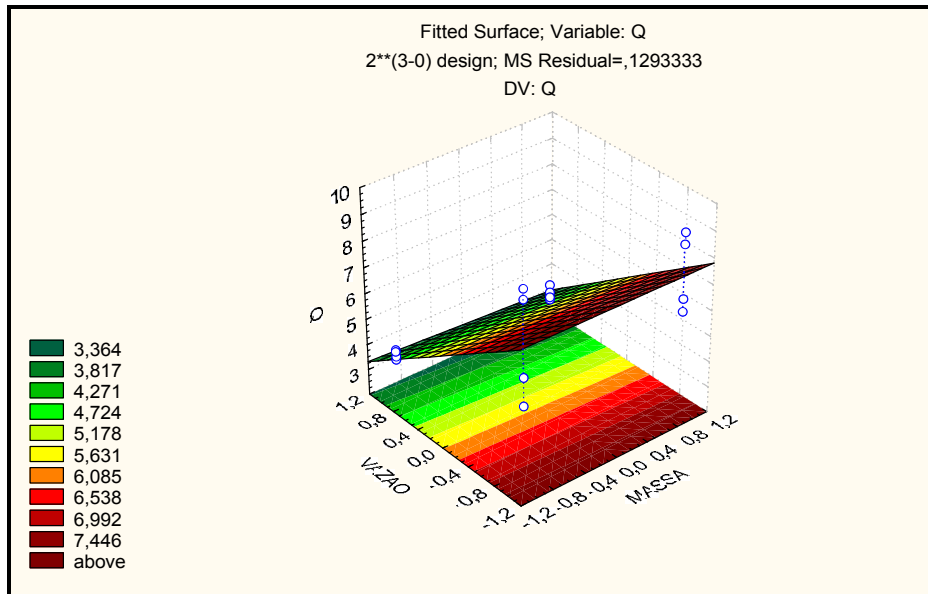


Figura 4.58 – Superfície de resposta da vazão em função da massa de alga para a remoção de níquel na coluna extratora.

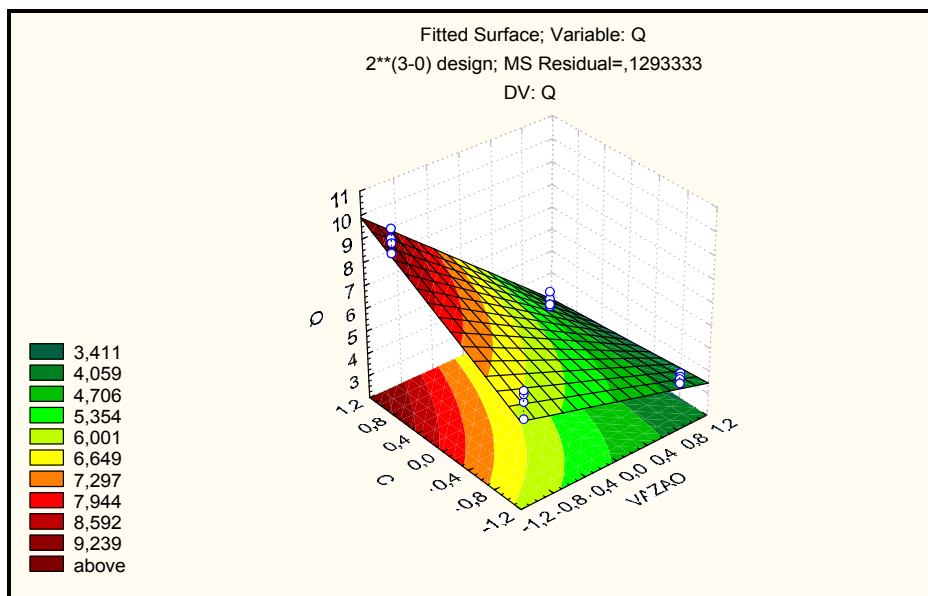


Figura 4.59 – Superfície de resposta da vazão em função da concentração inicial da solução para a remoção de níquel na coluna extratora.

Os efeitos e superfícies de respostas obtidos para o zinco e níquel apresentam comportamentos semelhantes aos obtidos para o chumbo. A diferença reside no efeito da combinação da concentração e da vazão ter significância para o planejamento experimental em estudo. Todavia, estes efeitos isolados (vazão e concentração inicial) são significativos para a bioadsorção de metais pesados na coluna extratora.

Assim, através dos resultados dos planejamentos experimentais, verificou-se que as melhores condições para a remoção de metal pesado em Alga *Sargassum* Sp. foi para a vazão da bomba igual a 0,06 mL/s, concentração inicial de 500 ppm e massa de alga igual a 3,00 gramas, de acordo com os parâmetros e níveis utilizados para este estudo.

O estudo estatístico utilizando o software Statistica® mostrou, como observado no processo em banho finito, que a alga apresenta afinidade maior para o chumbo, se comparado aos metais zinco e níquel (Quantidade de metal removido e Coeficiente de Transferência de massa).

O estudo dos modelos desenvolvidos para o processo contínuo em coluna extratora, Fortran e CFX, não gerou valores satisfatórios comparados aos resultados obtidos experimentalmente. Apresentando desvios superiores a 40 %. Isto inviabiliza a utilização destes modelos para o processo contínuo. O modelo computacional, apresentado no Anexo B-4, foi desenvolvido a partir da solução numérica do processo contínuo para coluna extratora estruturada nas seções 3.1.3 e 3.1.4.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### 5.1 – CONCLUSÕES

Devido aos grandes avanços tecnológicos e conseqüentemente à geração de resíduos de descarte no solo, água e ar, fez-se necessário novas linhas de pesquisa para o tratamento destes resíduos. A bioadsorção vem sendo uma nova alternativa no tratamento de efluentes contendo metais pesados. Considerando essa necessidade, este projeto teve o intuito de estudar esta nova tecnologia e verificar a viabilidade de sua utilização nas indústrias.

Este estudo avaliou a remoção de três espécies de metais pesados (chumbo, zinco e níquel) usando alga marinha *Sargassum* sp. como bioadsorvente. Estes metais foram selecionados por seu grau de periculosidade à saúde humana, ao ambiente e por serem descartados em diversos efluentes industriais.

O desenvolvimento consistiu do estudo experimental e na modelagem do processo de retenção de metais pesados através da alga marinha *Sargassum* sp. via solução analítica e numérica.

Do ponto de vista experimental na utilização da biomassa, observou-se que:

- A alga marinha *Sargassum* sp. pode ser utilizada como bioadsorvente para os metais pesados Pb, Zn e Ni, avaliado através da capacidade de remoção de metal pesado da solução;
- Para o estudo cinético do processo em batelada verificou-se que as interações entre os metais e a biomassa são rápidas, e o processo de remoção ocorre em até 60 minutos de contato dos íons metálicos com os sítios ativos da alga marinha, sendo que a maior remoção ocorre nos primeiros 15 minutos;

- Dentre os modelos de isotermas estudadas, a isoterma de Langmuir representa melhor o processo de bioadsorção dos metais chumbo, zinco e níquel através da alga *Sargassum* sp., tanto com um metal quanto com dois ou três metais em solução;
- Analisando os parâmetros operacionais pH, massa de bioadsorvente e concentração inicial da solução contendo metal pesado através do planejamento fatorial  $2^3$ , verificou-se que a concentração inicial mostrou-se como o parâmetro de maior relevância no processo de bioadsorção em batelada. Em algumas situações a massa de bioadsorvente também demonstrou ser um parâmetro significativo, contudo a concentração inicial apresenta maior influência no processo de remoção do metal;
- Através das isotermas verifica-se que o processo de adsorção é favorável para a remoção de metais pesados em solução;
- A alga marinha *Sargassum* sp. apresenta uma afinidade maior para chumbo em comparação com os outros metais em estudo. Isto pode ser verificado através da capacidade máxima de remoção da alga para cada metal. Neste estudo verificou-se que a afinidade da alga para os metais é da seguinte ordem:  $Pb > Zn \geq Ni$ , para banho finito;
- Para o estudo da coluna extratora verificou-se que a máxima remoção da alga diminui comparando com os resultados obtidos pelo processo em batelada. Isto pode ser analisado pelo tempo de contato da solução com a alga dentro da coluna. Mas, mesmo com esta interferência verifica-se que a alga marinha *Sargassum* sp. pode ser utilizada como bioadsorvente para Pb, Zn e Ni;
- O planejamento experimental para a coluna extratora tendo como parâmetros operacionais a vazão, massa de alga e concentração inicial, revelou que a vazão e concentração inicial são variáveis significativas para o processo de bioadsorção em colunas extradoras, num processo contínuo. Sendo que a redução

da vazão gera um aumento da remoção do metal pesado e o aumento da concentração gera um acréscimo na capacidade de remoção da alga;

- No estudo de bioadsorção em um processo contínuo (coluna extratora) a alga apresenta afinidade maior para o chumbo comparando com os outros metais em estudo, sendo  $Pb > Zn > Ni$ ;

No estudo da modelagem e simulação do processo de bioadsorção, observou-se que:

- Para as isotermas de adsorção, os modelos desenvolvidos geraram resultados satisfatórios, isto pode ser avaliado através dos pequenos desvios dos valores obtidos pelos programas comparados com os valores experimentais. Das isotermas em estudo, a isoterma de Langmuir mostrou ser representativa para o processo de bioadsorção;
- No estudo do processo em batelada, as considerações feitas para a modelagem são viáveis e mostram que o coeficiente de transferência de massa é uma variável importante na avaliação da afinidade do bioadsorvente aos metais Pb, Zn e Ni;
- Avaliando a coluna extratora, verificou-se ainda a necessidade de um estudo detalhado do modelo contínuo, já que o modelo matemático elaborado não apresentou resultados significativos comparados aos obtidos experimentalmente.



## 5.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dando prosseguimento ao estudo de bioadsorção visando retenção de metais pesados através de algas, tanto no processo batelada quanto no processo contínuo, são sugeridos os seguintes trabalhos de pesquisa:

- Estudo experimental para um efluente real;
- Modelagem e simulação numérica para o estudo do efluente real;
- Scale-up visando a construção de uma coluna extratora de metais pesados; e
- Estudo do mecanismo troca iônica.

## CAPÍTULO 6

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMORIM, W. B., (2000), Estudo do processo de dessorção de Cromo Hexavalente presente em algas marinhas provenientes do processo de biossorção, UNICAMP, Tese (Mestrado).

BATALHA, B. L. PARLATORE, A. C., (1977), Controle e qualidade da água para consumo humano : bases conceituais e operacionais, São Paulo, CETESB.

BEVERIDGE, T. J., (1989), Annual review of microbiology, 43, 147-171.

BICUDO, C. E. M., BICUDO, R. M. T., (1970), Algas de águas continentais brasileiras, Fundação Brasileira para o desenvolvimento do ensino de ciências, USP, São Paulo.

BRAILE, P. M., CAVALCANTE, J. E. W. A., (1993), Manual de tratamento de águas residuárias industriais. São Paulo, CETESB.

BRESCIANI FILHO, E., (1974), Emprego do chumbo e zinco e suas ligas, São Paulo, ABM.

CAMARA NETO, C., 1971, Contribuição ao conhecimento qualitativo das “arribadas” da Redinha. Inst. Biol. Mar., UFRN, 5, 37

CAVALCANTE, J. A., (2003), Análise experimental da cinética de secagem da alga marinha *Sargassum* sp., UNICAMP, Tese (Doutorado).

COSTA, A. C. A., FRANÇA, F. P., (1996), Cadmium Uptake by Biosorbents Seaweeds : Adsorption Isotherms and Some Process Conditions, Separation Science and Technology, 31(17), 2373-2383.

CRIST, R. H., BERHOLSER, K., SHANK, N., NGUYEN, M., (1981), Nature of Bonding between Metallic Ions and Algae Cell Walls, *Environmental Science Technology*, 15(10), 1212-1217.

CRIST, R. H., MARTIN, J. R., GUPTILL, P. W., ESLINGER, J.M., CRIST, D. R., (1988), Interaction of Metals and Protons with Algae. 2 – Ion Exchange in Adsorption and Displacement by Protons, *Environ. Sci. Technol.*, 24(3), 337-342.

DUGAN, P. R., (1970), Biochemical ecology of water pollution., In : FAO. Pollution., New York, 311.

EPA, (1979), Methods for chemical analysis of water and wastes, EPA 600/4-79-020, US Environmental Protection Agency.

FORSTNER, U., (1984), Metal pollution of terrestrial waters, Changing Metal Cycles and Human Health, New York, 71-94.

GREENE, B., HOSEA, J. M., MCPHERSON, R. A., HENZL, M. T., ALEXANDER, M. D., DARNALL, D. W., (1986), Interaction of Gold(I) and Gold(II) Complexes With Algal Biomass, *Environ. Sci. Technol.*, 20(6), 627-632.

HARRIS, P. O., RAMELOW, G. J., (1990), *Environmental Science Technology*, 24, 220-228.

HAYASHI, A. M., (2001), Remoção de Cromo hexavalente através de processos de biossorção em algas marinhas, UNICAMP, 209p. Tese (Doutorado).

HAYASHI, M.A., AMORIM, W.B., SILVA, M.G.C., PIMENTEL, P.F., (1999), Análise da relação Cr(VI)/Cr(III) durante o mecanismo de remoção de Cromo Hexavalente em algas marinhas, ENEMP.

HAYASHI, M.A., SILVA, M.G.C., RONCETTI, R. P., (1998), Bioadsorção de Cromo Hexavalente em Algas marinhas, ENEMP.

HO, Y. S., Mckay, G., (2000), Correlative biosorption equilibria model for a binary batch system, *Chemical Engineering Science*, 55, 817-825.

HOMEM, E. M., (2001), Remoção de Chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado, UNICAMP, 110p. Tese (Mestrado).

HUANG, C. P., MOREHART, A. L., (1990), *Water Research*, 24, 433-439.

KORAZAC, Z., PLAVSIC, M., VILICIC, V., (1989), *Biological Chemistry*, 6, 411-442.

KUYUKAK, N., VOLESKY, B., (1988), *Biotechnology Letters*, 10, 137-142.

KUYUKAK, N., VOLESKY, B., (1989), *Biotechnology and Bioengineering*, 33, 809.

KUYUKAK, N., VOLESKY, B., (1990), Biosorption by Algal Biomass, In *Biosorption of Heavy Metals* (B. Volesky, Ed.), CRC Press, Boca Raton, 173-198.

MALISKA, C. R., (1995), Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional, LTC S.A., 424 p.

MATOS, M. G. N., (1998), Remoção de Cromo de efluentes industrial por interação de algas, UFPE, 100p. Tese (Mestrado).

MODAK, J. M., NATARAJAN, K. A., (1995), Biosorption of metals using nonliving biomass – a review, *Minerals and Metallurgical Processing*, 189 – 196.

MOORE, J. W., RAMAMOORTHY, S., (1984), Heavy metals in natural waters applied monitoring and impact assessment, Springer Verlag, New York, 58-76.

OLIVEIRA FILHO, E. C., (1977), Algas marinhas bentônicas do Brasil, USP, São Paulo.

OSCIK, J., 1982, Adsorption, Ellis Horwood, Chichester, 32.

PAGNANELLI, F., TRIFONI, M., BEOLCHINI, F., ESPOSITO, A., TORO, L. VEGLIÒ, F., (2001), Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems, Process Biochemistry, 37, 115-124.

PEARLMUTTER, N. L., LEMBI, C. A., (1980), Journal Phycological., 16, 602-616.

PERCIVAL, E., (1979), British Phycological Journal, 14, 103-117.

PIMENTEL, P., VOLESKY, B., KRATOCHVIL, D., (1998), Removal of Trivalent and Hexavalent Chromium by Seaweed Biosorbent, Environ. Sci. Technol., 32, 2693-2698.

PURANIK, P. R., MODAK, J. M., PAKNIKAR, K. M., 1999, A comparative study of the mass transfer kinetics of metal biosorptions by microbial biomass, Hydrometallurgy, 52, 189-197.

REES, D. A., (1972), Chemistry and Industry, 8, 630-636.

ROUND, F. E., (1983), Biologia das algas, 2<sup>a</sup> ed., Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro.

ROCHA, A. J. D., (1973), Perfil analítico do chumbo, R.J., DNPM.

RUTHVEN, D.M., 1984, Principles of adsorption and adsorption processes, Wiley, New York.

SCHINEIDER, I. A. H.; RUBIO, J., (1994), Novo processo de tratamento de efluentes contendo metais pesados, Egatea, 22, 1, 15-25.

SCOTT, C. D., (1992), Biotechnology and Bioengineering, 39, 1064-1068.

SILVA, J. F., (2000), Modelagem para remoção de metais pesados através de algas: Análise para um componente em processos batelada e contínuo, UNICAMP, 130p. Tese (Mestrado).

SUNDA, W. G., GUILLARD, R. R. L. J., (1976), *Mar. Res.*, 34, 511-529.

TARALLI, G., (2002), Gerenciamento de riscos e impactos ambientais, Apostila de Engenharia Ambiental, 131 p.

TOLEDO, T. A. N., (1953), Estudo experimental do agar-agar brasileiro, USP, São Paulo.

TSEZOS, M., (2001), Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development, *Hydrometallurgy*, 59, 241-243.

USEPA 440/1-74-007-a, (1974), Development document for effluent limitations guidelines and new source performance standards for the major inorganic products segment of the inorganic chemicals manufacturing point source category.

VAN CUTSEM, P., GILLET, C. (1982), *Journal Exp. Bot.*, 33, 847-853.

VAN CUTSEM, P., GILLET, C. (1983), *Plant. Physiol.*, 73, 865-867.

VAN CUTSEM, P., MESTDAGH, M. N., ROUXHET, P. G., GILLET, C. (1984), *React. Polym., Ion Exchange*, 2, 31-35.

VEGLIÒ, F., BEOLCHINI, F., (1997), Removal of metals by biosorption: a review, *Hydrometallurgy*, 44, 301-316.

VOLESKY, B., (1988), Removal and Recovery of metals by Biosorbent Materials, *Biotechnology*, 2, 135-149.

VOLESKY, B., KUYUKAK, N., (1990), Biosorption by Algal Biomass, in Biosorption of Heavy Metals , CRC Press, Boca Raton, 173-198.

VOLESKY, B., SCHIEWER, S., (1997), Modeling of the Proton-Metal Ion Exchange in Biosorption, Environ. Sci. Technol., 29, 3049-3058.

VOLESKY, B., PIMENTEL, P., KRATOCHVIL, D., (1998), Removal of Trivalent and Hexavalent Chromium by Seaweed Biosorbent, Environ. Sci. Technol., 32, 2693-2698.

XUE, H. B., STUMM, W., SIGG, L., (1988), Water Research, 22, 917-926.

WATKINS, J. W. H., ELDER, R. C., GREENE, B., DARNALL, D. W., (1987), Inorg. Chem., 26, 1147-1151.

## Anexo 1

### Classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional

Através do CONAMA 20 estabelece-se a seguinte classificação das águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional:

Para efeito desta resolução, através do Artigo 2 do CONAMA 20, são adotadas as seguintes definições.

- a) CLASSIFICAÇÃO: qualificação das águas doces, salobras e salinas com base nos usos preponderantes (sistema de classes de qualidade).
- b) ENQUADRAMENTO: estabelecimento do nível de qualidade (classe) a ser alcançado e/ou mantido em um segmento de corpo d'água ao longo do tempo.
- c) CONDIÇÃO: qualificação do nível de qualidade apresentado por um segmento de corpo d'água, num determinado momento, em termos dos usos possíveis com segurança adequada.
- d) EFETIVAÇÃO DO ENQUADRAMENTO: conjunto de medidas necessárias para colocar e/ou manter a condição de um segmento de corpo d'água em correspondência com a sua classe.
- e) ÁGUAS DOCES: águas com salinidade igual ou inferior a 0,50 ‰.
- f) ÁGUAS SALOBRAS: águas com salinidade igual ou inferior a 0,5 ‰ e 30 ‰.
- g) ÁGUAS SALINAS: águas com salinidade igual ou superior a 30 ‰.

Pelo Artigo 1º as águas são classificadas, segundo seus usos preponderantes, em nove classes, sendo cinco em águas doces, duas salobras e duas salinas do Território Nacional:

### **ÁGUAS DOCES**

#### 1. Classe Especial - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico sem prévia ou com simples desinfecção.
- b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.

#### 2. Classe 1 - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;



- c) à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho);
- d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao Solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película.
- e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas á alimentação humana.

3. Classe 2 - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho);
- d) à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas;
- e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

4. Classe 3 - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
- b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- c) à dessedentação de animais.

5. Classe 4 - águas destinadas:

- a) à navegação;
- b) à harmonia paisagística;
- c) aos usos menos exigentes.

## **ÁGUAS SALINAS**

6. Classe 5 - águas destinadas:

- a) à recreação de contato primário;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

7. Classe 6 - águas destinadas:

- a) à navegação comercial;
- b) à harmonia paisagística;
- c) à recreação de contato secundário.

## **ÁGUAS SALOBRAS**

8. Classe 7 - águas destinadas:

- a) à recreação de contato primário;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

9. Classe 8 - águas destinadas:

- a) à navegação comercial;
- b) à harmonia paisagística;
- c) à recreação de contato secundário.

## Anexo 2

Preparo das Soluções contendo Metais Pesados.

### **2.1 – Preparo da solução de 1000 ppm de Pb**

Foi preparada uma solução padrão de 1000 ppm de Pb usando o Nitrato de Chumbo ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ), seguindo os cálculos a seguir:

$$\begin{array}{rcl} 1000 \text{ ppm} & = & 1 \text{ g de Pb/l de solução} \\ \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 & - & 1 \text{ Pb} \\ 331,20 \text{ g} & - & 207,2 \text{ g} \\ x & - & 1 \text{ g} \end{array}$$

$$x = 1,598 \text{ g de Pb}(\text{NO}_3)_2$$

Foi pesado em um béquer limpo e seco, 1,598 de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  previamente seco em estufa a  $110^\circ\text{C}$  por 2 horas e resfriado em dessecador, dissolvido em água destilada, transferido para um balão volumétrico de 1 litro e este completado com água destilada até a marca do balão.

### **2.2 – Preparo da solução de 1000 ppm de Ni**

Foi preparada uma solução padrão de 1000 ppm de Ni usando o Sulfato de Níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), conforme o cálculo a seguir:

$$1000 \text{ ppm} = 1 \text{ g de Ni/l de solução}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & - & 1 \text{ Ni} \\ 290,85 \text{ g} & - & 58,69 \text{ g} \\ x & - & 1 \text{ g} \end{array}$$

$$x = 4,956 \text{ g de Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Seguindo o mesmo procedimento de preparo da solução de chumbo, pesou-se em um béquer limpo e seco, 4,956 de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , dissolvido em água destilada e transferido para um balão volumétrico de 1 litro e este completado com água destilada até a menisco do balão.

### 2.3 – Preparo da solução de 1000 ppm de Zn

Com uma análise idêntica as soluções anteriores, foi preparada uma solução padrão de 1000 ppm de Zn usando o Sulfato de Zinco ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), como mostrado a seguir :

1000 ppm	=	1 g de Zn/l de solução
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	1 Zn
297,56 g	-	65,39 g
x	-	1 g

$$x = 4,551 \text{ g de } \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Foi pesado em béquer limpo e seco, 4,397614 de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dissolvido em água destilada e transferido para um balão volumétrico de 1 litro e este completado com água destilada até a marca do balão.

### 2.4 – Preparo da solução de 10 ppm (diluição a partir da solução de 1000 ppm)

A partir destas soluções de 1000 ppm foram feitas as diluições para obter as concentrações necessárias para execução dos experimentos, como exemplo, tem-se o preparo da solução de 10 ppm abaixo, a qual foi utilizada na determinação da curva de calibração.

Partindo da solução de 1000 ppm fez-se diluição para obter 1 litro de uma solução de 10 ppm do metal pesado, da seguinte forma:

$$MV = M'V'$$

$$1000V = 10 \cdot 1000$$

$$V = 10 \text{ ml}$$

Usando um balão volumétrico de 10 ml, coletou-se 10 ml da solução padrão de 1000 ppm, transferiu-se para um balão volumétrico de 1000 ml e completou-se com água destilada até a marca.

As metodologias desenvolvidas neste trabalho já foram utilizadas em trabalhos desenvolvidos pelo LEA/Unicamp. Estas metodologias foram utilizadas em trabalhos desenvolvidos por Hayashi (2000) estudando a remoção de cromo através de alga marinhas, Amorim(2001) avaliando a dessorção de cromo e outros projetos desenvolvidos com zeólitas.

### ANEXOS 3

Nesta seção são apresentados os programas utilizados para a modelagem do processo de bioadsorção de metais pesados utilizando alga marinha *Sargassum sp.*

No anexo 3.A são apresentados os programas para avaliar as isotermas que representam o processo de remoção de metais pesados.

Nos anexos 3.B e 3.C estão apresentados a modelagem para a cinética de bioadsorção.

A modelagem para o processo contínuo está presente no Anexo 3.D. Os modelos foram desenvolvidos com a finalidade de modelar o processo de bioadsorção de metais pesados através de alga marinha *Sargassum sp.*. Eles são executados para obter parâmetros necessários para modelagem a partir de dados experimentais desenvolvidos no projeto.

**Anexo 3.A.**Programa em FORTRAN para o cálculo das Isotermas de Adsorção.

```
PROGRAM ISOTERMA
IMPLICIT NONE
! ESTE PROGRAMA ESTIMA OS PARAMETROS NECESSARIOS PARA AS
! ISOTERMAS
! A PARTIR DA VARIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO NO SOLIDO E NA SOLUCAO.
! DENTRO DO ARQUIVO DE DADOS DEVE CONTER :
! 1 - NÚMERO DE PONTOS
! 2 - CONCENTRAÇÃO NO SOLIDO
! 3 - CONCENTRAÇÃO NO LIQUIDO
! 4 - VOLUME DA SOLUÇÃO EM LITROS
! 5 - MASSA DO SÓLIDO EM GRAMAS
!
! DECLARAÇÃO DAS VARIÁVEIS
!
INTEGER N,I,J
REAL C(100), Q(100)
!
! CONSTRUÇÃO DE UM ARQUIVO PARA LEITURA DOS DADOS
! EXPERIMENTAIS
!
OPEN(1, FILE = 'datia9.dat')
!
! LEITURA DOS DADOS
!
READ(1,*) N
DO I = 1,N
  READ(1,*) C(I), Q(I)
END DO
```

```
WRITE(*,*)'ESTE PROGRAMA ESTIMA OS PARAMETROS NECESSARIOS PARA'  
WRITE(*,*)'AS ISOTERMAS A PARTIR DA VARIACAO DA CONCENTRACAO'  
WRITE(*,*)'NO SOLIDO E NA SOLUCAO'  
WRITE(*,*)'PRESS ANY KEY TO CONTINUE'  
READ(*,*)  
!  
! IMPRESSÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS  
!  
WRITE(*,*)  
WRITE(*,*)'NUMERO DE PONTOS'  
WRITE(*,*) N  
WRITE(*,*)  
WRITE(*,*) 'RELACAO DE EQUILIBRIO ENTRE AS CONCENTRACOES'  
WRITE(*,*) 'NA SOLUCAO E NO SOLIDO (ALGA)'  
DO I = 1,N  
    WRITE(*,*) C(I), Q(I)  
END DO  
WRITE(*,*)  
WRITE(*,*)'PRESS ANY KEY TO CONTINUE'  
READ(*,*)  
!  
! CONSTRUÇÃO DE UM MENU PARA ESCOLHER QUAL ISOTERMA ANALISAR  
!  
J = 6  
DO WHILE (J /= 0)  
WRITE(*,*) 'OPCOES :'  
WRITE(*,*) '1 - ISOTERMA DE LANGMUIR'  
WRITE(*,*) '2 - ISOTERMA DE FREUDLICH'  
WRITE(*,*) '0 - SAIR'  
WRITE(*,*) 'ENTRE COM A OPCAO :'  
!  
! LEITURA DA OPÇÃO  
!
```



```
READ(*,*) J
!
! CHAMADA DA SUBROTINA DESEJADA
!
SELECT CASE (J)
  CASE(1)
    CALL ISOLANG(N,Q,C)
  CASE(2)
    CALL ISOFRE(N,Q,C)
END SELECT
END DO
!
CONTAINS
!
! SUBROTINA DA ISOTERMA DE LANGMUIR
!
SUBROUTINE ISOLANG(N,Q,C)
IMPLICIT NONE
!
! DECLARAÇÃO DAS VARIÁVEIS
!
REAL S1, S2, S3, S4, S5, A1, A2, B, X1, X2, Qmax, ERRO, SOMA
INTEGER N, I, J
REAL C(100), Q(100), Y(100), CT(100), QT(100), QE(100), ER(100)
!
! CONSTRUÇÃO DE UM ARQUIVO PARA A IMPRESSÃO DOS RESULTADOS
!
OPEN(2, FILE = 'datc1.dat')
DO I = 1, N
  Y(I) = C(I)/Q(I)
END DO
!
! RESOLUÇÃO UTILIZANDO O MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS
```

```
!  
S1 = 0  
S2 = 0  
S3 = 0  
S4 = 0  
S5 = 0  
DO I = 1,N  
  S1 = S1 + Y(I)*C(I)  
  S2 = S2 + C(I)**2  
  S3 = S3 + Y(I)**2  
  S4 = S4 + C(I)  
  S5 = S5 + Y(I)  
END DO  
X1 = S5 - (N*S1)/S4  
X2 = S4 - (N*S2)/S4  
A1 = X1/X2  
A2 = (S1 - S2*A1)/S4  
Qmax = 1/A1  
B = 1/(Qmax*A2)  
!  
! IMPRESSÃO DOS RESULTADOS  
!  
WRITE(*,*) 'ESTIMATIVA DE Qmax PARA O SISTEMA EM BATELADA'  
WRITE(*,*) Qmax  
WRITE(*,*) 'ESTIMATIVA DE B PARA O SISTEMA EM BATELADA'  
WRITE(*,*) B  
WRITE(2,*) 'ESTIMATIVA DE Qmax PARA O SISTEMA EM BATELADA'  
WRITE(2,*) Qmax  
WRITE(2,*) 'ESTIMATIVA DE B PARA O SISTEMA EM BATELADA'  
WRITE(2,*) B  
WRITE(*,*) 'PRESS ANY KEY TO CONTINUE'  
READ(*,*)  
!
```

```
! ANALISE DO VALOR OBTIDO CONSIDERANDO O ERRO ABSOLUTO
!
WRITE(*,*) 'SOLUCAO TEORICA PARA A RELACAO DE EQUILIBRIO ENTRE'
WRITE(*,*) 'AS CONCENTRACOES UTILIZANDO OS PARAMETROS OBTIDOS'
J = 0
DO I = 0,20000, 200
    J = J + 1
    CT(J) = I
END DO
DO I = 1,J
    QT(I) = ((Qmax*B*CT(I))/(1+B*CT(I)))
END DO
!
! IMPRESSÃO DO Q OBTIDO TEORICAMENTE
!
WRITE(*,*) 'VALORES DA RELACAO DE EQUILIBRIO ENTRE AS'
WRITE(*,*) 'CONCENTRACOES NA SOLUCAO E NO SOLIDO(ALGA)'
WRITE(2,*) 'VALORES DA RELACAO DE EQUILIBRIO ENTRE AS'
WRITE(2,*) 'CONCENTRACOES NA SOLUCAO E NO SOLIDO(ALGA)'
DO I = 1,J
    WRITE(*,*) CT(I), QT(I)
    WRITE(2,*) CT(I), QT(I)
END DO
DO I = 1,N
    QE(I) = ((Qmax*B*C(I))/(1+B*C(I)))
END DO
!
! ANALISE DO ERRO
!
SOMA = 0
DO I = 1,N
    ER(I) = ABS(((Q(I)-QE(I))/(Q(I))))
    SOMA = SOMA + ABS(((Q(I)-QE(I))/(Q(I))))
```

```
END DO
ERRO = SOMA/N
!
! IMPRESSÃO DO ERRO
!
WRITE(*,*) ' Q EXPERIMENTAL   Q TEORICO     ERRO'
WRITE(2,*) ' Q EXPERIMENTAL   Q TEORICO     ERRO'

DO I = 1,N
  WRITE(*,*) Q(I), QE(I), ER(I)
  WRITE(2,*) Q(I), QE(I), ER(I)
END DO
WRITE(*,*) 'ERRO TOTAL= ', ERRO
WRITE(2,*) 'ERRO TOTAL= ', ERRO
RETURN
END SUBROUTINE ISOLANG
!
! SUBROTINA PARA ANALISE DA ISOTERMA DE FREUDLICH
!
SUBROUTINE ISOFRE(N,Q,C)
IMPLICIT NONE
!
! DECLARAÇÃO DAS VARIÁVEIS
!
REAL S1, S2, S3, S4, S5, A1, A2, X1, X2, Nf, Kf, ERRO, SOMA
INTEGER N,I,J
REAL C(100), Q(100), Y(100), W(100), QT(100), CT(100), QE(100), ER(100)
!
! CONSTRUÇÃO DE UM ARQUIVO PARA IMPRESSÃO DOS RESULTADOS
!
OPEN(4, FILE = 'datc3.dat')
DO I = 1,N
  Y(I) = LOG10(Q(I))
```

```
W(I) = LOG10(C(I))
END DO
!
! RESOLUÇÃO PELO MÉTODO DOS MINIMOS QUADRADOS
!
S1 = 0
S2 = 0
S3 = 0
S4 = 0
S5 = 0
DO I = 1,N
  S1 = S1 + Y(I)*W(I)
  S2 = S2 + W(I)**2
  S3 = S3 + Y(I)**2
  S4 = S4 + W(I)
  S5 = S5 + Y(I)
END DO
X1 = S5 - (N*S1)/S4
X2 = S4 - (N*S2)/S4
A1 = X1/X2
A2 = (S1 - S2*A1)/S4
Nf = A1
Kf = 10**A2
!
! IMPRESSÃO DOS RESULTADOS
!
WRITE(*,*) 'ESTIMATIVA DE Nf PARA O SISTEMA EM BATELADA'
WRITE(*,*) Nf
WRITE(*,*) 'ESTIMATIVA DE Kf PARA O SISTEMA EM BATELADA'
WRITE(*,*) Kf
WRITE(4,*) 'ESTIMATIVA DE Nf PARA O SISTEMA EM BATELADA'
WRITE(4,*) Nf
WRITE(4,*) 'ESTIMATIVA DE Kf PARA O SISTEMA EM BATELADA'
```

```
WRITE(4,*) Kf
WRITE(*,*) 'PRESS ANY KEY TO CONTINUE'
READ(*,*)
!
! ANALISE DOS RESULTADOS OBTIDOS
!
WRITE(*,*) 'SOLUCAO TEORICA PARA A RELACAO DE EQUILIBRIO ENTRE'
WRITE(*,*) 'AS CONCENTRACOES UTILIZANDO OS PARAMETROS OBTIDOS'
J = 0
DO I = 0,20000, 200
  J = J + 1
  CT(J) = I
END DO
DO I = 1,J
  QT(I) = Kf*(CT(I)**Nf)
END DO
!
! IMPRESSÃO DOS VALORES OBTIDOS TEORICAMENTE
!
WRITE(*,*) 'VALORES DA RELACAO DE EQUILIBRIO ENTRE AS'
WRITE(*,*) 'CONCENTRACOES NA SOLUCAO E NO SOLIDO(ALGA)'
WRITE(4,*) 'VALORES DA RELACAO DE EQUILIBRIO ENTRE AS'
WRITE(4,*) 'CONCENTRACOES NA SOLUCAO E NO SOLIDO(ALGA)'
DO I = 1,J
  WRITE(*,*) CT(I), QT(I)
  WRITE(4,*) CT(I), QT(I)
END DO
DO I = 1,N
  QE(I) = Kf*(C(I)**Nf)
END DO
!
! ANALISE DO ERRO ABSOLUTO OBTIDO
!
```

```
SOMA = 0
DO I = 1,N
  ER(I) = ABS(((Q(I)-QE(I))/(Q(I))))
  SOMA = SOMA + ABS(((Q(I)-QE(I))/(Q(I))))
END DO
ERRO = SOMA/N
!
! IMPRESSÃO DOS RESULTADOS
!
WRITE(*,*) ' Q EXPERIMENTAL   Q TEORICO   ERRO'
WRITE(4,*) ' Q EXPERIMENTAL   Q TEORICO   ERRO'
DO I = 1,N
  WRITE(*,*) Q(I), QE(I), ER(I)
  WRITE(4,*) Q(I), QE(I), ER(I)
END DO
WRITE(*,*) 'ERRO TOTAL = ', ERRO
WRITE(4,*) 'ERRO TOTAL = ', ERRO
RETURN
END SUBROUTINE ISOFRE

END PROGRAM ISOTERMA
```

### Anexo 3.B

Programa que estima os valores de concentração em função do tempo para o processo batelada com os parâmetros cinéticos dados.

PROGRAM BATELADAC

IMPLICIT NONE

!

! ESTE PROGRAMA CALCULA A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO METAL  
! EM FUNÇÃO DO TEMPO A PARTIR DE PARÂMETROS CÍNÉTICOS DADOS.

! SÃO DADOS :

! K<sub>ma</sub> - COEFICIENTE DE TRANFERÊNCIA DE MASSA (1/MINUTO)

! C<sub>0</sub> - CONCENTRAÇÃO INICIAL DA SOLUÇÃO (MILIGRAMA/LITRO)

! Q<sub>max</sub> - CONCENTRAÇÃO MÁXIMA DE RETENÇÃO NO SÓLIDO  
! (MILIGRAMA/GRAMA)

! B - PARÂMETRO PARA A ISOTERMA DE LANGMUIR (LITRO/MILIGRAMA),

! JUNTAMENTE COM Q<sub>max</sub>

! M - MASSA DE SÓLIDO (ALGA) (GRAMAS)

! V - VOLUME DA SOLUÇÃO (LITROS)

!

! DECLARAÇÃO DAS VARIÁVEIS.

!

REAL K<sub>ma</sub>, Q<sub>max</sub>, B, C<sub>0</sub>, C<sub>E</sub>, C<sub>PE</sub>, T, W<sub>s</sub>, M, V, A, P, X

REAL K<sub>CE1</sub>, K<sub>CE2</sub>, K<sub>CE3</sub>, K<sub>CE4</sub>, K<sub>CP1</sub>, K<sub>CP2</sub>, K<sub>CP3</sub>, K<sub>CP4</sub>

REAL C(100), CP(100)

INTEGER I

!

! CRIANDO ARQUIVO PARA LEITURA DE DADOS

!

OPEN(1, FILE = 'DADOS.dat')

OPEN(2, FILE = 'DATA.dat')

!



! LEITURA DE DADOS

!

READ(1,\*) CO

READ(1,\*) Kma

READ(1,\*) Qmax

READ(1,\*) B

READ(1,\*) M

READ(1,\*) V

READ(1,\*) T

Ws = M/V

A = (Kma/(Ws\*Qmax\*B))

!

! SEGUINDO O MODELO CINÉTICO PARA A TRANSFERÊNCIA DE MASSA PARA  
! O PROCESSO EM BATELADA TEMOS AS SEGUINTE EQUAÇÕES:

!  $dCE/dT = -Kma*(CE - CPE)$

!  $dCPE/dT = (Kma/Ws*Qmax*B)[(CE-CPE)(1+B*CO*CPE)**2]$

! COM AS SEGUINTE CONDIÇÕES DE CONTORNO :

! T = 0 ; CE = 1

! T = 0 ; CPE = 0

! COM ISSO PODE-SE APLICAR RUNGE-KUTTA DE QUARTA ORDEM E ASSIM

! DETERMINAR A VARIAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO COM O TEMPO.

!

! RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES PELO MÉTODO DE RUNGE-KUTTA

!

DO I = 1 , T

P = 0.1

X = 0

CE = 1

CPE = 0

DO WHILE (X.LT.I)

KCE1 = - P\*Kma\*(CE-CPE)

KCPE1 = P\*A\*(CE-CPE)\*((1+B\*CO\*CPE)\*\*2)

KCE2 = - P\*Kma\*((CE+KCE1/2)-(CPE+KCPE1/2))

```
KCPE2 = P*A*((CE+KCE1/2)-(CPE+KCPE1/2))*((1+B*CO*(CPE+KCPE1/2))**2)
      KCE3 = - P*Kma*((CE+KCE2/2)-(CPE+KCPE2/2))
KCPE3 = P*A*((CE+KCE2/2)-(CPE+KCPE2/2))*((1+B*CO*(CPE+KCPE2/2))**2)
      KCE4 = - P*Kma*((CE+KCE3)-(CPE+KCPE3))
KCPE4 = P*A*((CE+KCE3)-(CPE+KCPE3))*((1+B*CO*(CPE+KCPE3))**2)
      CE = CE + ((KCE1+2*KCE2+2*KCE3+KCE4)/6)
      CPE = CPE + ((KCPE1+2*KCPE2+2*KCPE3+KCPE4)/6)
      X = X + P
END DO
      C(I) = CE*CO
      CP(I) = CPE*CO
END DO
!
! IMPRESSÃO DOS RESULTADOS
!
WRITE(*,*) 'CONCENTRAÇÃO   TEMPO'
WRITE(2,*) 'CONCENTRAÇÃO   TEMPO'
DO I = 1,T
  WRITE(*,*) C(I), I
  WRITE(2,*) C(I), I
END DO
END PROGRAM BATELADAC
```

### Anexo 3.C

Programa que estima o valor do  $K_{ma}$  a partir de resultados experimentais de concentração em função do tempo.

PROGRAM BATELADAK

IMPLICIT NONE

! ESTE PROGRAMA CALCULA O  $K_{ma}$  A PARTIR DA CONCENTRAÇÃO DO  
! METAL EM FUNÇÃO DO TEMPO E PARÂMETROS DE EQUILÍBRIO DADOS.

!

! DECLARAÇÃO DAS VARAVEIS

!

REAL  $K_{ma}$ ,  $Q_{max}$ , B, CO,  $W_s$ , M, V, A, J, Z, SOMA, KCPE1, KCPE2

REAL ERROC, EROC, CE, CPE, P, X, KCE1, KCE2, KCE3, KCE4, KCPE3, KCPE4

REAL C(100), T(100), CT(100), CPT(100), CTE(100)

INTEGER I, N

!

! CONSTRUÇÃO DE ARQUIVOS PARA LEITURA DE DADOS E IMPRESSÃO DOS  
! RESULTADOS

!

OPEN(1, FILE = 'DADOS.dat')

OPEN(2, FILE = 'DATAK.dat')

!

! LEITURA DOS DADOS

!

READ(1,\*) N

READ(1,\*) CO

READ(1,\*)  $Q_{max}$

READ(1,\*) B

READ(1,\*) M

READ(1,\*) V

DO I = 1, N

```

READ(1,*) C(I), T(I)
END DO
Ws = M/V
!
! SEGUINDO O MODELO CINÉTICO PARA A TRANSFERÊNCIA DE MASSA PARA
! O PROCESSO EM BATELADA TEMOS AS SEGUINTE EQUAÇÕES:
!      dCE/dT = -Kma*(CE - CPE)
!      dCPE/dT = (Kma/Ws*Qmax*B)/[(CE-CPE)(1+B*CO*CPE)**2)
! COM AS SEGUINTE CONDIÇÕES DE CONTORNO :
!      T = 0 ; CE = 1
!      T = 0 ; CPE = 0
! COM ALGUNS PARÂMETROS DE EQUILIBRIO (Qmax, B) E A VARIAÇÃO DE
! CONCENTRAÇÃO COM O TEMPO PODE-SE DETERMINAR O Kma UTILIZANDO
! O MÉTODO DE RUNGE-KUTTA DE QUARTA ORDEM
!
! RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES PELO MÉTODO DE RUNGE-KUTTA
!
EROC = 100000000
Kma = 0
DO J = 1,10000
  Z = J/10000
  A = (Z/(Ws*Qmax*B))
  SOMA = 0
  DO I = 1 , N
    P = 0.1
    X = 0
    CE = 1
    CPE = 0
    DO WHILE (X.LT.T(I))
      KCE1 = - P*Z*(CE-CPE)
      KCPE1 = P*A*(CE-CPE)*((1+B*CO*CPE)**2)
      KCE2 = - P*Z*((CE+KCE1/2)-(CPE+KCPE1/2))
      KCPE2 = P*A*((CE+KCE1/2)-(CPE+KCPE1/2))*((1+B*CO*(CPE+KCPE1/2))**2)

```

```

      KCE3 = - P*Z*((CE+KCE2/2)-(CPE+KCPE2/2))
KCPE3 = P*A*((CE+KCE2/2)-(CPE+KCPE2/2))*((1+B*CO*(CPE+KCPE2/2))**2)
      KCE4 = - P*Z*((CE+KCE3)-(CPE+KCPE3))
      KCPE4 = P*A*((CE+KCE3)-(CPE-KCPE3))*((1+B*CO*(CPE+KCPE3))**2)
      CE = CE + ((KCE1+2*KCE2+2*KCE3+KCE4)/6)
      CPE = CPE + ((KCPE1+2*KCPE2+2*KCPE3+KCPE4)/6)
      X = X + P
END DO

      CT(I) = CE*CO
      CPT(I) = CPE*CO
      SOMA = SOMA + ABS(((C(I)-CT(I))/C(I)))
END DO

!
! COMPARAÇÃO COM O RESULTADO EXPERIMENTAL
!

      ERROC = SOMA/N
      IF (ERROC.LT.EROC) THEN
          EROC = ERROC
          Kma = Z
          DO I = 1,N
              CTE(I) = CT(I)
          END DO
      END IF
END DO

!
! IMPRESSÃO DOS RESULTADOS
!

WRITE(*,*) 'CONCENTRAÇÃO   TEMPO'
WRITE(2,*) 'CONCENTRAÇÃO   TEMPO'
DO I = 1,N
    WRITE(*,*) C(I), CTE(I), T(I)
    WRITE(2,*) C(I), CTE(I), T(I)
END DO

```

```
WRITE(*,*) 'ESTIMATIVA DE Kma PARA O SISTEMA EM BATELADA'  
WRITE(2,*) 'ESTIMATIVA DE Kma PARA O SISTEMA EM BATELADA'  
WRITE(*,*) Kma  
WRITE(2,*) Kma  
WRITE(*,*) 'ERRO ABSOLUTO = ', EROC  
WRITE(2,*) 'ERRO ABSOLUTO = ', EROC  
END PROGRAM BATELADAK
```

**Anexo 3.D**

Programa para o cálculo do comportamento do processo em um leito fixo –  
processo contínuo em Coluna Extratora.

PROGRAM CONTINUO

IMPLICIT NONE

!

! DECLARAÇÃO DAS VARIÁVEIS

!

REAL K<sub>ma</sub>, K<sub>eq</sub>, C<sub>o</sub>, T, Z, V<sub>L</sub>, E, T<sub>AL</sub>, TETA, Q<sub>UI</sub>, A, B, M<sub>s</sub>

REAL EPS, AREA, FUNC

EXTERNAL FUNC

INTEGER NF, I

REAL C(20000), D(20000)

!

! DECLARAÇÃO DAS CONSTANTES

!

DATA A, EPS/0.D0, 1.D-6/

!

! ARQUIVOS PARA LEITURA DE DADOS E IMPRESSÃO DOS RESULTADOS

!

OPEN(1, FILE = 'DADOS.dat')

OPEN(2, FILE = 'CONT.dat')

! ESTE PROGRAMA CALCULA A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO METAL

! PESADO DE UM EFLUENTE PELA RETENÇÃO DO MESMO POR ITERAÇÃO

! COM ALGAS. NA SUPERFÍCIE OCORRE INTERAÇÃO POR ADSORÇÃO OU

! ADICIONALMENTE POR TROCA IÔNICA. A EVOLUÇÃO DO PROCESSO PARA

! UM COMPONENTE SE DÁ NO SENTIDO DE UM GRADIENTE DE

! CONCENTRAÇÃO DO SEIO DO FLUIDO PARA A SUPERFÍCIE DO SÓLIDO. O

! EFEITO DO GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO FUNCIONA COMO MOTRIZ DA

! TRANSFERÊNCIA DE MASSA DO COMPONENTE DA FASE LÍQUIDA PARA A

! FASE SOLIDA. DETALHES INERENTES À PRÁTICA DE CERTOS PROCESSOS  
! DE ADSORCAO LÍQUIDO SÓLIDO A LEITO FIXO SÃO TOMADOS COMO BASE  
! PARA PROPOSICAO DE UM PRIMEIRO MODELO QUE PERMITE A ANÁLISE DO  
! PROCESSO DE RETENÇÃO CONTÍNUO EM LEITO FIXO.

!

! ESTE PROGRAMA UTILIZA A REGRA DE SIMPSON PARA A INTEGRACAO  
! DA FUNCAO ENTRE OS LIMITES A E B PARA UMA PRECISAO DESEJADA.

!

WRITE(\*,\*) 'ESTE PROGRAMA CALCULA A VARIAÇÃO DA CONCENTRACAO'  
WRITE(\*,\*) 'DO METAL PESADO DE UM EFLUENTE PELA RETENCAO DO'  
WRITE(\*,\*) 'MESMO POR ITERAÇÃO COM ALGAS.'

!

! LEITURA DOS DADOS DO ARQUIVO

!

READ(1,\*) Kma

READ(1,\*) Keq

READ(1,\*) Co

READ(1,\*) Z

READ(1,\*) E

READ(1,\*) VL

READ(1,\*) Ms

READ(1,\*) T

!

! RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO UTILIZANDO O METODO DE SIMPSON

!

DO I = 1,T

  TETA = I - Z/VL

  QUI = ((Kma\*Z)/(E\*VL))

  B = QUI

  TAL = ((Kma\*TETA)/(Keq\*Ms\*(1-E)))

  IF (TAL>0) THEN

!

! CHAMADA DA SUBROTINA INTEGRA PARA RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO



```
!  
    CALL INTEGRA(FUNC,A,B,TAL,EPS,AREA,NF)  
    D(I) = 1 - AREA  
        C(I) = D(I)*Co  
    ELSE  
        D(I) = 0  
        C(I) = D(I)*Co  
    END IF  
END DO  
!  
! IMPRESSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS  
!  
WRITE(*,*) 'TEMPO  C(I)/Co  CONCENTRACAO'  
WRITE(2,*) 'TEMPO  C(I)/Co  CONCENTRACAO'  
DO I = 1,T  
    WRITE(*,*) I, D(I), C(I)  
    WRITE(2,*) I, D(I), C(I)  
END DO  
WRITE(*,*) 'O VALOR DO Kma E :', Kma  
WRITE(*,*) 'O VALOR DO Keq E :', Keq  
WRITE(*,*) 'CONCENTRAÇÃO INICIAL :', Co  
WRITE(*,*) 'COMPRIMENTO DO LEITO :', Z  
WRITE(*,*) 'POROSIDADE :', E  
WRITE(*,*) 'VELOCIDADE :', VL  
WRITE(2,*) 'O VALOR DO Kma E :', Kma  
WRITE(2,*) 'O VALOR DO Keq E :', Keq  
WRITE(2,*) 'CONCENTRAÇÃO INICIAL :', Co  
WRITE(2,*) 'COMPRIMENTO DO LEITO :', Z  
WRITE(2,*) 'POROSIDADE :', E  
WRITE(2,*) 'VELOCIDADE :', VL  
!  
CONTAINS  
!
```

```
! SUBROTINA QUE RESOLVE A INTEGRAL PELO METODO DE SIMPSON
!
SUBROUTINE INTEGRA(FUNC,A,B,TAL,EPS,AREA,N)
!
! DECLARAÇÃO DAS VARIÁVEIS
!
REAL FUNC, A, B, EPS, AREA, DX, X, SUMEVN, ENDS, AREOLD, SUMODD, DX2
REAL TAL, Z
INTEGER N, MAXIT, ITER, NM, J
EXTERNAL FUNC
DATA MAXIT/15/
!
! CALCULO DA AREA INICIAL USANDO 3 PONTOS
!
N = 3
DX = (B-A)/2.D0
X = A + DX
SUMEVN = FUNC(TAL,X)
ENDS = FUNC(TAL,A) + FUNC(TAL,B)
AREOLD = DX*(ENDS+4.D0*SUMEVN)/3.D0
SUMODD = 0.D0
!
! CALCULO DA AREA UTILIZANDO 5,9,17,33,... PONTOS
!
DO ITER = 1, MAXIT
  DX2 = DX
  DX = DX/2.D0
  N = 2*N-1
  NM = N-1
  SUMODD = SUMODD + SUMEVN
  SUMEVN = 0.D0
  X = A + DX
  DO J = 2, NM, 2
```

```
SUMEVN = SUMEVN + FUNC(TAL,X)
      X = X + DX2
END DO
AREA = DX*(ENDS+4.D0*SUMEVN+2.D0*SUMODD)/3.D0
Z = ABS(((AREA-AREOLD)/AREA))
IF (Z<EPS) THEN
  RETURN
END IF
AREOLD = AREA
END DO
WRITE(5,40)
40 FORMAT(1X,'!! WARNING - INTEGRAL NAO CONVERGE!!//)
RETURN
END SUBROUTINE INTEGRA
END PROGRAM CONTINUO
!
! FUNCAO QUE CONTEM A EXPRESSÃO A SER INTEGRADA
!
DOUBLE PRECISION FUNCTION FUNC(TAL,X)
USE MSIMSL
REAL L, TAL, G, X
L = 2*((X*TAL)**0.5)
G = BSI0(L)
FUNC = (EXP(-X)*EXP(-TAL)*G)
RETURN
END FUNCTION FUNC
```