

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE
PROCESSOS QUÍMICOS

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

**Estudo da remoção dos íons Cromo(III) e
Cobre(II) em colunas de leito fixo pela alga marinha
*Sargassum sp.***

Autor: Edson Antonio da Silva

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

Co-Orientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título Doutor em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Junho - 2001



200119845

UNICAMP
N.º CHAMADA: T/ UNICAMP
Si38e
V. Ex.
TOMBO BC/ 46138
PROC. 16-392/01
C 0
PREC. R\$ 11,00
DATA 17-03-01
N.º CPD

CM00158852-2

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

Si38e Silva, Edson Antonio da
Estudo da remoção dos íons cromo(III) e cobre(II) em
colunas de leito fixo pela alga marinha *Sargassum* sp. /
Edson Antonio da Silva. --Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientadores: Reginaldo Guirardello, Lúcio Cardozo
Filho.

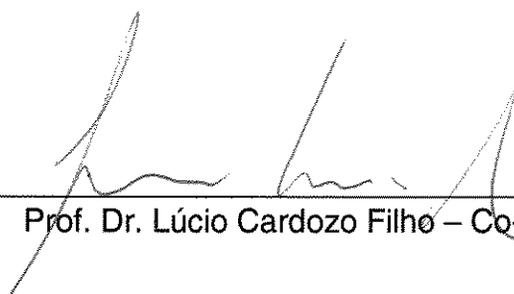
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. Cromo. 3. Cobre. 4. Algas marinhas. 5.
Separação (Tecnologia) – Simulação (Computadores). I.
Guirardello, Reginaldo. II. Cardozo Filho, Lúcio. III.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. IV. Título.

Este exemplar corresponde à redação da tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Edson Antonio da Silva e aprovada pela banca examinadora em 27 de junho de 2001.



Prof. Dr. Reginaldo Guirardello - Orientador



Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho - Co-Orientador

Tese de Doutorado defendida por Edson Antonio da Silva e aprovada em 27 de junho de 2001 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Reginaldo Guirardello - Orientador



Prof. Dr. Renato Sprung



Prof. Dr. César Costapinto Santana



Prof. Dr. Wilson Ferreira Castro Júnior



Prof. Dr. Célia Regina Granhen Tavares

AGRADECIMENTOS

Aos professores Reginaldo Guirardello e Lúcio Cardozo Filho pela orientação e compreensão durante todas as fases deste trabalho.

Ao Prof. Renato Sprung pelas valiosas críticas e sugestões que muito contribuíram com este trabalho.

À Prof^a. Eneida Sala Cossich pela valiosa ajuda na parte experimental.

Aos técnicos da oficina mecânica da UEM: Guerra, Fernando e Donizete pelo apoio na construção e manutenção do módulo experimental.

À Eng. química Elenice e ao auxiliar técnico Luiz do Laboratório de controle de poluição da UEM pelo apoio durante a execução da parte experimental.

Ao Departamento de Engenharia Química da UEM por ter fornecido suporte para a realização deste trabalho.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná por permitir meu afastamento e conclusão deste trabalho.

RESUMO

O aumento da preocupação com a questão ambiental e do rigor da legislação no descarte de despejos industriais e domésticos contendo metais tem motivado a investigação de novas tecnologias para a recuperação e remoção de metais. A remoção de metais por biomassa microbiana tem sido investigada como uma alternativa aos métodos tradicionais. A alga marinha marrom do gênero *Sargassum* encontra-se em grande quantidade e distribuída em toda a costa litorânea da região sul e sudeste do Brasil. Assim estudou-se a remoção dos íons cromo, cobre e da mistura destes em sistema batelada e em colunas de leito fixo utilizando como bioissorvente a alga marinha *Sargassum* sp. na temperatura de 30°C e pH 3,5.

O íon cromo foi selecionado como objeto de estudo em função de sua toxicidade e grande utilização em diversos tipos de indústria, tais como: mineração, galvanoplastia e curtumes. Apesar do cobre apresentar toxicidade à saúde humana somente em concentração elevadas, a disposição deste metal no meio ambiente tem sido objeto de preocupação em função do aumento do consumo mundial deste metal e da diversidade de indústrias que empregam este metal.

O estudo da bioissorção envolveu a realização de testes cinéticos e a obtenção de dados de equilíbrio um componente e da mistura binária. Os dados de equilíbrio foram representados pelos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, sendo que os parâmetros das isotermas binárias foram utilizados para determinar a afinidade dos íons pelo bioissorvente. Os resultados obtidos mostraram que o íon cromo tem maior afinidade pela biomassa do que o íon cobre.

Este trabalho também envolveu o levantamento de curvas de ruptura experimentais em coluna de leito fixo, vazão volumétrica de 6 mL/min, concentração da solução de alimentação 1, 2, 3 e 6 meq/L e composição variável dos íons cromo e cobre. Foram detectados desvios significativos da capacidade de remoção do cobre determinado nos experimentos da coluna e em batelada.

Foram testados diferentes modelos para representar a dinâmica da sorção da coluna. O modelo baseado na resistência de transferência de massa no sorvente foi o que melhor representou a dinâmica da sorção individual dos íons cromo, cobre e da mistura na coluna.

Palavras-chave: bioissorção, remoção de cromo, remoção de cobre, *Sargassum*, simulação, coluna de leito fixo

SUMMARY

The increasing concern with the environment question and the severity of the legislation in discarding industrial and domestic effluents containing metals has motivated the search for new technologies of recovery and removal of metals. The metal removal with biomass of microorganisms has been investigated as an alternative to the traditional methods of metal removal. The brown seaweed *Sargassum* is available in great amount and distributed in all the coast of the South and Southeastern region of Brazil.

The ion chromium was selected as object of study due to of its toxicity and great use in many of industry, such as: mining, galvanoplasty and tanneries. Despite copper only presenting toxicity to human health at high concentration, the disposal of this metal in the environment has been subject of concern in function of the increase in the world-wide consumption and the diversity of industrials that use this metal.

This work investigated the removal of metals chromium ion, copper ion and their mixture in batch reactors and fixed bed columns using as biosorbent the seaweed *Sargassum* sp in the temperature of 30°C and pH 3.5.

The study of the biosorption involved the accomplishment of kinetic tests and the attainment of equilibrium data for one metal and binary mixtures. The equilibrium data was represented by the models of adsorption isotherms of Langmuir and Freundlich, where the parameters of the binary isotherms had been used to determine the affinity of metal ions for biosorbent. The results showed that the ion chromium has greater affinity for the biomass that the ion copper.

This work involved the determination of experimental breakthrough curves in a fixed bed column, with volumetric outflow of 6 mL/min, concentration of the solution of feed 1, 2, 3 and 6 meq/L and variable composition of ion chromium and copper. Significant differences in the capacity of removal of copper determined in the experiment of batch reactors and fixed bed column had been detected. Three models had been tested to represent the dynamics of the sorption of the column. The model based on the resistance of mass transfer in sorvent was the one that better represented the dynamics of the individual and the mixture of metal ions biosorption in the fixed bed column.

key words: biosorption, chromium removal, copper removal, *Sargassum*, simulation, fixed bed column.

SUMÁRIO

I -	INTRODUÇÃO.....	1
II -	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
II.1	EFLUENTES.....	4
	II.1.1 - Fontes geradoras de poluição.....	4
	II.1.2 – Tratamento de efluentes.....	6
II.2	METAIS.....	8
	II.2.1 – Metais em solução aquosa.....	8
	II.2.2 – Química e uso do cromo.....	9
	II.2.3 – Química e uso do cobre.....	11
II.3	BIOSSORÇÃO.....	13
	II.3.1 – Definição.....	13
	II.3.2 – Biossorventes.....	14
	II.3.3 – Mecanismos de remoção de metais.....	16
	II.3.4 – Algas marinhas.....	17
	II.3.4.1 – Estrutura.....	18
	II.3.5 - Estudo da capacidade de remoção de metais por biossorventes.....	19
	II.3.5.1 – Biossorção do cromo(III).....	20
	II.3.5.2 – Biossorção do cromo(VI).....	22
	II.3.5.3 – Biossorção do cobre(II).....	23
	II.3.5.4 – Biossorção dos íons cromo e cobre.....	27
	II.3.6 – Biossorção em Colunas de Leito Fixo.....	31
	II.3.6.1 – Modelos Matemáticos para Biossorção em Colunas de Leito Fixo.....	32
III -	MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
III.1	MATERIAIS.....	36
	III.1.1 – Biomassa.....	36
	III.1.2 – Solução de cromo.....	36
	III.1.3 – Solução de cobre.....	37
III.2	MÉTODOS.....	37
	III.2.1 – Efeito do pH nas soluções.....	37
	III.2.2 – Efeito do pH na alga.....	37

III.2.3 – Testes cinéticos.....	38
III.2.4 – Estudo do equilíbrio da sorção dos íons cromo(III), cobre(II) e da mistura pela biomassa de alga marinha <i>Sargassum sp</i>	39
III.2.5 - Preparação e Operação da Coluna de Biossorção.....	40
III.2.6 - Cálculo da Capacidade de Biossorção da Coluna.....	43
III.2.7 – Determinação da Porosidade do Leito.....	43
IV - MODELAGEM	45
IV.1- MODELO DA DINÂMICA DE SORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	45
IV.2- RESOLUÇÃO DO MODELO DA DINÂMICA DE SORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	53
IV.3- TRATAMENTO DE DADOS DE EQUILÍBRIO.....	62
IV.3.1 - Lei da ação das massas.....	64
IV.3.2 - Isotermas de sorção de um componente.....	67
IV.3.3 - Isotermas de sorção multicomponente.....	69
IV.4- CURVAS CINÉTICAS.....	75
V - RESULTADOS	78
V.1 – EFEITO DO pH NAS SOLUÇÕES DOS SAIS DE CROMO E COBRE.....	78
V.2 – EFEITO DO pH NA ALGA.....	79
V.3 – ESTUDO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO DA BIOSSORÇÃO DOS ÍONS CROMO(III) E COBRE(II) E DE SUAS MISTURAS BINÁRIAS PELA ALGA MARINHA <i>SARGASSUM sp</i>	80
V.3.1 – Avaliação da cinética da biossorção do cromo(III) pela alga marinha <i>Sargassum sp</i>	81
V.3.2 – Avaliação da cinética da biossorção do cobre(II) pela alga marinha <i>Sargassum sp</i>	87
V.3.3 – Avaliação da cinética da biossorção da mistura binária dos íons metálicos cromo(III) e cobre(II) pela alga marinha <i>Sargassum sp</i>	93
V.3.4 – Isotermas de Sorção.....	97

V.3.5 – Tratamento dos dados de equilíbrio do íon cromo(III).....	97
V.3.6 – Tratamento dos dados de equilíbrio do íon cobre(II).....	101
V.3.6 – Tratamento dos dados de equilíbrio da mistura binária dos íons cromo(III) e cobre(II).....	105
V.4 – BIOSSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS EM COLUNAS DE LEITO FIXO.....	118
V.4.1 – Dinâmica da biossorção do cromo(III) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp. em coluna de leito fixo.....	118
V.4.2 – Dinâmica da biossorção do cobre(II) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp. em coluna de leito fixo.....	126
V.4.3 – Análise de sensibilidade dos parâmetros do modelo de adsorção em coluna de leito fixo.....	138
V.4.4 – Modelagem da coluna empregando isotermas de troca iônica.....	141
V.4.5 – Dinâmica da biossorção do cromo(III) e cobre (II) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp. em coluna de leito fixo.....	143
VI - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	155
VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	159

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Módulo experimental.....	41
Figura 2 -	Modelo de transferência de massa no filme.....	46
Figura 3 -	Discretização na direção axial.....	53
Figura 4 -	Elemento interior de volume de integração.....	54
Figura 5 -	Discretização do elemento de fronteira em ($\xi = 0$)	57
Figura 6 -	Discretização do elemento de fronteira em ($\xi = 1$)	58
Figura 7 -	Malha de discretização.....	61
Figura 8 -	Evolução temporal do pH nas soluções de cromo e cobre.....	78
Figura 9 -	Evolução temporal do pH causado pelo contato do biossorvente com a água destilada.....	79
Figura 10 -	Cinética da biossorção do cromo(III) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.....	81
Figura 11-	Evolução da remoção de cromo(III) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.....	82
Figura 12 -	Biossorção de cromo(III) ($C^0=6,20$ meq/L) e liberação de cálcio e magnésio pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.....	84
Figura 13 -	Biossorção de cromo(III) ($C^0=12,63$ meq/L) e liberação de cálcio e magnésio pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.....	85
Figura 14 -	Razão da variação molar entre os íons captados de cromo(III) ($C^0 = 6,20$ meq/L) e liberados pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.....	86
Figura 15 -	Razão da variação molar entre os íons captados de cromo(III) ($C^0 = 12,63$ meq/L) e liberados pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.....	87
Figura 16 -	Cinética da biossorção do cobre(II) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.....	88
Figura 17 -	Fração de cobre(II) captada pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp. em função do tempo.....	89
Figura 18 -	Biossorção do cobre(II) ($C^0=5,84$ meq/L) e liberação de cálcio e magnésio pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.....	89
Figura 19 -	Biossorção do cobre(II) ($C^0=10,97$ meq/L) e liberação de cálcio e magnésio pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.....	90

Figura 20 - Evolução das concentrações dos íons cobre(II) ($C^0=5,84$ meq/L) e liberados pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp. experimental e do modelo.....	91
Figura 21 - Evolução das concentrações dos íons cobre(II) ($C^0=10,97$ meq/L) e liberados pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp. experimental e do modelo.....	92
Figura 22 - Razão da variação molar entre os íons captados de cobre(III) ($C^0=5,84$ meq/L) e liberados pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.....	92
Figura 23 - Razão da variação molar entre os íons captados de cobre(II) ($C^0=10,97$ meq/L) e liberados pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.....	93
Figura 24 - Cinética da bio sorção da mistura binária cromo(III) ($C^0=2,19$ meq/L) e cobre(II) ($C^0=1,85$ meq/L) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.....	94
Figura 25 - Cinética da bio sorção da mistura binária cromo(III) ($C^0=6,38$ meq/L) e cobre(II) ($C^0=5,60$ meq/L) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.....	95
Figura 26 - Evolução da remoção dos íons cromo(III) ($C^0=2,19$ meq/L) e cobre(II) ($C^0=1,85$ meq/L) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.....	95
Figura 27 - Evolução da remoção dos íons cromo(III) ($C^0=6,38$ meq/L) e cobre(II) ($C^0=5,60$ meq/L) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.....	96
Figura 28 - Dados de equilíbrio do sistema da bio sorção do cromo(III) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.; temperatura = 30°C.....	98
Figura 29 - Isoterma de sorção do cromo(III) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp. (sem correção de pH); temperatura = 30°C.....	100
Figura 30 - Isoterma de sorção do cromo(III) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp., pH = 3,5; temperatura = 30°C.....	100
Figura 31 - Dados de equilíbrio do sistema da bio sorção do cobre (II) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.; temperatura = 30°C.....	101
Figura 32 - Isoterma de sorção do cobre(II) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp., sem controle de pH; temperatura = 30°C.....	103

Figura 33 -	Isoterma de sorção do cobre(II) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp., pH = 3,5 (1 N H ₂ SO ₄); temperatura = 30°C.....	104
Figura 34 -	Isoterma de sorção do cobre(II) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp., pH = 3,5 (0,1 N H ₂ SO ₄); temperatura = 30°C.....	104
Figura 35 -	Relação entre as capacidades de sorção de equilíbrio experimental e calculada empregando a isoterma de Langmuir – Modelo 01.....	110
Figura 36 -	Relação entre as capacidades de sorção de equilíbrio experimental e calculada empregando a isoterma de Langmuir Modificada – Modelo 2.....	110
Figura 37 -	Relação entre as capacidades de sorção de equilíbrio experimental e calculada empregando a isoterma de Langmuir Modificada – Modelo 3.....	111
Figura 38 -	Relação entre as capacidades de sorção de equilíbrio experimental e calculada empregando a isoterma de Langmuir-Freundlich – Modelo 4.....	111
Figura 39 -	Relação entre as capacidades de sorção de equilíbrio experimental e calculada empregando a isoterma de Freundlich – Modelo 5.....	112
Figura 40 -	Relação entre as capacidades de sorção de equilíbrio experimental e calculada empregando a isoterma de Jay e Snowyink – Modelo 6.....	112
Figura 41 -	Superfície da isoterma binária de Freundlich de captação do íon cromo, T = 30°C e pH = 3,5.....	113
Figura 42 -	Superfície da isoterma binária de Freundlich de captação do íon cobre, T = 30°C e pH = 3,5.....	114
Figura 43 -	Superfície da isoterma binária de Freundlich de captação total dos íons cromo e cobre, T = 30°C e pH = 3,5.....	114
Figura 44 -	Cortes das superfícies das isotermas binárias de sorção: capacidade de sorção dos íons metálicos em função da concentração de cobre, enquanto a concentração de cromo permanece como parâmetro constante.....	115
Figura 45 -	Cortes das superfícies das isotermas binárias de sorção: capacidade de sorção dos íons metálicos em função da concentração de cromo, enquanto a concentração de cobre permanece como parâmetro	

constante.....	116
Figura 46 - Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$, $C^F = 1,04\text{ meq/L}$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0\text{ mL/min}$	121
Figura 47 - Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$, $C^F = 2,02\text{ meq/L}$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0\text{ mL/min}$	121
Figura 48 - Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$, $C^F = 3,00\text{ meq/L}$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0\text{ mL/min}$	122
Figura 49 - Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$, $C^F = 6,02\text{ meq/L}$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0\text{ mL/min}$	122
Figura 50 - Coeficiente de transferência de massa em função da concentração do cromo.....	125
Figura 51 - Isoterma de sorção do cobre(II) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp. obtida com os dados de equilíbrio na coluna; temperatura = 30°C.....	130
Figura 52 - Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$, $C^F = 1,04\text{ meq/L}$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0\text{ mL/min}$	131
Figura 53 - Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$, $C^F = 2,08\text{ meq/L}$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0\text{ mL/min}$	131
Figura 54 - Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$, $C^F = 3,21\text{ meq/L}$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0\text{ mL/min}$	132
Figura 55 - Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$, $C^F = 6,36\text{ meq/L}$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0\text{ mL/min}$	132
Figura 56 - Coeficiente de transferência de massa em função da concentração do cobre.....	135
Figura 57 - Perfil de concentração do cobre na fase fluida, altura do leito 30,6 cm.....	136
Figura 58 - Perfil de concentração do cobre no bioissorvente, altura do leito 30,6 cm.....	136
Figura 59 - Perfil de concentração do cobre na fase fluida, altura do leito 100 cm.....	137

Figura 60 - Perfil de concentração do cobre no bioissorvente, altura do leito 100 cm.....	137
Figura 61 - Efeito do coeficiente de dispersão axial no modelo da coluna.....	139
Figura 62 - Efeito do coeficiente de transferência de massa do sólido no modelo da coluna.....	139
Figura 63 - Efeito da porosidade do leito no modelo da coluna.....	140
Figura 64 - Curvas de ruptura simuladas pelo modelo em colunas de leito fixo por troca iônica.....	142
Figura 65 - Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$, $C^F = 1,10 \text{ meq/L}$; $x_{Cr} = 0,22$, $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0 \text{ mL/min}$	148
Figura 66 - Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$; $C^F = 1,01 \text{ meq/L}$; $x_{Cr} = 0,44$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0 \text{ mL/min}$	148
Figura 67 - Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$; $C^F = 1,03 \text{ meq/L}$; $x_{Cr} = 0,74$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0 \text{ mL/min}$	149
Figura 68 - Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$; $C^F = 2,23 \text{ meq/L}$; $x_{Cr} = 0,24$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0 \text{ mL/min}$	149
Figura 69 - Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$; $C^F = 1,97 \text{ meq/L}$; $x_{Cr} = 0,55$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0 \text{ mL/min}$	150
Figura 70 - Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$; $C^F = 2,13 \text{ meq/L}$; $x_{Cr} = 0,73$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0 \text{ mL/min}$	150
Figura 71 - Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$; $C^F = 3,00 \text{ meq/L}$; $x_{Cr} = 0,21$; $\varepsilon_L = 0,90$;	

	$\dot{Q} = 6,0 \text{ mL/min}$	151
Figura 72 -	Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo para $\rho_L = 41,56 \text{ g/L}; C^F = 3,21 \text{ meq/L}; x_{Cr} = 0,48; \varepsilon_L = 0,90$ $\dot{Q} = 6,0 \text{ mL/min}$	151
Figura 73 -	Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo para $\rho_L = 41,56 \text{ g/L}; C^F = 3,19 \text{ meq/L}; x_{Cr} = 0,63; \varepsilon_L = 0,90;$ $\dot{Q} = 6,0 \text{ mL/min}$	152
Figura 74 -	Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo para $\rho_L = 41,56 \text{ g/L}; C^F = 6,03 \text{ meq/L}; x_{Cr} = 0,24; \varepsilon_L = 0,90;$ $\dot{Q} = 6,0 \text{ mL/min}$	152
Figura 75 -	Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo para $\rho_L = 41,56 \text{ g/L}; C^F = 6,07 \text{ meq/L}; x_{Cr} = 0,46; \varepsilon_L = 0,90;$ $\dot{Q} = 6,0 \text{ mL/min}$	153
Figura 76 -	Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo para $\rho_L = 41,56 \text{ g/L}; C^F = 6,03 \text{ meq/L}; x_{Cr} = 0,71; \varepsilon_L = 0,90;$ $\dot{Q} = 6,0 \text{ mL/min}$	153

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Metais pesados empregados na maior parte das indústrias.....	5
Tabela 2 -	Propriedades do cromo.....	11
Tabela 3 -	Propriedades do cobre.....	12
Tabela 4 -	Capacidade de remoção de metais de diferentes tipos de sorventes.....	15
Tabela 5 -	Efeito do pH na remoção do cobre pela biomassa de alga marinha <i>Cymodocea nodosa</i> , por SÁNCHEZ <i>et al.</i> (1998).....	24
Tabela 6 -	Efeito do pH na remoção do cobre pelos biossorventes DP95Ca e ER95Ca, por MATHEICKAL & HU (1998).....	25
Tabela 7 -	Constantes da Isoterma de Freundlich na biossorção dos íons Cr^{+3} e Cu^{+2} , por CHURCHILL <i>et al.</i> (1995).....	29
Tabela 8 -	Constantes da Isoterma de Freundlich na biossorção dos íons $Cr(VI)$ e $Cu(II)$ na temperatura de 25°C, densidade de 1g/L, por ÇETINKAYA <i>et al</i> (1995).....	30
Tabela 9 -	Constantes da Isoterma de Langmuir na biossorção do íons $Cr(III)$ e $Cu(II)$ na temperatura de 25°C, por SCHNEIDER & RUBIO (1999)....	30
Tabela 10 -	Concentração da solução e composição da alimentação.....	42
Tabela 11 -	Quantidade de cromo retida pela biomassa de alga marinha <i>Sargassum</i> sp. nos testes cinéticos.....	81
Tabela 12 -	Parâmetros do modelo cinético e concentração de equilíbrio do cobre no biossorvente.....	91
Tabela 13 -	Quantidade de metal retida pela biomassa de alga marinha <i>Sargassum</i> sp. nos testes cinéticos da mistura binária.....	94
Tabela 14 -	Valores das concentrações iniciais e dos pHs iniciais e finais da solução de cromo.....	99
Tabela 15 -	Constantes dos Modelos de Langmuir e Freundlich de sorção do cromo pela biomassa de alga marinha <i>Sargassum</i> sp.	99
Tabela 16 -	Concentração inicial e pHs inicial e final da solução de cobre.....	102
Tabela 17 -	Constantes dos Modelos de Langmuir e Freundlich de sorção do cobre pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.....	103
Tabela 18 -	Modelos empregados para representar os dados de equilíbrio binários da biossorção.....	105

Tabela 19 -	Parâmetros binários das isotermas de adsorção.....	106
Tabela 20 -	Porcentagem da concentração de equilíbrio no biossorvente calculada com desvios na faixa (0-10%) em relação aos dados experimentais.....	108
Tabela 21 -	Análise Estatística dos modelos.....	109
Tabela 22 -	TESTE F.....	109
Tabela 23 -	Condições de operação e propriedades do leito na sorção do cromo.....	118
Tabela 24 -	Capacidade de remoção do cromo experimental e calculada pela isoterma de Langmuir ($q_m = 2,61$ meq/g e $b = 4,09$ L/meq).....	119
Tabela 25 -	Parâmetros estimados dos modelos da sorção do cromo em colunas de leito fixo (taxa de adsorção baseada nas resistências de transferência de massa entre as fases)	120
Tabela 26 -	Parâmetros ajustados do modelo a sorção do cromo em colunas de leito fixo (taxa empírica de adsorção).....	120
Tabela 27 -	Análise estatística dos modelos da coluna, $C^F = 1,04$ meq/L de cromo.....	123
Tabela 28 -	Análise estatística dos modelos da coluna, $C^F = 2,02$ meq/L de cromo.....	123
Tabela 29 -	Análise estatística dos modelos da coluna, $C^F = 3,02$ meq/L de cromo.....	124
Tabela 30 -	Análise estatística dos modelos da coluna, $C^F = 6,04$ meq/L de cromo.....	124
Tabela 31 -	Condições de operação e propriedades do leito na sorção do cobre.....	126
Tabela 32 -	Capacidade de remoção do cobre experimental e calculada pela isoterma de Langmuir ($q_m = 2,17$ meq/g e $b = 2,12$ L/meq).....	127
Tabela 33 -	Capacidade de remoção do cobre experimental e calculada pela isoterma de troca iônica ($q_m = 2,46$ meq/g , $b_{Cu} = 2,81$ L/meq e $b_{Ca} = 1,75 \times 10^{-8}$ L/meq).....	129
Tabela 34 -	Capacidade de remoção do cobre experimental e calculada pela isoterma de Langmuir ($q_m = 3,57$ meq/g e $b = 2,44$ L/meq).....	130

Tabela 35 - Parâmetros ajustados do modelos da sorção do cobre em colunas de leito fixo (taxa de adsorção baseada nas resistências de transferência de massa entre as fases).....	133
Tabela 36 - Parâmetros ajustados do modelo a sorção do cobre em colunas de leito fixo (taxa empírica de adsorção).....	133
Tabela 37 - Análise estatística dos modelos da coluna, $C^F = 1,04$ meq/L de cobre.....	133
Tabela 38 - Análise estatística dos modelos da coluna, $C^F = 2,08$ meq/L de cobre.....	133
Tabela 39 - Análise estatística dos modelos da coluna, $C^F = 3,21$ meq/L de cobre.....	134
Tabela 40 - Análise estatística dos modelos da coluna, $C^F = 6,36$ meq/L de cobre.....	134
Tabela 41 - Capacidade de remoção dos íons cromo e cobre experimental e calculada pela isoterma de Langmuir utilizando as constantes dos componentes puros.....	145
Tabela 42 - Capacidade de remoção dos íons cromo(III) e cobre (II) em coluna de leito fixo experimental e calculada pela isoterma de Langmuir-Freundlich.....	145
Tabela 43 - Capacidade de remoção dos íons cromo(III) e cobre (II) em coluna de leito fixo experimental e calculada pela isoterma de Freundlich.....	146
Tabela 44 - Capacidade de remoção dos íons cromo(III) e cobre (II) em coluna de leito fixo experimental e calculada pela isoterma de Modificada de Langmuir $q_m = 2,67$ (meq/g), $b_1 = 632$ (L/meq), $b_2 = 101$ (L/meq), $K = 112$ (L/meq) ²	147

NOMENCLATURA

Latinas

- a_{12} - Constante da isoterma binária de Freundlich;
 a_{21} - Constante da isoterma binária de Freundlich';
 a_j - Constante da isoterma um-componente de Freundlich;
 a_{R_A} - Atividade do íon A na fase sólida;
 a_{S_A} - Atividade do íon A na solução;
 b_j - Constante da isoterma de Langmuir (L/meq);
 C_j - Concentração do componente j na fase fluida (meq/L);
 d - Constante da taxa cinética empírica de adsorção;
 D_L - Coeficiente de dispersão axial (cm²/min);
 f_j - Expressão matemática que descreve a relação de equilíbrio para o componente j ;
 k_1 - Constante na forma de potência da isoterma binária modificada de Langmuir (adimensional);
 k_2 - Constante na forma de potência da isoterma binária modificada de Langmuir (adimensional);
 K - Constante da isoterma binária modificada de Langmuir (L/meq)²
 K_A^B - Constante de equilíbrio termodinâmica da reação iônica de troca entre os íons A e B ;
 K_{S_j} - Coeficiente global de transferência de massa do componente j no sorvente (min)⁻¹;
 K_{F_j} - Coeficiente global de transferência de massa do componente j na fase fluida (min)⁻¹;
 L - Altura da coluna (cm);
 m - Constante da taxa cinética empírica de adsorção;
 m_s - Massa do biossorvente, base seca (g);
 n_j - Constante da isoterma um-componente de Freundlich;
 N - Número de componentes;
 ne - Número de elementos de discretização do leito;
 Pe - Número de Peclet
 q_j - Concentração do componente j no sorvente (meq/g);
 q_m - Constante da isoterma de Langmuir (meq/g);
 Q - Capacidade de troca do sorvente (meq/g);

- \dot{Q} - Vazão volumétrica (cm^3/min);
 t - Tempo (min);
 u - Velocidade intersticial (cm/min);
 V - Volume da solução (L)
 V_L - Volume do leito (L)
 V_V - Volume de vazios (L)
 x_j - Fração equivalente do íon j na solução;
 y_j - Fração equivalente do íon j na resina;
 z - Coordenada espacial na direção da altura do leito (cm);
 z_A - Carga do íon A

Gregas

- α_j - Número adimensional de transferência de massa;
 α_{11} - Constante da isoterma binária de Freundlich;
 α_{12} - Constante da isoterma binária de Freundlich;
 α_{21} - Constante da isoterma binária de Freundlich;
 α_{22} - Constante da isoterma binária de Freundlich;
 ε - Porosidade do leito;
 ρ_s - Densidade do leito, massa do sólido base seca por volume do leito (g/L);
 τ - Coordenada de tempo adimensional
 ξ - Coordenada adimensional na direção da altura do leito

Superescritos

- $*$ - Equilíbrio;
 F - Alimentação
 0 - Inicial ($t = 0$)

I – INTRODUÇÃO

Desde a revolução industrial, os esforços para a remoção de poluentes do ambiente não têm sido capazes de acompanhar o aumento dos resíduos gerados e o crescimento da população tem agravado esta situação. Isto tem freqüentemente resultado na transformação de lagos, rios e das águas litorâneas em um depósito de esgoto onde o equilíbrio biológico natural é severamente perturbado e em alguns casos totalmente destruído (FÖRSTNER e WITTMANN, 1979).

O estudo de tecnologias para remover metais se faz cada vez mais presente, já que, os metais não se decompõem como a matéria orgânica e acabam por acumular nos níveis tróficos das cadeias alimentares. Muitos cátions de metais pesados são tóxicos mesmo em quantidades pequenas e, por este motivo, o processo de depuração de águas é custoso e, não raras vezes, economicamente inviável. Devido a estas dificuldades tem-se estudado a utilização de colunas de adsorção que poderiam ser inseridas ao final do processo convencional de tratamento, diminuindo assim, a poluição do corpo receptor. O projeto desta coluna é um tanto complexo pois na maioria dos casos, além da escolha do adsorvato mais adequado, as correntes de saída das indústrias contêm outros componentes que podem atrapalhar a eficiência da remoção dos cátions de interesse. Portanto, o estudo detalhado do projeto de uma coluna de adsorção tem sido objeto de atenção.

As tecnologias tradicionais para a remoção de metais pesados, tais como troca iônica e precipitação são freqüentemente ineficientes e ou muito dispendiosas quando aplicadas para a remoção de íons metálicos em baixas concentrações. Novas tecnologias são necessárias para poder reduzir a concentração dos metais pesados no meio ambiente em níveis permitidos e custos aceitáveis; a biossorção tem um grande potencial para alcançar estes objetivos (WILDE e BENEMANN, 1993, SANDAU *et al.*, 1996). A descoberta e o desenvolvimento do fenômeno de biossorção fornece a base para uma nova tecnologia para remoção de metais pesados a partir de soluções diluídas no intervalo de 1 a 100 mg/L (CHONG e VOLESKY, 1995).

Um fator que tem incentivado pesquisas de novos materiais biossorbentes a partir de biomassas de algas marinhas é sua grande disponibilidade. Embora milhares de espécies

de algas tenham sido identificadas durante os últimos 200 anos, muito pouco tem sido investigado para determinar sua relativa habilidade de reter íons metálicos tóxicos (ÇETINKAYA *et al.*, 1999).

A investigação do desempenho do bioissorvente é fundamental para a aplicação industrial da bioissorção e para o projeto dos equipamentos. Normalmente esta análise é realizada através do estudo de equilíbrio do sistema de interesse.

A bioissorção tem sido aplicada principalmente para tratar soluções sintéticas contendo um único íon metálico. A remoção de um metal pode ser influenciada pela presença de outros metais. Uma vez que os resíduos industriais aquosos deverão conter várias espécies de compostos poluentes, sistemas multicomponente necessitam de estudos detalhados. Um aspecto fundamental no projeto de colunas e reatores de separação em sistema multicomponente é a seletividade da bioissorção.

Os principais objetivos deste trabalho são: i)- estudar o equilíbrio na sorção dos íons cromo, cobre e da mistura destes em sistema batelada na temperatura de 30°C e pH 3,5; ii)- investigar a remoção destes íons em colunas de leito fixo utilizando como bioissorvente a alga marinha *Sargassum* sp.; iii)- representar por meio de modelos matemáticos a dinâmica de sorção dos íons em coluna de leito.

No capítulo II deste trabalho é apresentado uma breve revisão bibliográfica na qual são abordados os seguintes temas: fontes de geração de efluentes aquosos pelas indústrias, métodos de tratamento de efluentes, emprego de algas como bioissorventes, as vantagens da bioissorção em relação as técnicas convencionais de tratamento de efluentes, a bioissorção dos íons cromo, cobre e da misturas destes e o emprego de bioissorventes em colunas de leito fixo.

O aparato e as técnicas experimentais empregadas nestes trabalho são descritas no capítulo III. Neste tópico é abordado desde a forma de preparo da biomassa e das soluções de cromo e cobre até os tipos de ensaios realizados: teste cinético, estudo do equilíbrio em sistemas batelada e remoção dos íons em coluna de leito fixo utilizando a alga *Sargassum* como bioissorvente.

O capítulo IV refere-se exclusivamente à parte de modelagem. Neste capítulo são apresentadas as formas de representação dos dados de equilíbrio por meio da lei da ação das massas, as isotermas de adsorção um componente e binária e isotermas de troca iônica.

Além disso são apresentadas a modelagem das curvas cinéticas em sistema batelada e da adsorção multicomponente em coluna de leito fixo e a formulação matemática empregada para resolver o sistema de equações.

No capítulo V são apresentados os resultados experimentais dos ensaios realizados: teste cinético, estudo do equilíbrio um componente e da mistura binária e a adsorção em colunas de leito fixo. Além disso, neste capítulo também são avaliados por meio de análise estatística os modelos de isotermas empregados para representar os dados de equilíbrio binário de adsorção cromo-cobre pela biomassa de alga marinha *Sargassum* sp e os modelos utilizados para descrever a dinâmica de sorção da coluna também é avaliado a partir dos resultados experimentais das curvas de ruptura.

Finalmente, no capítulo VI são apresentados as principais conclusões e sugestões obtidas a partir dos resultados deste trabalho.

II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 - EFLUENTES

II.1.1 - Fontes geradoras de poluição

Em geral, é possível distinguir cinco tipos de fontes de poluição do ambiente causada por metais de acordo com a sua origem: (i)- erosão geológica, (ii)- indústrias de processamento de minérios e metais, (iii)- o uso de metais e componentes metálicos, (iv)- lixiviação de sólidos depositados em aterros, (v)- excreções animais e humanas que contenham metais pesados (FÖRSTNER e WITTMANN, 1979).

Na Tabela 1 são apresentados os metais mais utilizados em diversos tipos de indústrias. Verifica-se desta tabela que o cromo e o cobre têm sido utilizados por uma diversidade de indústrias. Portanto, o descarte, a reciclagem e reaproveitamento destes metais têm sido objeto de preocupação. Acidentes causados no ambiente provocado pela presença destes metais tem sido reportados na literatura.

Um caso de poluição marinha resultando num sério envenenamento de peixes na costa da Holanda foi detectado em 1972. Uma grande quantidade de peixes de diversas espécies e tamanhos foram encontrados mortos. Diversos quilos de cristais sulfato de cobre foram descobertos enterrados na areia e foram identificados como a fonte causadora do envenenamento dos peixes. Os resultados da análise de cobre dos peixes mortos mostraram índices muito superior aos nível normais (1-3 $\mu\text{g/L}$) (FÖRSTNER e WITTMANN, 1979).

Um acidente catastrófico de envenenamento por cromo (VI) proveniente de lodo sem tratamento e resíduos industriais, foi observado no Japão. A indústria Nippon Chemical Industrial Co. depositou aproximadamente 530000 toneladas de lodo e resíduos de cromo hexavalente ao redor da cidade de Tóquio. Devido a suas propriedades de rigidez, estes resíduos foram extensivamente utilizados na fabricação de materiais de construção, tais como em blocos de armação. A extensão dos danos causados por esta contaminação por cromo ao homem e ao ambiente não pode ser avaliada completamente devido a

escassez de dados oficiais. Uma amostra dos danos causados foi a constatação de que a quantidade de cromo no lençol freático próximo ao aterro era cerca de 2000 vezes maior ao nível permitido pela legislação (FÖRSTNER e WITTMANN, 1979).

Tabela 1 - Metais pesados empregados na maior parte das indústrias

	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni	Sn	Zn
Fábrica de papel		X	X		X		X	X		X
Indústria petroquímica, Fábrica de reagentes orgânicos	X	X		X	X		X		X	X
Fábrica de produtos: álcalis, cloretos e reagentes inorgânicos	X	X		X	X		X		X	X
Fertilizantes	X	X	X	X	X	X	X	X		X
Refino do Petróleo	X	X	X	X			X	X		X
Fundições que trabalham com aço	X	X	X	X	X		X	X	X	X
Fundições que trabalham com metais não-ferrosos	X	X	X		X		X			X
Motores de veículos, revestimento de aeronaves	X	X	X		X			X		
Vidro, cimento, produtos de amianto		X								
Fábrica de produtos têxtil		X								
Curtimento e tingimento de couro		X								
Plantas geradoras de energia por turbinas a vapor		X								X

FONTE: DEAN *et al.*, (1972)

Durante 1960, na fábrica de Kiryam situada na ilha de Hokkaido no Japão foram relatados incidentes fatais devido a inalação de cromo em estado de oxidação (IV) e (VI). Os trabalhadores expostos ao cromo foram acometidos de câncer pulmonar (FÖRSTNER e WITTMANN, 1979).

Atualmente, na maioria dos países industrializados o descarte de efluentes contendo metais é regulamentado de acordo com a legislação específica de cada país. A

preocupação com a questão ambiental tem forçado as autoridades a aumentar a fiscalização e o rigor das leis de proteção ambiental.

No Brasil, a deliberação normativa nº 010, de 16/12/86, definida pela Comissão de Política Ambiental - COPAM, regulamenta a emissão de despejos. Os valores máximos admissíveis dos íons cromo e cobre, objetos de estudo deste trabalho, são: 0,5 mg/L Cu e 0,5 mg/L Cr para o cromo hexavalente e 1,0 mg/L Cr para o cromo trivalente.

II.1.2 – Tratamento de efluentes

O impacto ambiental e a toxicidade acumulativa dos metais pesados têm sido motivo de grande preocupação nos últimos anos. Isto tem proporcionado um aumento significativo de pesquisas com o intuito de desenvolvimento efetivo de tecnologias alternativas para a remoção de substâncias potencialmente nocivas ao ambiente provenientes de efluentes industriais.

As tecnologias tradicionais para a remoção de metais pesados, especialmente em baixas concentrações (inferiores a 10 mg/L) são freqüentemente ineficientes e ou muito dispendiosas quando aplicadas para a remoção de íons metálicos. Além disso, geram resíduos sólidos com elevados teores de metais pesados que normalmente apresentam problemas com a sua disposição no ambiente (WILDE e BENEMANN, 1993, SANDAU *et al.*, 1996).

A biossorção pode ser usada para a purificação de efluentes industriais que contém íons metálicos tóxicos. Comparados com outras tecnologias, a vantagem da biossorção é a alta pureza obtida no tratamento de efluentes e baixo custo do adsorvente que pode ser obtido a partir de produtos residuais de outras indústrias (ex: bioproductos da fermentação, indústria farmacêutica) ou de biomassa naturais abundantes (ex: algas marinhas, macrófitas) (SCHIEWER e VOLESKY, 1996).

Novas tecnologias são necessárias para poder reduzir a concentração dos metais pesados no meio ambiente em níveis permitidos e custos aceitáveis. A biossorção tem um

grande potencial para alcançar este objetivo (WILDE e BENEMANN, 1993, SANDAU *et al.*, 1996).

Atualmente existem disponíveis diferentes opções para a remoção de metais pesados de efluentes industriais. Os principais métodos são precipitação, troca iônica e os métodos eletrolíticos. Nos processos de precipitação a substância dissolvida é forçada a formar uma fina suspensão de partículas sólidas e posteriormente efetua-se a separação sólido-líquido. Este método é dependente da solubilidade teórica da espécie mais solúvel formada e da separação do sólido em solução. Metais pesados são usualmente precipitados como hidróxidos pela adição de cal (hidróxido de cálcio). Estes métodos são relativamente de baixo custo e têm sido utilizados para a remoção de íons metálicos em soluções aquosas. Contudo, quando se necessita de uma etapa adicional de clarificação estes métodos não são adequados (ADERHOLD *et al.*, 1996).

A troca iônica é um processo no qual íons são trocados entre a solução e um sólido insolúvel, geralmente uma resina. Existe uma diversidade de resinas iônicas comerciais disponíveis, sendo que algumas apresentam uma elevada especificidade para determinados íons de metais pesados. As resinas podem ser carregadas e regeneradas diversas vezes e reduzem drasticamente a concentração dos metais pesados no efluente. Contudo, a compra e operação deste tipo de sistema requer altos investimentos (ADERHOLD *et al.*, 1996).

A eletrólise permite a remoção de metais de soluções na forma de um sólido metálico que pode ser reciclado ou vendido. As vantagens deste tipo de sistema é que não necessitam de reagentes químicos adicionais e não produzem lodos. Contudo, em processos em grande escala, quantidades consideráveis de energia são requeridas e este segundo processo de geração da energia elétrica podem causar altos níveis de poluição. O emprego deste método depende fundamentalmente do preço e da quantidade de energia consumida por unidade de volume tratado de efluente.

Outros métodos não convencionais, tais como separação por membrana, osmose e osmose inversa, diálise e eletrodialise, são aplicados ocasionalmente e tendem a ser utilizados em aplicações muito específicas (ADERHOLD *et al.*, 1996).

As restrições do uso de membranas em processos de separação de íons metálicos são a limitação da vazão volumétrica, instabilidade da membrana em condições ácidas ou

salinas e o entupimento dos poros da membrana pelas espécies orgânicas e inorgânicas (ADERHOLD *et al.*, 1996).

Os custos proibitivos dos processos de evaporação limitam seu uso nas aplicações de recuperação de metais com alto valor econômico, tais como na reciclagem de metais preciosos e na produção de catalisadores industriais (ADERHOLD *et al.*, 1996).

Os processos de adsorção são versáteis em termos de aparato e oferecem um método relativamente simples para a remoção de componentes ou impurezas provenientes de soluções ou meios gasosos. O adsorvente tem a capacidade de condensar ou concentrar a espécie desejada sobre a superfície de maneira seletiva. Adsorventes industrialmente importantes apresentam uma estrutura porosa e portanto uma elevada área superficial, na qual destacam-se o carvão ativado, sílica gel e alumina (ADERHOLD *et al.*, 1996).

Biossorção é um exemplo específico de adsorção na qual tem-se aumentado a atenção nestes últimos anos. A biossorção é essencialmente a ligação de espécies químicas em biopolímeros e a existência deste fenômeno tem sido reportada para várias espécies de plantas, animais e seus derivados (SIMMONS *et al.*, 1995)

II.2 - METAIS

II.2.1 – Metais em solução aquosa

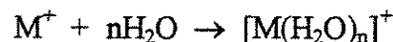
O estudo dos metais em solução aquosa é de interesse em várias áreas, tais como ecologia, oceanografia, química, tratamento de águas e efluentes. O conhecimento das propriedades físico-químicas de uma solução e dos elementos dissolvidos permite que se especifique qualquer metal em solução: como um íon livre, ligado a um ligante num complexo, adsorvido em uma superfície sólida, ou como um precipitado. Como a biossorção de metais depende muito da especificação do metal em solução, uma vez que íons livres são geralmente mais facilmente adsorvidos que espécies complexas (que

precipitam mais facilmente), o conhecimento das interações metal-ligante é de essencial importância para o estudo da biossorção (VOLESKY, 1990).

Os metais em solução não estão sempre presentes como íons livres. Alguns outros íons, denominados ligantes, são capazes de interagir com os íons metálicos formando compostos complexos. Os ligantes mais importantes, presentes em águas naturais e efluentes industriais, são Cl^- , HS^- , H_2S e OH^- , mas NH_3 , F^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S_x^{2-} , CN^- , SCN^- , PO_4^{3-} e ligantes orgânicos podem ter influência sobre a complexação de metais (COSSICH, 2000).

A tendência de um ligante formar um complexo metálico é determinada principalmente por sua atividade na solução. A atividade depende de vários parâmetros como a concentração, temperatura, força iônica, acidez e potencial da solução (COSSICH, 2000).

Uma importante consideração no estudo da biossorção é ocorrência de reações de hidratação e hidrólise. Uma grande razão carga/tamanho do cátion resulta num aumento da energia de hidratação, se não ocorrer nenhuma reação além da coordenação das moléculas de água com o cátion:



As reações de hidrólise de íons metálicos ocorrem quando a razão carga/tamanho do cátion é tão grande que provoque uma ruptura das ligações H-O com ionização do hidrato, liberando íons hidrônio e que geralmente leva a uma acidificação das soluções (COSSICH, 2000).

II.2.2 – Química e uso do cromo

Traços de Cr^{+3} são necessários a dieta dos mamíferos. O Cr^{+3} e a insulina estão ambos envolvidos na manutenção do nível de glicose no sangue. Em casos de deficiência de Cr, a velocidade de remoção da glicose no sangue é metade da velocidade normal. O aspecto médico mais importante dos sais de Cr é o caráter cancerígeno dos mesmos, quando ingerido ou em contato com a pele, em quantidades maiores (LEE, 1997).

O cromo, como a maioria dos metais pesados, é considerado tóxico, os limites de descartes de ambos Cr(III) e Cr(VI) tem sido regulamentado na maioria dos países industrializados.

O cromo é usado extensivamente nas indústrias de galvanoplastia e curtume e como biocida na água de resfriamento de usinas elétricas (VOLESKY, 1990). Um dos principais compostos de cromo utilizado na indústria química é CrO_3 . É usado como pigmento em tintas, borracha e cimento, e como catalisador em uma grande variedade de reações, incluindo a fabricação de polietileno e de butadieno (LEE, 1997).

Os maiores obstáculos dos tratamentos convencionais de efluentes contendo cromo são os custos da eletro galvanização e dos banhos anódicos, além disso, estes tipos de tratamentos produzem uma lama rica em cromo que devem ser armazenadas em lugares apropriados para evitar contaminação.

O cromo apresenta diversos estados de oxidação, sendo que os mais importantes são (+II) (+III) (+VI) e com uma frequência menor pode ser encontrado nas formas (-II) (-I) (0), (+I), (+IV) e (+V) (LEE, 1997).

Os compostos de Cr^{+3} são os mais importantes e mais estáveis, tanto no estado sólido quanto em solução aquosa. Embora esse estado de oxidação seja muito estável em solução ácida, em solução alcalina ele é facilmente oxidado a Cr(+IV) (LEE, 1997). Os íons cromo (III) formam um enorme número e variedade de complexos.

Conhece-se um número limitado de compostos Cr(+VI). Esses são agentes oxidantes muito fortes e compreendem os cromatos, dicromatos, trióxido de cromo e oxohaletos (LEE, 1997).

Na Tabela 2, são apresentadas algumas propriedades do cromo. Em alguns estudos de adsorção multicomponente, estas propriedades têm sido empregadas para justificar a preferência da adsorção de um determinado íon metálico pelo biossorvente.

A preferência de captação dos metais pelo sorvente parece estar fortemente relacionada com a eletronegatividade dos íons. Contudo, a explicação não é tão simples devido à complexidade da natureza heterogênea do adsorvente e da variedade dos grupos funcionais presentes.

No caso em particular da biossorção pela alga marinha *Sargassum sp.*, a afinidade depende das propriedades iônicas das espécies químicas em solução e da interação dos íons metálicos com a carboxila, que tem sido identificado como o grupo responsável pela remoção dos íons para este tipo de biomassa.

Tabela 2 - Propriedades do cromo

Raio covalente	1,17 Å
Raio Iônico	0,80 Å (II)
	0,615 Å (III)
Eletronegatividade de Pauling	1,6
Potências de redução padrão	-0,91 V (II)
	-0,74 V (III)
1ª Energia de Ionização	652 kJ/mol

As formas e espécies iônicas dos íons em solução são influenciados pelo pH, temperatura e pela concentração dos íons. Geralmente, a determinação das espécies iônicas presentes na solução tem sido feita por meio de programas computacionais, tais como: MINEQL, MINTQA2 .

KRATOCHVIL *et al.* (1998) empregaram o programa computacional MINEQL, para determinar as espécies iônicas do cromo formadas à partir da dissolução do sal $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2$ em água. Na faixa de pH (3-4), segundo os resultados obtidos pelo programa MINEQL, estão presentes as seguintes espécies iônicas: Cr^{+3} , $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Cr}(\text{SO}_4)^{+1}$, $\text{Cr}[(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]^{+2}$, $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ (aq., sólido), $\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$ (aq., sólido).

II.2.3 – Química e uso do cobre

O cobre é essencial à vida e uma pessoa adulta tem no organismo cerca de 100 mg de Cu. Embora pequenas quantidades de cobre sejam essenciais, quantidades maiores são tóxicas. As necessidades diárias na alimentação são da ordem de 4 a 5 mg de cobre, e em animais a deficiência desse metal resulta na incapacidade de aproveitar o ferro armazenado no fígado. Dessa forma o animal passa a sofrer de anemia (LEE, 1997).

A absorção em excesso de cobre pelo homem pode resultar no mal de Wilson, na qual o excesso de cobre é depositado no cérebro, ossos, pâncreas, miocárdio e fígado (VOLESKY, 1990).

O cobre é utilizado na indústria elétrica por causa de sua elevada condutividade. Também é utilizado em tubulações de água por causa de sua inércia química. Diversos compostos de cobre são utilizados na agricultura (LEE, 1997).

As indústrias de mineração e de metalurgia são as que geram uma maior quantidade de efluentes contendo o cobre.

A escolha do cobre como objeto de análise foi feita levando em consideração seu uso industrial e seu impacto de poluição. O cobre não tem uma toxicidade severa com a saúde humana, mas o seu uso intensivo e aumento do acúmulo no meio ambiente são motivos de preocupação.

O cobre apresenta os estados de oxidação (+I), (+II) e (+III). Contudo, o íon hidratado simples Cu^{+2} é o único encontrado em solução. O íon monovalente Cu^+ sofre desproporcionamento em água e, em consequência, só existe em compostos sólidos insolúveis ou em complexos. Os íons $\text{Cu}(+III)$ são oxidantes tão fortes que conseguem oxidar a água. Assim só ocorrem quando estabilizados como complexos ou como compostos insolúveis (LEE, 1997). Na Tabela 3 são apresentadas as propriedades do cobre.

Tabela 3 - Propriedades do cobre

Raio covalente	1,17 Å
Raio Iônico	0,73 Å
Eletronegatividade de Pauling	1,9
Potências de redução padrão	0,34 V
1ª Energia de Ionização	745 kJ/mol

Para o cobre o estado de oxidação (+2) é o mais estável e o mais abundante. O íon hidratado $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ forma-se quando o hidróxido ou carbonato são dissolvidos num ácido, ou quando CuSO_4 ou $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ são dissolvidos em água (LEE, 1997).

II.3 - BIOSORÇÃO

II.3.1 – Definição

O processo ativo de acumulação de metais pelas células usualmente é referido como bioacumulação, enquanto que a captação passiva de metais pelos componentes das células é denominado de biossorção (CHURCHILL *et al.*, 1995).

Os processos passivos de acumulação de metais por células mais comuns são: adsorção física e química, troca iônica, ligação covalente, complexação, quelação e microprecipitação (BRADY e DUNCAN, 1994).

O emprego de células mortas na remoção de metais apresenta várias vantagens em relação ao das células vivas. Biomassas preparadas podem reter metais com igual ou maior eficiência do que células de microorganismos vivos (TSEZOS 1985, KUYUCAK e VOLESKY 1987). Alguns métodos de morte das células podem melhorar a biossorção, proporcionando uma captação rápida e eficiente do metal, fazendo com que o biossorvente comporte-se como uma resina de troca iônica; desta forma os metais podem ser dessorvidos rapidamente e recuperados.

Devido a vários problemas inerentes à manutenção de populações ativas dos microorganismos quando sujeitas às diversas condições dos efluentes aquosos, sistemas empregando biossorventes vivos são freqüentemente ineficientes (MATHEICKAL e YU, 1999).

Células de microorganismos vivos tem capacidade efetiva de retenção de metais, mas requerem condições precisas para a manutenção das células e crescimento para preservação da população ativa (CHURCHILL *et al.*, 1995). Além disso, as condições ótimas requeridas para a captação dos metais podem ser tóxicas para as células ativas (CHURCHILL *et al.*, 1995). A principal vantagem da biossorção é que as condições necessárias para o crescimento das células e da população dos microorganismos são etapas separadas da sorção do metal (VOLESKY, 1990).

Além disso, os biossorventes provenientes de biomassa morta podem ser reutilizados, após a regeneração do biossorvente saturado usando um eluente adequado. Este procedimento evita problemas associados com a disposição do metal retido pelo biossorvente, usualmente por aterramento ou queima da biomassa para a recuperação do metal (MATHEICKAL e HU, 1999).

O estudo da biossorção tem sido focalizado principalmente na captação de metais pesados devido à sua conhecida toxicidade, presença em pequenas concentrações numa grande variedade de despejos industriais, que ao serem dispostos no ambiente, tem uma tendência de se acumular, principalmente na cadeia alimentar (HOLAN e VOLESKY, 1994).

Processos de biossorção podem ser baseados no emprego de biomassa de origem vegetal e polímeros de origem animal. Contudo, os estudos típicos de bioremoção têm empregado biomassa de origem microbiológica (ÇETINKAYA *et al.*, 1999).

A primeira etapa no projeto de um sistema de remoção de metais por biossorção, envolve a escolha do tipo de biossorvente.

II.3.2 – Biossorventes

A biomassa utilizada como adsorvente deve apresentar preferencialmente as seguintes propriedades:

- i)- Captação e remoção de metais rápida e eficiente;
- ii)- Baixos custos de produção do material biossorvente e possibilidade de reutilização;
- iii)- A separação do biossorvente da solução deve ser rápida, eficiente e de baixo custo;
- iv)- Alta seletividade de adsorção e dessorção do metal de interesse.

Embora exista uma grande quantidade de materiais biossorventes a serem investigados quanto à capacidade de remoção de metais, somente aqueles que apresentarem altas capacidades poderão ser viáveis economicamente. A Tabela 4 apresenta a capacidade

de remoção de diferentes tipos de sorventes empregados em processos de separação em colunas.

Tabela 4 - Capacidade de remoção de metais de diferentes tipos de sorventes.

Sorvente	Capacidade de remoção do metal (meq/g)
Biomassa de alga marinha <i>Sargassum sp.</i>	2-2,3
Biomassa de alga marinha <i>Ascophyllum sp.</i>	2-2,5
Biomassa de bactéria <i>Eclonia Radiata</i>	1,8-2,4
Biomassa <i>Rhizopus arrhizus</i>	1,1
Musgo de turfa	4,5-5,0
Resinas comerciais	0,35-5,0

FONTE: KRATOCHVIL e VOLESKY (1998)

A biossorção de metais pesados por vários materiais biológicos tem sido estudado extensivamente na última década devido principalmente ao seu potencial no tratamento de efluentes aquosos (VOLESKY, 1990). Vários estudos têm examinado a capacidade de sorção de metais pesados à partir de soluções aquosas, com diferentes tipos de biomassa morta de origem microbiológica, tais como: fungos, bactérias, algas marinhas, algas de água doce, etc (VOLESKY e HOLAN, 1995). Além destes tipos de biomassa, tem sido investigado a capacidade de remoção de metais empregando biossorventes de origem vegetal; citamos como exemplo a alfafa e a casca da *Pinus sylvestris*.

Um fator que tem incentivado o desenvolvimento de novos materiais biossorventes empregando biomassa de algas marinhas é a grande disponibilidade das algas que podem ser coletadas e ou cultivadas em muitas partes do mundo (YU *et al.*, 1999).

Diversos estudos têm sido realizados com algas marinhas, especialmente do gênero *Sargassum* que tem mostrado ligar-se seletivamente com o ouro em baixos valores de pH (KUYUCAK e VOKESKY, 1989) e também com cátions de cádmio, cobre, níquel, ferro, e zinco (LEUSCH *et al.*, 1995).

II.3.3– Mecanismos de remoção de metais

Dependendo do metabolismo das células, os mecanismos de biossorção podem ser divididos em:

- dependentes do metabolismo: transporte através das células e precipitação;
- não dependentes do metabolismo: precipitação, adsorção física, troca iônica e complexação;

A biossorção também pode ser classificada de acordo com o local onde ocorre a captação do metal:

- acumulação extracelular: precipitação;
- sorção nas superfícies das células: troca iônica, complexação, adsorção física e precipitação;
- acumulação intracelular: transporte através da membrana celular.

A biossorção envolve uma série de combinação de mecanismos de transportes ativos e passivos, iniciando com a difusão do íon metálico até a superfície da célula microbiológica. Uma vez que o íon metálico tenha se difundido até a superfície da célula, este deverá ligar-se aos sítios sobre a superfície da célula na qual exibem alguma afinidade com o metal. Esta etapa contém um número passivo de etapas de acumulação e pode incluir: adsorção, troca iônica, ligações covalentes, complexação, quelação e microprecipitação. Os mecanismos de biossorção apesar de distintos, também podem ocorrer de forma simultânea. Geralmente a adsorção do íon metálico é rápida, reversível e não é o fator limitante na cinética de biossorção. A biossorção é frequentemente acompanhada por um lento processo de ligação do íon metálico, a maioria das vezes irreversível. Esta etapa lenta de captação de metal pode ser devida em vários tipos de mecanismos, incluindo ligações covalentes, precipitação na superfície, reações de redução, cristalização sobre a superfície da célula ou, mais frequentemente, difusão no interior da célula e ligação com as proteínas e outros sítios intracelulares (ÇETINKAYA *et al.*, 1999).

II.3.4 – Algas marinhas

O termo Alga engloba diversos grupos de vegetais fotossintetizantes, pertencentes a reinos distintos, mas tendo em comum o fato de serem desprovidos de raízes, caules, folhas, flores e frutos. Possuem clorofila, sendo considerados seres autotróficos, por realizarem fotossíntese, e por esse motivo, elas habitam as partes mais superficiais das regiões aquáticas onde a incidência de luz é maior. São plantas avasculares, ou seja, não possuem mecanismos específicos de transporte e circulação de fluidos, água, sais minerais, e outros nutrientes, como ocorre com as plantas mais evoluídas. Não possuem seiva. São portanto, organismos com estrutura e organização simples e primitiva (MADIGAN *et al.*, 1996).

As algas podem ser divididas didaticamente em dois grandes grupos: microalgas e macroalgas. As microalgas são vegetais unicelulares, algumas delas com algumas características das bactérias, como é o caso das cianofíceas ou algas azuis, as quais têm núcleos celulares indiferenciados e sem membranas (carioteca). A maioria delas tem flagelos móveis, os quais favorecem o deslocamento (MADIGAN *et al.*, 1996).

Existem vários grupos taxonômicos de microalgas marinhas, no entanto, as principais são as *diatomáceas* e os *dinoflagelados*. Estes são os principais componentes do fitoplâncton marinho, ou plâncton vegetal. Estas microalgas se desenvolvem na água do mar apenas na região onde há a penetração de luz (zona fótica), ou seja, basicamente até os 200 metros de profundidade (MADIGAN *et al.*, 1996).

As macroalgas marinhas são mais populares por serem maiores e visíveis a olho nu. As várias centenas de espécies existentes nos mares, ocorrem principalmente fixas às rochas, podendo no entanto crescer na areia, cascos de tartarugas, recifes de coral, raízes de mangue, cascos de barcos, pilares de portos, mas sempre em ambientes com a presença de luz e nutrientes. São muito abundantes na zona entre-marés, onde formam densas faixas nos costões rochosos. Estas algas são representadas pelas algas verdes, pardas e vermelhas, podendo apresentar formas muito variadas (foliáceas, arborescentes, filamentosas, ramificadas, etc) (MADIGAN *et al.*, 1996).

Dentre as algas, as feófitas atingiram o maior desenvolvimento morfológico e estrutural apresentando espécies que alcançam extensões de dezenas de metros. Poucas algas pardas são encontradas em águas tropicais, porém, gêneros como *Sargassum* e *Turbinaria* dominam algumas áreas formando verdadeiras florestas marinhas, como o Mar de Sargasso. Gênero bentônico, o *Sargassum* é a única macroalga flutuadora que não necessita estar presa ao substrato.

Um estudo da distribuição geográfica da algas betônicas na costa do Brasil está disponível no site: <http://www.ib.usp.br/algamare-br/>, mantido pelo Departamento de Botânica do Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo. De acordo com as informações obtidas neste site, a alga marinha do gênero *Sargassum* encontra-se distribuída em toda a costa litorânea da região sul e sudeste do Brasil e em alguns estados do nordeste.

II.3.4.1 – Estrutura

Nas algas marinhas, acredita-se que os grupos químicos carboxilatos e sulfatos sejam ativos na troca iônica. Segundo KRATOCHVIL e VOLESKY (1998) os grupos funcionais na alga marinha são os grupos carboxila do ácido algínico e os grupos carboxila e sulfatos da fucoidina. O ácido algínico e a fucoidina ocorrem na parede celular das algas marinhas e polissacarídeos extracelulares. Uma vez que ambos os grupos são ácidos, a disponibilidade dos sítios livres depende do pH. Isto significa que a capacidade de ligação dos cátions metálicos aumenta com o aumento do pH do sistema de sorção (SCHIEWER e VOLESKY, 1995).

Para o emprego eficiente de algas como bioissorvente na purificação de águas e recuperação de metais, torna-se importante a compreensão da interação do metal com o bioissorvente (ÇETINKAYA *et al.*, 1999).

A dependência da capacidade de bioissorção com o pH observada em diversos trabalhos, aponta para os grupos carboxila fracamente ácidos como dos prováveis sítios de troca (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998). Titulações potenciométricas e condutométricas com a biomassa da alga marinha *Sargassum fluitans* confirmaram a característica ácida dos

sítios de ligação metálica e a correlação existente entre o grau de bloqueio do grupo carboxila via esterificação e o correspondente decréscimo na bioadsorção de metais pela biomassa.

FOUREST e VOLESKY (1996) quantificaram em 0,2 a 0,3 meq/g de matéria seca a concentração dos grupos sulfatos fortemente ácidos na biomassa da alga *Sargassum*, correspondendo a aproximadamente cerca de 10% dos sítios de ligação desta espécie de alga, o restante dos sítios foram fornecidos pela carboxila dos ácidos fracos.

O valor inicial do pH no meio de adsorção é o parâmetro mais efetivo na captação de metais pesados. O pH está relacionado com o mecanismo de adsorção do metal sobre a superfície do microrganismo e reflete a natureza da interação físico-química dos íons metálicos com a solução e com os sítios de adsorção. Metais distintos tem diferentes valores ótimos de pH, possivelmente devido às propriedades iônicas destes metais na solução. O pH ótimo de captação de metais pesados também é dependente do bioadsorvente. Contudo, o principal problema na captação de metais pesados por microrganismos é a interação do metal com os ligantes na parede celular, a qual permanece essencialmente desconhecida, sendo assim os mecanismos de captação dos metais não são bem compreendidos (SAG e KUTSAL, 1995).

Nas espécies metálicas que apresentam apenas uma única forma iônica, a capacidade de remoção do bioadsorvente geralmente aumenta com o pH. Quando o pH é reduzido, a carga da superfície da célula torna-se positiva, inibindo a aproximação dos íons metálicos com cargas positivas. É provável que os prótons passem a competir pelos ligantes com os íons metálicos, desta forma reduzindo a interação do metal com o bioadsorvente (SAG e KUTSAL.,1995).

II.3.5.- Estudo da capacidade de remoção de metais por bioadsorventes

Os estudos realizados na remoção de metais por bioadsorção têm se concentrado nos seguintes campos de investigação: mecanismos de captação; estudo de equilíbrio de sorção um-composto em batelada; efeito do pH no estudo de equilíbrio; influência da forma de bioadsorvente (inteiro, particulada) na remoção de metais; tratamentos físico-

químicos na biomassa para conferir maior resistência mecânica ao biossorvente; estudo de remoção em colunas. Além disto, pouca ênfase tem sido dada ao estudo de sistemas multicomponentes. A aplicação da biossorção em efluentes industriais requer este tipo de estudo, pois nestes tipos de efluentes existe uma gama de íons que podem competir pelos sítios do biossorvente.

Nesta secção, serão enfatizados apenas os estudos de biossorção envolvendo a remoção dos íons cromo e cobre, objetos de estudo deste trabalho.

II.3.5.1 – Biossorção do cromo (III)

KRATOCHVIL *et al.* (1998) investigaram o efeito do pH na remoção dos íons Cr(III) e Cr(VI) pela biomassa protonada da alga marinha *Sargassum*. Os experimentos foram conduzidos em batelada, com um tempo de contato de 6 horas, a capacidade de retenção da biomassa foi avaliada em pH 4, 2 e 1. A faixa de estudo da concentração de equilíbrio dos íons cromo na solução foi de 0-10,0 mmol/L, a densidade da biomassa na solução foi de 4 g/L. Os resultados experimentais obtidos mostram que a quantidade de cromo(III) captada pelo biossorvente aumentou com o pH, para valores de pH < 2, a captação do íon cromo(III) mostrou-se negligenciável. A condição de maior remoção do cromo(VI) pela biomassa foi em pH 2.

Para representar os dados de equilíbrio da sorção do íon Cr^{+3} pela biomassa de alga marinha *Sargassum* KRATOCHVIL (KRATOCHVIL *et al.*, 1998) empregaram a isoterma de troca iônica que requer a definição estequiométrica da reação de troca entre os íons cromo e o hidrogênio. Para determinar a estequiometria foram realizados estudos de equilíbrio em batelada empregando a biomassa-Ca (tratada com solução de Cálcio) sem correção do pH, uma vez que os prótons podem participar de diversas reações de complexação. Foram realizadas medidas de concentração dos íons cálcio e cromo, desta forma pode-se obter a estequiometria da reação através do cálculo da razão entre o número de moles de cromo removido da solução e número de moles de cálcio liberado pelo biossorvente. Foi observado a seguinte relação estequiométrica: 1,1 mol de Cálcio é liberado para cada mol de Cromo adsorvido, o que implica que cerca de 90% do cromo

adsorvido pelo bioissorvente apresentava-se na forma de cromo bivalente, provavelmente na forma $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$. Nos experimentos de bioissorção com a biomassa da alga *Sargassum* ligada com cálcio observou-se que o pH da solução diminuiu. O pH final ficou na faixa de 3,3 a 3,8, dependendo da concentração inicial de cromo na solução.

Os resultados experimentais obtidos por KRATOCHVIL (KRATOCHVIL *et al.*, 1998) no estudo de equilíbrio, mostraram que a capacidade máxima de remoção do cromo (III) pela biomassa protonada da alga *Sargassum* foi de 0,769 mmol/g.

COSSICH (2000) avaliou a remoção do cromo (III) em coluna de leito fixo pela alga marinha *Sargassum sp.* na temperatura de 30°C e pH 3,5. Os testes foram realizados nas vazões volumétricas de 2, 4, 6 e 8 cm³/min e concentração de alimentação de 1 mmol/L. Foi utilizado um modelo matemático para descrever a sorção do cromo em colunas de leito fixo. Na construção do modelo foi considerado o efeito da dispersão axial na fase fluida e a transferência de massa no bioissorvente como etapa controladora. O modelo utilizado pelo autor conseguiu representar apropriadamente a dinâmica da sorção do cromo, independente da vazão volumétrica.

COSSICH (2000) também investigou o efeito do tamanho da partícula do bioissorvente na remoção do cromo (III) pela alga marinha *Sargassum sp.* Os resultados obtidos mostraram que o tamanho do bioissorvente não alterou a cinética nem a capacidade de sorção do cromo.

SOLISIO *et al.* (2000) investigaram a remoção do cromo(III) proveniente de soluções ácidas simulando a composição de efluentes industriais pela biomassa de bactéria viva *Shaerotilus natans*. Os experimentos foram realizados num reator CSTR, temperatura de 28°C, iniciando em condições ácidas (pH 3-3,5). A concentração inicial do cromo no reator foi de 0,31 mmol/L. Os resultados obtidos mostraram que o pH aumentou progressivamente durante os experimentos e que a atividade das bactérias iniciou apenas em condições próximas à neutralidade. Nas condições avaliadas, para um tempo de residência de 48 horas, houve uma redução em torno de 75% do cromo na solução. A capacidade de remoção do cromo, após a biomassa adaptar-se às condições ácidas foi, de 2,31 mmol/g.

ALVES *et al.* (1993) investigaram a remoção do íon cromo(III) pela biomassa da casca *Pinus sylvestris*, espécie abundante nas florestas de Portugal. Os experimentos foram realizados sintetizando soluções de concentração na faixa de 5-20 mg/L, similares aos efluentes geralmente encontrados nas indústrias de couro de Portugal. Concentrações na faixa de 1 a 2 g/L da biomassa foram utilizados nos testes em batelada e a remoção de cromo foi superior a 90% em pH 4,5-5. A quantidade de cromo removida das soluções foi reduzida em torno de 20% devido à presença dos íons cálcio e sódio, espécies iônicas presentes nos efluentes da indústria do couro.

MATOS *et al* (1998) simulou a dinâmica de biossorção do cromo em colunas de leito fixo utilizando algas arribadas como biossorvente. O modelo utilizado considerava a transferência de massa no filme como mecanismo predominante e que a contribuição dos termos difusivos na fase fluida era negligenciável. A relação linear entre as concentrações foi utilizada para representar o equilíbrio entre as fases, expressa na forma da Lei de Henry. Os parâmetros do modelo, coeficiente de transferência de massa e a constante de equilíbrio tiveram seus valores ajustados.

II.3.5.2 – Biossorção do cromo (VI)

SAG e KUTSAL (1989) avaliaram o efeito do pH e da temperatura na sorção dos íons cromo (VI) pelo fungo *R. ramizera*. Foram realizados estudos de equilíbrio em pH 0,5, 2,0, 3,0 e 4,0 e nas temperaturas 25, 35 e 45 °C. Os resultados obtidos mostraram que a capacidade de remoção do Cr⁺⁶ aumentava com a temperatura. Em pH 2 foi determinada a condição ótima de remoção cromo (VI) pelo fungo *R. ramizera*.

SAG e KUTSAL (1996^b) avaliaram o efeito do pH e da temperatura na sorção dos íons cromo (VI), ferro(III) e da mistura binária pela biomassa de fungo *R. arrhizus*. Os resultados experimentais obtidos, mostraram que a captação de ambos os íons foi mais eficiente em baixos valores de pH. A faixa de estudo da concentração de equilíbrio do íon cromo(VI) na solução foi de 0-2,5 mmol/L, a razão entre os volumes da suspensão da biomassa e da solução metálica foi de 1/9. Os dados experimentais de equilíbrio do sistema

foram representados por isothermas de Langmuir. Em pH 2 e temperatura de 25°C, a biomassa do fungo *R. arrhizus* reteve cerca de 1,12 mmol/g do íon cromo (VI).

NOURBAKHSI *et al.* (1992) investigaram a capacidade de diferentes tipos de biomassa e a influência do pH na remoção do Cr⁺⁶. Foram analisados os seguintes tipos de biomassas: algas verdes *Chorella vulgaris* e *Clodophara crispata*, bactéria *Zoogloea ramigera*, fungo *Rhizopus arrhizus*, e enzima *Saccharomyces cerevisiae*. O pH ótimo de adsorção ficou entre 1 e 2 para todos os microorganismos testados. A biomassa das algas verdes *Chorella vulgaris* e *Clodophara crispata* e do fungo *Rhizopus* apresentaram capacidades de remoção do cromo(VI) superiores aos dos outros tipos de microorganismos.

GOSSET *et al.* (1986) investigaram o efeito do pH na remoção Cr(VI) pela biomassa de turfa de musgos *Sphagnum*. Os experimentos foram conduzidos em reator batelada, temperatura de 25°C e 4g/L de biossorvente. A faixa de estudo do pH foi de 1,5-10. Os resultados obtidos mostraram que a capacidade de sorção aumentava com a redução do pH. A capacidade máxima de sorção do Cr(VI) em pH 1,5 foi de 2,3 mmol/g.

II.3.5.3 – Biossorção do cobre

SAG e KUTSAL (1996^a) investigaram a influência do pH na remoção do cobre pela biomassa do fungo *Rhizopus arrhizus*. Os experimentos foram realizados em batelada na temperatura de 25°C. Os resultados obtidos mostraram que a remoção do íon cobre nas soluções aquosas aumentava até alcançar o valor de pH 4, determinado como o valor ótimo de sorção do cobre(II) pelo fungo *R. arrhizus* nesta temperatura. Em pH superior a 5, foi observado a formação de um precipitado de hidróxido de cobre. O hidróxido era adicionado ao meio para correção do pH.

A capacidade de remoção do íon cobre pelo fungo *Rhizopus arrhizus* na temperatura de 25°C em pH 4,0 foi de 0,533 mmol/g (SAG e KUTSAL, 1998).

SÁNCHEZ *et al.* (1999) pesquisaram a influência do pH na capacidade de remoção do cobre pela biomassa de alga marinha *Cymodocea nodosa* na temperatura ambiente. Os experimentos foram realizados em batelada, o tempo de contato da solução

de cobre com o bioissorvente foi de 120 minutos. Os dados de equilíbrio obtidos foram representados pela isoterma de Langmuir, cujas constantes são apresentadas na Tabela 5. Os resultados obtidos mostraram que a condição ótima para a remoção do cobre pela *Cymodocea nodosa* foi em pH 4,5. A faixa de estudo da concentração de equilíbrio do íon cobre na solução foi de 0-3,0 mmol/L, a densidade da biomassa na solução foi de 3 g/L.

Tabela 5 - Efeito do pH na remoção do cobre pela biomassa de alga marinha *Cymodocea nodosa*, SÁNCHEZ *et al.* (1998).

PH	q_m (mmol/g)	k (mmol/L)
5,3	0,668	0,0474
4,5	0,829	0,0708
4,0	0,705	0,0747
3,0	0,522	0,0563

FONTE: SÁNCHEZ *et al.* (1998).

SÁNCHEZ *et al.* (1998) também investigaram a remoção do cobre em coluna de leito fixo pela alga marinha *Cymodocea nodosa* na temperatura ambiente. Foram utilizadas três colunas em série, cada coluna foi preenchida por 1 grama de bioissorvente. As colunas utilizadas apresentavam as seguintes dimensões: 10 cm de altura e 2,5 cm de diâmetro. Foram realizados testes com as seguintes concentrações de cobre: 50, 100 e 300 mg/L. Quanto ao valor do pH nas soluções de alimentação não é feita nenhuma referência. As capacidades de saturação do cobre na coluna foram: 0,78, 0,87 e 0,97 mmol/L, correspondendo respectivamente as seguintes concentrações de alimentação 50, 100 e 300 mg/L.

MATHEICKAL e HU (1999) avaliaram a influência do pH na remoção do íon cobre pelos bioissorventes modificados DP95Ca e ER95Ca na temperatura de 21°C. Os bioissorventes utilizados foram obtidos a partir das biomassas processadas de algas marinhas *Durvillaea potatorum* e *Ecklonia radiata*, as quais foram submetidas a tratamento químicos e térmicos. Os dados de equilíbrio foram representados por isotermas de Langmuir, cujas constantes são apresentados na Tabela 6. A faixa de estudo da

concentração de equilíbrio do íon cobre na solução foi de 0-2 mmol/L, a densidade da biomassa na solução foi de 2g/L.

O estado iônico dos grupos funcionais nas paredes celulares foi utilizado pelos autores para justificar o aumento da capacidade de sorção com o pH. Para valores de pH inferiores a 5,0, o cobre apresenta-se apenas na forma iônica de Cu^{+2} . Portanto a biossorção do metal depende da protonação ou desprotonação dos grupos funcionais poliméricos sobre as paredes celulares da alga marrom. Estes polímeros podem fornecer vários grupos funcionais como sítios de ligação para a captação de íons metálicos. Em baixos valores de pH, a protonação dos grupos funcionais produz uma carga total positiva nas moléculas poliméricas causando a repulsão dos íons metálicos com cargas positivas; desta forma a adsorção é reduzida. O aumento do pH reduz a repulsão eletrostática, expondo mais ligantes com cargas negativas. Por este motivo, a adsorção aumenta com o pH (MATHEICKAL e HU, 1999).

Tabela 6 - Efeito do pH na remoção do cobre pelos biossorbentes DP95Ca e ER95Ca, por MATHEICKAL e HU (1999)

pH	DP95Ca		ER95Ca	
	q_m (mmol/g)	k (mmol/L)	q_m (mmol/g)	k (mmol/L)
1,0	0,04	0,00	0,07	0,62
2,0	0,18	0,02	0,45	0,40
3,0	0,99	7,28	0,95	4,00
4,0	1,21	11,11	1,06	8,19
5,0	1,30	16,68	1,11	13,15

FONTE: MATHEICKAL e HU (1999)

A quantidade de cobre captada pela biomassa aumentava com o valor do pH. O aumento da capacidade de retenção dos metais pelo pH, pode ser em geral, compreendido pelo aumento das cargas negativas das espécies químicas na superfície das células microbianas (LUEF *et al.*, 1991).

MATHEICKAL e HU (1999) avaliaram os efeitos dos ânions: cloreto, nitrato, acetato e EDTA na remoção do íon cobre por dois biossorbentes (DP95Ca e ER95Ca). Para todos os ânions o sódio foi utilizado como componente catiônico, pois este cátion não interfere na sorção do cobre. Os ânions exibiram uma inibição muito pequena para

concentrações de até 20 mM; exceção ao EDTA. A concentração de 1 mM de EDTA inibiu significativamente a quantidade de cobre adsorvida e para a concentração de 5 mM de EDTA a quantidade de cobre removida foi reduzida quase a zero, indicando uma forte associação do cobre com o EDTA. Desta forma, torna-se possível empregar o EDTA como um agente de recuperação efetiva do bioissorvente saturado.

ADERHOLD *et al.* (1996) pesquisaram o uso das seguintes biomassas de algas marinhas marrons: *Durvullaca potatorum*, *Lessonia flavicans* e *Ecklonia maxima* na remoção dos seguintes metais: níquel, cobre, zinco, chumbo e cádmio. Os experimentos foram realizados em batelada na temperatura ambiente e utilizando um tempo de contato de 24 horas entre a solução e o bioissorvente. Contudo, o emprego da biomassa nativa das algas *Durvullaca potatorum* e *Lessonia flavicans* mostrou-se limitado, pois durante os experimentos foi detectado a lixiviação dos alginatos para a solução, dificultando a filtração das amostras e as análises experimentais. Os alginatos são um dos grupos responsáveis pela captação dos íons metálicos pelas algas (KUYUCAK e VOKESKY, 1989) e o lixiviamento dos alginatos pode resultar em perda da capacidade de bioissorção da biomassa (FOUREST e VOLESKY, 1996). Portanto, a modificação química da biomassa para aumentar a estabilidade dos materiais bioissorventes deverá facilitar significativamente a aplicação de materiais bioissorventes na recuperação de metais (MATHEICKAL e HU, 1999).

COSTA e FRANÇA (1997) investigaram a remoção de um efluente sintético em coluna de leito fixo pela biomassa de alga marinha *Sargassum sp.* contendo a mistura dos íons zinco, cádmio e cobre de concentração de alimentação de 10 mg/L. A coluna apresentava as seguintes dimensões: 25 cm de altura e 2,5 cm de diâmetro interno. A vazão volumétrica utilizada foi de 10 cm³/min. Os resultados obtidos mostraram que a capacidade de remoção nos experimentos em coluna de leito fixo foram de 0,265 mmol/g para zinco, 0,178 mmol/g para o cádmio e 0,919 mmol/g para o cobre.

KRATOCHVIL *et al.* (1995) avaliaram a capacidade de remoção do cobre a partir de uma solução de concentração de 35 mg/L e pH 5 em coluna de leito fixo pela biomassa nativa e protonada da alga marinha *Sargassum fluitans*. A vazão volumétrica de alimentação foi de 10 cm³/min. A coluna utilizada apresentava as seguintes dimensões: 2,5 cm de diâmetro e 50 cm de altura, a altura do leito preenchido pelo biomassa foi de 38 cm.

A capacidade de remoção do íon cobre pela biomassa nativa e protonada foi de 0,966 mmol/g e 0,850 mmol/g, respectivamente. A diferença entre as capacidades de sorção dos bio sorventes pode estar relacionada com o lixiviamento da biomassa durante o preparo e saturação da biomassa protonada KRATOCHVIL *et al.* (1995).

LEUSCH *et al.* (1995) avaliaram a capacidade de sorção dos íons Pb, Cd, Cu, Ni e Zn pelas algas marinhas *Sargassum fluitans* e *Ascophyllum nodosum*. As algas empregadas foram submetidas a diferentes tipos de tratamentos químicos (formaldeído, glutaraldeído, embebida com imina polietileno e em seguida tratada com glutaraldeído) com o objetivo de aprimorar a capacidade de sorção. Foram utilizados dois tamanho de partículas (0,105-0,295 mm e 0,84-1,00 mm). Contudo, a eficiência da capacidade de remoção dos íons foi avaliada apenas em relação aos tratamentos utilizados no preparo do bio sorvente, isto é, não foi avaliada a performance do bio sorvente em relação a da biomassa bruta.

LEUSCH *et al.* (1995) avaliaram o efeito do tamanho da partícula na captação de metais Pb, Cd, Cu, Ni e Zn pelas algas marinhas *Sargassum fluitans* e *Ascophyllum nodosum* (0,105-0,295 mm e 0,84-1,00 mm); as partículas de tamanho maiores tiveram uma maior capacidade de captação, provavelmente porque na redução do tamanho pode ocorrer a inativação dos sítios.

KRATOCHVIL *et al.* (1997) simularam a dinâmica de sorção do cobre em colunas do leito fixo, utilizando como bio sorvente a biomassa protonada da alga marinha *Sargassum fluitans*. O modelo utilizado por KRATOCHVIL levava em conta os efeitos da dispersão axial na coluna e que a transferência de massa no bio sorvente era a etapa controladora. Para representar a condição de equilíbrio do sistema foi utilizado isotermas de troca iônica, cujos dados foram obtidos através de experimentos em batelada, em pH 4,5, densidade de 4 g/L e tempo de contato de 4 horas entre a solução e o bio sorvente. A capacidade de sorção do cobre pela biomassa da alga *Sargassum fluitans* foi de 1,15 mmol/g. Soluções de cobre 2-3 mmol/L foram utilizadas nos experimentos da coluna, a vazão volumétrica de 7,5 cm³/min e o diâmetro da coluna de 2,5 cm. O efeito da altura do leito (20 e 40 cm) nas curvas de ruptura também foi investigado. O modelo utilizado por KRATOCHVIL (KRATOCHVIL *et al.*, 1997) descreveu apropriadamente a dinâmica apenas da coluna de menor altura de leito.

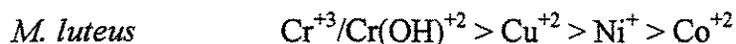
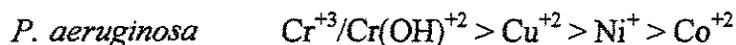
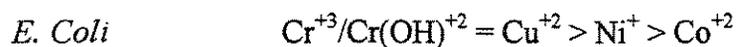
II.5.3.4 – Biossorção dos íons cromo e cobre

AL-ASHEH e DUVNJAK (1995) estudaram a captação dos íons Cr^{+3} e Cu^{+2} pela biomassa de origem microbiana *Aspergillus carbonarius* na temperatura de 25°C e pH = 6,0. Os dados de equilíbrio de adsorção do cobre foram representados pela isoterma de Langmuir, cujos valores das constantes foram: $q_{max} = 3,21$ (mmol/g) e $b = 0,15$ (L/mmol), enquanto que na adsorção do cromo foi empregado o modelo de Freundlich, com os seguintes valores das constantes: $a = 0,8910$ (mmol/g)(L/mmol)ⁿ e $n = 0,614$. A quantidade de cobre captada por grama do biossorvente foi sempre superior à de cromo para a mesma concentração de microorganismos em solução. A faixa de estudo da concentração de equilíbrio do cobre na solução foi de 0-50 mmol/L e a do cromo foi de 0-5 mmol/L; a densidade da biomassa na solução foi de 1,44 g/L. Contudo, deve-se ressaltar que o efeito da mistura dos íons no estudo do equilíbrio não foi investigado por AL-ASHEH e DUVNJAK (1995).

CHURCHILL *et al.* (1995) avaliaram a captação individual dos íons Cr^{+3} , Cu^{+2} , Ni^{+} e Co^{+} utilizando como biossorvente biomassas preparadas a partir das bactérias *M. luteus*, *P. aeruginosa* e *E. coli* em pH = 4,0 e na temperatura de 25°C. Os experimentos foram realizados em batelada e para controle do pH foi utilizado uma solução tampão 10 mM de nitrato de cálcio. A faixa de estudo da concentração de equilíbrio dos íons metálicos na solução foi de 0-2,0 mmol/L para o íons cromo(III) e cobre(II); a densidade da biomassa na solução foi de 2 g/L. Os resultados obtidos por CHURCHILL *et al.* (1995) no estudo de equilíbrio individual dos íons Cr^{+3} e Cu^{+2} foram descritos pela isoterma de Freundlich, cujos os valores das constantes são apresentados na Tabela 7.

CHURCHILL *et al.* (1995) utilizaram o programa computacional MINTQA2, para determinar a forma iônica dos cátions em pH = 4,0. Segundo os resultados obtidos pelo programa computacional, estão presentes as seguintes formas iônicas em solução: para o cromo tem-se que: 67% de Cr^{+3} e 33% de $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$, para o íon cobre tem-se que: 97% de Cu^{+2} e 3% de $\text{Cu}(\text{NO}_3)^{+}$, nas condições estabelecidas.

Os resultados experimentais obtidos por CHURCHILL *et al.* (1995) na remoção dos íons Cr^{+3} , Cu^{+2} , Ni^{+} e Co^{+} a partir de misturas equimolares binárias e quaternárias foram utilizadas para estabelecer a seguinte série de afinidade:



As paredes celulares de bactérias Gram positivas contêm sítios aniônicos; os grupos funcionais carboxilatos e fosfatos foram identificados como os grupos químicos responsáveis pela remoção dos metais em solução. Os resultados obtidos por CHURCHILL *et al.* (1995) mostram que o cromo tem uma maior afinidade pelos sítios (carboxila) do que o íon cobre.

TABELA 7 – Constantes da Isoterma de Freundlich na biossorção dos íons Cr^{+3} e Cu^{+2} , CHURCHILL *et al.* (1995)

Biossorvente	Íon Metálico	a (mmol/g)(L/mmol) ⁿ	n
<i>M. luteus</i>	Cu^{+2}	0,196	0,467
<i>P. aeruginosa</i>	Cu^{+2}	0,225	0,475
<i>E. coli</i>	Cu^{+2}	0,389	0,402
<i>M. luteus</i>	Cr^{+3}	0,322	0,480
<i>P. aeruginosa</i>	Cr^{+3}	0,429	0,557
<i>E. coli</i>	Cr^{+3}	0,484	0,446

FONTE: CHURCHILL *et al.* (1995)

ÇETINKAYA *et al.* (1999) investigaram o efeito do pH na remoção dos íons cobre(II), níquel(II) e cromo(VI) pela biomassa das seguintes algas marinhas: *Chorella vulgaris*, *Scenedesmus obliquus* e *Synechocystis* sp. Os experimentos foram conduzidos em reator batelada na temperatura de 25°C e densidade de 1g/L. Os valores ótimos de pH na remoção dos íons cobre(II), níquel(II) e cromo(VI) foram determinados em 5, 4,5 e 2,

respectivamente, para todos os três tipos de algas . Os resultados experimentais obtidos por ÇETINKAYA *et al* (1999) no estudo de equilíbrio individual dos íons Cr(VI) e Cu(II) foram representados pela isoterma de Langmuir, cujo valores das constantes são apresentados na Tabela 8. A faixa de estudo da concentração de equilíbrio dos íons metálicos na solução foram de 0-4 mmol/L para o íon cobre e de 0-5 mmol/L para o íon cromo.

TABELA 8 – Constantes da Isoterma de Freundlich na bioissorção dos íons Cr(VI) e Cu(II) na temperatura de 25°C, densidade de 1g/L, por ÇETINKAYA *et al* (1999)

Biomassa	Íon Metálico	pH	q_m (mmol/g)	b (L/mmol)
<i>Chorella vulgaris</i>	Cr(VI)	2	1,53	0,16
<i>Scenedesmus obliquus</i>	Cr(VI)	2	1,13	0,26
<i>Synechocystis</i> sp.	Cr(VI)	2	2,95	0,10
<i>Chorella vulgaris</i>	Cu(II)	4,5	0,76	7,75
<i>Scenedesmus obliquus</i>	Cu(II)	4,5	0,52	1,21
<i>Synechocystis</i> sp.	Cu(II)	4,5	0,60	1,33

FONTE: ÇETINKAYA *et al* (1999)

SCHNEIDER e RUBIO (1999) estudaram a remoção dos íons Cr(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Pb(II) pela biomassa morta das seguintes macrófitas aquáticas: *Potamogeton lucen*, *Salvinia herzogii* e *Eichhornia crassipes*. Os experimentos foram realizados em sistema batelada, o pH inicial da solução foi ajustado em 5,5 e ao término do experimento foi medido o valor final do pH na solução. Os dados de equilíbrio foram ajustados utilizando a isoterma de Langmuir cujas constantes para os íons cromo(III) e cobre(II) estão sumarizadas na Tabela (9).

Tabela 9 – Constantes da Isoterma de Langmuir na bioissorção dos íons Cr(III) e Cu(II) na temperatura de 25°C, por SCHNEIDER e RUBIO (1999)

Biomassa	Íon Metálico	q_m (mmol/g)	b (L/mmol)
<i>Potamogeton lucen</i>	Cu(II)	0,64	19,1
<i>Salvinia herzogii</i>	Cu(II)	0,31	27,9
<i>Eichhornia crassipes</i>	Cu(II)	0,36	14,6
<i>Potamogeton lucen</i>	Cr(III)	0,43	85,8

FONTE: SCHNEIDER e RUBIO (1999)

Os autores detectaram uma relação estequiométrica de troca na remoção do cobre de concentração inicial de 100 mg/L pela biomassa bruta da macrófita *P. Lucens*. O balanço iônico mostrou que na captação de 0,633 meq/g de cobre houve a liberação de 0,621 meq/g dos íons Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+3} e Mn^{+2} . Outros elementos em menor concentração foram detectados na biomassa, contudo não foram considerados no balanço iônico.

SCHNEIDER e RUBIO (1999) também investigaram os ciclos de sorção/dessorção do cobre em coluna de leito fixo pela biomassa *P. lucen*. Os experimentos foram conduzidos em uma coluna de 2,5 cm de diâmetro com 4 gramas de bioissorvente, as partículas tinham dimensão inferior a 4,0 mm. Em cada ciclo de sorção foram alimentados 24 L de solução de 12g/L cobre. A vazão volumétrica utilizada foi de 60 cm^3/min . Após a saturação a biomassa foi regenerada com uma solução 0,5% de HCl e neutralizada com solução aquosa em pH 8,8 +/- 0,2. No primeiro ciclo a capacidade de remoção do cobre foi cerca de 0,63 mmol/g para a *P. lucen*; este resultado está de acordo com o valor da capacidade máxima de sorção determinada nos experimentos em batelada. Mesmo após diversos ciclos, não foi observada a degradação física da biomassa e o bioissorvente manteve elevada capacidade de remoção do cobre.

II.3.6 – Bioissorção em Colunas de Leito Fixo

O desenvolvimento de uma tecnologia competitiva para a recuperação de metais pesados depende de uma série de fatores relacionados às características da biomassa e ao sistema operacional (VOLESKY, 1998).

VOLESKY (1990) sugere vários tipos de configurações de reatores para a remoção de metais usando partículas ou pó de biomassas ativas. Reatores de tanques agitados contínuos são úteis quando o biossorvente em pó é utilizado. Sistemas de leito fluidizado; que operam em modo contínuo, requerem altas velocidades de escoamento para manter as partículas do biossorvente em suspensão (MURALEEDHARAN *et al.*, 1991).

A identificação do mecanismo de captação do metal pela biomassa é útil para a seleção da configuração do reator mais apropriada para a separação. Quando a acumulação extracelular é o mecanismo predominante, sistemas de reatores CSTR heterogêneos contendo as culturas de microorganismos são indicados para a remoção do metal de efluentes. Desde que este tipo de biossorção emprega células de organismos vivos, condições favoráveis de manutenção da população de microorganismos devem ser garantidas (MURALEEDHARAN *et al.*, 1991).

Nas biomassas que empregam células mortas, a complexação/troca iônica na superfície do biossorvente são os mecanismos principais na captação dos metais. O sistema de remoção de metais em colunas de leito empregando biomassa morta é o dispositivo contínuo mais eficiente para a captação de íons metálicos (MURALEEDHARAN *et al.*, 1991).

A limitação dos sistemas de tanque agitados é a necessidade de um estágio de separação sólido-líquido, para subsequente regeneração e ou recuperação do metal, ou disposição do material sorvente (lodo). Nas aplicações industriais, a sedimentação é o método escolhido, contudo em pequenas unidades experimentais são empregadas geralmente a filtração e a centrifugação que apresentam custos mais elevados (TOBIN *et al.*, 1994).

Sistemas operacionais que empregam colunas de leito permitem a operação em fluxo contínuo por meio de ciclos de regeneração. Após a saturação da coluna, o biossorvente pode ser regenerado pelo emprego de soluções eluentes apropriadas. A

regeneração produz pequenos volumes de soluções concentradas de metais, apropriadas para processos convencionais de recuperação de metais (VOLESKY, 1998).

II.3.6.1 – Modelos Matemáticos para Biossorção em Colunas de Leito Fixo

Os modelos matemáticos são de capital importância no projeto de processos químicos. A validação do modelo geralmente é realizada por meio de levantamento de dados experimentais em escala laboratorial, desta forma reduzindo os custos. Modelos fenomenológicos podem ser utilizados para o projeto e otimização de processos em escala industrial.

Nesta seção, será apresentada uma síntese dos principais modelos matemáticos utilizados para representar a biossorção de metais em coluna de leito fixo.

VOLESKY e PRASETYO (1994) empregaram o modelo desenvolvido por BOHART e ADAMS para representar a sorção do cádmio pela biomassa derivada da alga marrom *A. nodosum* em coluna de leito fixo.

O modelo desenvolvido por BOHART e ADAMS (1920) foi utilizado para a descrever a dinâmica de sorção em colunas de leito fixo, utilizando como sorvente o carvão ativado. Este modelo fundamenta-se numa taxa empírica de sorção de primeira ordem, além disto não é considerada qualquer tipo de contribuição da resistência à transferência de massa difusiva na fase fluida e no sorvente. O modelo tem apenas um parâmetro ajustável que é a capacidade de sorção do material sorvente. As principais restrições deste modelo é que não são considerados os efeitos das resistências à transferência de massa, bem como, os efeitos da concentração e do pH no equilíbrio e este modelo não pode ser estendido a misturas multicomponente.

KRATOCHVIL *et al.* (1997) simularam a dinâmica da sorção do cobre em colunas de leito fixo pela biomassa da alga marinha *Sargassum fluitans* carregada com cálcio. O modelo utilizado pelos autores considerava os efeitos de dispersão axial na fase fluida, a resistência a transferência de massa no sólido como etapa controladora, adsorção superficial e que o biossorvente comportava-se como uma resina de troca iônica. Para

determinar a concentração na solução do íon liberado pelo bioissorvente (cálcio) foi empregado a equação da eletroneutralidade.

MATOS *et al* (1998) simularam a dinâmica de bioissorção do cromo em colunas de leito fixo utilizando algas arribadas como bioissorvente. O modelo utilizado considerava a transferência de massa no filme como mecanismo predominante, dispersão axial no interior do leito desprezível e que os íons liberados não interferem na sorção do cromo. A condição de equilíbrio do sistema foi representada por uma relação linear entre as fases (Lei de Henry), desta forma pode-se obter uma solução analítica do sistema de equações diferenciais que descrevem o modelo.

COSSICH (2000) simulou a dinâmica de sorção do cromo em colunas de leito fixo utilizando a alga marinha *Sargassum* sp. como bioissorvente. As principais hipóteses deste modelo são: resistência à transferência de massa no bioissorvente como etapa controladora, dispersão axial no interior do leito, adsorção superficial e que os íons liberados pelo bioissorvente não interferem na remoção do cromo.

KRATOCHVIL e VOLESKY (1998) empregaram o modelo ECM (Equilibrium column model) desenvolvido por KLEIN (KLEIN *et al.*, 1967) para representar a sorção dos íons cobre(II), ferro(III) e zinco(II) pela biomassa da alga marinha *Sargassum nodosum* em coluna de leito fixo. A biomassa utilizada foi submetida a tratamento químico com solução de hidróxido de cálcio com a finalidade de preencher todos os sítios com o íon cálcio.

O modelo ECM proposto por KLEIN (KLEIN *et al.*, 1967) foi desenvolvido originalmente para descrever a troca iônica em uma coluna de leito fixo. As principais hipóteses deste modelo são: i)- composição de alimentação constante, ii)- a formação de complexos e ou precipitação não ocorrem no interior do leito, iii)- pré-saturação homogênea da resina; iv)- resistência à transferência de massa negligenciável dos íons que se difundem da solução até as partículas do bioissorvente. O modelo ECM divide a coluna em diversas seções de composição constante. Em cada uma destas seções assume-se a condição de equilíbrio local entre as fases; desta forma a dinâmica da coluna é descrita exclusivamente pelas constantes de equilíbrio de um dado sistema.

O modelo de equilíbrio de coluna (ECM), quando aplicado num sistema de troca iônica multicomponente pode prever a taxa mínima de uso de uma resina/biossorvente, a ordem de eluição dos íons da coluna e a ocorrência de concentrações excedentes no efluente. A principal limitação do modelo ECM desenvolvido por KLEIN é não levar em conta qualquer tipo de resistência de transferência de massa. Portanto, este modelo não pode prever o tempo de serviço exato da coluna.

TRUJILLO (1991) simulou a remoção dos íons metálicos Al, Cd, Zn, Ca, Mn e Mg presentes no efluente da indústria de mineração em colunas de leito fixo utilizando como biossorvente turfa de musgos *Sphagnum*. A biomassa utilizada foi submetida a um tratamento químico e imobilizada em cilindros de polisulfona. O modelo utilizado por TRUJILLO (TRUJILLO, 1991) fundamentava-se nas seguintes considerações: transferência de massa no biossorvente como mecanismo predominante, dispersão axial no interior do leito desprezível e para representar o equilíbrio foi utilizado isotermas de adsorção.

III – MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - MATERIAIS

III.1.1 - Biomassa

A biomassa utilizada neste trabalho foi a alga marinha *Sargassum* sp., cedida pelo Sr. Daniel Weingart Barreto da empresa ASSESSA S.A., localizada na cidade do Rio de Janeiro.

A biomassa original chegou seca e com uma quantidade significativa de areia e sal. Esta biomassa foi lavada com água clorada e enxaguada com água destilada. Posteriormente, foi seca em estufa a 60°C por 24 horas.

Os resultados de sorção foram expressos em termos de base seca, para esta finalidade, determinou-se a umidade da biomassa em estufa a 105°C.

Os experimentos realizados neste trabalho (testes cinéticos, estudo de equilíbrio e ensaios em coluna de leito fixo) utilizaram a biomassa particulada sem tratamento químico. Para garantir uma maior homogeneidade do biossorvente, empregou-se a biomassa na forma particulada. A alga seca utilizada nos experimentos foi triturada utilizando um liquidificador doméstico, a massa moída foi então separada por meio de peneiramento por peneiras vibratórias. A fração de algas retida entre as peneiras de "mesh" 8 e 9, correspondente a um diâmetro médio de 2,2 mm, foi separada, armazenada em um recipiente plástico e conservada em temperatura ambiente.

III.1.2 – Solução de Cromo

As soluções de cromo utilizadas neste trabalho foram preparadas a partir da dissolução do sal sulfato de cromo e potássio ($\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) (marca Merck) em água destilada. As concentrações de cromo na solução foram expressas em termos de (meq/L) e

considerou-se que a forma iônica predominante do metal na solução aquosa é Cr(OH)^{+2} , portanto a carga total do íon na solução é 2.

III.1.3 – Solução de Cobre

As soluções de cobre utilizadas neste trabalho foram preparadas a partir da dissolução do sal sulfato de cobre ($\text{Cu(SO}_4\text{).5H}_2\text{O}$) (marca Merck) em água destilada. As concentrações de cobre na solução foram expressas em termos de (meq/L) e considerou-se como 2 a carga do íon cobre na solução.

III.2 – MÉTODOS

III.2.1 – Efeito do pH nas soluções

Foram realizados ensaios para a avaliação pH nas soluções de cromo 1,02 e 6,09 meq/L e de cobre 1,18 e 5,17 meq/L. Este estudo teve como objetivo verificar a velocidade das reações de hidrólise dos íons através da análise do pH.

Os ensaios foram realizados em frascos *erlenmeyer* de 250 mL contendo 100 mL de solução em temperatura controlada a 30°C em banho-maria. Em intervalos de tempo pré-estabelecidos foi medido o pH da solução utilizando-se pHmetro (Hanna HI8424).

III.2.2 – Efeito do pH na alga

Cerca de 0,30 g de bioissorvente (base seca) foi colocado em contato com 100 ml de água destilada em frascos *erlenmeyer* de 250 mL. Os ensaios foram realizados na temperatura controlada de 30°C em um banho-maria.

Foram realizados dois ensaios para a avaliação da variação do pH causado pelo contato do biossorvente com a água. No primeiro ensaio, utilizou-se água destilada e não foi realizada nenhuma correção do pH, isto é, o pH inicial da solução corresponde ao valor do pH da água destilada. No segundo ensaio, utilizou-se água destilada e corrigiu-se o pH em 3,5 através da adição de H_2SO_4 , 0,1 N.

Em intervalos predeterminados de tempo, determinava-se o pH da solução utilizando pHmetro (Hanna HI8424). Os valores das concentrações iniciais e finais dos íons cálcio e magnésio na solução foram determinados em espectrofotômetro de absorção atômica (Varian SpectrAA – 10 plus).

III.2.3 - Testes Cinéticos

A avaliação da cinética de biossorção dos íons ou dos componentes puros e da mistura dos íons cromo e cobre pela biomassa da alga marinha *Sargassum sp.* foi realizada em frascos erlenmeyer de 2 litros, contendo 1 litro de solução e cerca de 1,5 grama de biomassa (base seca). Foram realizados 2 testes cinéticos para cada íon individual, nas seguintes concentrações: 12,63 e 6,20 meq/L de cromo, 5,84 e 10,97 meq/L do cobre. Na mistura binária (cromo + cobre), também foram realizados 2 testes cinéticos, nas seguintes concentrações 2,19 meq/L de cromo e 1,85 meq/L de cobre, 6,34 meq/L de cromo e 5,6 meq/L de cobre.

Os frascos foram mantidos na temperatura de 30°C, sob agitação constante (140 rpm), em “Shaker” (Marconi MA830). Amostras de 1 mL da solução foram retiradas utilizando uma pipeta automática em intervalos de tempo predeterminados. O volume da solução de 1 litro foi utilizado para assegurar que o efeito da retirada da amostra (1 mL) não alterasse o sistema. As amostras foram diluídas, filtradas à vácuo com membrana Millipore 0,45 μm e analisadas em relação à concentração dos íons originalmente presentes na solução inicial (cromo e/ou cobre) e dos íons liberados pelo biossorvente (cálcio e magnésio) em espectrofotômetro de absorção atômica (Varian SpectrAA-10 plus). Os ensaios foram realizados em duplicata.

A concentração do íon metálico j no bioissorvente (q_j), em cada instante de tempo foi calculada pela seguinte expressão:

$$q_j = \frac{V(C_j^0 - C_j(t))}{m_s} \quad (1)$$

em que, C_j^0 é a concentração inicial do íon metálico j na solução, $C_j(t)$ é a concentração do íon metálico j na solução no instante de tempo t , V é o volume da solução no erlenmeyer e m_s a massa do bioissorvente (base seca).

Os valores inicial e final do pH foram determinados em pHmetro (Hanna HI8424).

III.2.4 – Estudo do equilíbrio da sorção dos íons cromo(III), cobre(II) e da mistura pela biomassa de alga marinha *Sargassum sp.*

Os experimentos do estudo do equilíbrio da sorção individual dos íons e da mistura binária (cromo + cobre) foram realizados em batelada utilizando-se de frascos erlenmeyer de 125 mL. Em cada frasco, uma determinada quantidade de biomassa (0,14-0,15 g de biomassa base seca) foi colocada em contato com 50 mL de solução de diferentes concentrações. Os frascos foram mantidos sob agitação constante à 140 rpm num “Shaker” (Marconi MA830) e temperatura controlada de 30°C, o tempo de duração do experimento foi em torno de quatro dias para as soluções de cromo e da mistura binária e cerca de dois dias para as soluções de cobre. O tempo de duração dos ensaios de equilíbrio foram determinados à partir dos testes cinéticos realizados e da conservação do pH da solução após um intervalo de 12 horas.

Ao final do ensaio, a fase líquida foi separada do bioissorvente através de filtração a vácuo com membrana Millipore (tamanho do poro = 0,45 µm).

As concentrações, inicial e de equilíbrio, das espécies metálicas presentes originalmente na solução, em cada frasco, foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica (Varian SpectrAA-10 plus). Os ensaios foram realizados em duplicata.

A concentração de equilíbrio (q_j^*) do íon metálico j retido pelo material biossorvente, foi calculada pela seguinte expressão:

$$q_j^* = \frac{V(C_j^0 - C_j^*)}{m_s} \quad (2)$$

em que, C_j^0 é a concentração inicial do íon metálico j na solução, C_j^* é a concentração de equilíbrio do íon metálico j na solução (final do experimento), V é o volume da solução no erlenmeyer e m_s a massa do biossorvente (base seca).

Foram realizados ensaios de sorção de equilíbrio com e sem correção do pH. Nos ensaios realizados com correção do pH, aproximadamente, a cada 6 horas no primeiro dia do ensaio e a cada 12 horas nos demais dias.

No estudo da sorção de equilíbrio do íon cromo foram realizados dois testes, sem e com correção do pH. No teste com correção de pH, foram utilizadas as soluções 0,1 N de hidróxido de sódio e 0,1 N de ácido sulfúrico para ajustar o pH no valor 3,5. A faixa de concentração da solução inicial de cromo foi de 4 a 24 meq/L.

No estudo da sorção de equilíbrio do íon cobre foram realizados três testes, um ensaio sem correção do pH e dois ensaios com correção do pH. No primeiro teste com correção do pH foram utilizadas as soluções 0,1 N de hidróxido de sódio e 0,1 N de ácido sulfúrico; enquanto que no segundo ensaio, empregou-se 0,1 N de hidróxido de sódio e 1 N de ácido sulfúrico, nestes ensaios o valor do pH foi ajustado em 3,5. A faixa de concentração da solução inicial de cobre foi de 4 a 24 meq/L.

No estudo da sorção da mistura binária dos íon cromo e cobre, o pH foi ajustado no valor de 3,5. Foram utilizadas as soluções 0,1 N de hidróxido de sódio e 0,1 N de ácido sulfúrico para ajustar o pH. A faixa de concentração da solução inicial da mistura foi de 2 a 24 meq/L. O valor de pH 3,5 foi selecionado para realizar os testes de equilíbrio para evitar a precipitação do cromo. COSSICH (2000) relatou a formação de precipitados de cromo em pH 4,0 devido a adição de hidróxido de sódio, as soluções de cromo utilizadas pelo autor foram preparadas a partir da dissolução do sal $(CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$ em solução aquosa.

III.2.5 - Preparação e Operação da Coluna de Biossorção

Os ensaios em sistema contínuo foram realizados em uma coluna de aço inoxidável, encamisada, com 2,8 cm de diâmetro interno e 50 cm de altura. A altura de leito utilizada nos ensaios foi de 30,6 cm, conforme ilustrado na Figura 1.

A biomassa foi depositada no interior da coluna e colocada em contato com água destilada por 12 horas. Esta hidratação foi necessária, pois esta biomassa absorve grande quantidade de água, expandindo o volume do leito.

Após estas 12 horas, a biomassa era separada da água de hidratação e distribuída novamente na coluna, fixando a altura do leito em 30,6 cm. O biossorvente foi submetido a uma última lavagem com água destilada, em fluxo contínuo por cerca de 12 horas.

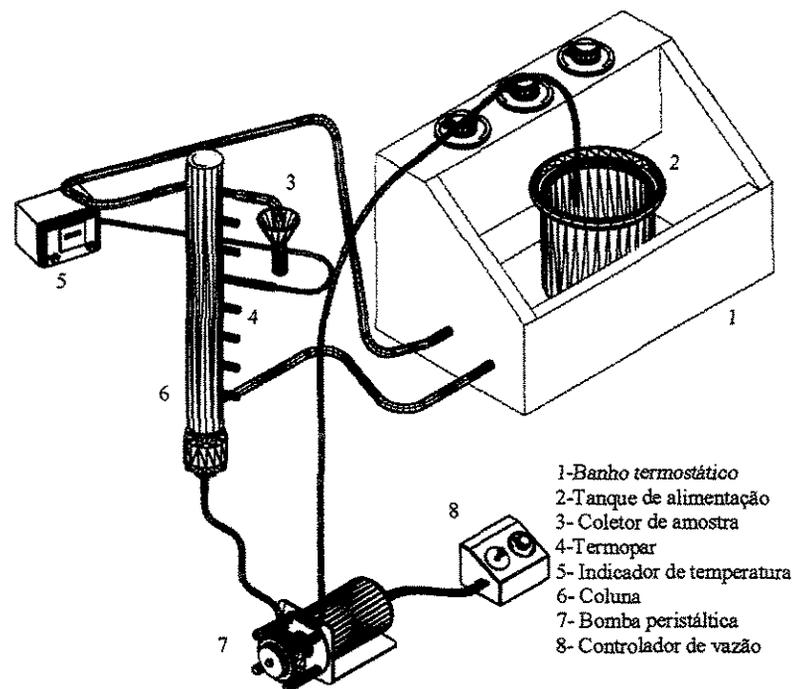


Figura 1 – Módulo experimental

A solução de alimentação contendo a espécie metálica de interesse (cromo, cobre e mistura) era alimentada à base da coluna previamente inundada com água destilada, por meio de uma bomba peristáltica (Cole Parmer 6-600 rpm), numa vazão constante de

6 cm³/min. Os valores das concentrações total e das frações equivalente dos íons cromo e cobre utilizados na alimentação da coluna são apresentadas na Tabela 10.

A solução de alimentação foi mantida a 30°C por meio de um banho ultra termostatizado (Marconi). O banho ultra termostatizado, mantinha a temperatura da solução de alimentação e da coluna constantes. A solução de alimentação preparada a partir da dissolução dos sais de cromo e cobre teve seu valor de inicial de pH medido pelo pHmetro (Hanna HI8424), quando o valor do pH da solução era superior a 3,5 efetuava-se a correção pela adição de ácido sulfúrico concentrado 1 M até atingir o valor desejado. Quando o pH da solução original era inferior a 3,5, não se efetuava qualquer tipo de correção. COSSICH (2000) realizou estudos da captação de cromo em coluna de leito fixo utilizando como biossorvente a alga *Sargassum* sp. e observou a formação de um precipitado de cromo nos ensaios em que o valor do pH da solução de alimentação era ajustado através da adição de uma base forte (NaOH). A formação de precipitado de cromo, neste caso é inconveniente, devido a dificuldade de quantificar a concentração do cromo no biossorvente.

Tabela 10 - Concentração da solução e composição da alimentação.

Concentração Total (meq/L)	Fração Equivalente Cr	Fração Equivalente Cu
1,04	0,00	1,00
1,10	0,22	0,78
1,01	0,44	0,56
1,03	0,74	0,26
1,04	1,00	0,00
2,08	0,00	1,00
2,23	0,24	0,76
1,97	0,55	0,45
2,13	0,73	0,28
2,02	1,00	0,00
3,21	0,00	1,00
3,00	0,21	0,79
3,21	0,48	0,52
3,19	0,63	0,37
3,00	1,00	0,00
6,36	0,00	1,00
6,03	0,24	0,76
6,07	0,46	0,55
6,03	0,71	0,29
6,02	1,00	0,00

Amostras do efluente da coluna foram coletadas em intervalos de tempo pré-definidos, e a concentração da espécie metálica de interesse, em cada amostra foi determinada por espectroscopia de absorção atômica (Varian SpectrAA-10 plus).

III.2.6 - Cálculo da Capacidade de Biossorção da Coluna

A capacidade de biossorção de cromo foi calculada a partir das curvas de ruptura obtidas experimentalmente, empregando a seguinte Equação:

$$q_j^* = \frac{C_j^F \dot{Q}}{1000 m_s} \int_0^t \left(1 - C_j|_{z=L} / C_j^F\right) dt \quad (3)$$

em que:

q_j^* - capacidade de biossorção do íon metálico j (meq/g);

$C_j|_{z=L}$ - concentração do íon metálico j na saída da coluna (meq/L);

C_j^F - concentração do íon metálico j na alimentação (meq/L);

\dot{Q} - vazão volumétrica da solução (cm³/min);

t - tempo (min);

m_s - massa seca do biossorvente (g).

A integral representada pela Equação (3) foi resolvida analiticamente por meio da aproximação polinomial do termo $(1 - C_j / C_j^F)$.

III.2.7 – Determinação da Porosidade do Leito

A porosidade do leito, ε , foi determinada pela medida do volume de vazios (volume de água destilada necessário para preencher o leito). Ao final de cada experimento, a solução presente no interior da coluna era retirada.

O esgotamento da solução era realizado na parte inferior da coluna durante um período mínimo de 24 horas. Uma bomba peristáltica (Cole Parmer) alimentava a coluna (esgotada) a partir de um recipiente que continha um volume conhecido de água destilada. O volume de água necessário para preencher o leito era determinado pela diferença entre o volume inicialmente contido no recipiente e o volume restante após o preenchimento do leito.

A porosidade do leito (ε) foi calculada a partir da seguinte equação:

$$\varepsilon = \frac{V_V}{V_L} \quad (4)$$

em que, V_V é o volume de vazios do leito e V_L é o volume do leito.

IV - MODELAGEM

Neste capítulo é apresentada a formulação do modelo utilizado para descrever a dinâmica de sorção multicomponente em coluna de leito fixo e a técnica utilizada para resolver o sistema de equações diferenciais parciais do modelo. Além disto, também são apresentadas as formas de tratamento dos dados de equilíbrio de sorção de íons, dos modelos de isotermas de sorção dos componentes puros e da mistura e das curvas cinéticas.

IV.1 Modelo da dinâmica de sorção em coluna de leito fixo.

O modelo matemático utilizado para representar a remoção de íons em coluna de leito fixo foi obtido através de balanço de massa em um elemento de volume nas duas fases.

Na construção do modelo foram feitas as seguintes considerações:

- Processo isotérmico e isobárico;
- Porosidade do leito constante ;
- Propriedades físicas permanecem constantes;
- Adsorção superficial;
- Resistência a transferência de massa radial negligenciável;

Realizando um balanço de massa diferencial na fase fluida para cada componente j , tem-se que:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \rho_s \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial q_j}{\partial t} = -u \frac{\partial C_j}{\partial z} + D_L \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} \quad (5)$$

com a seguinte condição inicial:

$$C_j(0, z) = 0 \quad (6)$$

Condições de contorno:

a) em $z = 0$:

$$D_L \frac{\partial C_j}{\partial z} = u(C_j(t, 0) - C_j^F) \quad (7)$$

b)- em $z = L$:

$$\frac{\partial C_j}{\partial z} = 0 \quad (8)$$

Para descrever a cinética de adsorção do componente j na fase sólida foram empregados três modelos. Nos modelos de adsorção representados pelas Equações (9) e (10), respectivamente assume-se que a força motriz para a transferência de massa é linear com a concentração para ambas as fases, além disto, considera-se a condição de equilíbrio local na interface entre a fase fluida e o bioissorvente, conforme ilustrado na Figura 2.

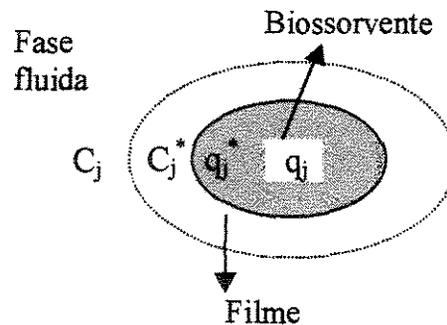


Figura 2- Modelo de transferência de massa no filme

Quando a resistência a transferência de massa na fase fluida é dominante, tem-se que $q_j = q_j^*$ e a taxa de adsorção do componente j é representado por:

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = \frac{K_{Fj} \varepsilon}{\rho_s} (C_j - C_j^*) \quad (9)$$

Nos casos em que a resistência a transferência de massa no bioissorvente é dominante, tem-se que $C_j = C_j^*$ e a taxa de adsorção do componente j é representado por:

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = -K_{Sj} (q_j - q_j^*) \quad (10)$$

Observando-se que C_j é a concentração local (e não a de alimentação).

Além dos modelos de taxa de adsorção baseados na resistência de transferência de massa, também foi testado um modelo cinético empírico, representado pela seguinte expressão:

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = -(d + mC_j)(q_j - q_j^*) \quad (11)$$

A concentração do componente j no sorvente em $t = 0$ é dada por:

$$q_j(0, z) = q_j^0 \quad (12)$$

No cálculo da taxa de adsorção, independente do modelo utilizado, deve-se conhecer a relação de equilíbrio entre as fases que geralmente pode ser expressa pela seguinte relação matemática:

$$q_j^* = f_j(C_1^*, C_2^*, C_3^*, \dots, C_N^*) \quad (13)$$

Nas isotermas de adsorção, considera-se que o componente liberado pela alga não influencia a adsorção dos íons metálicos removidos da solução, portanto na construção do modelo matemático fica reduzido, pois não é necessário conhecer a concentração do íon liberado pela alga para a resolução do modelo.

Seja m a espécie química liberada pelo bioissorvente, neste caso quando se emprega a isoterma de adsorção para o componente j tem-se a seguinte relação funcional:

$$q_j^* = f_j(C_1^*, C_2^*, C_3^*, \dots, C_{m-1}^*, C_{m+1}^*, \dots, C_N^*) \quad (14)$$

Nas isotermas de troca iônica, o íon liberado interfere na capacidade de adsorção do bioissorvente, portanto na resolução do modelo deve-se incluir equações para descrever sua concentração. Na fase sólida, a concentração da espécie m pode ser obtida pela equação da eletroneutralidade, expressa pela seguinte expressão matemática:

$$q_1 + q_2 + q_3 + \dots + q_N = Q \quad (15)$$

Esta Equação determina que o número de sítios no bioissorvente é fixo, portanto a liberação do íon m é acompanhada pela ocupação deste mesmo sítio por uma outra espécie química, respeitando a carga do bioissorvente. Para exemplificar, considere a seguinte reação iônica:



Portanto para cada mol de sódio $[Na^+]$ liberado pelo bioissorvente $[B]$, ocorre a adsorção de 1/2 mol de cobre $[Cu^{+2}]$. Caso seja empregado um modelo de isoterma de adsorção para descrever a relação de equilíbrio entre as fases tem-se que: $q_{Cu} = f(C_{Ca})$,

entretanto, se a relação de equilíbrio for expressa em termos de uma isoterma de troca iônica, tem-se que: $q_{Cu} = f(C_{Cu}, C_{Na})$.

Seja m a espécie química liberada pelo biossorvente, derivando a Equação (15) em relação a variável tempo e explicitando a variável q_m , tem-se que:

$$\frac{\partial q_m}{\partial t} = -\frac{\partial q_1}{\partial t} - \frac{\partial q_2}{\partial t} - \dots - \frac{\partial q_{m-1}}{\partial t} - \frac{\partial q_{m+1}}{\partial t} - \dots - \frac{\partial q_N}{\partial t} \quad (17)$$

Substituindo a Equação (17) em (5), obtém-se que

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} + \rho_s \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq m}}^N \frac{\partial q_l}{\partial t} = -u \frac{\partial C_m}{\partial z} + D_L \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} \quad (18)$$

em que:

- C_j - Concentração do componente j na fase fluida (meq/L);
- C_j^* - Concentração do componente j na fase fluida na interface com o sorvente (em equilíbrio com q_j^*) (meq/L);
- C_j^F - Concentração da alimentação do componente j na fase fluida (meq/L);
- C_j^0 - Concentração inicial do componente j na fase fluida (meq/L);
- d - Constante da taxa cinética empírica de adsorção;
- D_L - Coeficiente de dispersão axial (cm²/min);
- f_j - Expressão matemática que descreve a relação de equilíbrio para o componente j ;
- K_{S_j} - Coeficiente global de transferência de massa do componente j no sorvente (min)⁻¹;
- K_{F_j} - Coeficiente global de transferência de massa do componente j na fase fluida (min)⁻¹;

- L - Altura da coluna (cm);
- m - Constante da taxa cinética empírica de adsorção;
- N - Número de componentes;
- q_j - Concentração do componente j no sorvente (meq/g);
- q_j^* - Concentração do componente j no sorvente na interface com a fase fluida (em equilíbrio com C_j^*) (meq/g);
- Q - Capacidade de troca do sorvente (meq/g);
- t - Tempo (min);
- u - Velocidade intersticial (cm/min);
- z - Coordenada espacial na direção da altura do leito (cm);
- ε - Porosidade do leito;
- ρ_s - Densidade do leito, massa do sólido base seca por volume do leito (g/L);

As condições inicial e de contorno da Equação (18) são idênticas as Equações (6) a (8).

Para ilustrar a metodologia de resolução do sistema de equações diferenciais que descreve o modelo de adsorção multicomponentes será apresentado apenas o modelo de taxa de adsorção baseado na resistência de transferência de massa no sólido descrita pela Equação (10).

O sistema de Equações (5) a (8), (10) e (12), refere-se apenas aos íons captados pelo biossorvente, isto é, não se deve aplicar esta Equação para o componente m que corresponde à espécie química liberada pelo biossorvente. Portanto, este sistema de equações descreve o modelo de adsorção multicomponentes em leito fixo utilizando isotermas de adsorção, enquanto o sistema de Equações (5) a (8), (10), (12), (15) e (18) descreve o modelo da adsorção multicomponentes em leito fixo utilizando isotermas de troca iônica. Estas Equações foram adimensionalizadas e escritas em função das seguintes variáveis adimensionais:

$$\tau = \frac{t u}{L} \quad (19)$$

$$\xi = \frac{z}{L} \quad (20)$$

Fase Fluida:

$$\frac{\partial C_j}{\partial \tau} + \rho_s \frac{(1-\varepsilon) \partial q_j}{\varepsilon \partial \tau} = - \frac{\partial C_j}{\partial \xi} + \frac{1}{Pe_b} \frac{\partial^2 C_j}{\partial \xi^2} \quad (21)$$

com a seguinte condição inicial:

$$C_j(0, \xi) = C_j^0 \quad (22)$$

Condições de contorno:

a)- em $\xi = 0$:

$$\frac{\partial C_j}{\partial \xi} = Pe_b (C_j(\tau, 0) - C_j^F) \quad (23)$$

b)- em $\xi = 1$:

$$\frac{\partial C_j}{\partial \xi} = 0 \quad (24)$$

Fase Estacionária:

$$\frac{\partial q_j}{\partial \tau} = -\alpha_j (q_j - q_j^*) \quad (25)$$

com a seguinte condição inicial:

$$q_j(0, \xi) = q_j^0 \quad (26)$$

Para o componente m liberado pelo bioissorvente, tem-se que:

$$\frac{\partial C_m}{\partial \tau} + \rho_s \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq m}}^N \alpha_l (q_l - q_l^*) = -\frac{\partial C_m}{\partial \xi} + \frac{1}{Pe_b} \frac{\partial^2 C_m}{\partial \xi^2} \quad (27)$$

em que:

$$Pe_b = \frac{Lu}{D_L} \quad (28)$$

$$\alpha_j = \frac{K_j u}{L} \quad (29)$$

IV.2 Resolução do Modelo da dinâmica de sorção em coluna de leito fixo.

Na resolução do modelo de remoção dos íons em coluna de leito fixo utilizando isotermas de adsorção e troca iônica foi empregado o Método dos Volumes Finitos, cuja formulação matemática é apresentada a seguir. A fundamentação, formulação e exemplos de aplicação do método de elementos finitos podem ser encontrado no livro texto de MALISKA (1995).

No método dos volumes finitos o domínio do problema é subdividido em elementos de volumes e as equações diferenciais do modelo são integradas em cada elemento de volume, no tempo e no espaço.

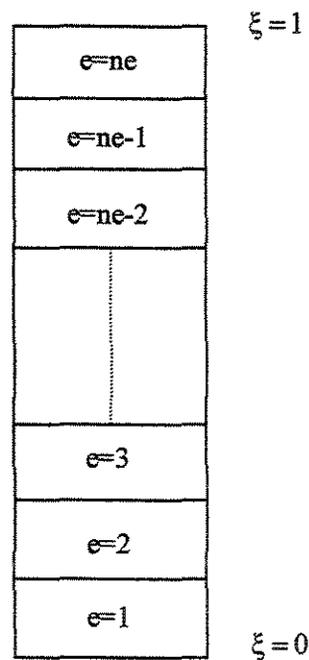


Figura 3 - Discretização na direção axial

O domínio espacial das equações diferenciais é definido pela variável ξ que representa a coordenada adimensional na direção axial. A variável ξ está definida no intervalo $[0,1]$ e foi discretizada em (ne) elementos idênticos, conforme ilustrado na Figura 3.

Na Figura 4 é apresentado um elemento interior de discretização do leito, integrando a Equação (21) no elemento de volume $\Delta\xi$ compreendendo os pontos (n,s), obtém-se:

$$\int_s^n \frac{\partial C_j}{\partial \tau} d\xi + \rho_s \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \int_s^n \frac{\partial q_j}{\partial \tau} d\xi = - \int_s^n \frac{\partial C_j}{\partial \xi} d\xi + \frac{1}{Pe_b} \int_s^n \frac{\partial^2 C_j}{\partial \xi^2} d\xi \quad (30)$$

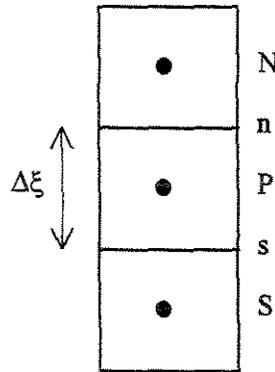


Figura 4 - Elemento interior de volume de integração

Resolvendo a Equação (30), obtém-se:

$$\frac{dC_{jP}}{d\tau} \Delta\xi + \rho_s \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{dq_{jP}}{d\tau} \Delta\xi = -(C_{jN} - C_{jS}) + \frac{1}{Pe_b} \left(\left. \frac{\partial C_j}{\partial \xi} \right|_n - \left. \frac{\partial C_j}{\partial \xi} \right|_s \right) \quad (31)$$

Para calcular os valores numéricos da concentração (C_j) e de suas respectivas derivadas na direção axial nos pontos de fronteira (n,s) foi empregado o esquema WUDS (Weight Upstream Differencing Scheme) MALISKA (1995), representado pelas Equações (32) a (35).

$$C_{j_n} = (1/2 + \alpha_N) C_{j_P} + (1/2 - \alpha_N) C_{j_N} \quad (32)$$

$$C_{j_s} = (1/2 + \alpha_s)C_{j_S} + (1/2 - \alpha_s)C_{j_P} \quad (33)$$

$$\left. \frac{\partial C_j}{\partial z} \right|_n = \frac{\beta_N (C_{j_N} - C_{j_P})}{\Delta \xi} \quad (34)$$

$$\left. \frac{\partial C_j}{\partial z} \right|_s = \frac{\beta_S (C_{j_P} - C_{j_S})}{\Delta \xi} \quad (35)$$

em que:

$$\alpha_N = \frac{Pe_x^2}{10 + 2 Pe_x^2} \quad (36)$$

$$\alpha_S = \frac{Pe_x^2}{10 + 2 Pe_x^2} \quad (37)$$

$$\beta_N = \frac{1 + 0,005 Pe_x^2}{1 + 0,05 Pe_x^2} \quad (38)$$

$$\beta_S = \frac{1 + 0,005 Pe_x^2}{1 + 0,05 Pe_x^2} \quad (39)$$

$$Pe_x = \frac{Lu \Delta \xi}{D_L} \quad (40)$$

Aplicando o conjunto de Equações (32) a (35) em (31) e agrupando os termos comuns, obtém-se:

$$\frac{dC_{jP}}{d\tau} + \rho_s \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{dq_{jP}}{d\tau} = A_S C_{jS} + A_P C_{jP} + A_N C_{jN} \quad (41)$$

em que:

$$A_N = \frac{\beta_N}{P_{eb} \Delta \xi^2} - \frac{1}{\Delta \xi} (1/2 - \alpha_N) \quad (42)$$

$$A_P = \frac{-1}{P_{eb} \Delta \xi^2} (\beta_N + \beta_S) - \frac{1}{\Delta \xi} (\alpha_N + \alpha_S) \quad (43)$$

$$A_S = \frac{\beta_S}{P_{eb} \Delta \xi^2} + \frac{1}{\Delta \xi} (1/2 + \alpha_S) \quad (44)$$

Integrando a Equação (25) no elemento de volume $\Delta \xi$, obtém-se a seguinte expressão:

$$\frac{dq_{jP}}{d\tau} = -\alpha_j (q_{jP} - q_{jP}^*) \quad (45)$$

Integrando a Equação (27) no elemento de volume $\Delta \xi$, utilizando o esquema de aproximação WUDS descrito pelas Equações (32) a (35) e agrupando os termos em comum, obtém-se a seguinte expressão:

$$\frac{dC_{m_p}}{d\tau} + \rho_s \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq m}}^N \alpha_l (q_{l_p} - q_{l_p}^*) = A_S C_{m_s} + A_P C_{m_p} + A_N C_{m_N} \quad (46)$$

CONDIÇÕES DE CONTORNO

a)- em $\xi = 0$.

Na Figura 5 é apresentado um elemento de volume de fronteira, que corresponde ao primeiro elemento da discretização, isto é, na entrada da coluna. Neste caso a partir da Equação (23), tem-se que:

$$\left. \frac{\partial C_j}{\partial \xi} \right|_s = Pe_b (C_{j_s} - C_j^F) \quad (47)$$

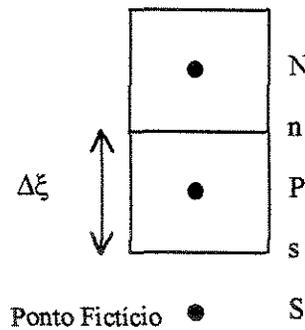


Figura 5 - Discretização do elemento de fronteira em ($\xi = 0$)

Aplicando as Equações (32), (34) e (47) em (31), agrupando os termos comuns, obtém-se:

$$\frac{dC_{j_p}}{d\tau} + \rho_s \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{dq_{j_p}}{d\tau} = A_{P_i} C_{j_p} + A_{N_i} C_{j_N} \quad (48)$$

em que:

$$A_{Ni} = \frac{\beta_N}{P_{eb} \Delta \xi^2} - \frac{1}{\Delta \xi} (1/2 - \alpha_N) \quad (49)$$

$$A_{Pi} = \frac{-\beta_N}{P_{eb} \Delta \xi^2} - \frac{1}{\Delta \xi} (1/2 + \alpha_N) \quad (50)$$

Integrando a Equação (27) no elemento de fronteira ilustrado na Figura 5, aplicando as Equações (32), (34) e (42) e agrupando os termos comuns, obtém-se:

$$\frac{dC_{m_p}}{d\tau} + \rho_s \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq m}}^N \alpha_l (q_{l_p} - q_{l_p}^*) = A_{Pi} C_{m_p} + A_{Ni} C_{m_N} \quad (51)$$

b)- em $\xi = 1$.

Na Figura 6 está representado um elemento de volume de fronteira, que corresponde ao último elemento da discretização, isto é, na saída da coluna.

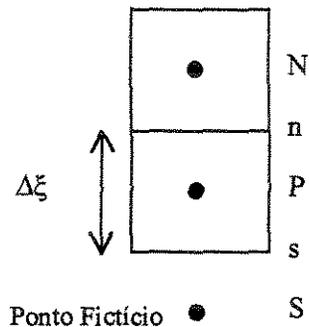


Figura 6 - Discretização do elemento de fronteira em ($\xi = 1$)

Neste caso, a partir (24) tem-se que:

$$\left. \frac{\partial C_j}{\partial \xi} \right|_n = 0 \quad (52)$$

Aplicando as Equações (33), (35) e (52) em (31), agrupando os termos comuns, obtém-se:

$$\frac{dC_{jP}}{d\tau} + \rho_s \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{dq_{jP}}{d\tau} = A_{Sf} C_{jS} + A_{Pf} C_{jP} \quad (53)$$

em que:

$$A_{Sf} = \frac{\beta_S}{P_{eb} \Delta \xi^2} + \frac{1}{\Delta \xi} (1/2 + \alpha_S) \quad (54)$$

$$A_{Pf} = \frac{-\beta_S}{P_{eb} \Delta \xi^2} - \frac{1}{\Delta \xi} (1/2 + \alpha_S) \quad (55)$$

Integrando a Equação (27) no elemento de fronteira ilustrado na Figura 6, aplicando as Equações (33), (35) e (53) e agrupando os termos comuns, obtém-se:

$$\frac{dC_{mP}}{d\tau} + \rho_s \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq m}}^N \alpha_l (q_{lP} - q_{lP}^*) = A_{Sf} C_{mS} + A_{Pf} C_{mP} \quad (56)$$

As Equações (41), (45), (48) e (53) são empregadas na solução do modelo de adsorção multicomponentes em leito fixo utilizando isotermas de adsorção, quando for empregado isotermas de troca iônica adiciona-se ao sistema as seguintes Equações (46), (51), (56) e (15).

A discretização do domínio e a aproximação espacial da concentração e de suas respectivas derivadas quando aplicada no modelo matemático, transforma o conjunto de equações diferenciais parciais em um conjunto de equações diferenciais ordinárias. O número total de equações (nt) resultante é dado por: $2(N - 1)(ne)$, no caso do emprego de modelos de isotermas de adsorção, enquanto que para os modelos de isotermas de troca iônica, o número de equações resultantes é: $2(N)(ne)$. O conjunto de equações diferenciais ordinárias pode ser escrito de maneira genérica como:

$$\frac{dy_k}{dt} = \sum_{i=1}^{nt} A_{k,i} y_i + f(y_1, y_2, \dots, y_{nt}), \text{ para } k = 1, nt. \quad (57)$$

A escolha dos índices do vetor y_k foi realizada para assegurar que os elementos da matriz A possam ser armazenados na forma de uma matriz de banda, conforme ilustrado na Figura 7. A principal vantagem desta seleção é a drástica redução do espaço de armazenamento das variáveis envolvidas e do tempo computacional, principalmente no que se refere ao cálculo da matriz Jacobiana.

Na resolução do sistema de equações diferenciais resultantes, utilizou-se da subrotina DASSL (PETZOLD, 1982), cujo código fonte está em FORTRAN e utiliza fórmulas de diferenciação para trás. Esta subrotina resolve sistema de equações diferenciais/algébricas, portanto as equações devem ser escritas na forma:

$$G = G(t, y_1, y_2, \dots, y_n, dy_1 / dt, dy_2 / dt, \dots, dy_n / dt) \quad (58)$$

O código DASSL requer um conjunto consistente de valores das variáveis $[y]$ e de suas respectivas derivadas em relação ao tempo $[dy/dt]$. Portanto, torna-se necessário

modificar a forma de representar a concentração na entrada da coluna transformando-a numa função contínua através da seguinte expressão (MADRAS *et al*, 1994):

$$C_j^F = C_j^{F0} (1 - e^{-s\tau}) + C_j^0 e^{-s\tau} \tag{59}$$

com $s = 10^{10}$ e C_j^{F0} é a concentração da solução de alimentação do componente j.

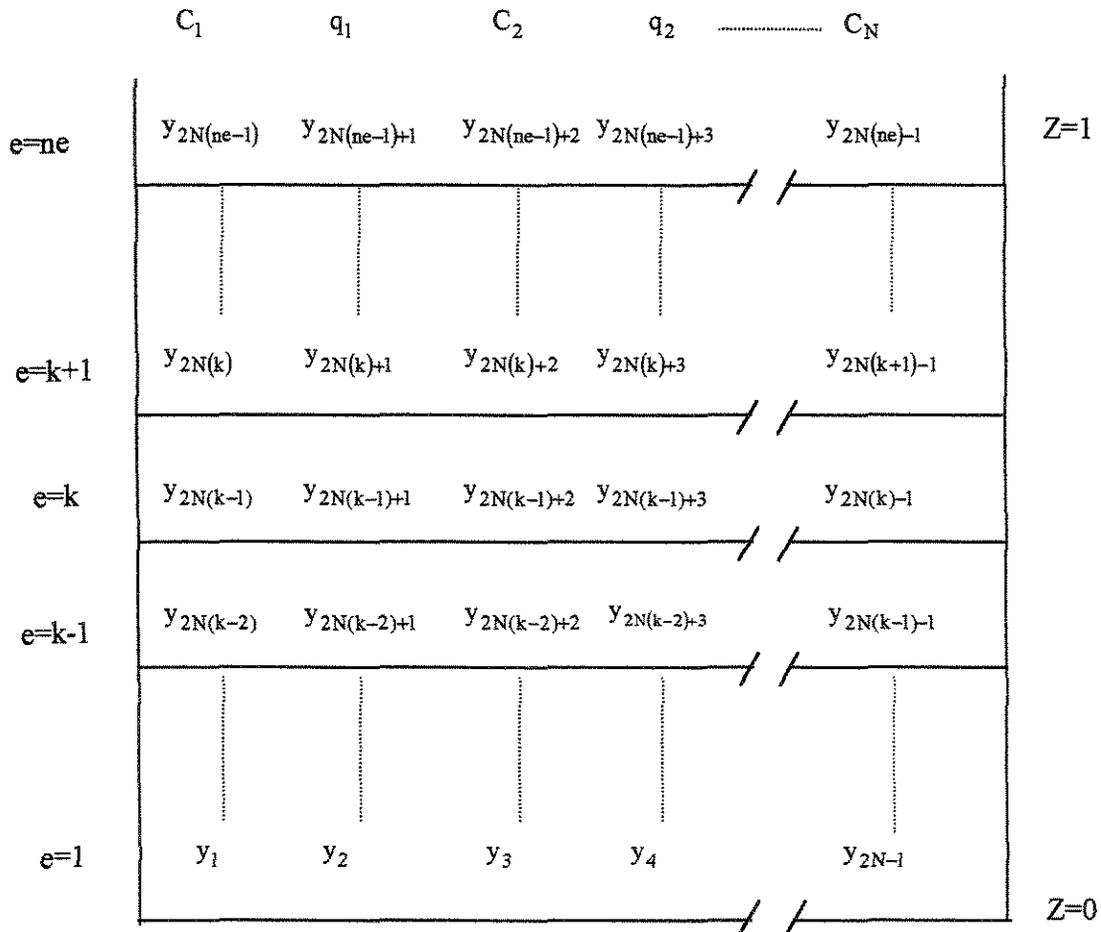


Figura 7 - Malha de discretização

Através da Equação (59), tem-se que:

- i)- quando $\tau = 0$, $C_j^F = C_j^0$, isto é, a concentração de alimentação tem o mesmo valor que a concentração no interior de coluna.

ii)- quando $\tau > 10^{-8}$, tem-se que o termo exponencial é negligenciável, logo $C_j^F = C_j^{Fo}$.

Na solução do modelo, os parâmetros, coeficiente de dispersão axial (D_L) e a constante da taxa de adsorção (K_{F_j} , K_{S_j} , d e m) que depende da cinética, tiveram seus valores estimados através do método de Nelder-Mead a partir dos dados da curva de ruptura experimental e da minimização da seguinte função objetivo:

$$F = \sum_{i=1}^{n_{exp}} (Y_{j_i}^{EXP} - Y_{j_i}^{MOD})^2 \quad (60)$$

em que:

- Y_i^{EXP} - fração equivalente do componente j na saída da coluna medida experimentalmente;
- Y_i^{MOD} - fração equivalente do componente j na saída da coluna obtida pela simulação.
- n_{exp} - número de pontos experimentais

IV.3 - TRATAMENTO DE DADOS DE EQUILÍBRIO

Nesta secção é apresentado um breve resumo das formas mais comuns empregadas para correlacionar os dados de equilíbrio de sistemas de troca iônica. Uma ênfase maior será dada nas isotermas de adsorção pois, foi empregado neste trabalho para correlacionar os dados de equilíbrio.

Apesar da identificação da troca iônica como sendo o principal mecanismo de remoção de íons pelos biossorbentes, o tratamento geralmente utilizado para representar os dados de equilíbrio é na forma de isotermas de adsorção que têm representado

apropriadamente o equilíbrio destes sistemas. Na isotermas de adsorção a relação de equilíbrio é estabelecida apenas entre as espécies químicas originalmente presentes na fase fluida, portanto a espécie química liberada pelo bioissorvente influencia a concentração dos compostos adsorvidos. SAG (SAG e KUTSAL,1996^a; SAG e KUTSAL,1998), CHONG (CHONG e VOLESKY,1995), SÁNCHEZ (SÁNCHEZ *et al.*,1999), FIGUEIRA (FIGUEIRA *et al.*, 1997), SCHNEIDER (SCHNEIDER e RUBIO,1999), MATHEICKAL (MATHEICKAL e YU 1999), YU (YU *et al.*,1999) e SOLISIO (SOLISIO *et al.*, 2000) empregaram os modelos de isotermas de adsorção para representar os dados de equilíbrio de bioissorção de íons metálicos.

Nas isotermas de troca iônica, os íons presentes na solução devem satisfazer: as relações de equilíbrio e a equação da eletroneutralidade. A equação de eletroneutralidade é obtida através de um balanço nas cargas dos íons envolvidos na troca iônica e garante que a carga do adsorvente sempre permanece constante. Portanto neste tipo de isotermas deve-se determinar a concentração de todos íons presentes na solução, inclusive a dos íons liberados pelo bioissorvente. A principal dificuldade no emprego de isotermas de troca iônica em bioissorventes *in natura*, está na dificuldade em identificar e determinar todas as espécies químicas liberadas pelo bioissorventes e suas respectivas concentrações, pois cada íon metálico originalmente presente nos sítios do material bioissorvente apresenta um tipo de afinidade. Uma maneira de tentar contornar este problema é tratar a biomassa original com soluções concentradas com apenas uma única espécie de iônica, desta forma pode-se obter um bioissorvente cujos sítios são ocupados por apenas uma única espécie iônica. Existem algumas restrições no emprego desta técnica, uma vez que geralmente o emprego de tratamentos químicos podem causar perda da capacidade de adsorção e de massa do bioissorvente, pois soluções concentradas geralmente atacam o bioissorvente.

COSSICH (2000) investigou a remoção do íon Cr^{+3} pela biomassa da alga *Sargassum sp. nas formas protonadas (tratada com solução 0,1 M de HCl) e ligada com cálcio (tratada com solução de CaCl_2)*. Os resultados obtidos mostraram que estes dois tipos de tratamentos foram ineficientes para garantir a forma homoiônica do bioissorvente, foi detectado a liberação dos íon Mg^{+2} durante a sorção do íon cromo, além disso não detectou-se uma estequiometria definida de troca entre os íons Cr^{+3} , Ca^{+2} e Mg^{+2} .

IV.3.1 - Lei da ação das massas

Uma outra forma de relacionar os dados de equilíbrio de troca iônica é o emprego da lei da ação das massas que baseia-se na definição da constante de equilíbrio de reações químicas. Para ilustrar esta metodologia, consideremos a troca iônica de um sistema binário constituído pelo par de íons A e B representada pela seguinte Equação estequiométrica:



em que z_A e z_B são as cargas dos íons A e B e os índices R e S representam, respectivamente, a fase sólida (resina adsorvente) e a fase líquida (solução).

Aplicando a lei da ação das massas na Equação estequiométrica representada pela Equação (61), obtém-se que:

$$K_B^A = \left(\frac{a_{R_A}}{a_{S_A}} \right)^{z_B} \left(\frac{a_{S_B}}{a_{R_B}} \right)^{z_A} \quad (62)$$

em que:

- a_{R_A} - Atividade do íon A na fase sólida;
- a_{S_A} - Atividade do íon A na solução;
- a_{R_B} - Atividade do íon B na fase sólida;
- a_{S_B} - Atividade do íon B na solução;
- K_A^B - Constante de equilíbrio termodinâmica da reação iônica de troca entre os íons A e B ;

A Equação (62) tem sido utilizada para relacionar dados de equilíbrio em sistemas binários de troca iônica. Nesta metodologia, a constante termodinâmica de equilíbrio e os parâmetros dos modelos do coeficiente de atividade empregados para descrever o comportamento não-ideal da fase sólida tem seus valores obtidos a partir dos dados experimentais de equilíbrio binário. Para a fase sólida, em princípio, não se dispõem de métodos preditivos para o cálculo do coeficiente de atividade (VAMOS e HAAS, 1994). Para a fase líquida, estão disponíveis na literatura vários métodos de cálculo do coeficiente

de atividade em soluções para concentrações de sais até a ordem de 6 Molar. ZEMAITIS *et al.* (1986) apresentam uma revisão dos métodos de cálculo do coeficiente de atividade em sistemas iônicos. VAMOS (VAMOS e HAAS, 1994), SMITH (SMITH e WOODBURN, 1978), MEHABLIA (MEHABLIA *et al.*, 1996), UÑA (UÑA *et al.*, 1985), SHALLCROOSS (SHALLCROOSS *et al.*, 1988), MARTINEZ (MARTINEZ *et al.*, 1990) e LUCAS (LUCAS *et al.*, 1992) empregaram a lei da ação das massas para o tratamento dos dados de equilíbrio em sistemas de troca iônica utilizando resinas. Um aspecto importante deste método é da possibilidade de prever o comportamento de sistemas ternários a partir dados binários.

Uma excelente revisão dos métodos empregados no tratamento de dados de equilíbrio de troca iônica é apresentado por MARTINEZ *et al.* (1990).

A partir da Equação (62) pode-se realizar algumas hipóteses simplificadoras para facilitar o cálculo da constante de equilíbrio. KLEIN *et al.* (1967), empregaram a hipótese de comportamento ideal em ambas as fases, fazendo com que o coeficiente de atividade fosse igual à unidade. Assim, a constante termodinâmica de equilíbrio fica relacionada diretamente com as concentrações das fases sólida e líquida na forma de potências, como apresentado na Equação (63).

$$K_B^A = \left(\frac{q_A}{C_A} \right)^{z_B} \left(\frac{C_B}{q_B} \right)^{z_A} \quad (63)$$

em que,

- q_A - Concentração de equilíbrio do íon A na fase sólida;
- C_A - Concentração de equilíbrio do íon A na solução;
- q_B - Concentração de equilíbrio do íon B na fase sólida;
- C_B - Concentração de equilíbrio do íon B na solução;

A partir da Equação da eletroneutralidade para a fase sólida tem-se:

$$Q = q_A + q_b \quad (64)$$

em que, Q é a capacidade total de troca da resina.

A partir da Equação da eletroneutralidade para a fase líquida tem-se:

$$C^0 = C_A + C_B \quad (65)$$

em que: C^0 é a concentração inicial da solução.

A constante de equilíbrio pode ser escrita em termos das variáveis normalizadas x_j e y_j que são definidas, respectivamente, pela seguintes Equações:

$$x_j = \frac{C_j}{C^0} \quad (66)$$

$$y_j = \frac{q_j}{Q} \quad (67)$$

Aplicando as Equações (66) e (67) em (63) obtém-se:

$$K_B^A = \left(\frac{y_A}{x_A} \right)^{z_B} \left(\frac{y_B}{x_B} \right)^{z_A} \left(\frac{C_0}{Q} \right)^{z_A - z_B} \quad (68)$$

A constante de equilíbrio termodinâmica K_B^A é função apenas da temperatura. Fixando-se a temperatura e considerando o comportamento ideal em ambas as fases, pode-se determinar facilmente o seu valor medindo as concentrações de equilíbrio em ambas as

fases e empregando a Equação (68). Contudo, o valor de K_B^A calculado pela emprego desta Equação varia com o tipo de resina empregado e com a concentração da solução, dependendo do tipo de sistema. Isto tem sido atribuído, principalmente, aos desvios da idealidade, alteração do volume da resina e da adsorção física da solução (DRANOFF e LAPIDUS, 1967).

A partir da Equação (68) observa-se que na lei ideal da ação das massas a concentração inicial da solução C^0 influencia o formato da curva de equilíbrio em sistemas de troca iônica heterovalentes, enquanto que nas isotermas de adsorção, como as do tipo de Langmuir, a concentração inicial não tem qualquer tipo de influência no formato da curva de equilíbrio.

A principal restrição do emprego da Equação (68) está relacionada ao tratamento da fase líquida como solução ideal, pois nas soluções iônicas as distâncias de separação dos íons é pequena devido as forças de Coulomb que promovem a formação de aglomerados iônicos ao redor de cada íon. Estas forças são muito maiores do que as interações envolvidas nas moléculas neutras, fazendo com que as interações nas soluções iônicas ocorram em concentrações muito baixas. Portanto, o tratamento dos dados de equilíbrio envolvendo íons deve avaliar o comportamento não-ideal da solução através do cálculo do coeficiente de atividade do íon na solução.

IV.3.2 - Isotermas de sorção de um componente

A avaliação do desempenho da captação de um biossorvente normalmente é feita por meio da análise de isotermas, obtidas pelo estudo do equilíbrio da sorção dos íons em ensaios em batelada. As isotermas de Langmuir e Freundlich são as mais utilizadas para representar a sorção individual de íons metálicos.

A isoterma de Langmuir tem fundamentação teórica baseada nas seguintes hipóteses:

- adsorção em monocamada;

- todos os sítios são equivalentes e a adsorção é uniforme;
- a adsorção de uma molécula num sítio desocupado independe dos sítios vizinhos ocupados;

A expressão matemática que representar a isoterma de Langmuir é dada por:

$$q_j^* = \frac{q_m b_j C_j^*}{1 + b_j C_j^*} \quad (69)$$

em que, q_m e b_j são constantes da isoterma de Langmuir. As constantes da Isoterma de Langmuir tem significado físico, o parâmetro b_j representa a razão entre as taxas de sorção e dessorção. Portanto, valores elevados do parâmetro b_j indicam forte afinidade do íon pelos sítios do material adsorvente, enquanto que o parâmetro q_m representa o número total de sítios disponíveis no material biossorvente.

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico, cuja representação matemática é dada por:

$$q_j^* = a(C_j^*)^n \quad (70)$$

em que, a e n são as constantes da isoterma de Freundlich.

A isoterma de Freundlich não prevê a saturação do sorvente. Assim, o modelo permite a existência de uma cobertura superficial infinita. A isoterma de Freundlich é frequentemente utilizada para modelar segmentos limitados de dados experimentais (REED e MATSUMOTO, 1993).

IV.3.3 - Isotermas de sorção multicomponente

A análise e o tratamento de dados de equilíbrio multicomponente são essenciais para a compreensão do processo biossorção na dinâmica de colunas de leito fixo e para o desenvolvimento dos processos de separação por biossorção (CHONG e VOLESKY, 1996). Normalmente, os efluentes industriais apresentam uma mistura de íons que competem entre si pelos sítios de ligação do biossorvente, sendo importante a determinação da seletividade dos íons presentes na solução pelo material biossorvente.

A biossorção de uma única espécie de íon metálico é afetada por diversos fatores. Estes fatores incluem propriedades específicas da superfície do organismo e os parâmetros físico-químicos da solução, tais como: pH, temperatura, concentração inicial do metal e da biomassa (SAG e KUTSAL, 1995). Muitos outros parâmetros afetam a capacidade de captação de sistemas metálicos multicomponentes por microrganismos (SAG e KUTSAL, 1995). Os efeitos combinados da retenção de dois ou mais metais pelos microrganismos também depende do número de metais que competem pelos sítios de ligações, de associação dos íons metálicos e do nível de concentração do metal (SAG e KUTSAL, 1995). Portanto, os efeitos da mistura de metais na sorção por microrganismos pode ser extremamente complexa. Existem três tipos de respostas que podem ser produzidas pelos organismos: (i) O efeito da mistura é maior que os efeitos dos constituintes da mistura (sinergismo); (ii) o efeito da mistura é menor que os efeitos dos constituintes da mistura (antagonismo); (iii) o efeito da mistura é igual aos efeitos dos constituintes da mistura (TING, *et al.*, 1991).

O modelo de Langmuir é o mais utilizado no tratamento de dados de equilíbrio de biossorção multicomponente [CHONG (CHONG e VOLESKY, 1995), SAG (SAG e KUTSAL, 1996^b), CHONG (CHONG e VOLESKY, 1996), (SÁNCHEZ *et al.*, 1999) e FIGUEIRA (FIGUEIRA *et al.*, 1997)].

As hipóteses para proposição da isoterma binária de Langmuir são as mesmas do que para um componente. A expressão matemática que representa o modelo de isoterma de Langmuir para uma mistura binária pode ser obtida a partir das seguintes Equações cinéticas:



em que: M_1 é a espécie metálica 1, M_2 é a espécie metálica 2 e B representa os sítios livres.

Assumindo que o sistema está em equilíbrio, então a taxa de variação em relação ao tempo das espécies químicas $[B - M_1]$ e $[B - M_2]$ são nulas, desta forma têm-se que:

$$K_1 = \frac{[B - M_1]}{[M_1][B]} \quad (73)$$

$$K_2 = \frac{[B - M_2]}{[M_2][B]} \quad (74)$$

Fazendo um balanço dos sítios livres e ocupados, tem-se que:

$$[B_0] = [B - M_1] + [B - M_2] + [B] \quad (75)$$

Combinando as Equações (73) a (75), tem-se que:

$$[B] = \frac{[B_0]}{K_1[M_1] + K_2[M_2] + 1} \quad (76)$$

Aplicando a Equação (73) em (76) e (74), tem-se que:

$$[B - M_1] = \frac{[B_0]K_1[M_1]}{K_1[M_1] + K_2[M_2] + 1} \quad (77)$$

$$[B - M_2] = \frac{[B_0]K_2[M_2]}{K_1[M_1] + K_2[M_2] + 1} \quad (78)$$

O termo $[B - M_1]$ representa o número de sítios ocupados pela espécie M_1 por grama do bioissorvente e $[B_0]$ o número total de sítios por grama do bioissorvente. Dividindo a Equação (78) pelo peso molecular da espécie química M_1 , tem-se:

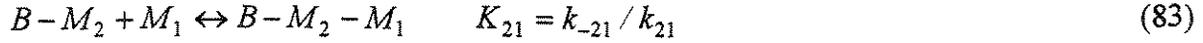
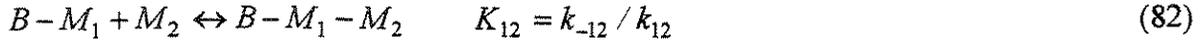
$$q_1^* = \frac{q_m C_1^* b_1}{1 + b_1 C_1^* + b_2 C_2^*} \quad (79)$$

em que, q_m , $b_1 = 1/K_1$ e $b_2 = 1/K_2$ são constantes da isoterma binária de Langmuir.

Existe outra representação do modelo de isoterma de Langmuir que tem sido utilizada para descrever os dados de equilíbrio em sistemas binários, na qual o parâmetro q_m é diferente para cada um dos componentes, a restrição deste tipo de representação é da inconsistência termodinâmica causada pelas diferentes capacidades de saturação prevista para cada um dos componentes (ANTIA e HORVÁTH, 1989).

CHONG (CHONG e VOLESKY, 1995) e SÁNCHEZ (SÁNCHEZ *et al.*, 1999) empregaram um modelo desenvolvido originalmente por BAILEY (BAILEY e OLLIS, 1986) para representar os dados binários de equilíbrio de bioissorção. O modelo original foi desenvolvido para descrever a inibição não competitiva em estudos cinéticos enzimáticos. Este modelo considera a ocorrência das seguintes Equações cinéticas:





Fazendo um balanço dos sítios livres e ocupados, tem-se que:

$$[B_0] = [B - M_1] + [B - M_2] + [B - M_1 - M_2] + [B] \quad (84)$$

Aplicando a condição de equilíbrio nas Equações cinéticas (80) a (83) e combinando com a Equação (84), pode-se obter a seguinte expressão para a espécie $[M_1]$:

$$q_1^* = \frac{q_m C_1 b_1 [1 + (K/b_1) C_2^*]}{1 + b_1 C_1^* + b_2 C_2^* + 2KC_1^* C_2^*} \quad (85)$$

em que q_m , $b_1 = 1/K_1$, $b_2 = 1/K_2$ e K são as constantes do modelo. O parâmetro K está correlacionado com as constantes de equilíbrio através das expressões: $K = K_1 K_{12}$ e $K = K_2 K_{21}$.

Os parâmetros q_m , b_1 e b_2 têm o mesmo significado da isoterma de Langmuir, enquanto que os altos valores do parâmetro K indicam o favorecimento da formação do complexo $[B - M_1 - M_2]$.

CHONG (CHONG e VOLESKY,1995) e SÁNCHEZ (SÁNCHEZ *et al.*,1999) empregaram modelos modificados da isoterma de Langmuir para representar os dados de equilíbrio de biossorção em misturas binárias. Estes modelos são obtido através da

incorporação de novos parâmetros ao modelo original da isoterma de Langmuir, representada pela Equação (79).

Incorporando novas constantes (k_1, k_2) na forma de potência ao denominador da isoterma de Langmuir, obtém-se a seguinte expressão:

$$q_1^* = \frac{q_m C_1^* b_1}{1 + b_1 (C_1^*)^{k_1} + b_2 (C_2^*)^{k_2}} \quad (86)$$

Adicionando-se as constantes (k_1, k_2) na forma de potência ao numerador e ao denominador da isoterma de Langmuir, obtém-se a isoterma de Langmuir-Freundlich (RUTHVEN, 1984), representada pela seguinte expressão matemática:

$$q_1^* = \frac{q_m b_1 (C_1^*)^{k_1}}{1 + b_1 (C_1^*)^{k_1} + b_2 (C_2^*)^{k_2}} \quad (87)$$

SAG e KUTSAL (1998) empregaram o modelo empírico de Freundlich para descrever dados de equilíbrio de biossorção em sistemas binários, cuja representação matemática é dada pelas seguintes Equações:

$$q_1^* = \frac{a_1 (C_1^*)^{n_1 + \alpha_{11}}}{(C_1^*)^{\alpha_{11}} + a_{12} (C_2^*)^{\alpha_{12}}} \quad (88)$$

$$q_2^* = \frac{a_2 (C_2^*)^{n_2 + \alpha_{22}}}{a_{21} (C_1^*)^{\alpha_{21}} + (C_2^*)^{\alpha_{22}}} \quad (89)$$

em que, (a_1, n_1) e (a_2, n_2) são as constantes da isoterma de Freundlich obtidas a partir dos dados de equilíbrio dos componentes individuais. As outras constantes $(\alpha_{11}, \alpha_{12}, \alpha_{21}, \alpha_{22}, a_{12}, a_{21})$ são determinados empregando os dados binários de equilíbrio.

No modelo original da Isoterma de Langmuir, as espécies químicas M_1 e M_2 competem pela ocupação do mesmo sítio. JAIN e SNOWYINK (1973) propuseram um modelo de adsorção para misturas binárias baseado na hipótese de que parte da adsorção ocorre sem competição quando $q_{m_1} \neq q_{m_2}$. Para $q_{m_1} > q_{m_2}$, o número de sítios na qual não existe competição é dada pela diferença $(q_{m_1} - q_{m_2})$. A representação matemática do modelo proposto por Jain e Snowyink é dada por:

$$q_1^* = \frac{(q_{m_1} - q_{m_2})b_1 C_1^*}{1 + b_1 C_1^*} + \frac{q_{m_2} b_1 C_1^*}{1 + b_1 C_1^* + b_2 C_2^*} \quad (90)$$

$$q_2^* = \frac{q_{m_2} C_2^* b_2}{1 + b_1 C_1^* + b_2 C_2^*} \quad (91)$$

O primeiro termo do lado direito da equação (90) é a expressão da isoterma de Langmuir para o número de moléculas da espécie química M_1 que adsorve sem competição e é proporcional a área superficial $(q_{m_1} - q_{m_2})$. O segundo termo representa o número de moléculas da espécie química 1 que adsorve sobre a área superficial q_{m_2} com competição da espécie M_2 , baseado no modelo de adsorção competitiva de Langmuir. O número de moléculas da espécie M_2 que adsorve sobre a área superficial q_{m_2} com a competição da espécie M_1 , pode ser calculada pela Equação (91).

O modelo desenvolvido originalmente por JAIN e SNOWYINK (1973) foi utilizado para prever o comportamento de equilíbrio da sorção em carvão ativado em sistemas binários.

SCHIEWER e VOLESKY (1995), KRATOCHVIL *et al.*, (1997) e KRATOCHVIL *et al.* (1998) empregaram os modelos de isothermas de troca iônica para representar os dados de equilíbrio de biossorção de íons metálicos.

Para o caso de um sistema de troca iônica entre as espécies metálicas de carga +2, a partir da Equação estequiométrica da reação de troca, KRATOCHVIL *et al.* (1997) obteve a seguinte relação de equilíbrio:

$$q_1^* = \frac{q_{max} [b_1 C_1^*]^{1/2}}{1 + [b_1 C_1]^{1/2} + [b_2 C_2^*]^{1/2}} \quad (92)$$

Os modelos de isothermas binários de adsorção apresentados nesta seção foram utilizados para descrever os dados de equilíbrio da sorção dos íons cromo e cobre pela alga marinha *Sargassum* sp. Os resultados são apresentados na seção V.1.5.

IV.4 - CURVAS CINÉTICAS

Existem na literatura diversos modelos propostos para representar as curvas cinéticas da sorção de íons em reator batelada. Estes modelos podem ser classificados em três grupos principais de acordo com os mecanismos de transferência de massa: (i)- difusão no interior da partícula, (ii)- transferência de massa no filme, (iii)- resistências a transferência de massa negligenciável e a troca iônica é tratada como uma reação química reversível ou irreversível de uma determinada ordem de reação.

YANG e VOLESKY (1996) empregaram o modelo de difusão no interior da partícula para investigar a cinética de remoção do cádmio pela biomassa derivada alga *Sargassum fluitans*. PURANIK *et al.* (1999) investigaram a cinética de sorção do zinco por biomassa de origem bacteriana e empregaram o modelo de transferência no filme.

HELFFERICH (1962) apresenta um resumo dos modelos propostos na literatura dos grupos (i) e (iii), para descrever a cinética de troca iônica em reatores batelada.

O modelo empregado no tratamento das curvas cinéticas neste trabalho é similar ao empregado por PURANIK *et al.* (1999), as considerações na construção do modelo foram as seguintes:

- A concentração do soluto na fase fluida foi considerada uniforme;
- A adsorção ocorre na superfície da partícula;
- O processo de biossorção é isotérmico, pois os testes foram realizados num "shaker" com controle de temperatura;
- A etapa controladora é a resistência a transferência de massa no sólido.

Com bases nestas hipóteses e realizando um balanço de massa total no sistema, tem-se que:

$$C_j^0 = C_j V + m_s q \quad (93)$$

em que: C_j^0 é a concentração inicial do íon j na solução (meq/L), C_j é a concentração do íon j na solução (meq/L), V é o volume da solução (L), m_s é a massa de matéria seca do biossorvente e q é concentração do íon na fase sólida (meq/L).

O modelo cinético empregado para descrever a taxa de sorção do componente j assume que a força motriz para a transferência de massa é linear com a concentração na fase sólida e pode ser expressa pela seguinte Equação:

$$\frac{dq_j}{dt} = K_{S_j} [q_j^* - q] \quad (94)$$

em que: K_{S_j} é o coeficiente de transferência de massa, q_j^* é a concentração de equilíbrio no sorvente em equilíbrio com a fase fluida e t é o tempo.

O valor do parâmetro K_S , foi determinado através do ajuste dos dados experimentais com a curva cinética do modelo, obtida pela resolução das Equações (93) e (94).

V – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho foram divididos em dois grupos. No primeiro grupo, são apresentados os resultados experimentais referentes aos testes cinéticos e ao estudo de equilíbrio da sorção dos íons cromo (III) e cobre (II) e da mistura. Também é apresentado o tratamento dos dados de equilíbrio utilizando os modelos de isoterms de adsorção um componente e binário. No segundo grupo, são apresentados os resultados experimentais realizados na coluna para obtenção das curvas de ruptura. Os modelos propostos para simular a dinâmica da coluna também foram avaliados e comparados com os resultados experimentais.

V.1 – EFEITO DO pH NAS SOLUÇÕES DOS SAIS DE CROMO E COBRE

Na Figura 8 são apresentados a variação do pH das soluções de cobre de concentração 1,18 e 5,97 meq/L e de cromo nas concentrações de 1,02 e 6,089 meq/L.

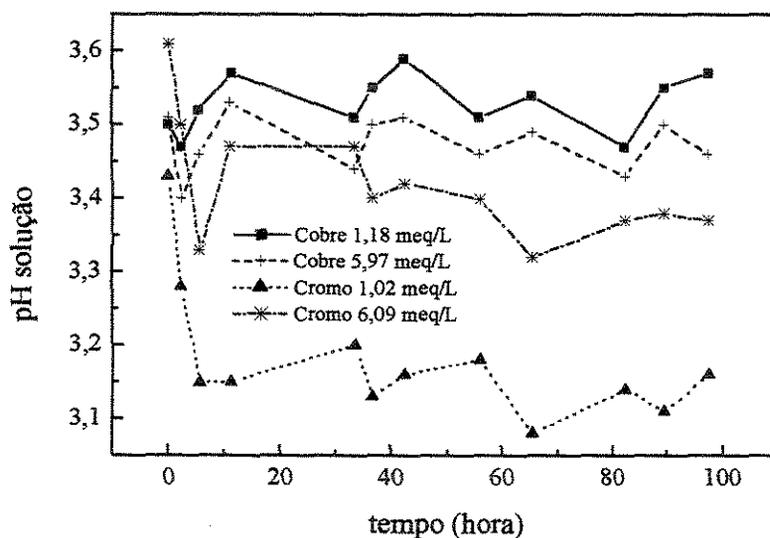


Figura 8 - Evolução temporal do pH nas soluções de cromo e cobre

Observa-se, nesta Figura que a variação do pH da solução de cobre é menor do que a de solução de cromo. Os sais de íons metálicos quando dissolvidos em água sofrem hidrólise provocando uma variação do pH da solução. Portanto o acompanhamento da variação do pH em função do tempo pode ser utilizado como um indicativo da reação de hidrólise dos íons cromo e cobre.

Observa-se, ainda nesta Figura que a variação do pH é significativa apenas nas primeiras horas, indicando que a reação de hidrólise dos íons cromo e cobre é rápida.

V.2 – EFEITO DO pH NA ALGA

Foram avaliados os efeitos da variação do pH causado pelo contato do biossorvente com a água destilada em pH 5,42 e 3,5. O pH original da água destilada era de 5,42, para alcançar o pH 3,5 foi adicionado solução de ácido sulfúrico. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 9, pode-se observar nesta Figura que em ambos os casos o pH final da solução ficou estabelecido em torno de 7,0.

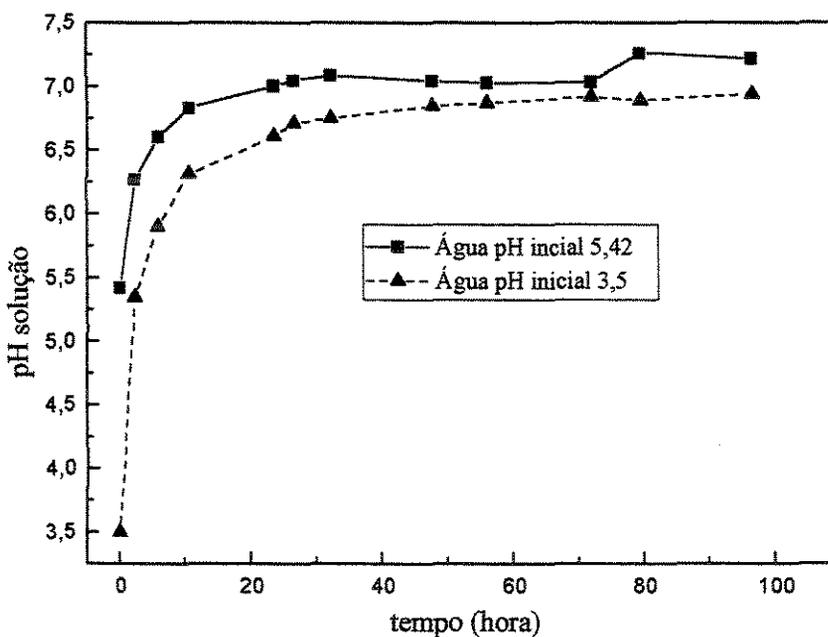


Figura 9 - Evolução temporal do pH causado pelo contato do biossorvente com a água destilada

Para investigar se a variação do pH está relacionada com a liberação dos íons cálcio e magnésio, as concentrações iniciais e finais destes dois íons foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica, desta forma pode-se determinar a quantidade destes íons liberados por grama de bioissorvente. A quantidade dos íons cálcio e magnésio liberados quando o pH inicial da água era de 5,42 foi insignificante, enquanto que para a água com pH inicial ajustado 3,5 a quantidade dos íons cálcio e magnésio foi respectivamente de 0,19 meq/g e 0,18 meq/g. Assumindo que a variação do número de moles do hidrogênio na fase fluida seja dada exclusivamente pela sorção deste íon pelo bioissorvente e conhecendo-se os valores inicial e final do pH, pode-se calcular a quantidade adsorvida do íon hidrogênio por grama de bioissorvente. Para a água de pH inicial 3,5 a quantidade de hidrogênio adsorvida foi de 0,11 meq/g, enquanto que a quantidade total dos íons cálcio e magnésio liberados pelo bioissorvente foi de 0,37 meq/g, desta forma não ficou estabelecido uma relação estequiométrica de troca entre estes íons. Uma causa provável para a maior liberação de íons pelo bioissorvente do que a captada do íon hidrogênio é a lixiviação do bioissorvente.

V.3 – ESTUDO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO DA BIOSSORÇÃO DOS ÍONS CROMO(III) E COBRE(II) E DE SUAS MISTURAS BINÁRIAS PELA ALGA MARINHA *SARGASSUM* sp.

Antes do estudo dos dados de equilíbrio dos sistemas de sorção cromo(III), cobre(II) e das misturas binárias destes íons metálicos pela biomassa de alga marinha *Sargassum* sp., foram realizados testes cinéticos para determinar o tempo de contato, entre o material bioissorvente e a solução, necessário para alcançar o equilíbrio.

Os dados experimentais de equilíbrio de sorção dos íons e de suas misturas binárias, obtidos através de ensaios em batelada, foram representados utilizando-se de modelos de isotermas disponíveis na literatura.

V.3.1 – Avaliação da Cinética da Biossorção do Cromo(III) pela alga marinha *Sargassum* sp.

Foram realizados dois experimentos em duplicata para a avaliação das curvas cinéticas de remoção do íon cromo pelo biossorvente, nas seguintes concentrações 12,63 e 6,20 meq/L de cromo. Na Tabela 11 são apresentadas as quantidades de metal retida pela biomassa de alga marinha *Sargassum* sp. nos dois testes cinéticos realizados com o cromo.

Tabela 11 - Quantidade de cromo retida pela biomassa de alga marinha *Sargassum* sp. nos testes cinéticos

Concentração inicial do cromo (meq/L)	Concentração de equilíbrio do cromo no biossorvente (meq/g)
12,63	3,79
6,20	2,80

Na Figura 10 estão representados os resultados obtidos nos testes cinéticos para a captação de cromo, em duas concentrações iniciais diferentes.

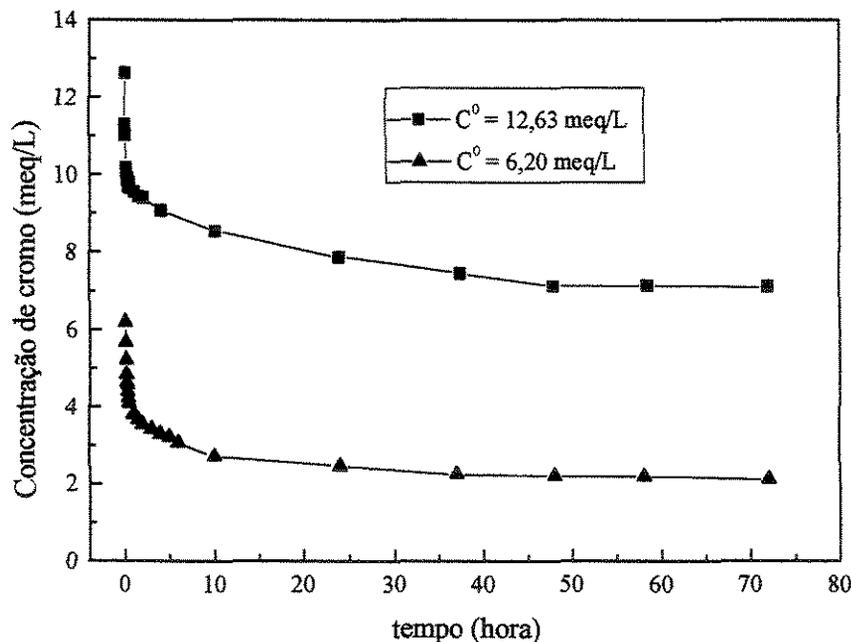


Figura 10- Cinética da biossorção do cromo(III) pela alga marinha *Sargassum* sp.

Pelos resultados obtidos pode-se verificar que um tempo mínimo de contato de 48 horas entre as fases foi necessário para que o sistema alcançasse o equilíbrio. Para garantir a condição de equilíbrio nos ensaios de levantamento das isotermas de cromo empregou-se um tempo de contato de 72 horas.

O tempo de contato necessário para que o equilíbrio entre as fases seja atingido é função de vários fatores, entre eles o tipo de biomassa (quantidade e tipos de sítios envolvidos na bioissorção), tamanho e forma da biomassa, estado da biomassa (ativa ou inativa, livre ou imobilizada), das formas iônicas presentes na solução, do tipo de interação entre o íon metálico e o material bioissorvente, etc.

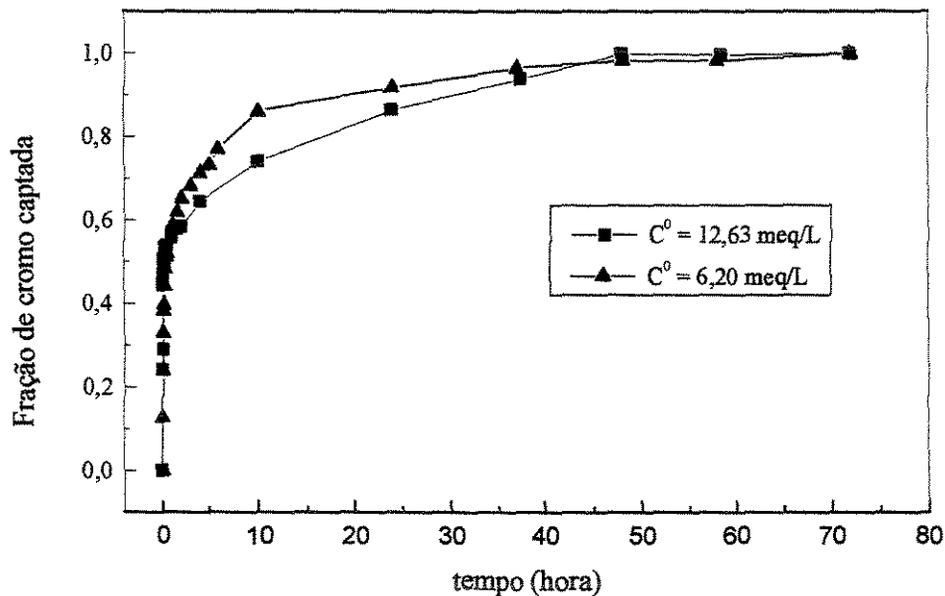


Figura 11- Evolução da remoção de cromo(III) pela alga marinha *Sargassum* sp.

Na Figura 11 está representado a fração de cromo removida da solução pelo bioissorvente em função do tempo, observa-se nesta Figura que cerca 70% do cromo foi removido em seis horas, quando $C_0 = 12,63$ meq/L e em torno de 80%, quando $C_0 = 6,20$ meq/L. Entretanto, independente do valor da concentração inicial, o tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio foi o mesmo.

Os resultados obtidos nos testes cinéticos indicam que a remoção do cromo pela biomassa de alga marinha *Sargassum* sp. é lenta (tempo de contato para atingir o equilíbrio

foi de 48 horas), este resultado diverge de vários estudos realizados na remoção de íons metálicos por bioissorventes publicados na literatura especializada.

ÇETINKAYA *et al.* (1999) afirmam que a adsorção do íon metálico é rápida, reversível e não é o fator limitante na cinética de bioissorção, mas não demonstram resultados comprovando suas observações.

KRATOCHVIL *et al.* (1998) estudaram a remoção do cromo(III) pela alga *Sargassum sp* nas formas iônicas protonada e ligadas com cálcio. As isotermas de sorção foram obtidas com um tempo de contato de 6 horas. Contudo, os resultados dos testes cinéticos não foram apresentados. A solução de cromo utilizada foi preparada a partir do sal $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2$.

AL-ASHEH e DUVNJAK (1995) avaliaram a bioissorção dos íons Cr^{+3} e Cu^{+2} pela biomassa de origem microbiana *Aspergillus carbonarius* na temperatura de 25°C e em pH 6,0. Os resultados dos testes cinéticos mostraram que uma grande quantidade de metal foi removida pela biomassa nos 10 minutos iniciais, e após 30 minutos a remoção foi negligenciável. A solução de cromo foi preparada a partir do sal $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4.\text{Cl}_2]\text{Cl}_2.\text{H}_2\text{O}$.

MATOS *et al.* (1998) investigaram a remoção do íon Cr^{+3} pela biomassa de algas arribadas na temperatura de 25°C e em pH 3,0. Os testes cinéticos mostraram que em torno de 2 horas a quantidade de cromo removida pelo bioissorvente não se alterava. A solução de cromo utilizada foi prepara a partir do sal $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$.

SOLISIO *et al.* (2000) avaliaram a remoção dos íons Cr^{+3} pela biomassa de microorganismos vivos *Sphaerotilus natans* na temperatura de 28°C e em pH 3,5. Os resultados dos testes cinéticos mostraram que o tempo necessário para alcançar o equilíbrio aumentava com a concentração inicial, variando de 22 a 72 horas. A solução de cromo utilizada foi preparada a partir do sal $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

YANG e VOLESKY (1996) obtiveram resultados de rápido equilíbrio na bioissorção do urânio pela alga *Sargassum fluitans* para bioissorção de urânio. Cerca de 75% da capacidade de bioissorção foi atingida em 15 minutos de contato, sendo que o equilíbrio foi alcançado em 3 horas. Resultados similares também foram obtidos por YANG e VOLESKY (1999) na remoção do cádmio utilizando o mesmo tipo de material bioissorvente.

COSTA *et al.* (1996) investigaram a sorção dos íons cobre, cádmio e zinco pela alga marinha *Sargassum* sp. Os resultados dos testes cinéticos mostraram que para os íons cádmio e zinco o equilíbrio foi estabelecido em torno de 25 minutos, enquanto que para o cobre foi necessário um tempo de 50 minutos.

Uma hipótese provável para a demora do sistema cromo-biossorvente alcançar o equilíbrio é que durante a remoção do íon cromo ocorram reações lentas no meio aquoso afetando o pH, pois durante os ensaios das isotermas foram necessárias diversas correções do pH para estabilizá-lo no valor desejado. Nos trabalhos que estudaram a remoção de cromo(III) empregando algas não foi observado esta demora para atingir o equilíbrio contudo, deve-se salientar que diferentes sais foram utilizados para a obtenção do íon Cr(III) em solução aquosa. KRATOCHVIL *et al.* (1998) utilizaram o mesmo tipo de sal para a preparo da solução de cromo, porém não apresentam os resultados dos testes cinéticos.

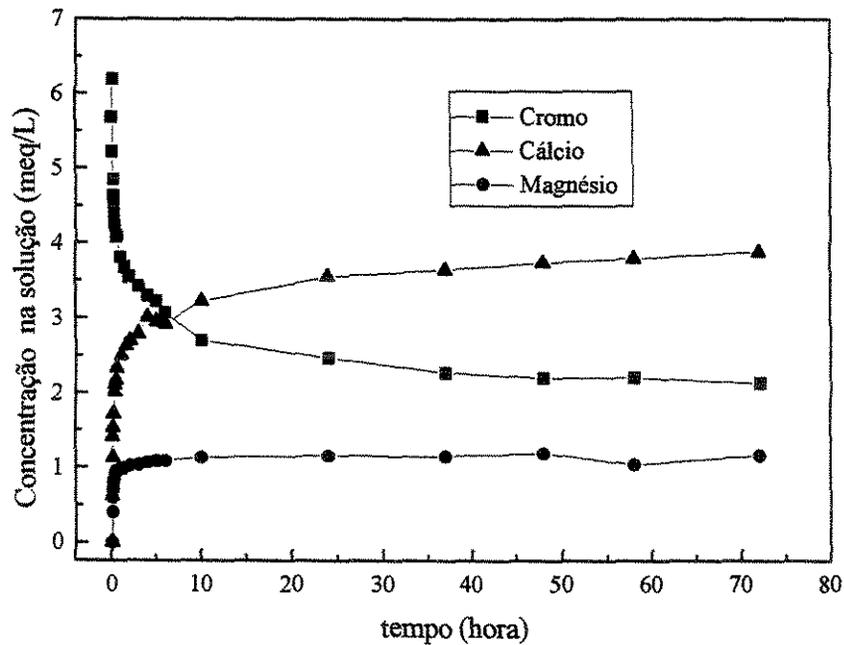


Figura 12 - Biossorção de cromo(III) ($C^0=6,20$ meq/L) e liberação de cálcio e magnésio pela alga marinha *Sargassum* sp.

As amostras retiradas durante os ensaios cinéticos foram avaliadas quanto aos teores do metal cromo, removido da solução, e dos íons cálcio e magnésio liberados pelo material biossorvente. Estes resultados estão apresentados nas Figuras 12 e 13, pode-se

observar que as concentrações dos íons cálcio e magnésio na solução aumentaram com o tempo, indicando que durante a ocupação dos sítios pelo íon cromo que era bioissorvido, ocorria deslocamento dos íons cálcio e magnésio para a solução.

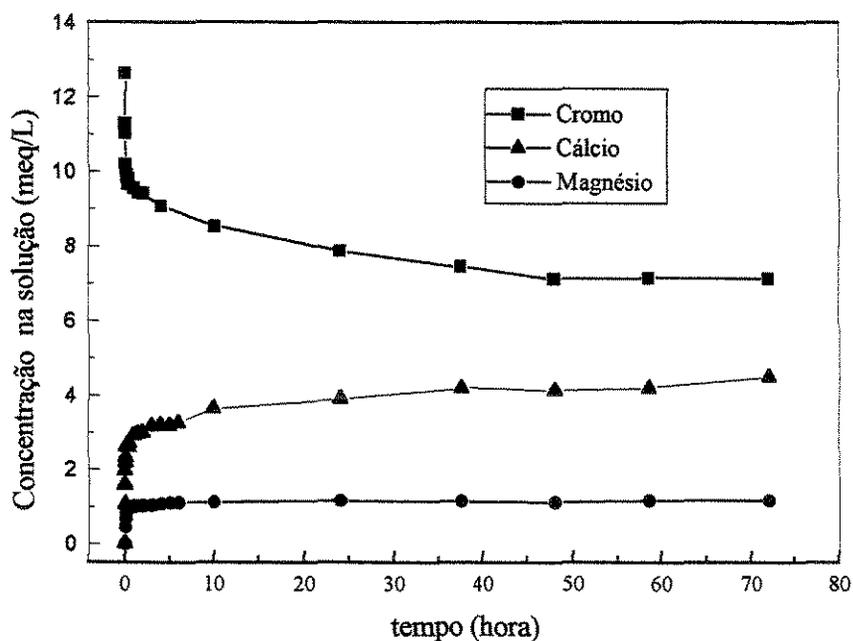


Figura 13 - Bioissorção de cromo(III) ($C^0=12,63$ meq/L) e liberação de cálcio e magnésio pela alga marinha *Sargassum* sp.

A liberação destes íons durante a bioissorção do cromo pelo bioissorvente evidencia que a bioissorção do cromo pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp. envolve um processo de troca iônica.

A troca iônica do íon Cr(III) pelos íons Ca^{+2} e Mg^{+2} está provavelmente relacionada com a presença do alginato de cálcio e magnésio nas paredes celulares da alga.

As Figuras 14 e 15 apresentam a razão da variação molar entre o íon cromo removido da solução e dos íons Ca^{+2} e Mg^{+2} liberados pelo bioissorvente durante os testes cinéticos. Pode-se observar que não ficou estabelecida uma relação estequiométrica de troca iônica entre os íons, pois a razão molar entre os íons modificou com o tempo. Além disso, a razão da variação molar entre os íons captados e liberados apresentou um comportamento distinto dependendo do valor inicial da concentração da solução de cromo.

A liberação dos íons Ca^{+2} e Mg^{+2} durante a captação de íons metálicos por biomassa de algas marinhas têm sido reportado por diversos estudos CRIST *et al.* (1994), COSSICH (2000), MATOS *et al.* (1998), DUARTE *et al.* (1998), KRATOCHVIL *et al.* (1995).

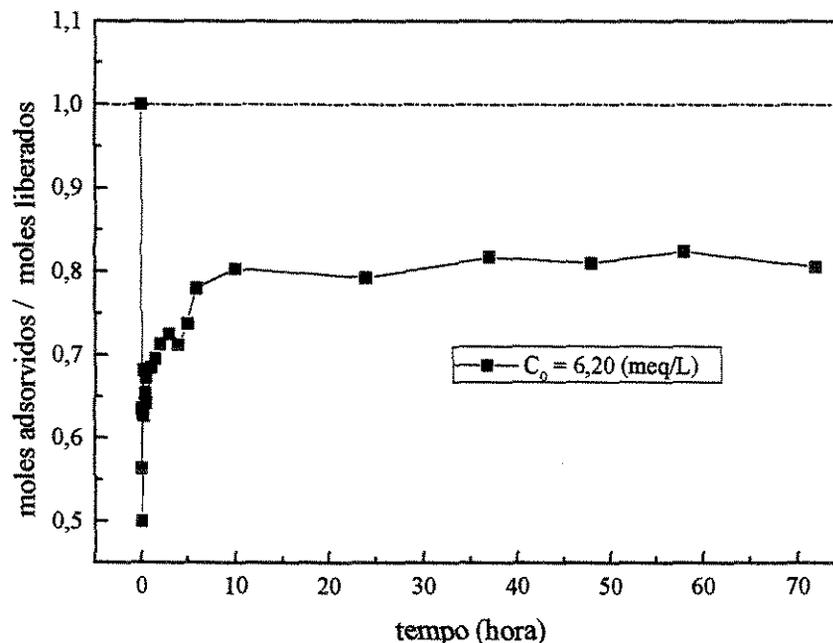


Figura 14 - Razão da variação molar entre os íons captados de cromo(III) ($C^0 = 6,20$ meq/L) e liberados pela alga marinha *Sargassum* sp.

COSSICH (2000) utilizando a biomassa de alga marinha *Sargassum* sp. nas formas in natura (sem tratamento químico) e ligada com cálcio, na remoção do cromo, verificou a inexistência de uma estequiometria definida de troca entre os íons Cr^{+3} , Ca^{+2} e Mg^{+} . Além disso, mesmo na biomassa ligada com cálcio verificou que na sorção do cromo ocorria liberação dos íons Mg^{+} pela biomassa, indicando que o tratamento utilizado no preparo da biomassa foi inadequado para garantir que os sítios do bioissorvente fossem ocupados apenas por uma única espécie iônica

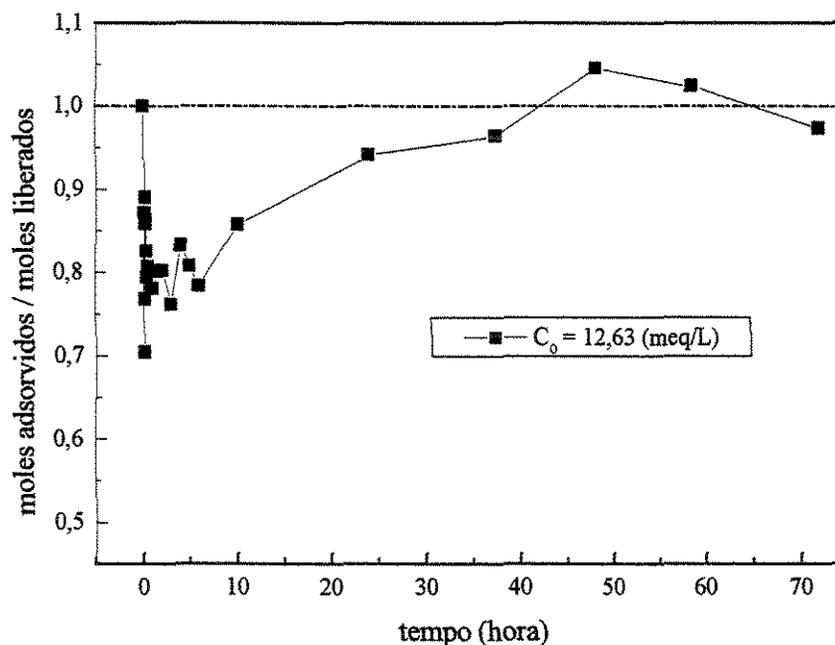


Figura 15 - Razão da variação molar entre os íons capturados de cromo(III) ($C^0 = 12,63$ meq/L) e liberados pela alga marinha *Sargassum* sp.

O modelo cinético proposto não conseguiu representar a cinética de sorção do cromo pela biomassa de alga marinha, provavelmente devido as possíveis reações que estariam ocorrendo no meio aquoso.

V.3.2 – Avaliação da cinética da bio-sorção do cobre(II) pela alga marinha *Sargassum* sp.

Foram realizados dois experimentos em duplicata para a avaliação das curvas cinéticas de remoção do íon cobre pelo bio-sorvente, nas seguintes concentrações 5,84 e 10,97 meq/L de cobre.

A Figura 16 representa os resultados obtidos nos testes cinéticos para a captura de cobre, em duas concentrações iniciais diferentes.

Pelos resultados obtidos pode-se verificar que um tempo de contato entre as fases no mínimo de 8 horas foi necessário para que o sistema alcançasse o equilíbrio. Para

garantir a condição de equilíbrio nos ensaios de levantamento das isothermas do cobre, empregou-se um tempo de contato de 48 horas.

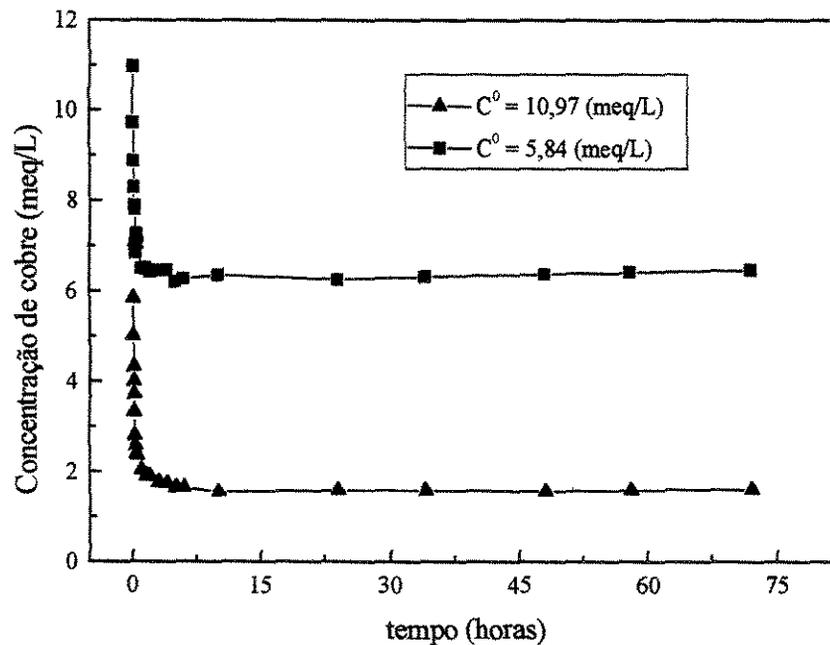


Figura 16- Cinética da bioadsorção do cobre(II) pela alga marinha *Sargassum* sp.

A Figura 17 representa a fração de cobre removida da solução pelo bioadsorvente em função do tempo, os resultados obtidos mostram que após 30 minutos cerca 87% do cobre foi removido, quando $C^0 = 10,97$ meq/L e em torno de 82% de remoção, ocorre quando $C^0 = 5,84$ meq/L. Entretanto, independente do valor da concentração inicial, o tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio foi o mesmo.

Os resultados obtidos dos testes cinéticos de bioadsorção do cobre, indicaram que a remoção do cobre é rápida e estão em concordância com os outros estudos de remoção do cobre por biomassa de algas.

CRIST *et al.* (1988, 1990) avaliaram a bioadsorção de prótons por células de algas, e verificaram que a mesma consistia de um processo superficial e rápido, seguido por um transporte lento através da parede.

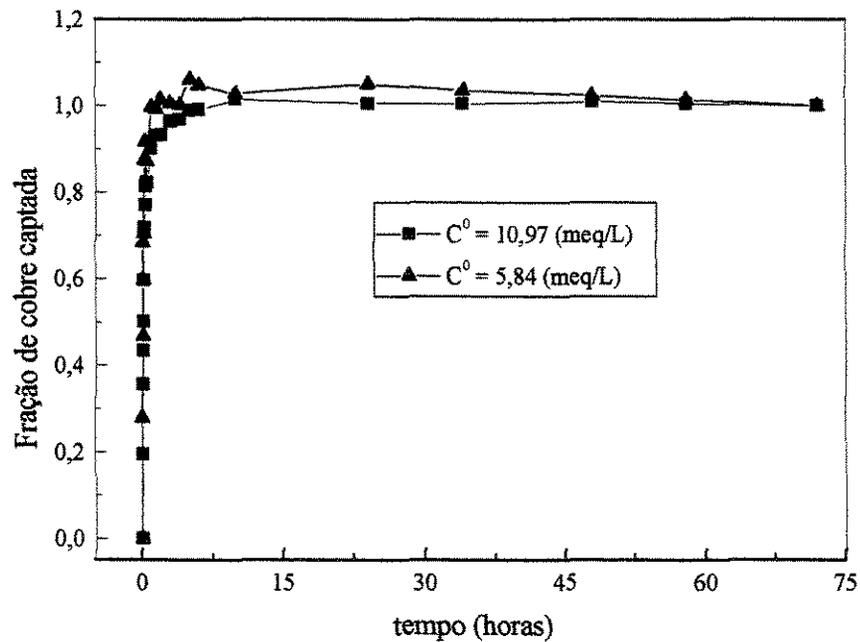


Figura 17- Fração de cobre(II) captada pela alga marinha *Sargassum* sp. em função do tempo

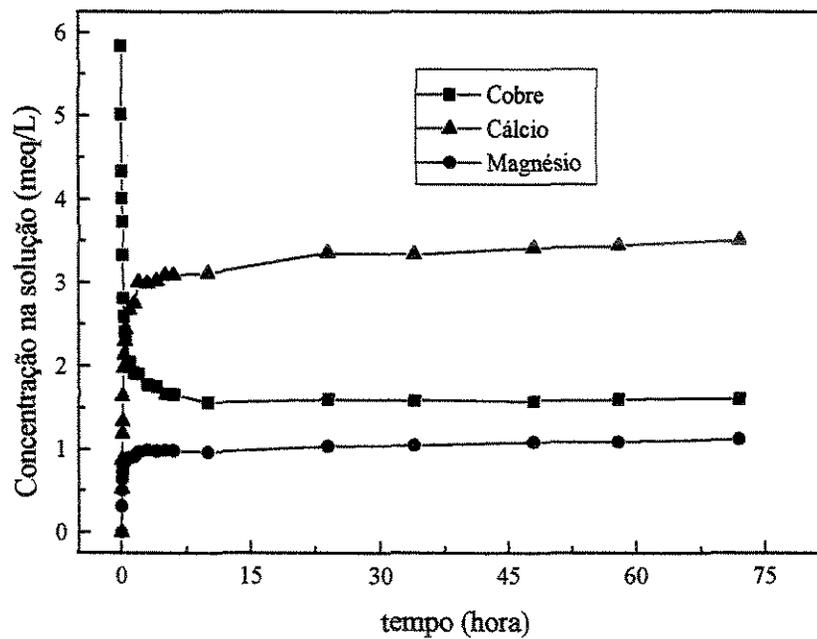


Figura 18 - Biossorção do cobre(II) ($C^0=5,84$ meq/L) e liberação de cálcio e magnésio pela alga marinha *Sargassum* sp.

Os testes cinéticos realizados por MATHEICKAL e HU (1998) na sorção do cobre pelos bioissorventes (DP95Ca e ER95Ca) desenvolvidos a partir do processamento das biomassas de algas marinhas *Durvillaea potatorum* e *Ecklonia radiata*, mostraram que após 30 minutos cerca de 90% do cobre tinha sido adsorvido, no intervalo de tempo de 30 a 60 minutos a taxa de adsorção foi lenta e após decorrido 1 hora não observou-se adsorção significativa.

COSTA *et al.* (1996) investigaram a sorção do íon cobre pela biomassa de alga marinha *Sargassum* sp. Os resultados dos testes cinéticos mostraram que o equilíbrio ficou estabelecido em torno de 50 minutos para o cobre.

As amostras retiradas durante os ensaios cinéticos foram avaliadas quanto aos teores de cobre, removido da solução, e de cálcio e magnésio liberados pelo material bioissorvente durante o ensaio. Estes resultados estão apresentados nas Figura 18 e 19, pode-se observar que as concentrações dos íons cálcio e magnésio na solução aumentaram com o tempo, indicando que durante a ocupação dos sítios pelo íon cobre que era bioissorvido, ocorria deslocamento dos íons cálcio e magnésio para a solução.

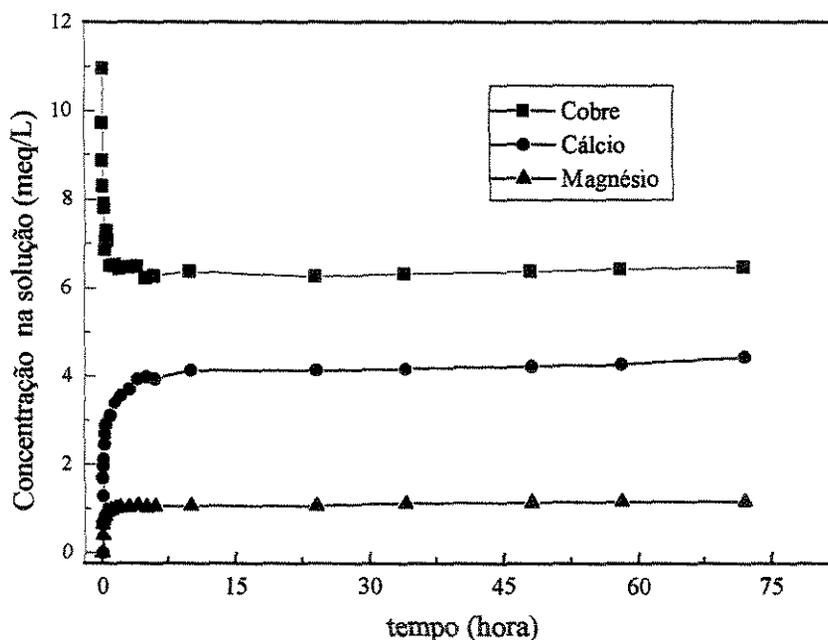


Figura 19 - Bioissorção do cobre(II) ($C^0 = 10,97$ meq/L) e liberação de cálcio e magnésio pela alga marinha *Sargassum* sp.

A liberação dos íons Ca^{+2} e Mg^{+2} durante a remoção do cobre na solução pelo material bioissorvente evidencia também que a bioissorção do cobre pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp. envolve um processo de troca iônica.

As Figuras 20 e 21 representam os resultados dos dados experimentais e da simulação do modelo cinético, apresentado na secção IV.4 e descrito pelas Equações (93) e (94). Pode-se observar nestas Figuras que o modelo proposto conseguiu representar apropriadamente a cinética de sorção do cobre. Os parâmetros empregados pelo modelo na simulação das curvas cinéticas da bioissorção do cobre estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros do modelo cinético e concentração de equilíbrio do cobre no bioissorvente

Concentração inicial do cobre (meq/L)	Concentração de equilíbrio do cobre no bioissorvente (meq/g)	Parâmetro ajustado (h^{-1})
5,84	2,90	5,00
10,97	3,09	8,25

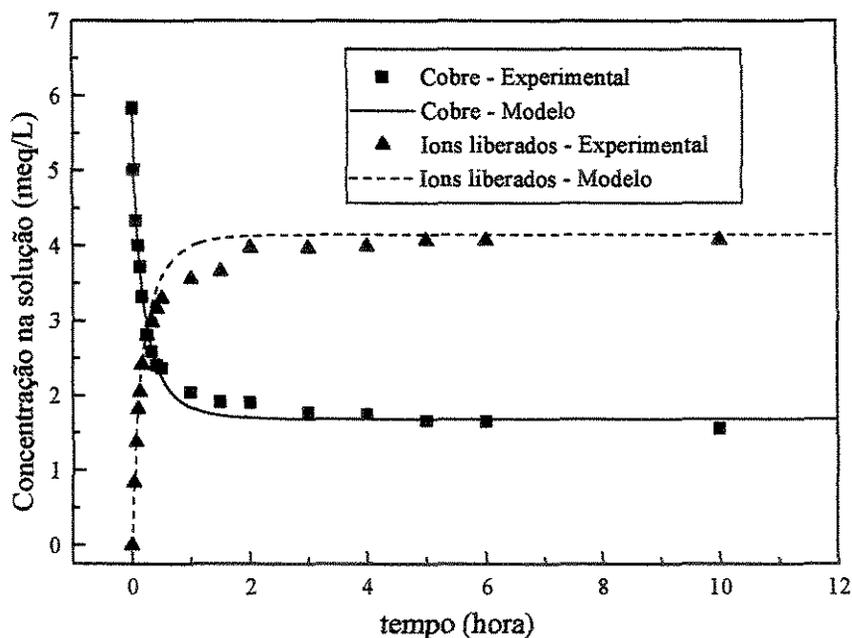


Figura 20 - Evolução das concentrações dos íons cobre(II) ($C^0=5,84$ meq/L) e liberados pela alga marinha *Sargassum* sp. experimental e do modelo.

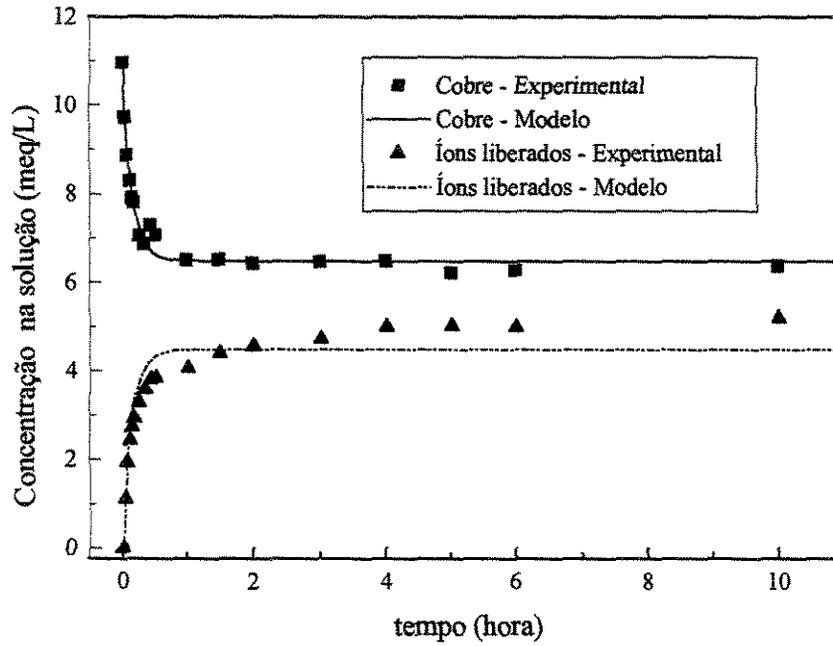


Figura 21 - Evolução das concentrações dos íons cobre(II) ($C^0=10,97$ meq/L) e liberados pela alga marinha *Sargassum* sp. experimental e do modelo

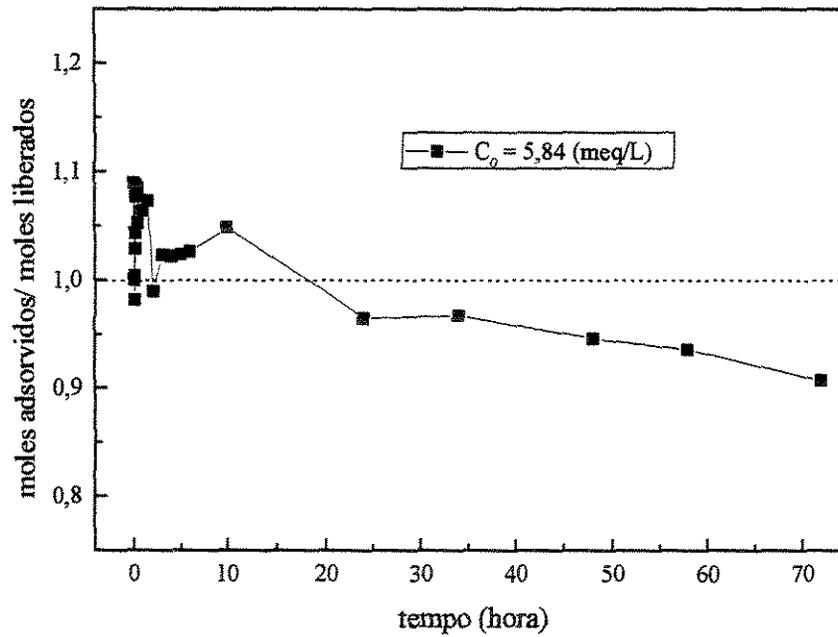


Figura 22 - Razão da variação molar entre os íons captados de cobre(III) ($C^0=5,84$ meq/L) e liberados pela alga marinha *Sargassum* sp.

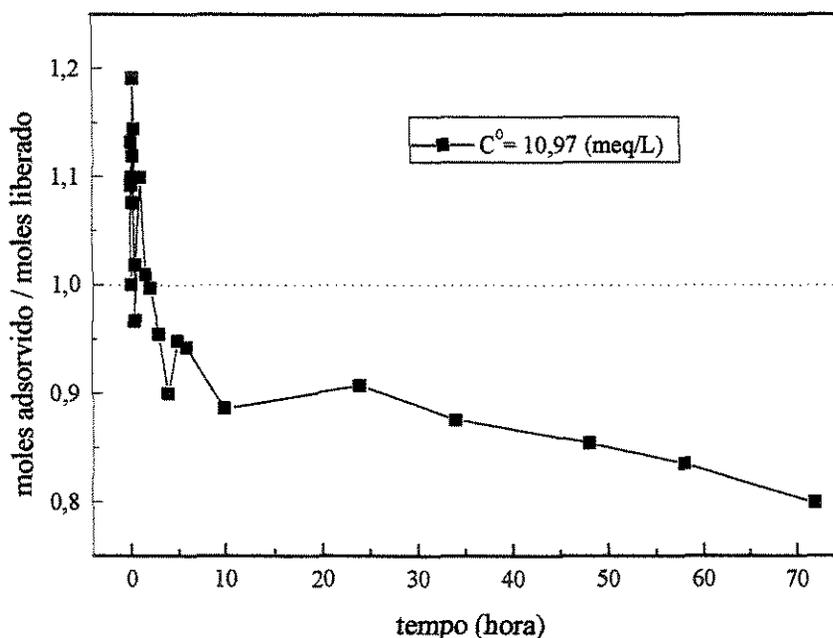


Figura 23 - Razão da variação molar entre os íons captados de cobre(II) ($C^0 = 10,97$ meq/L) e liberados pela alga marinha *Sargassum* sp.

As Figuras 22 e 23 representam a razão da variação molar entre o íon cobre removido da solução e dos íons Ca^{+2} e Mg^{+2} liberados pelo biossorvente nos testes cinéticos. Pode-se observar que não ficou estabelecida uma relação estequiométrica de troca iônica entre os íons, pois a razão molar entre os íons modificou-se com o tempo. Além disso, a razão da variação molar entre os íons captados e liberados apresentou um comportamento distinto, dependente do valor inicial da concentração da solução de cobre .

V.3.3 – Avaliação da cinética da biossorção da mistura binária dos íons metálicos cromo(III) e cobre(II) pela alga marinha *Sargassum* sp.

Na mistura binária (cromo + cobre), também foram realizados dois ensaios em duplicata para avaliar as curvas cinéticas de remoção dos íons. Foram preparadas duas soluções, uma de concentração 2,19 meq/L de cromo e 1,85 meq/L de cobre e uma outra solução de concentração 6,38 meq/L de cromo e 5,60 meq/L de cobre.

Na Tabela 13 são apresentadas as quantidades de metais removidas pela biomassa de alga marinha *Sargassum* sp. nos dois testes cinéticos realizados com a mistura binária. As Figuras 24 e 25 representam as curvas cinéticas de remoção dos íons cromo e cobre na mistura binária.

Tabela 13 - Quantidade de metal retida pela biomassa de alga marinha *Sargassum* sp. nos testes cinéticos da mistura binária.

Concentração inicial (meq/L)		Concentração de equilíbrio do metal no biossorvente (meq/g)	
Cromo	Cobre	Cromo	Cobre
2,19	1,85	1,28	0,85
6,38	5,60	1,84	0,82

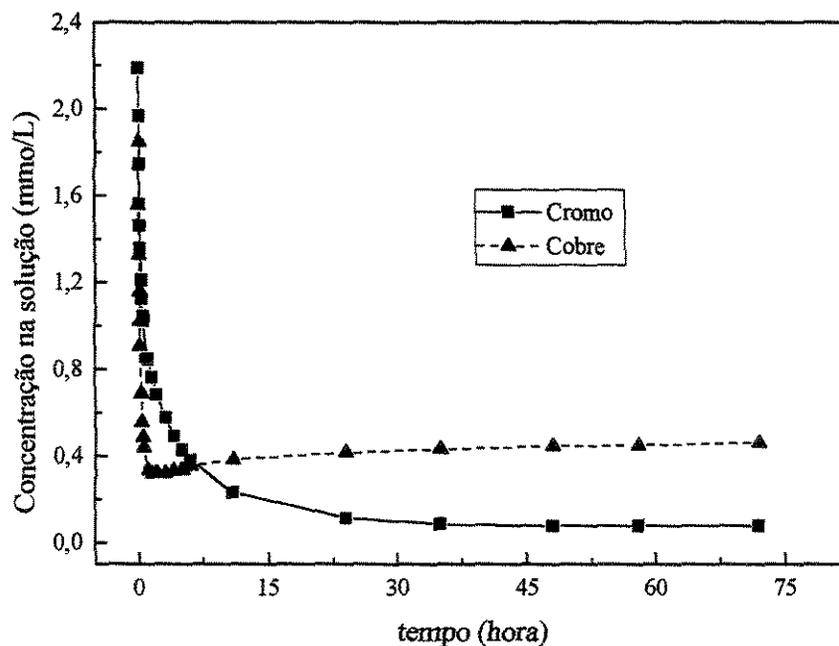


Figura 24 - Cinética da bioadsorção da mistura binária cromo(III) ($C^0=2,19$ meq/L) e cobre(II) ($C^0=1,85$ meq/L) pela alga marinha *Sargassum* sp.

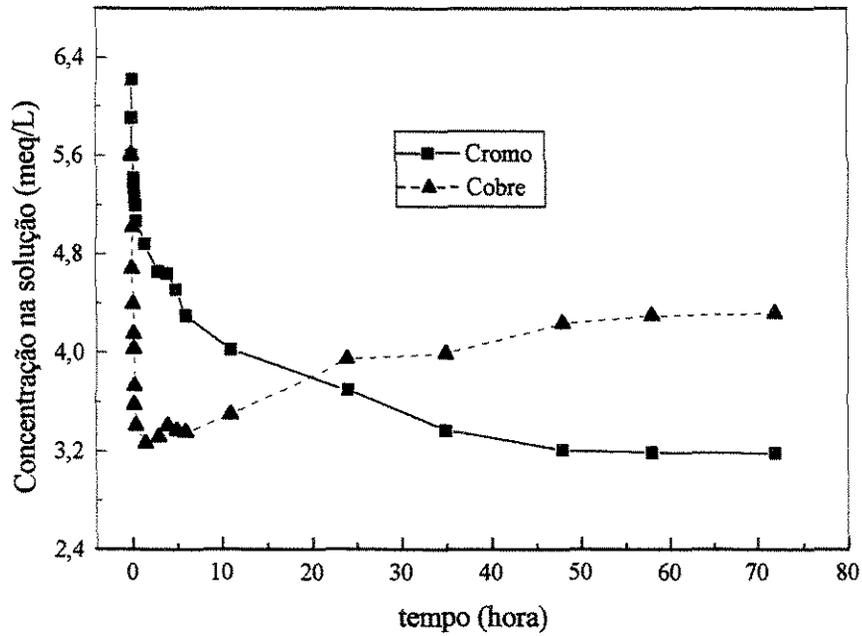


Figura 25 - Cinética da bioadsorção da mistura binária cromo(III) ($C^0=6,38$ meq/L) e cobre(II) ($C^0=5,60$ meq/L) pela alga marinha *Sargassum* sp.

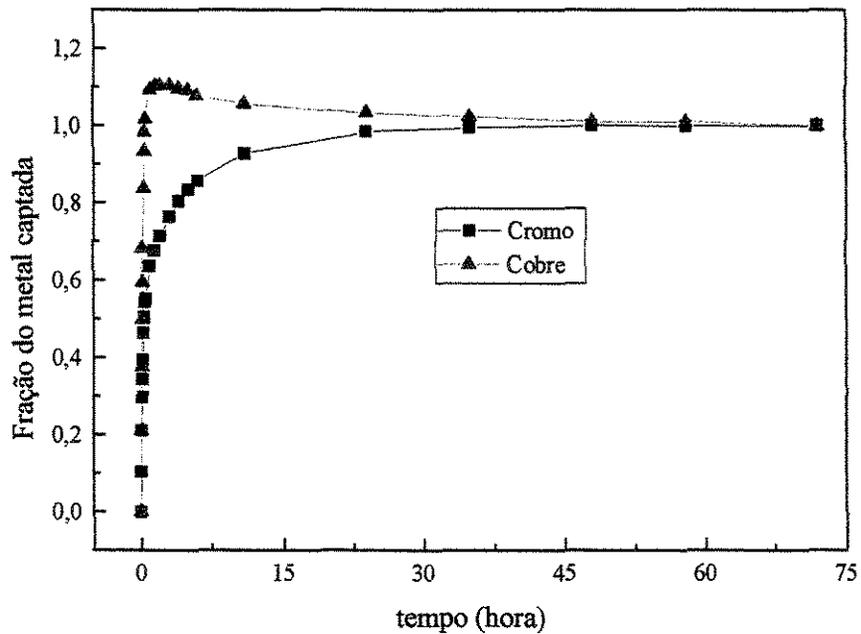


Figura 26 - Evolução da remoção dos íons cromo(III) ($C^0=2,19$ meq/L) e cobre(II) ($C^0=1,85$ meq/L) pela alga marinha *Sargassum* sp.

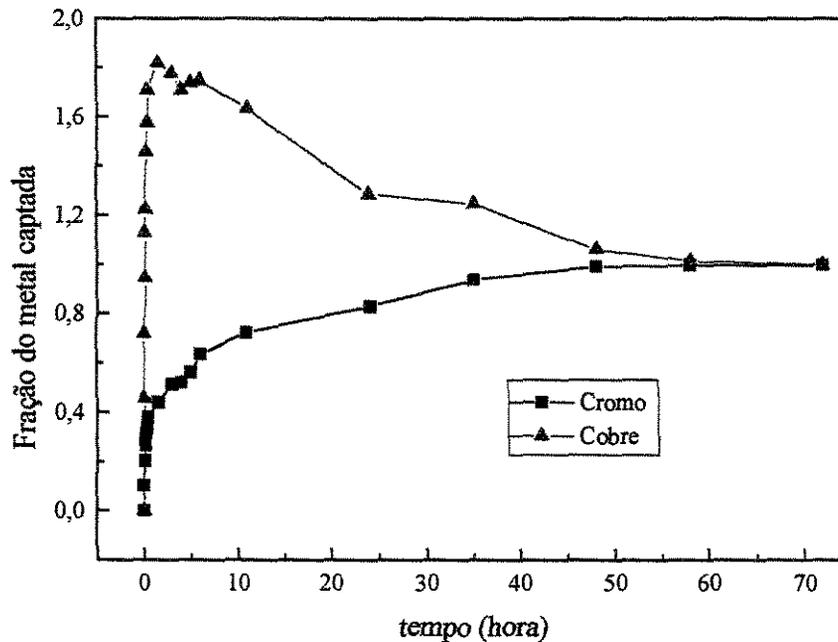


Figura 27 - Evolução da remoção dos íons cromo(III) ($C^0=6,38$ meq/L) e cobre(II) ($C^0=5,60$ meq/L) pela alga marinha *Sargassum* sp.

Pelos resultados obtidos dos testes cinéticos representados pelas Figuras 24 a 27, pode-se verificar que foi necessário um tempo de contato entre as fases de no mínimo de 48 horas para que o sistema alcançasse o equilíbrio. Para garantir a condição de equilíbrio nos ensaios de levantamento das isothermas binárias empregou-se um tempo de contato de 72 horas.

As Figuras 26 e 27 apresentam as frações dos íons metálicos removidos da solução pelo bioissorvente em função do tempo. Pode-se observar nestas Figuras que a concentração inicial dos íons metálicos interferiam no formato da curva. Nas duas curvas cinéticas da mistura binária, observou-se que inicialmente o íon cobre era captado mais rapidamente do que o íon cromo. Além disso, verificou-se que, com o decorrer do tempo a concentração do íon cobre na solução aumentava, isto é, o cobre estava sendo dessorvido pela biomassa.

No início da adsorção existem diversos sítios disponíveis, como as proporções entre os íons são próximas e o cobre tem uma maior mobilidade ele acaba ocupando mais sítios do que o íon cromo. No decorrer da adsorção o cromo migra até a superfície do bioissorvente e ocupa os sítios disponíveis e alguns sítios ocupados pelo cobre, pois o cromo tem uma maior afinidade pela alga marinha *Sargassum* sp do que o cobre. Quando isto

ocorre, observa-se um aumento da concentração do cobre na solução, conforme ilustrado nas Figuras 26 e 27.

V.3.4 – Isotermas de Sorção

Para avaliar o desempenho da capacidade de remoção dos íons cromo(III) e cobre(II) pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp., foram levantados dados de equilíbrio em duplicata da sorção individual e da mistura binária dos íons cromo e cobre na temperatura de 30°C. Os experimentos foram realizados em sistema fechado e em batelada.

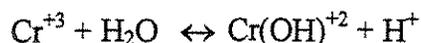
Os dados de equilíbrio de sorção individual dos íons cromo e cobre foram representados pelos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. As constantes dos modelos tiveram seus valores ajustados pelo método da Máxima Verossimilhança (VALKÓ e VAJDA, 1987; VAMOS e HAAS, 1994), que minimiza uma função objetivo, levando em conta os erros envolvidos nas medidas das variáveis dependentes e independentes, diferente do método dos mínimos quadrados, normalmente utilizado, cuja função objetivo a ser minimizada considera apenas os erros nas variáveis dependentes. A avaliação do erro envolvida em todas as variáveis tem demonstrado fornecer estimativa de parâmetros mais precisos do que as obtidas pela regressão dos mínimos quadrados (VAMOS e HAAS, 1994). O programa computacional utilizado foi adaptado do original de STRAGEVITCH e D'ÁVILA (1997).

V.3.5 – Tratamento dos dados de equilíbrio do íon cromo(III)

Foram realizados dois ensaios de sorção do íon cromo pela biomassa de alga marinha *Sargassum* sp., um teste com correção do pH (fixo em 3,5) e outro sem correção.

Os valores iniciais e finais dos pHs das soluções empregadas no levantamento da isoterma do cromo sem correção do pH são apresentados na Tabela 14. O valor final do pH

nestas soluções foi próximo de 3,0. Pode-se observar nesta Tabela que houve uma redução do valor do pH, isto é, um indicativo que na sorção do íon cromo(III) está ocorrendo uma reação de hidrólise representada por:



Esta reação gera cátions bivalentes $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$ e prótons os quais contribuem para aumentar a acidez da solução, caso o íon $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$ esteja sendo captado pela biomassa a reação desloca-se para a direita e a solução torna-se mais ácida.

KRATOCHVIL *et al.* (1998) também observaram a redução do pH durante a remoção do íon cromo pela biomassa *Sargassum flutains*.

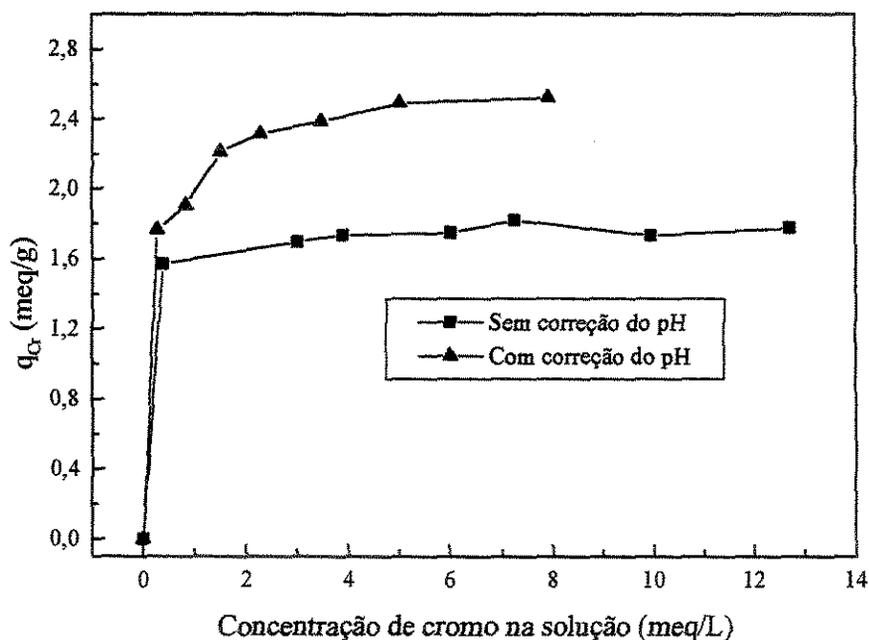


Figura 28 - Dados de equilíbrio do sistema da bio sorção do cromo(III) pela alga marinha *Sargassum* sp.; temperatura = 30°C

Na Figura 28 estão representados os dados experimentais de equilíbrio de sorção do íon cromo pela biomassa de alga marinha na temperatura de 30°C. Verificou-se que a quantidade de cromo retida pela biomassa de alga marinha foi maior quando na construção da isoterma com controle de pH em 3,5, isto se justifica em função do valor do pH final.

O efeito do pH na sorção está relacionado com o estado iônico dos grupos funcionais do bioissorvente, bem como a forma iônica dos íons metálicos. Valores reduzidos de pH favorecem a competição entre os íons metálicos e o íon H^+ pelos dos sítios do material bioissorvente. Portanto, o aumento do pH reduz a concentração do íon H^+ favorecendo a captação do íon metálico.

A carboxila tem sido identificada como o principal grupo químico responsável na remoção dos íons pelas biomassas de algas. O aumento do pH favorece a dissociação do grupo carboxila aumentando o número de sítios disponíveis.

Tabela 14 – Valores das concentrações iniciais e dos pHs iniciais e finais da solução de cromo

Concentração inicial (meq/L)	pH Inicial	pH final 1 replica	pH final 2 replica
5,55	3,47	3,35	3,42
6,64	3,52	3,14	3,12
8,15	3,39	3,01	3,05
9,49	3,42	2,97	3,04
10,92	3,4	3,00	2,97
13,06	3,4	2,97	2,97
17,07	3,36	2,88	2,88

Os valores das constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich utilizados para gerar as curvas das Figuras 29 e 30 são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Constantes dos Modelos de Langmuir e Freundlich de sorção do cromo pela biomassa de alga marinha *Sargassum* sp.

Isoterma	Modelo de Langmuir		Modelo de Freundlich	
	q_m (meq/g)	b (L/meq)	a (meq/g) (L/meq) ⁿ	n
Sem correção do pH	1,77 +/- 0,02	20,53 +/- 4,7	1,64 +/- 0,06	0,036 +/- 0,07
Com correção do pH	2,61 +/- 0,07	4,09 +/- 0,9	2,04 +/- 0,09	0,12 +/- 0,01

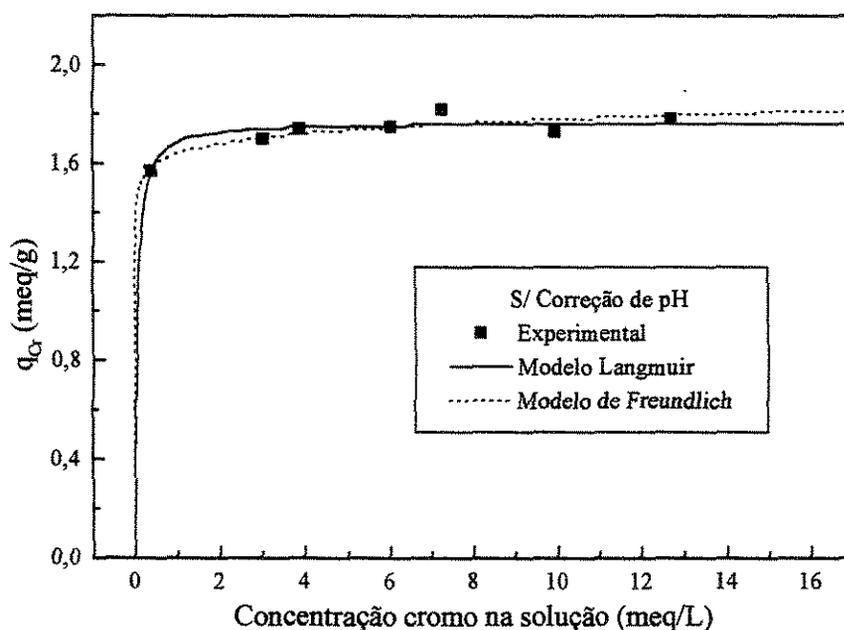


Figura 29 - Isotherma de sorção do cromo(III) pela alga marinha *Sargassum* sp. (sem correção de pH); temperatura = 30°C

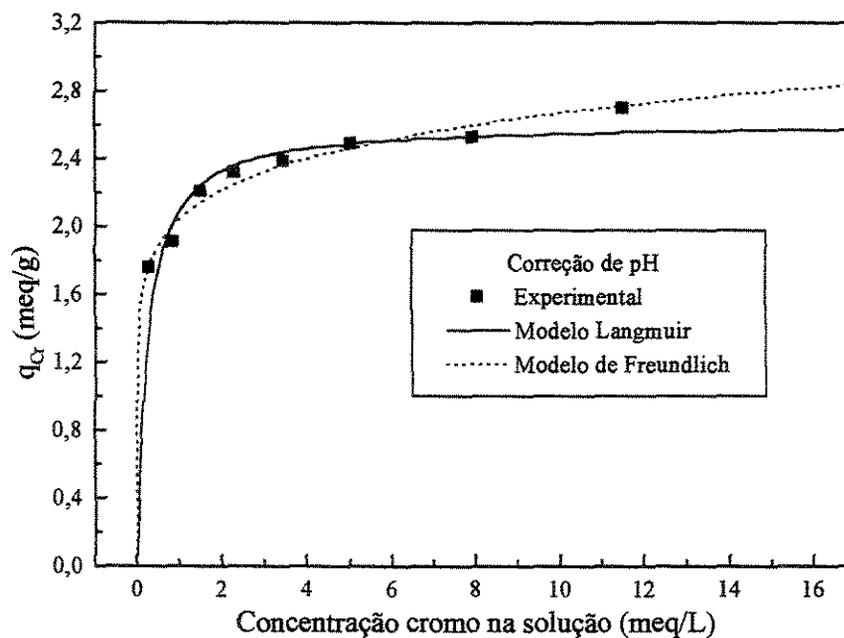


Figura 30 - Isotherma de sorção do cromo(III) pela alga marinha *Sargassum* sp., pH = 3,5; temperatura = 30°C

KRATOCHVIL *et al.* (1998) investigaram a remoção do cromo(III) pela biomassa de alga marinha *Sargassum* na forma protonada. A capacidade de remoção do íon cromo foi de 0,769 meq/g em pH 4,0, deve-se salientar que em seus ensaios foi empregado o tempo de equilíbrio de 6 horas no levantamento das isotermas.

V.3.6 – Tratamento dos dados de equilíbrio do íon cobre(II)

Foram realizados três testes de sorção do íon cobre, um ensaio sem correção do pH e dois ensaios com pH controlado em 3,5. Em um dos testes com correção do pH foi utilizada a solução 0,1 N de hidróxido de sódio e 0,1 N de ácido sulfúrico, enquanto que no outro ensaio empregou-se solução 0,1 N de hidróxido de sódio e 1 N de ácido sulfúrico. Os resultados experimentais do estudo de equilíbrio do sistema cobre-biossorvente estão apresentados na Figura 31.

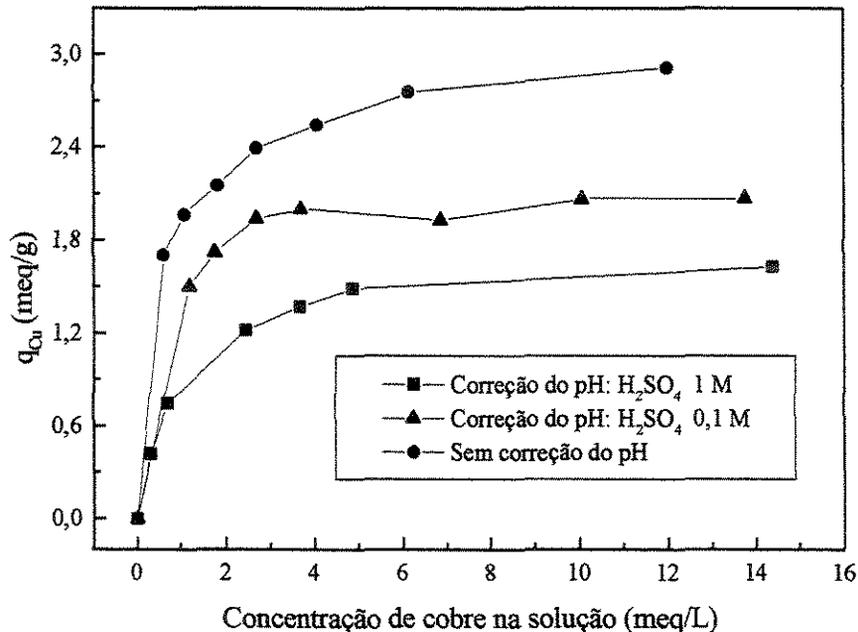


Figura 31 - Dados de equilíbrio do sistema da biossorção do cobre (II) pela alga marinha *Sargassum* sp.; temperatura = 30°C

Os valores iniciais e finais dos pHs das soluções empregadas no levantamento da isoterma do cobre sem correção do pH são apresentados na Tabela 16, o valor final do pH variou na faixa de 4,0 até 4,9, dependendo do valor da concentração inicial da solução de cobre. A remoção do cobre pela biomassa de alga marinha resultou num aumento do pH da solução, portanto na obtenção dos dados de equilíbrio em pH 3,5 foi necessário adicionar soluções ácidas para corrigir o pH no valor desejado.

Na primeira isoterma com correção de pH utilizou-se ácido sulfúrico de concentração 1 M. Após o sistema entrar em equilíbrio (48 horas) a solução foi separada do material bioissorvente por filtração. O papel filtro usado na separação era reutilizado. Verificou-se que nos casos de separação das amostras de soluções de cromo o papel filtro era utilizado um maior número de vezes do que nas filtrações das soluções de cobre, além disso, também foi observado que ao término dos ensaios dos dados de equilíbrio do cobre, a solução apresentava uma coloração turva acentuada. Estas observações dão indicativos de que o ácido poderia estar atacando o bioissorvente. Por este motivo, decidiu-se analisar se a concentração do ácido estava interferindo no equilíbrio. Para tanto, foi obtida uma nova isoterma com correção do pH pela adição de ácido sulfúrico com concentração 0,1 M.

Tabela 16 - Concentração inicial e pHs inicial e final da solução de cobre

Concentração inicial (meq/L)	pH Inicial	pH final 1 replica	pH final 2 replica
5,56	3,20	4,78	4,75
6,76	3,20	4,57	4,89
8,04	3,20	4,24	4,78
9,50	3,20	4,38	4,32
11,42	3,20	4,11	4,00
14,02	3,20	3,98	4,14
20,40	3,20	3,79	3,95

Os resultados da Figura 31 mostram que nas isotermas com correção de pH, houve influência da concentração do ácido na quantidade de metal removido. Para o ácido de menor concentração houve uma maior capacidade de remoção do cobre, possivelmente

devido ao ataque do ácido no biossorvente e consequentemente destruição de alguns sítios ativos.

Os valores das constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich utilizados para gerar as curvas das Figuras 32, 33 e 34 são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Constantes dos Modelos de Langmuir e Freundlich de sorção do cobre pela alga marinha *Sargassum sp.*

Isoterma	Modelo de Langmuir		Modelo de Freundlich	
	q_m (meq/g)	b (L/meq)	a (meq/g) (L/meq) ⁿ	n
correção do pH 1 N H ₂ SO ₄	1,76 +/- 0,02	1,01 +/- 0,04	0,76 +/- 0,16	0,35 +/- 0,04
correção do pH 0,1 N H ₂ SO ₄	2,17 +/- 0,06	2,12 +/- 0,36	1,59 +/- 0,22	0,11 +/- 0,03
Isoterma sem correção do pH	2,96 +/- 0,08	1,75 +/- 0,24	1,94 +/- 0,12	0,18 +/- 0,01

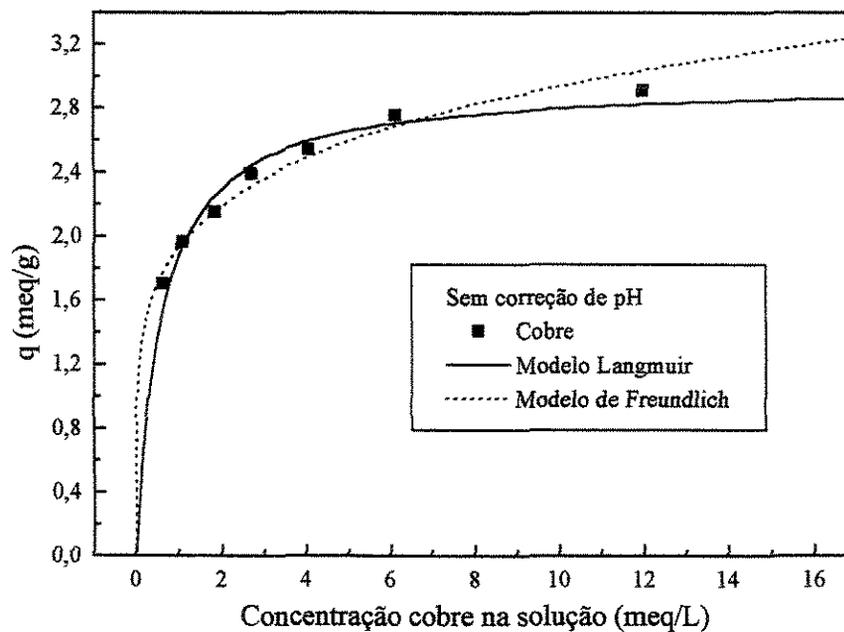


Figura 32 - Isoterma de sorção do cobre(II) pela alga marinha *Sargassum sp.* sem controle de pH; temperatura = 30°C

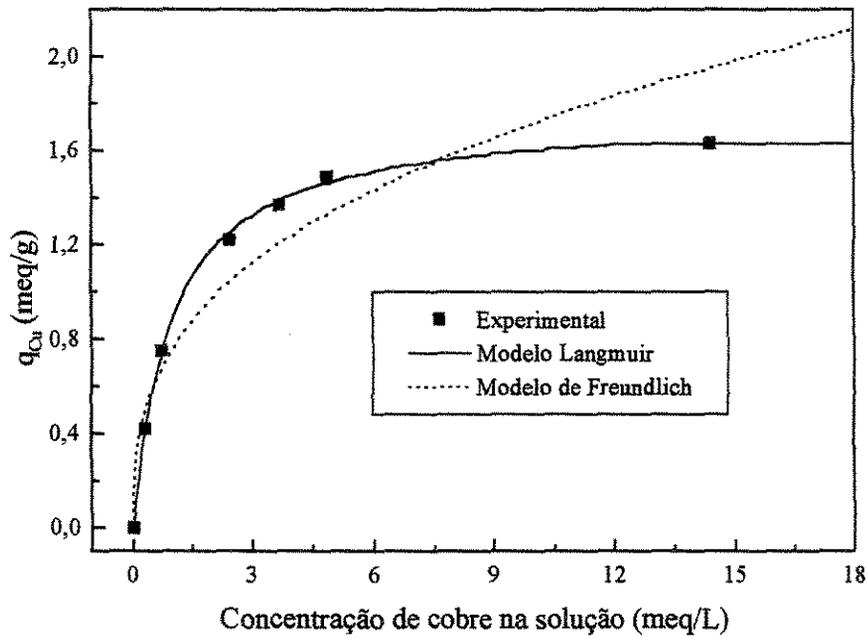


Figura 33 - Isotherma de sorção do cobre(II) pela alga marinha *Sargassum sp.*
 pH = 3,5 (1 N H₂SO₄); temperatura = 30°C

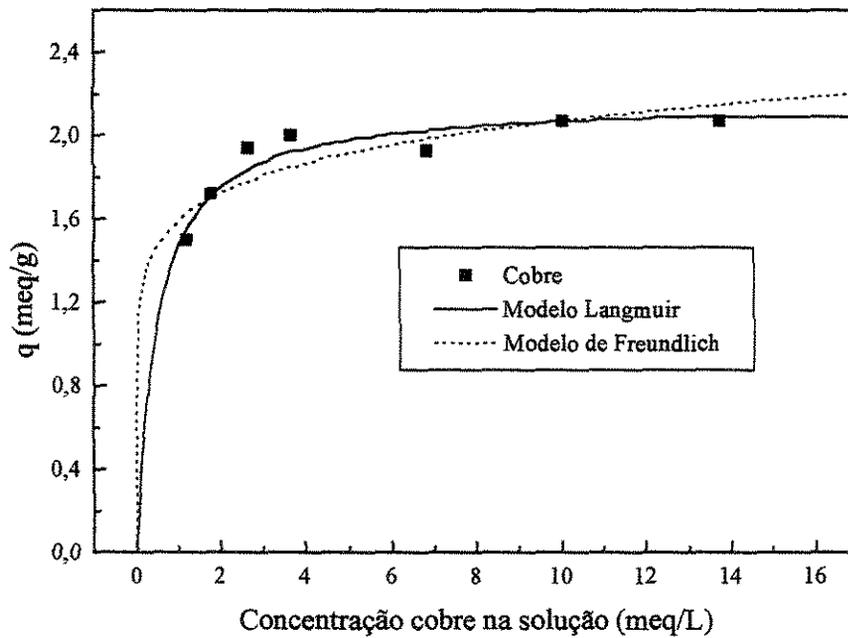


Figura 34 - Isotherma de sorção do cobre(II) pela alga marinha *Sargassum sp.*,
 pH = 3,5 (0,1 N H₂SO₄); temperatura = 30°C

As Tabelas 5, 6 e 17 apresentam a capacidade de remoção do cobre utilizando biomassas de diferentes tipos de algas marinhas. Em pH 3,5 a alga marinha *Sargassum* sp. teve capacidade de remoção do cobre próxima a das algas *Durvillaea potatorum* e *Ecklonia radiata* e superior ao da alga *Cymodocea nodosa*.

V.3.6 – Tratamento dos Dados de Equilíbrio da mistura binária dos íon cromo(III) e cobre(II)

Foram realizados testes de sorção da mistura binária dos íons cromo e cobre pela alga marinha *Sargassum* sp. na temperatura de 30° C e em pH 3,5. Os dados experimentais obtidos foram representados empregando seis modelos de isotermas de adsorção distintos, cujas expressões matemáticas são apresentados na secção 4.3-3. A Tabela 18 identifica e classifica os modelos empregados para representar os dados binários de equilíbrio.

Tabela 18 – Modelos empregados para representar os dados de equilíbrio binários da bioadsorção

Modelos	Equação	Constantes
1- Langmuir	79	q_m, b_1, b_2
2- Langmuir Modificado	85	q_m, b_1, b_2, K
3- Langmuir Modificado	86	q_m, b_1, b_2, k_1, k_2
4- Langmuir Freundlich	87	q_m, b_1, b_2, k_1, k_2
5- Freundlich	88-89	$\alpha_{11}, \alpha_{12}, \alpha_{21}, \alpha_{22}, a_{12}, a_{21}$
6- Jain e Snowyink	90-91	$q_{m_1}, q_{m_2}, b_1, b_2$

Na Tabela 19 são apresentados os valores das constantes para os modelos de isotermas de adsorção empregados para representar os dados binários de equilíbrio. A constante b_j da isoterma de Langmuir representa a razão entre as taxas de sorção e dessorção. Portanto, grandes valores desta constante indicam uma maior afinidade do metal

pelo sítios do material adsorvente. Observando-se, os resultados apresentados na Tabela 19, verifica-se que o íon cromo apresentou uma maior afinidade pela alga *Sargassum* sp. do que o íon cobre.

Tabela 19 – Parâmetros binários das isotermas de adsorção

Modelos	Parâmetros do modelo
1 – Langmuir	$q_m = 3,24$ (meq/g) $b_1 = 1,14$ (L/meq), $b_2 = 0,26$ (L/meq)
2 – Langmuir Modificado	$q_m = 2,58$ (meq/g), $b_1 = 6,76$ (L/meq) $b_2 = 0,54$ (L/meq), $K = 0,76$ (L/meq) ²
3 – Langmuir Modificado	$q_m = 2,21$ (meq/g), $b_1 = 5,83$ (L/meq) $b_2 = 1,41$ (L/meq), $k_1 = 0,72$, $k_2 = 1,03$
4 – Langmuir Freundlich	$q_m = 3,33$ (meq/g), $b_1 = 1,60$ (L/meq) $b_2 = 0,35$ (L/meq), $k_1 = 0,42$, $k_2 = 0,68$
5 – Freundlich	$a_{12} = 0,13$, $a_{21} = 3,04$, $\alpha_{11} = 0,47$ $\alpha_{12} = 0,73$, $\alpha_{21} = 0,33$, $\alpha_{22} = 0,65$
6 - Jay e Snowyink	$q_{m_1} = 2,80$ (meq/g), $q_{m_2} = 1,03$ (meq/g) $b_1 = 3,29$ (L/meq), $b_2 = 4,35$ (L/meq)

No modelo de Langmuir modificado (2), a constante K está relacionada com a razão entre as taxas de formação e consumo do complexo $B-M_1-M_2$. Verifica-se que para este modelo, o valor da constante K é superior aos valor das constante b_2 , indicando que a formação do complexo $B-M_1-M_2$ é mais favorável do que a formação do complexo $B-M_2$ e menos favorável do que $B-M_1$. Os valores das constantes b_1 e b_2 obtidas para este modelo, indicaram uma maior preferência do biossorvente pelo íon cromo do que pelo íon cobre.

Pode-se observar que o valor da constante k_2 do modelo 3 é muito próximo da unidade, enquanto que o valor de k_1 obtido desviou de maneira significativa da unidade.

Valores das constantes k_1 e k_2 próximas a unidade indicam que o modelo 3 é similar ao modelo original de Langmuir.

CHONG e VOLESKY (1995) correlacionaram os dados de equilíbrio de sorção dos sistemas metálicos binários (Cu + Zn), (Cu + Cd) e (Zn + Cd) pela biomassa FCAN2, preparada a partir do processamento da alga marinha *Ascophyllum nodosum*, empregando os modelos 1, 2 e 3. Os resultados obtidos pelo emprego destes modelos para a representação dos dados de equilíbrio foram muito semelhantes, e o critério de escolha do melhor modelo foi baseado no menor número de parâmetros.

SÁNCHEZ *et al.* (1999) empregou os modelos 1, 2 e 3 para representar os dados de equilíbrio de sorção do sistema metálico binário (Cu + Zn) pela alga marinha *Cymodocea nodosa* em pH = 4,5. Os resultados obtidos por SÁNCHEZ (SÁNCHEZ *et al.*, 1999) foram semelhantes aos obtidos por CHONG (CHONG e VOLESKY, 1995).

Similarmente aos resultados obtidos nos modelos 1 e 2, as constantes dos modelos 3 e 4 indicaram que o cromo foi preferencialmente captado pela biomassa.

Os valores das constantes da isoterma binária de Freundlich não tem significado físico, pois sua formulação é empírica, desta forma não é possível obter nenhum tipo de informação a partir das constantes deste modelo. SAG e KUTSAL(1998) testaram os modelos 1, 3 e 4 para descrever os dados de equilíbrio binários de sorção dos íons Cu(II) e Zn pelo fungo *Rhizopus arrhizus* em pH = 4,0 e 5,0 e na temperatura de 25°C. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que somente o modelo de Freundlich conseguiu representar apropriadamente o equilíbrio do sistema.

O modelo de isoterma de adsorção proposto por Jain e Snowyin fundamenta-se em que parte da adsorção é não competitiva. A fração do íon cromo que é adsorvida sem competição com o cobre é proporcional à diferença $(q_{m_1} - q_{m_2}) = 1,77$ meq/g, enquanto que a fração da adsorção que ocorre com competição entre os íons é dada por $q_{m_2} = 1,03$ meq/g. Os valores dos parâmetros do modelo 6 revelam que o íon cromo tem uma maior afinidade pelos sítios do material sorvente do que o íon cobre, uma vez que em torno de 63% da capacidade de sorção do biossorvente ocorre sem competição, isto é, cerca de 63% do número total de sítios são acessíveis exclusivamente aos íons cromo, enquanto que nos sítios restantes ocorre uma competição entre os íons cromo e cobre por sua ocupação.

Na Tabela 20 estão representados a porcentagem de dados experimentais da concentração de equilíbrio do bioissorvente, calculada empregando os cinco modelos que possuem desvios inferiores a 10% em relação aos valores experimentais.

Tabela 20 - Porcentagem da concentração de equilíbrio no bioissorvente calculada com desvios na faixa (0-10%) em relação aos dados experimentais

Sistema	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5	Modelo 6
Metálico	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Cr	50,0	57,1	35,7	78,6	78,6	66,7
Cu	26,2	50,0	23,8	61,9	69,0	31,0
Cr + Cu	78,6	83,3	47,6	92,9	90,5	71,4

Os valores da somatória quadrática dos resíduos, do desvio médio absoluto (*AAD*) e da função objetivo para cada um dos modelos empregados para representar os dados de equilíbrio binário, são apresentados na Tabela 21, sendo o desvio médio absoluto definido pela seguinte expressão:

$$AAD = \frac{100}{n} \sum_{j=1}^n \left| \frac{q_j - q_j^*}{q_j} \right| \quad (95)$$

Na Tabela 22 são apresentados os resultados da aplicação do teste F para análise dos modelos, assumindo o nível de confiança de 95%. BOX e WETZ (1973) sugerem como critério para que a regressão seja estatisticamente significativa e útil para fins preditivos, que o valor da razão MQR/MQ_r deva ser no mínimo 4 a 5 vezes maior que o valor tabelado da distribuição F, em que MQR e MQ_r são as médias quadráticas da regressão e do resíduo, respectivamente. Este critério foi satisfeito por todos os modelos.

Nas Figuras 35 a 40 estão representados os valores experimentais e calculados da concentração de equilíbrio no bioissorvente utilizando os modelos descritos na Tabela 18. Observa-se que as menores dispersões dos dados ocorreram nos modelos 4 e 5, em concordância com a análise estatística apresentada nas Tabelas 21 e 22.

Tabela 21 - Análise Estatística dos modelos

Modelo da Isoterma	Número Parâmetros	Soma Quadrática dos resíduos	Desvio médio absoluto	Função Objetivo
1	3	7,247	21,40	6,66
2	4	2,204	10,28	1,37
3	5	8,833	21,04	6,12
4	5	1,287	8,41	0,91
5	6	1,218	8,16	0,87
6	4	2,312	12,73	2,21

Tabela 22 - TESTE F

Modelo da Isoterma	MQ_R/MQ_r , Cr	% da variação explicada Cr	MQ_R/MQ_r , Cu	% da variação explicada Cu
1	65,2	77,0	92,1	82,5
2	31,5	71,3	1123,9	98,9
3	28,0	75,2	61,5	86,9
4	42,6	82,1	915,7	99,0
5	24,1	83,2	456,9	98,9
6	61,9	81,5	76,9	46,2

A seleção do melhor modelo foi baseada nos resultados da análise de variância dos modelos empregados. As isotermas de Freundlich e Langmuir-Freundlich foram as que melhor representaram os dados de equilíbrio binários de biossorção. Verifica-se, através das Tabelas 21 e 22, que estes modelos apresentaram o menor desvio absoluto médio e o maior percentual de explicação dos dados.

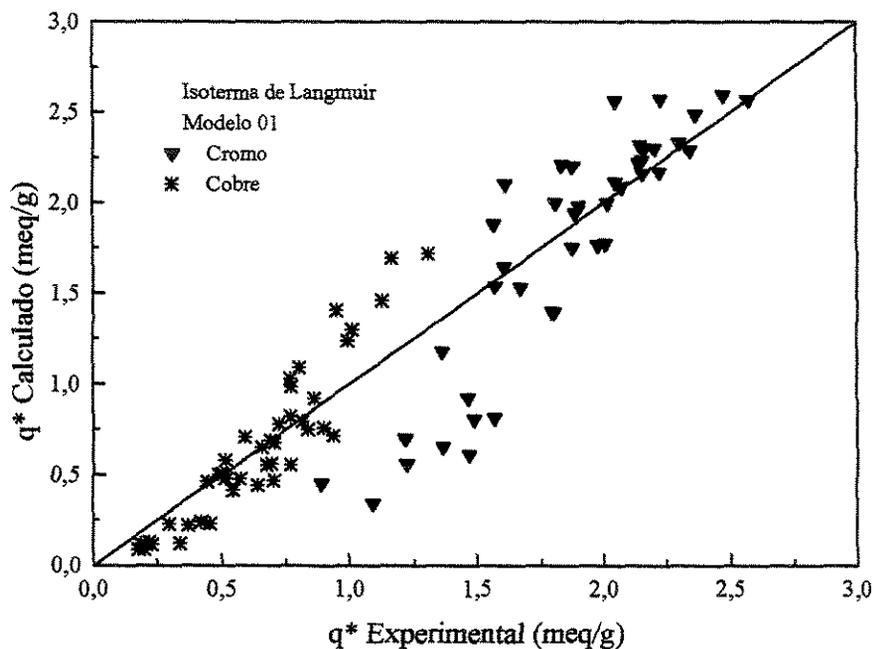


Figura 35 – Relação entre as capacidades de sorção de equilíbrio experimental e calculada empregando a isoterma de Langmuir – Modelo 01.

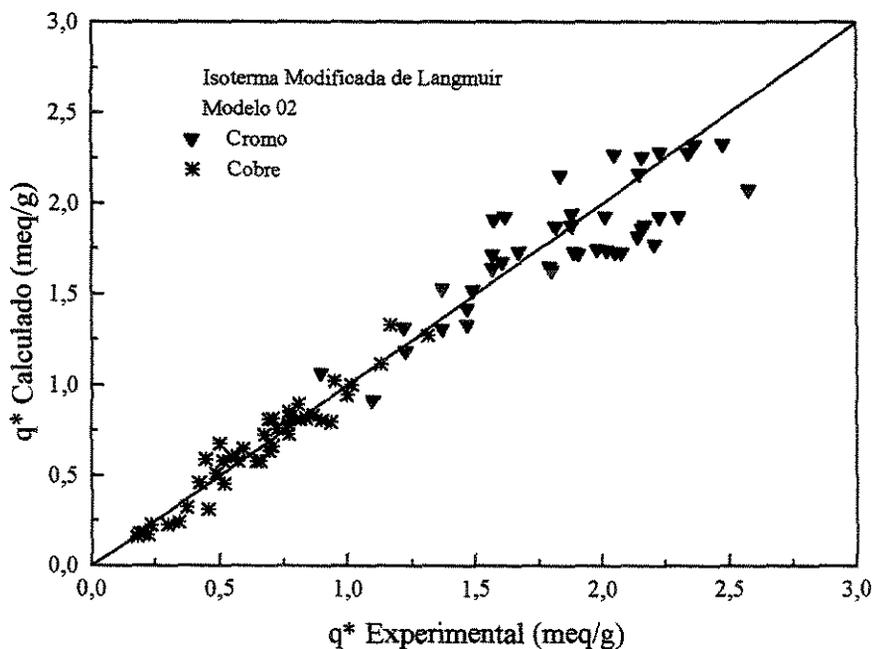


Figura 36 – Relação entre as capacidades de sorção de equilíbrio experimental e calculada empregando a isoterma de Langmuir Modificada – Modelo 2.

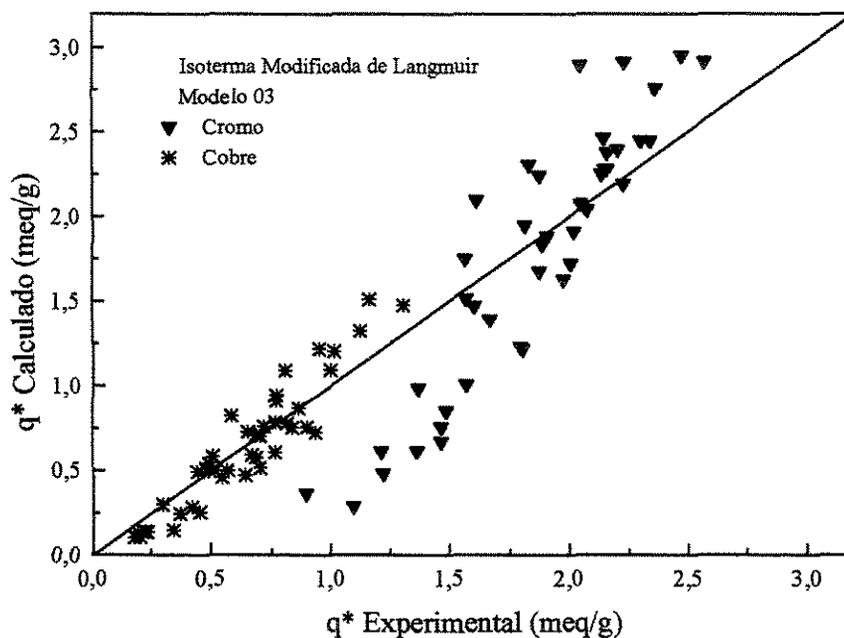


Figura 37 – Relação entre as capacidades de sorção de equilíbrio experimental e calculada empregando a isoterma de Langmuir Modificada – Modelo 3.

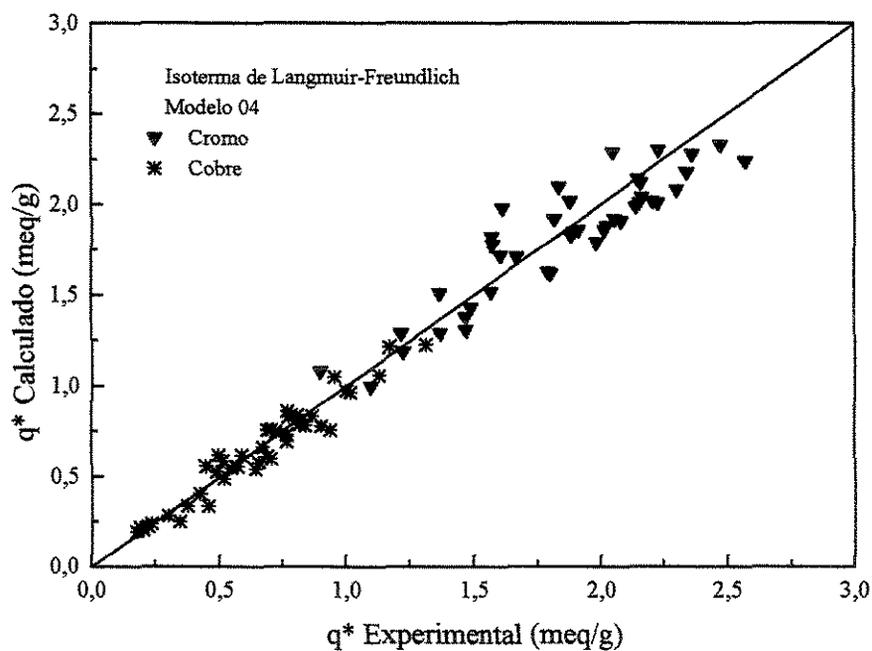


Figura 38 – Relação entre as capacidades de sorção de equilíbrio experimental e calculada empregando a isoterma de Langmuir-Freundlich – Modelo 4.

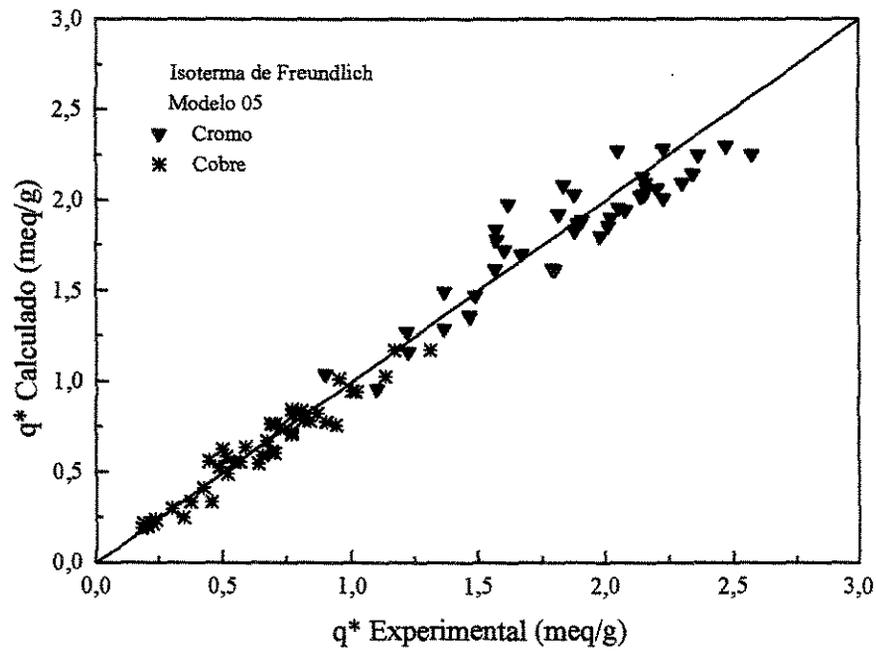


Figura 39 – Relação entre as capacidades de sorção de equilíbrio experimental e calculada empregando a isoterma de Freundlich – Modelo 5.

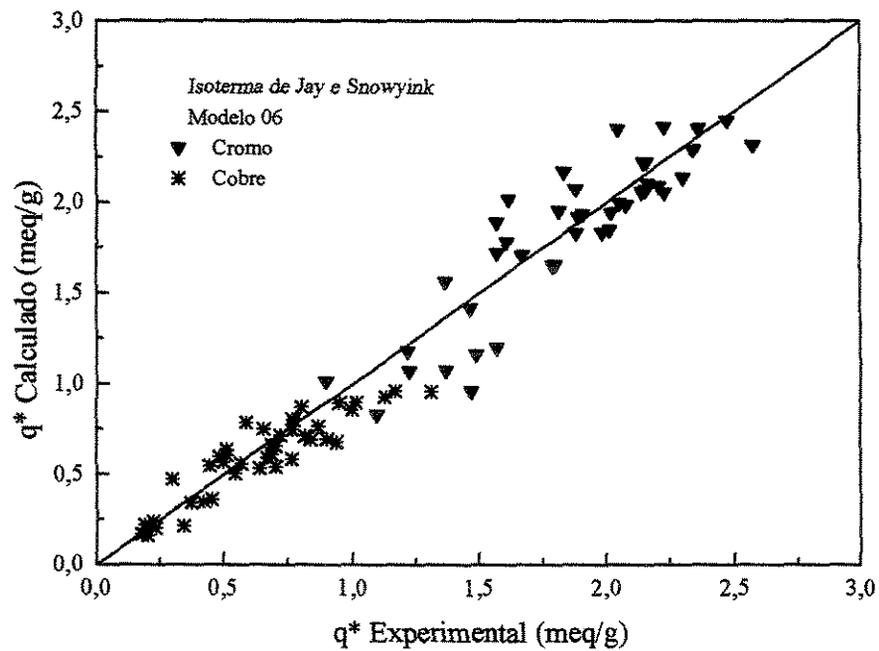


Figura 40 – Relação entre as capacidades de sorção de equilíbrio experimental e calculada empregando a isoterma de Jay e Snowyink – Modelo 6.

A representação gráfica das isotermas de sorção em sistema binários é uma superfície tridimensional, na qual a concentração de equilíbrio do metal de interesse no bioissorvente é descrita em função das concentrações de equilíbrio dos íons metálicos na solução. Para ilustrar esta representação empregou-se apenas o modelo de Freundlich para descrever os dados de equilíbrio de sorção do sistema binário cromo-cobre pela alga *Sargassum* sp.

Nas Figuras 41 e 42 são apresentados os dados experimentais de sorção dos íons cromo e cobre, respectivamente, e a superfície obtida empregando a isoterma de Freundlich.

Na Figura 43, são apresentados os dados experimentais da capacidade total de captação dos íons metálicos (Cromo + Cobre) pela alga e a superfície obtida empregando a isoterma de Freundlich. Observa-se nesta figura que para altos níveis da concentração total dos íons metálicos na solução, o bioissorvente alcança facilmente o nível de saturação. Conforme demonstrado pelo extenso platô na superfície.

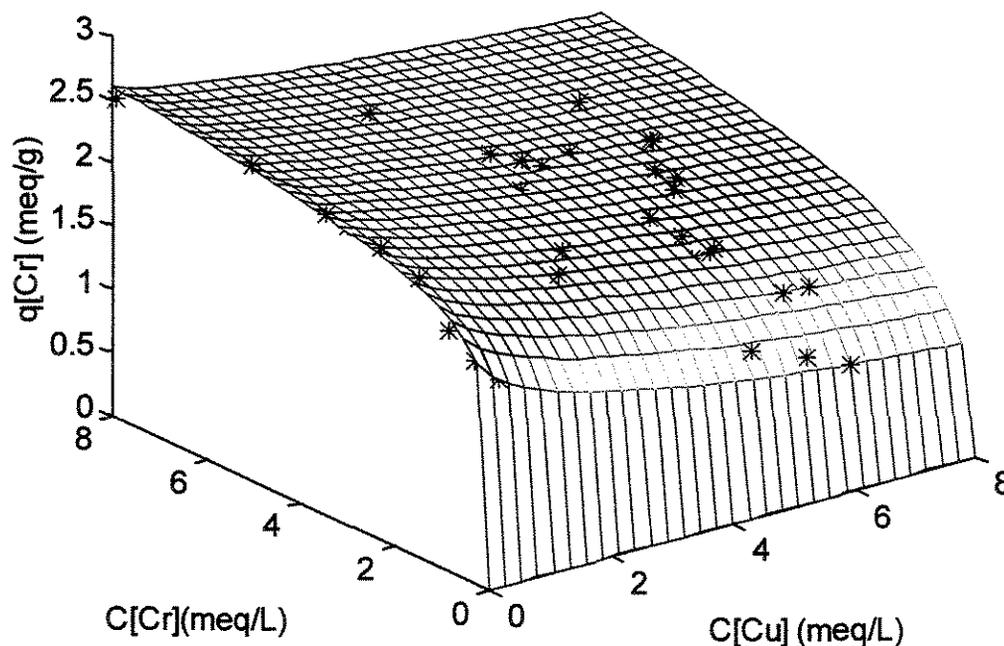


Figura 41 –Superfície da isoterma binária de Freundlich de captação do íon cromo,
 $T = 30^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH} = 3,5$

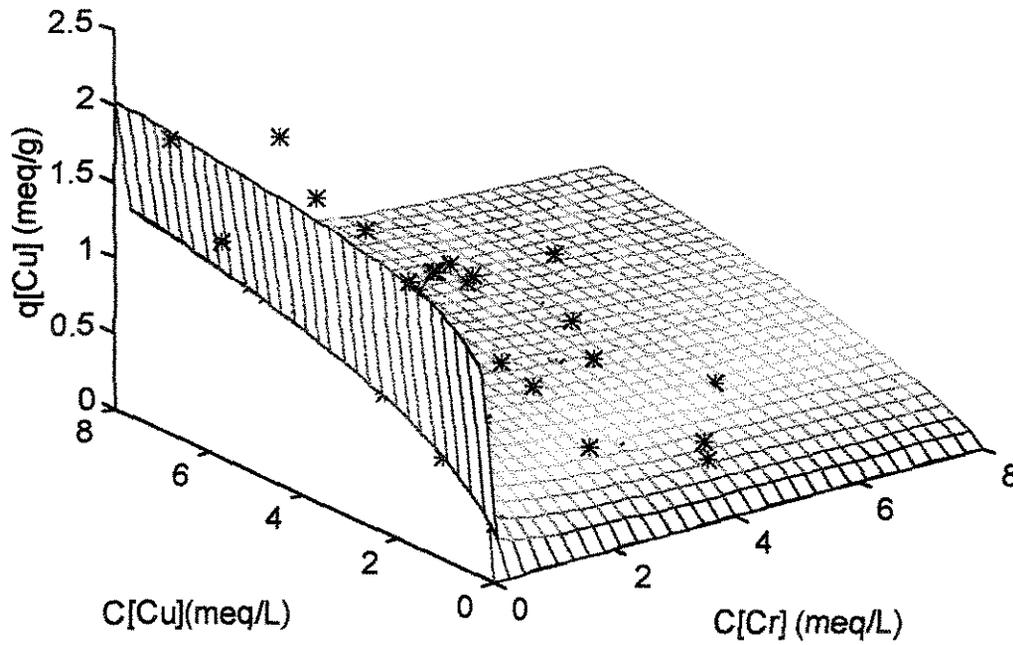


Figura 42 – Superfície da isoterma binária de Freundlich de captura do íon cobre,
 $T = 30^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 3,5$

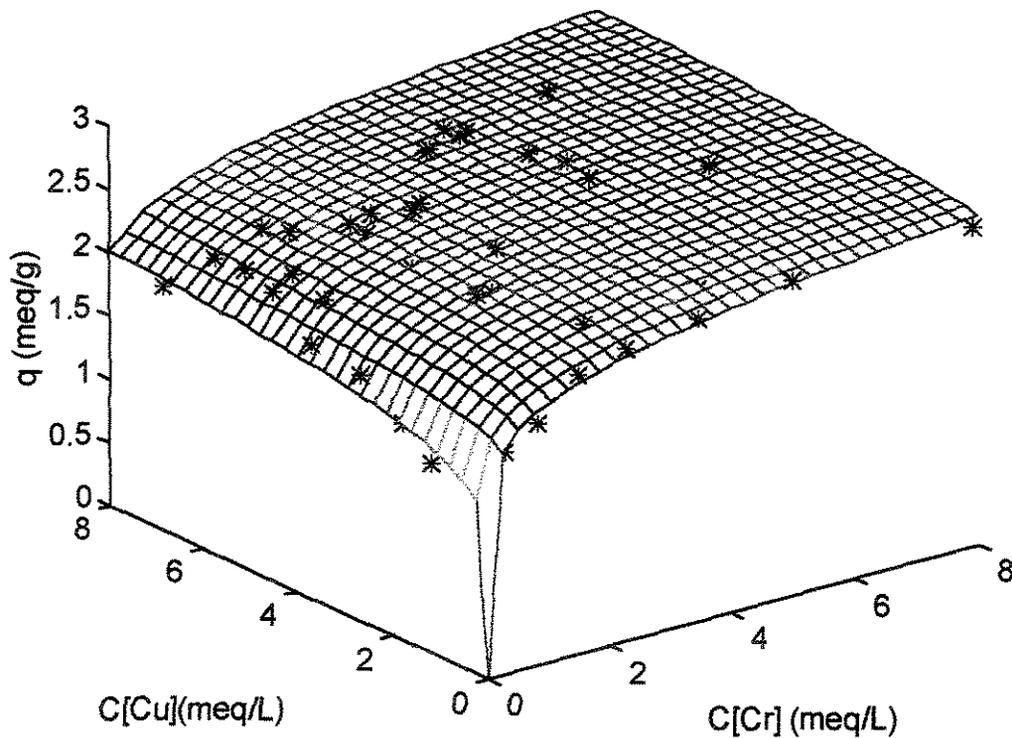


Figura 43 – Superfície da isoterma binária de Freundlich de captura total
dos íon cromo e cobre, $T = 30^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 3,5$

O efeito que a concentração de um metal provoca na captação de um outro metal de interesse num sistema binário, pode ser melhor avaliado fixando a concentração do íon de interesse na solução. Desta forma, obtém-se curvas de 'iso-concentração' resultantes da interseção entre o plano formado pela concentração do íon interesse e a superfície da isoterma binária de adsorção. Para realizar esta avaliação foi selecionado dois níveis de concentração de equilíbrio: uma de 'baixa' concentração 0,5 meq/L e outra de 'alta' 6 meq/L.

Na Figura 44 está representado o efeito da concentração do íon cobre sobre a capacidade de bioadsorção do íon cromo pela alga *Sargassum sp.* no equilíbrio, empregando a isoterma binária de adsorção de Freundlich. Pode-se observar que a quantidade de cromo captada pelo bioadsorvente decresce com o aumento da concentração do íon cobre, nos dois níveis de concentração.

Na Figura 45 é apresentado o efeito da concentração do íon cromo na capacidade de bioadsorção do íon cobre pela alga *Sargassum sp.* no equilíbrio, empregando a isoterma binária de adsorção de Freundlich. Pode-se observar que a quantidade de cobre captada pelo bioadsorvente decresce com o aumento da concentração do íon cromo. Observa-se também desta figura que a quantidade de cobre captada mostrou-se mais sensível a presença do cromo, pois houve uma redução muito significativa devido ao efeito da competição dos íons.

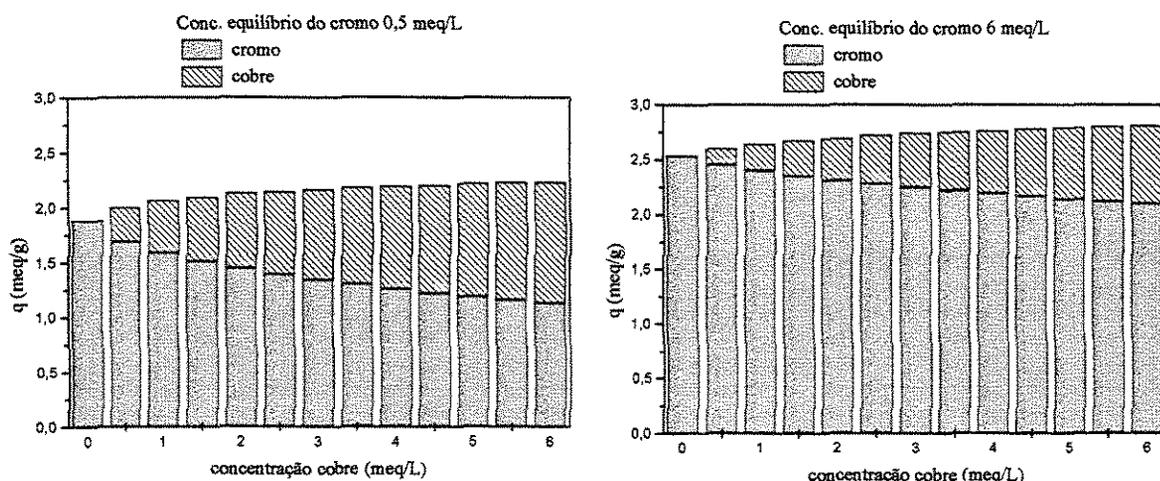


Figura 44 –Cortes das superfícies das isotermas binárias de sorção: capacidade de sorção dos íons metálicos em função da concentração de cobre, enquanto a concentração de cromo permanece como parâmetro constante.

Nas Figuras 44 e 45 observa-se que para os níveis de concentração investigados 0,5 meq/L e 6 meq/L a quantidade de cobre captada foi mais sensível à presença do cromo, pois houve uma redução bastante significativa da capacidade de remoção do íon cobre devido ao efeito da competição. Isto indica que o cromo tem uma maior afinidade pelos sítios da biomassa da alga marinha do que o íon cobre.

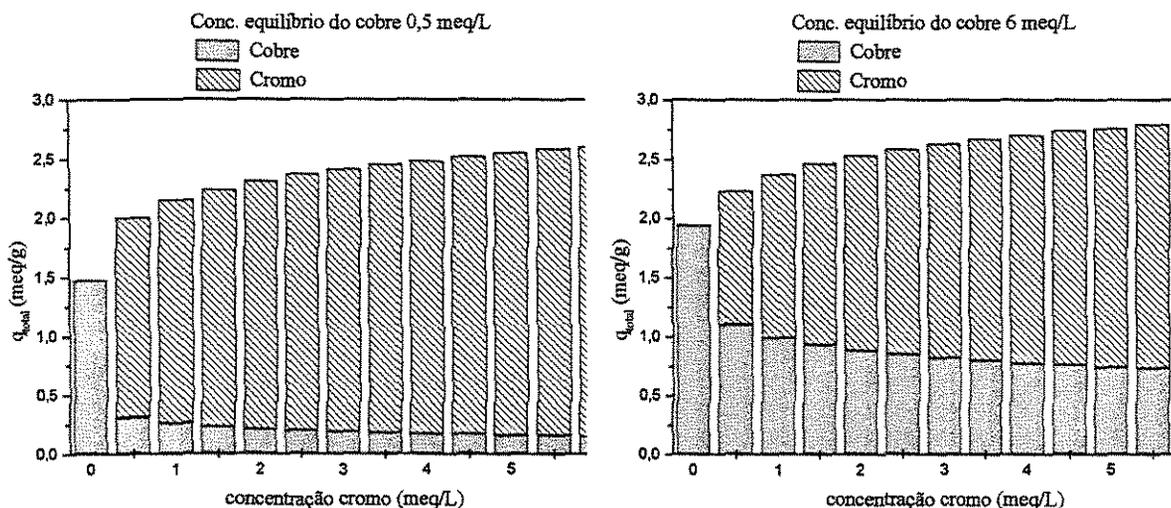


Figura 45 –Cortes das superfícies das isotermas binárias de sorção: capacidade de sorção dos íons metálicos em função da concentração de cromo, enquanto a concentração de cobre permanece como parâmetro constante.

A forte influência da concentração do cromo na quantidade de cobre removida pelo bioissorvente também pode ser observada pelo formato da superfície da Isoterma de Freudlinch, mostrada na Figura 42. Observa-se um declive acentuado na superfície mesmo para baixos valores de concentração do cromo (próximo de zero).

Para quantificar os efeitos da concentração do cobre na remoção do cromo, inicialmente considerou-se a concentração ‘baixa’ de equilíbrio de cromo na solução de 0,5 meq/L Cr. Para esta concentração de equilíbrio de cromo na fase fluida, a quantidade de cromo adsorvido pela alga foi de 1,88 meq/g, na ausência de cobre. Quando 0,5 meq/L Cu e 6,0 meq/L Cu estão presentes na solução, a quantidade de cromo adsorvida diminui para 1,69 meq/g e 1,13 meq/g, correspondendo a uma redução 9,8% e 40,0%, respectivamente.

Para a concentração 'alta' de equilíbrio de cromo na fase fluida de 6 meq/L, a quantidade de cromo adsorvido pela alga foi de 2,53 meq/g, na ausência de cobre. Quando 0,5 meq/L Cu e 6,0 meq/L Cu estavam presentes na solução, a quantidade de cromo adsorvida diminuiu para 2,45 meq/g e 2,10 meq/g, correspondendo a uma redução 3,3% e 17,2%, respectivamente.

Nos dois níveis de concentração do cromo investigados, a redução da quantidade de cromo adsorvida devido à presença do cobre foi inferior a 50%, mesmo nas condições em que a concentração de cobre era superior a de cromo na solução.

Para quantificar os efeitos da concentração do cromo na remoção do cobre, inicialmente considerou-se a concentração 'baixa' de equilíbrio de cobre na solução de 0,5 meq/L Cu. Para esta concentração de equilíbrio de cobre na fase fluida, a quantidade de cobre adsorvido pela alga foi de 1,47 meq/g, na ausência de cromo. Quando 0,5 meq/L Cr e 6,0 meq/L Cr estavam presentes na solução, a quantidade de cobre adsorvida diminuiu para 0,31 meq/g e 0,15 meq/g, correspondendo a uma redução 79,1% e 89,6%, respectivamente.

Para a concentração 'alta' de equilíbrio de cobre na fase fluida de 6 meq/L, a quantidade de cobre adsorvido pela alga foi de 1,94 meq/g, na ausência de cromo. Quando 0,5 meq/L Cr e 6,0 meq/L Cr estavam presentes na solução, a quantidade de cobre adsorvida diminuiu para 1,10 meq/g e 0,71 meq/g, correspondendo a uma redução 43,0% e 63,1%, respectivamente.

Para a concentração baixa de cobre, a redução da quantidade de cobre adsorvida foi muito significativa, em quantidades equimolares dos íons cromo e cobre na solução, houve uma redução de 89,6% em função da competição dos íons pelos sítios do material bioissorvente.

V.4 – BIOSSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS EM COLUNAS DE LEITO FIXO

V.4.1 – Dinâmica da bioissorção do cromo(III) pela alga marinha *Sargassum* sp. em coluna de leito fixo

Foram realizados quatro experimentos da sorção individual do íon cromo em coluna de leito fixo. Os experimentos foram conduzidos na temperatura de 30°C, pH 3,5 e vazão volumétrica de 6 mL/min. A coluna utilizada tinha 2,8 cm de diâmetro interno e 30,6 cm de altura do leito. A concentração de alimentação do cromo, a porosidade e densidade do leito dos experimento são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 - Condições de operação e propriedades do leito na sorção do cromo

Conc. Alimentação (meq/L)	ρ_L (g/L)	ε
1,04	41,56	0,90
2,02	41,60	0,90
3,00	41,46	0,90
6,02	41,52	0,91

Para representar a dinâmica da sorção dos íons em coluna de leito fixo foi construído um modelo a partir de balanços de massa na fase fluida e no adsorvente. Para representar a taxa de adsorção foram testados os modelos representados pelas Equações (9), (10) e (11).

Independente do modelo matemático proposto, uma condição necessária, mas não suficiente para a descrição adequada da dinâmica de sorção em colunas de leito fixo é que a relação de equilíbrio entre as fases seja descrita através de isotermas, lei da ação das massas ou modelos cinéticos empíricos.

A capacidade de remoção do metal pelo bioissorvente na coluna está relacionada com o cálculo da seguinte integral: $\int_0^t \left[1 - C_j \Big|_{z=L} / C_j^F \right] dt$, que pode ser interpretada como a área delimitada entre a reta 1 e a curva $\left(C_j \Big|_{z=L} / C_j^F \right)$.

A partir dos valores experimentais da concentração da espécie química j na saída da coluna em função do tempo (curva de ruptura), pode-se calcular a capacidade de saturação da coluna, desde que os experimentos na coluna sejam conduzidos até a condição de saturação da coluna, isto é, quando a concentração das espécies químicas na saída seja igual a da alimentação.

No modelo matemático proposto, a capacidade de remoção da espécie metálica é definida pela relação de equilíbrio entre as fases, que neste caso é dada pela isoterma de Langmuir. É importante ressaltar que a relação de equilíbrio foi obtida a partir de dados experimentais em sistema fechado e batelada. Quando a capacidade experimental de remoção do metal for superior à prevista pela isoterma, a curva obtida pelo modelo ficará deslocada à esquerda (área menor), nos casos em que a capacidade experimental da coluna for inferior à prevista pela isoterma, a curva obtida pelo modelo ficará deslocada à direita (área maior).

Na Tabela 24 são apresentados os valores da capacidade de remoção do cromo pelo biossorbente experimental e calculada pela isoterma de Langmuir. Os valores das constantes do modelo de Langmuir utilizados são apresentados na Tabela 15. A capacidade de remoção experimental do cromo na coluna foi calculada pelo emprego da equação (3). Verifica-se que para o valor da concentração de alimentação 1,04 (meq/L) a capacidade de remoção do cromo experimental da coluna foi em torno de 27% superior ao previsto pela isoterma, portanto a curva obtida pela simulação do modelo deve ficar deslocada a esquerda dos valores experimentais.

Tabela 24 – Capacidade de remoção do cromo experimental e calculada pela isoterma de Langmuir ($q_m = 2,61$ meq/g e $b = 4,09$ L/meq).

Conc. Alimentação (meq/L)	q_{Cr}^* (exp.) (meq/g)	q_{Cr}^* (mod.) (meq/g)	Desvio (%)
1,04	2,90	2,11	+27,2
2,02	2,33	2,33	+0,0
3,00	2,67	2,41	+9,7
6,02	2,63	2,51	+4,6

Na Tabela 25 são apresentados os valores dos parâmetros ajustados dos modelos, coeficientes de transferência de massa (K_F ou K_S) e de dispersão axial (D_L). No primeiro modelo considera-se que a transferência de massa na fase fluida é a etapa controladora (K_F), enquanto que no outro modelo considera-se que a resistência na fase sólida é a etapa controladora (K_S).

Um terceiro modelo foi empregado para descrever a dinâmica da coluna, a representação da taxa de adsorção foi feita através de um modelo empírico dado pela Equação (9). Neste modelo foram estimados os seguintes parâmetros (d , m e D_L).

Os resultados experimentais da concentração do cromo na saída da coluna e as curvas obtidas pela resolução dos modelos de sorção em coluna de leito fixo são apresentados nas Figuras 46 a 49. Os valores dos parâmetros utilizados pelos modelos para gerar as curvas de ruptura são apresentados nas Tabelas 25 e 26.

Tabela 25 – Parâmetros estimados dos modelos da sorção do cromo em colunas de leito fixo (taxa de adsorção baseada nas resistências de transferência de massa entre as fases)

Conc. Alimentação (meq/L)	Transferência de massa no filme líquido		Transferência de massa no sorvente	
	$K_F \times 10$ (min^{-1})	$D_L \times 10^3$ (cm^2/min)	$K_S \times 10^3$ (min^{-1})	$D_L \times 10^3$ (cm^2/min)
1,04	0,80 +/- 30	1,58 +/- 320	0,75 +/- 0,44	1,57 +/- 130
2,02	0,78 +/- 19	1,55 +/- 213	1,15 +/- 0,94	1,63 +/- 160
3,00	0,78 +/- 8	1,63 +/- 926	1,63 +/- 0,17	1,82 +/- 231
6,02	1,07 +/- 14	1,61 +/- 798	2,87 +/- 0,50	2,12 +/- 365

Tabela 26 – Parâmetros ajustados do modelo a sorção do cromo em colunas de leito fixo (taxa empírica de adsorção)

Parâmetro	Valor	Unidades
$d \times 10^4$	5,51 +/- 5,22	(min^{-1})
$m \times 10^4$	6,04 +/- 1,98	(L/meq) (min^{-1})
$D_L \times 10^2$	1,88 +/- 3000	(cm^2/min)

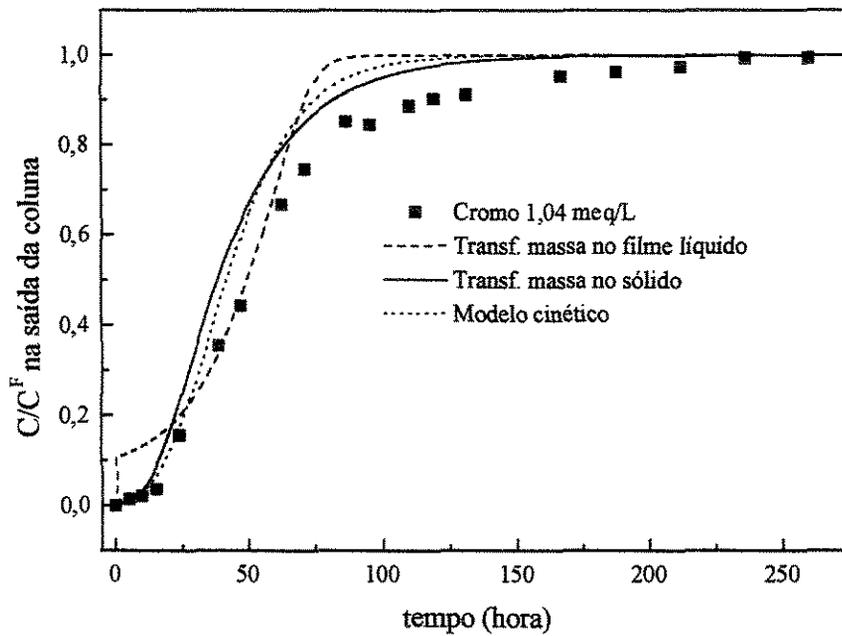


Figura 46 – Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$
 $C^F = 1,04\text{ meq/L}$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0\text{ mL/min}$

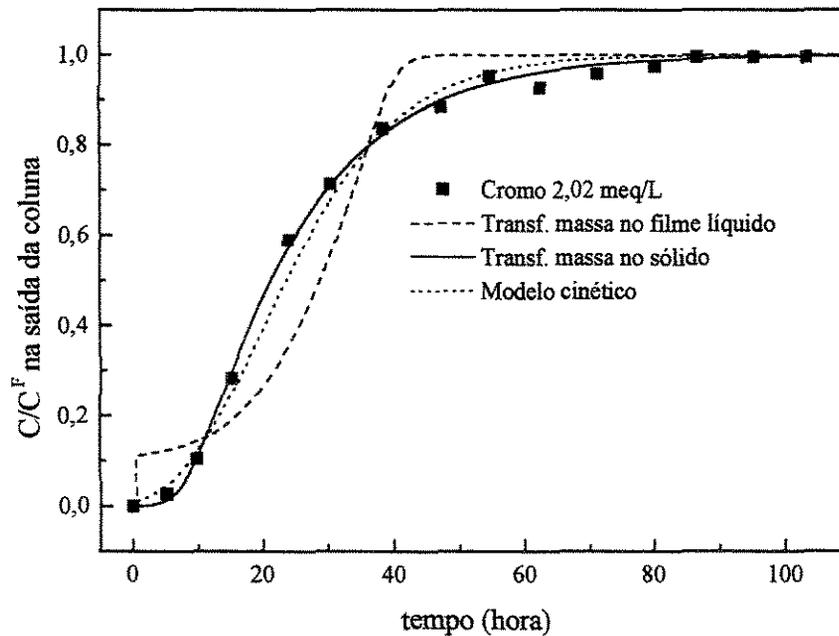


Figura 47 – Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$
 $C^F = 2,02\text{ meq/L}$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0\text{ mL/min}$

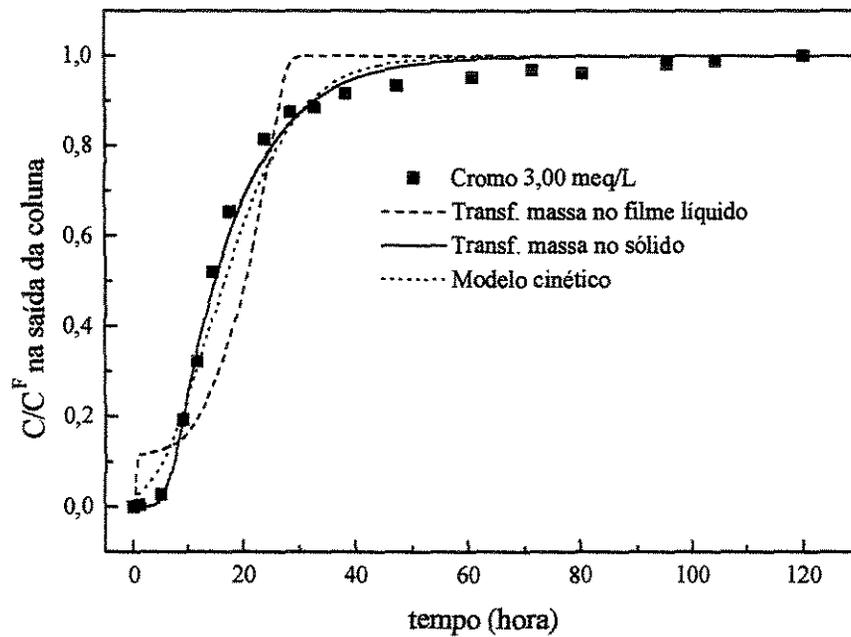


Figura 48 – Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$
 $C^F = 3,00\text{ meq/L}$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0\text{ mL/min}$

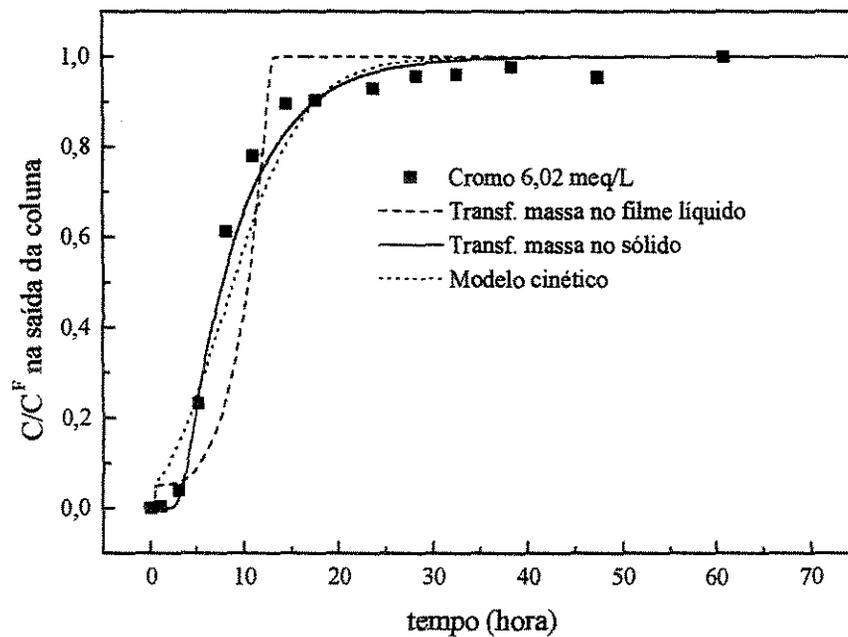


Figura 49 – Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$
 $C^F = 6,02\text{ meq/L}$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0\text{ mL/min}$

Na resolução do modelo matemático foi empregado o método dos volumes finitos. Para analisar a precisão dos resultados obtidos na simulação pelo emprego do método dos volumes finitos, o sistema de equações do modelo matemático foi discretizado utilizando

100 e 200 elementos, os resultados obtidos pelas duas discretizações coincidiram até a quarta casa decimal.

Além disso, para a análise da consistência dos resultados da simulação, foi verificado o princípio da conservação de massa na coluna, isto é, a massa alimentada na coluna, calculada a partir da vazão volumétrica e do tempo de alimentação foi comparada com a soma das massas do permeado e do interior da coluna em ambas as fases. A quantidade de massa permeada foi calculada pela integração da curva de ruptura ao longo do tempo. A massa presente no interior da coluna foi obtida pelo cálculo da integral dos perfis de concentração ao longo do leito. Os desvios obtidos no balanço de massa foram inferiores a 0,2% e mostram a consistência dos resultados.

A análise estatística dos modelos empregados para representar a dinâmica da colunas é apresentada nas Tabelas 27 a 30, para cada uma das concentrações de alimentação de cromo. Os modelos testados foram classificados de acordo com a taxa de adsorção empregada: (i)- resistência à transferência de massa no filme líquido é a etapa controladora (Equação 9), (ii)- resistência à transferência de massa no filme líquido é a etapa controladora (Equação 10), (iii)- cinética empírica de adsorção (Equação 11).

Tabela 27 - Análise estatística dos modelos da coluna, $C^F = 1,04$ meq/L de cromo

Modelo	% da variação explicada	Variância	Função objetivo
<i>i</i>	95,20	$8,64 \times 10^{-3}$	0,147
<i>ii</i>	95,78	$7,58 \times 10^{-3}$	0,129
<i>iii</i>	96,12	$7,42 \times 10^{-3}$	0,126

Tabela 28 - Análise estatística dos modelos da coluna, $C^F = 2,02$ meq/L de cromo

Modelo	% da variação explicada	Variância	Função objetivo
<i>i</i>	94,71	$1,01 \times 10^{-2}$	0,121
<i>ii</i>	99,86	$2,30 \times 10^{-4}$	$2,76 \times 10^{-4}$
<i>iii</i>	99,26	$1,28 \times 10^{-3}$	$1,53 \times 10^{-2}$

Tabela 29 - Análise estatística dos modelos da coluna, $C^F = 3,02$ meq/L de cromo

Modelo	% da variação explicada	Variância	Função objetivo
<i>i</i>	92,53	$1,45 \times 10^{-2}$	0,231
<i>ii</i>	99,49	$8,37 \times 10^{-4}$	$1,34 \times 10^{-2}$
<i>iii</i>	98,22	$2,88 \times 10^{-3}$	$4,60 \times 10^{-2}$

Tabela 30 - Análise estatística dos modelos da coluna, $C^F = 6,04$ meq/L de cromo

Modelo	% da variação explicada	Variância	Função objetivo
<i>i</i>	92,34	$1,72 \times 10^{-2}$	0,224
<i>Ii</i>	99,06	$1,69 \times 10^{-3}$	$2,19 \times 10^{-2}$
<i>Iii</i>	96,41	$6,03 \times 10^{-3}$	$7,84 \times 10^{-2}$

A seleção do melhor modelo para representar a dinâmica da sorção do cromo em coluna de leito fixo foi baseada nos resultados da análise de variância dos modelos empregados. Os modelos de taxa de adsorção (*i*) e (*ii*) foram os que melhor representaram os dados experimentais da curva de ruptura do cromo. Estes modelos apresentaram o menor valor da função objetivo e o maior percentual de explicação dos dados.

A curva de ruptura gerada pelo modelo (*iii*) que considera a resistência de transferência de massa no filme líquido como a etapa controladora tem uma inclinação muito acentuada, indicando uma zona de transferência de massa menor. Enquanto que os outros modelos têm uma inclinação menos acentuada e conseqüentemente uma menor zona de transferência de massa. Conforme ilustrado nas Figuras 46 a 49.

Nas Figuras 46 a 49, observa-se que independente da concentração de alimentação, os modelos (*i*) e (*ii*) conseguiram representar apropriadamente a dinâmica de sorção do íon cromo em coluna de leito fixo.

MATOS *et al* (1998) simularam a dinâmica de biossorção do cromo em colunas de leito fixo utilizando algas arribadas como biossorvente. O modelo utilizado considerava a transferência de massa no filme como mecanismo predominante e que a contribuição dos termos difusivos era negligenciável. A relação linear entre as concentrações foi utilizada para representar o equilíbrio entre as fases, na forma da Lei de Henry. Os parâmetros do

modelo, coeficiente de transferência de massa e a constante de equilíbrio tiveram seus valores ajustados.

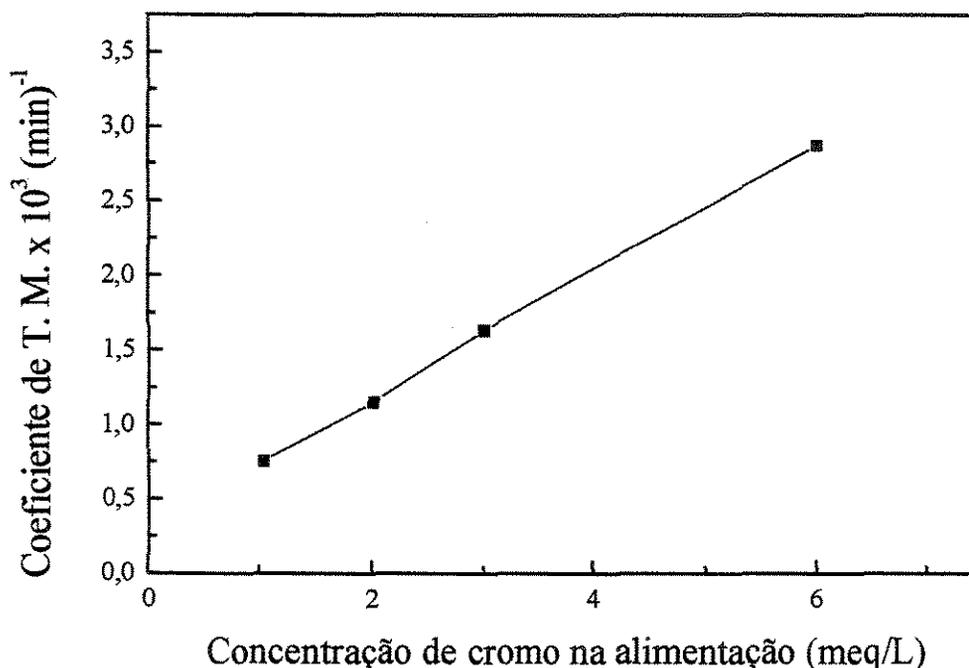


Figura 50 – Coeficiente de transferência de massa em função da concentração do cromo

COSSICH (2000) simulou a dinâmica de sorção do cromo na concentração 2 meq/L em colunas de leito fixo nas vazões 2, 4, 6 e 8 ml/min utilizando a alga marinha *Sargassum* sp. como bioissorvente utilizando o modelo (ii), que considera a taxa de adsorção à transferência de massa no bioissorvente como etapa controladora. Os resultados obtidos mostraram que o modelo conseguiu representar apropriadamente a dinâmica de sorção em colunas de leito fixo, independente da vazão volumétrica .

A Figura 50 representa os valores estimados do coeficiente de transferência de massa na fase sólida em função da concentração da alimentação do cromo, verifica-se uma relação linear entre estas duas variáveis que pode ser correlacionada pela seguinte equação:

$$K_{S_{Cr}} = 0,310 \times 10^{-3} + 0,427 \times 10^{-3} C_{Cr} \quad (95)$$

A variação do coeficiente de transferência de massa na fase fluida com a concentração também foi observada por ARAÚJO (1996) no estudo da adsorção da albumina de soro bovino em resinas de troca iônica.

V.4.2 – Dinâmica da biossorção do cobre(II) pela alga marinha *Sargassum* sp. em coluna de leito fixo

Foram realizados quatro experimentos da sorção individual do íon cobre em coluna de leito fixo. Os experimentos foram conduzidos na temperatura de 30°C, pH 3,5 e vazão volumétrica de 6 mL/min. A concentração de alimentação do cobre, a porosidade e densidade do leito dos experimentos são apresentados na Tabela 31.

Tabela 31 - Condições de operação e propriedades do leito na sorção do cobre

Conc. Alimentação (meq/L)	ρ_L (g/L)	ϵ
1,04	41,46	0,90
2,08	41,53	0,90
3,21	41,57	0,90
6,36	41,61	0,91

Na Tabela 32 são apresentados os valores da capacidade de remoção do cobre pela biomassa de alga marinha experimental e a calculada pelo modelo de isoterma de adsorção de Langmuir. As constantes foram estimadas a partir dos dados experimentais de equilíbrio da sorção do íon cobre em pH 3,5, controlado pela adição de ácido sulfúrico de concentração 0,1 N.

Inicialmente, tentou-se empregar esta isoterma para simular a remoção do íon cobre na coluna. A curva de ruptura obtida pela simulação do modelo e empregando a isoterma de Langmuir ($q_m = 2,17$ meq/g e $b = 2,12$ L/meq) não conseguiu representar apropriadamente os dados experimentais da concentração do cobre na saída da coluna. Além disto, os valores dos parâmetros estimados do modelo coeficiente de transferência de

massa e dispersão axial apresentaram valores bastante distintos dos valores estimados da sorção do íon cobre em coluna de leito fixo.

Tabela 32 – Capacidade de remoção do cobre experimental e calculada pela isoterma de Langmuir ($q_m = 2,17$ meq/g e $b = 2,12$ L/meq)

Concentração Alimentação (meq/L)	q_{Cu}^* experimental (meq/g)	q_{Cu}^* Isoterma (meq/g)	Desvio (%)
1,04	2,56	1,49	-41,8
2,08	2,91	1,77	-39,2
3,21	3,33	1,89	-43,2
6,36	3,28	2,02	-38,4

A incapacidade do modelo de representar apropriadamente a dinâmica de sorção do íon cobre na coluna pode ser justificada pela diferença significativa entre as capacidades de remoção do íon cobre experimental na coluna e a prevista pelo modelo. Definida pela isoterma de Langmuir, conforme ilustrado na Tabela 32, os desvios ficaram em torno de 40%.

A seleção apropriada da isoterma de equilíbrio ou da equação cinética que caracterize a competição entre os íons é fundamental para o sucesso da simulação da dinâmica de colunas (ERNEST *et al.*, 1997).

Os dados experimentais de equilíbrio utilizados para o levantamento das isotermas foram obtidos em sistema fechado e batelada. Neste tipo de sistema, os íons liberados pelo bioissorvente ficam presentes na solução, além disso durante os ensaios de sorção são adicionados íons na forma de soluções ácidas e ou básicas para manter o pH no valor desejado (3,5). No estudo do equilíbrio do íon cobre em batelada, a correção do pH foi feita através da adição de ácido que pode ter causado a destruição de alguns sítios e conseqüentemente perda da capacidade de captação do bioissorvente. Conforme resultados apresentados e discutidos na seção V-1.5.

Os dados de equilíbrio do cobre foram tratados utilizando isotermas de adsorção. Nesta abordagem os efeitos dos íons liberados não são levados em conta. Portanto, esse efeito poderia ser uma justificativa para os desvios da capacidade de remoção do íon cobre.

A condição de equilíbrio na coluna é caracterizada pela ausência de íons liberados pelo bioissorvente, pois o sistema é aberto. Por este motivo, os dados de equilíbrio do cobre também foram tratados utilizando a isoterma de troca iônica proposta por KRATOCHVIL *et al.* (1997), representada pela Equação (92). Nesta abordagem, considerou-se que os sítios do bioissorvente estavam ocupados apenas por uma única forma iônica e que na ocupação de um sítio pelo íon cobre ocorria a liberação de um íon cálcio para a solução. Desta forma, a partir de um balanço de massa na fase fluida, pode-se calcular a concentração do íon cálcio na solução.

Os valores ajustados das constantes da Isoterma de troca iônica foram os seguintes: $q_m = 2,46$ meq/g, $b_{Cu} = 2,81$ L/meq e $b_{Ca} = 1,75 \times 10^{-8}$ L/meq, obtidos a partir dos dados experimentais de equilíbrio do cobre em sistema batelada. O valor da constante b_j na isoterma de troca iônica está relacionado com a afinidade do íon j pelos sítios do material adsorvente. O valor da constante $b_{Cu} \gg b_{Ca}$, indica que o íon cobre tem uma afinidade muito maior que o íon cálcio. A presença deste íon na solução não interfere de maneira significativa na sorção do cobre.

Na Tabela 33 são apresentados os valores da concentração de equilíbrio do cobre no bioissorvente obtidos experimentalmente nos ensaios em coluna e os calculados pela isoterma de troca iônica, bem como os desvios percentuais correspondentes. Para o cálculo da concentração de equilíbrio do cobre adsorvido na coluna, considerou-se que a concentração de equilíbrio de cálcio na fase fluida era nula.

Os desvios obtidos pelo tratamento dos dados de equilíbrio do cobre utilizando isotermas de troca iônica apresentados na Tabela 33, foram da mesma ordem de grandeza dos desvios obtidos pela isoterma de adsorção de Langmuir, representados na Tabela 32. Evidenciando que o modo de tratamento dos dados de equilíbrio não foi o motivo principal pela discrepância dos valores da capacidade de remoção do cobre.

A condição de equilíbrio de sorção do sistema fechado (batelada) é distinta do sistema contínuo (coluna de leito fixo), na coluna os íons liberados pelo bioissorvente são retirados do sistema. A condição de equilíbrio da coluna na fase líquida corresponde a concentração de alimentação. Além disso, o estudo de equilíbrio de sorção em batelada requer que o pH seja frequentemente monitorado e corrigido. Novos íons são inseridos nas

formas de cátions e ânions que influenciam as forças iônicas do meio aquoso e as interações entre a fase fluida e o bioissorvente.

Tabela 33 – Capacidade de remoção do cobre experimental e calculada pela isoterma de troca iônica ($q_m = 2,46$ meq/g, $b_{Cu} = 2,81$ L/meq e $b_{Ca} = 1,75 \times 10^{-8}$ L/meq)

Concentração Alimentação (meq/L)	q_{Cu}^* experimental (meq/g)	q_{Cu}^* Isoterma (meq/g)	Desvio (%)
1,04	2,56	1,55	+39,5
2,08	2,91	1,74	+40,2
3,21	3,33	1,85	+44,4
6,36	3,28	1,99	+39,3

KLAMER e VAN KREVELEN (1958) propuseram o emprego de colunas de leito fixo para o levantamento dos dados de equilíbrio em sistemas de troca iônica, a vantagem principal deste método é da garantia da condição de equilíbrio na fase líquida no valor desejado. As desvantagens deste método são: o longo tempo de operação da coluna para alcançar o equilíbrio e a quantidade de volume necessária para saturar a coluna.

A isoterma de Langmuir obtida a partir dos dados de sorção do cobre em batelada não conseguiu representar o equilíbrio na coluna. Utilizaram-se os dados experimentais de equilíbrio da coluna apresentados na Tabela 33 para o ajuste de uma nova isoterma. As constantes do modelo de Langmuir obtidas com estes dados foram $q_m = 3,57$ meq/g e $b = 2,44$ L/meq. Na Tabela 34 estão representados os valores da concentração de equilíbrio do cobre no bioissorvente obtidos experimentalmente nos ensaios em coluna e calculados pela isoterma de Langmuir, bem como os desvios percentuais correspondentes. O modelo de Isoterma de Langmuir representou bem os dados de equilíbrio obtidos nos ensaios da coluna. Os desvios foram inferiores a 5%. A Figura 51 apresenta os dados experimentais de equilíbrio obtidos nos ensaios da coluna e a curva ajustada pelo modelo de isoterma de Langmuir.

A isoterma de Langmuir ajustada com os dados de equilíbrio da coluna com os valores das constantes apresentados na Tabela 34 foi utilizada para simular a dinâmica de sorção do cobre em colunas de leito fixo.

Tabela 34 – Capacidade de remoção do cobre experimental e calculada pela isoterma de Langmuir ($q_m = 3,57$ meq/g e $b = 2,44$ L/meq)

Concentração Alimentação (meq/L)	q_{Cu}^* experimental (meq/g)	q_{Cu}^* Isoterma (meq/g)	Desvio (%)
1,04	2,56	2,56	+0,0
2,08	2,91	2,98	-2,4
3,21	3,33	3,16	+5,1
6,36	3,28	3,35	-2,1

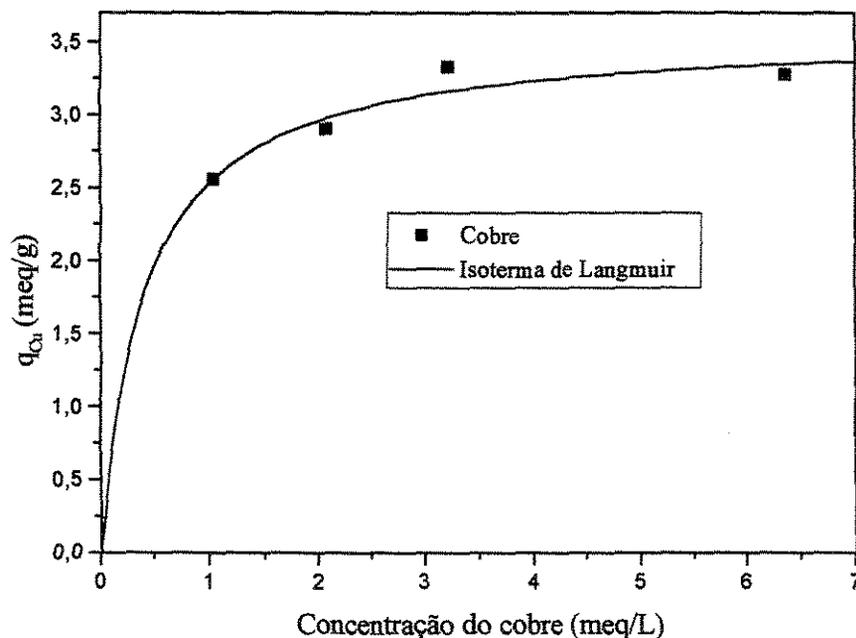


Figura 51 - Isoterma de sorção do cobre(II) pela alga marinha *Sargassum* sp. obtida com os dados de equilíbrio na coluna; temperatura = 30°C

Os resultados experimentais da concentração do cobre na saída da coluna e a curvas obtidas pela resolução dos modelos de sorção em coluna de leito fixo são apresentados nas Figuras 52 a 55. Os valores dos parâmetros estimados dos modelos, utilizados para gerar as curvas de ruptura são apresentados nas Tabelas 35 e 36.

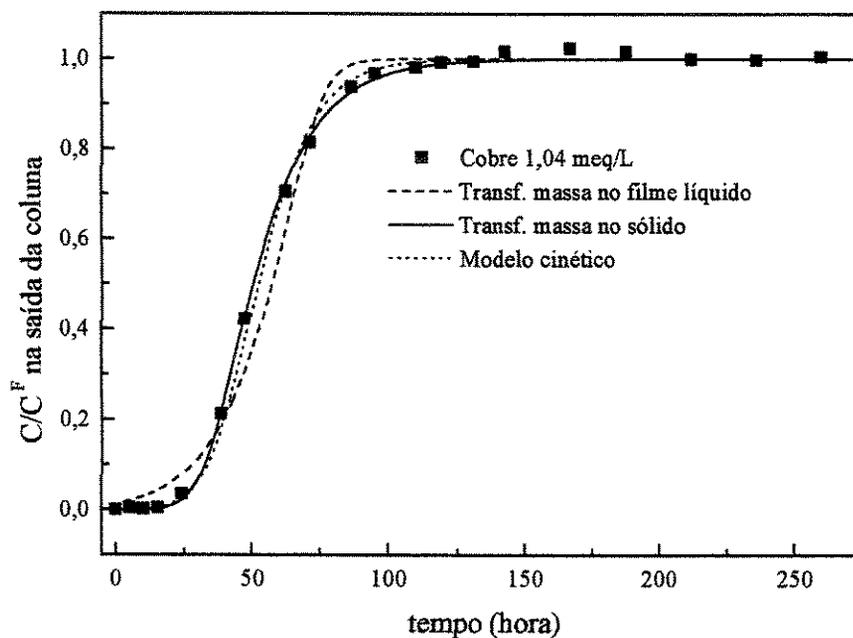


Figura 52 - Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$
 $C^F = 1,04\text{ meq/L}$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0\text{ mL/min}$

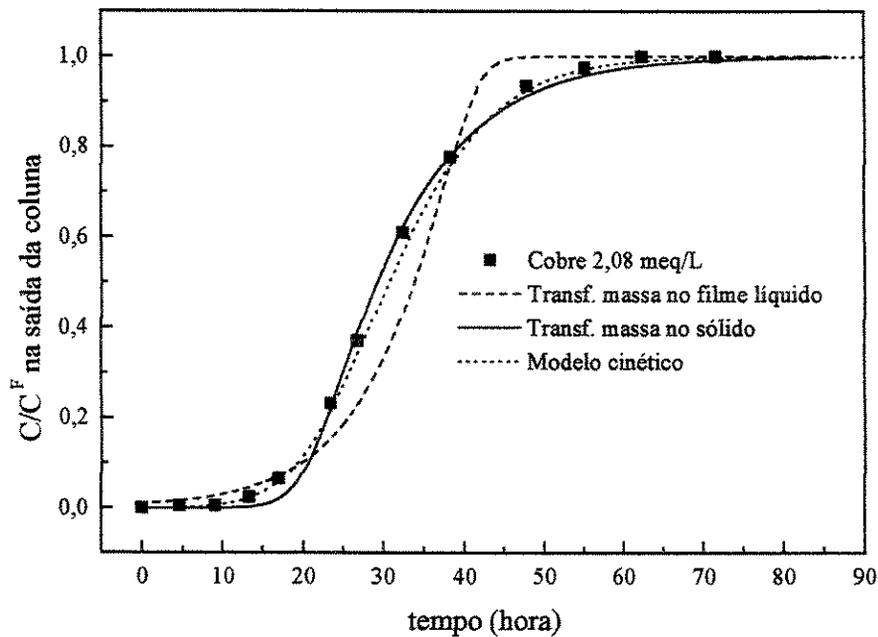


Figura 53 - Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$
 $C^F = 2,08\text{ meq/L}$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0\text{ mL/min}$

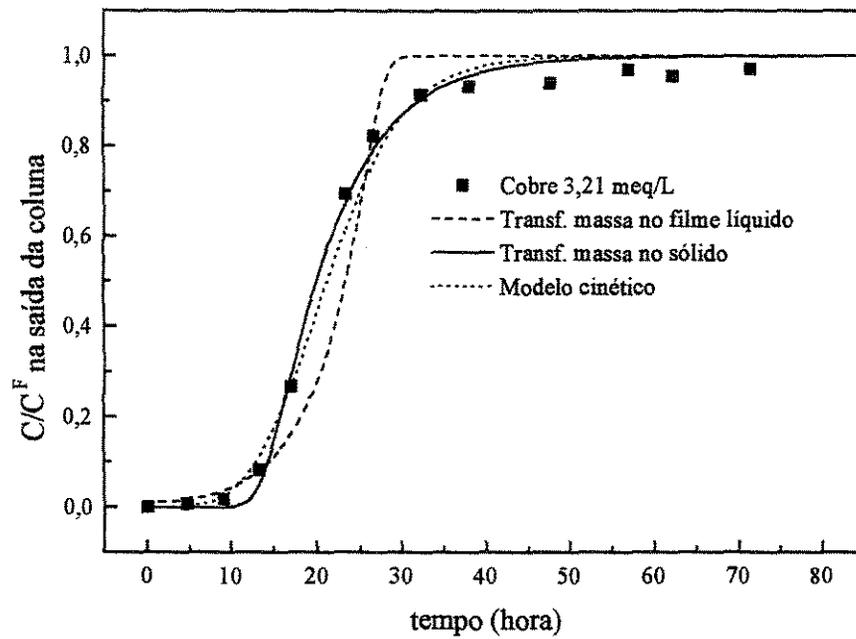


Figura 54 - Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$
 $C^F = 3,21\text{ meq/L}$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0\text{ mL/min}$

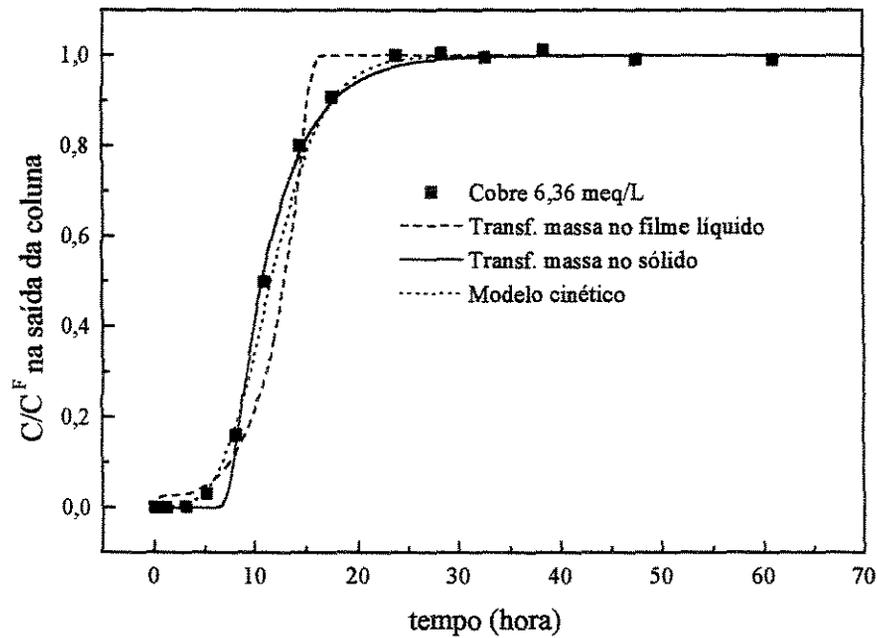


Figura 55 - Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$
 $C^F = 6,36\text{ meq/L}$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0\text{ mL/min}$

Tabela 35 – Parâmetros ajustados do modelos da sorção do cobre em colunas de leito fixo (taxa de adsorção baseada nas resistências de transferência de massa entre as fases)

Conc. Alimentação (meq/L)	Transferência de massa no filme líquido		Transferência de massa no sorvente	
	$K_F \times 10$ (min^{-1})	$D_L \times 10^3$ (cm^2/min)	$K_S \times 10^3$ (min^{-1})	$D_L \times 10^3$ (cm^2/min)
1,04	1,55 +/- 50	1,54 +/- 4500	1,28 +/- 0,14	1,21 +/- 192
2,08	1,52 +/- 58	1,53 +/- 1700	1,96 +/- 0,24	0,95 +/- 19
3,21	1,64 +/- 32	1,81 +/- 7000	2,57 +/- 0,51	1,83 +/- 33
6,36	1,33 +/- 16	1,70 +/- 5700	4,19 +/- 0,54	2,29 +/- 51

Tabela 36 – Parâmetros ajustados do modelo a sorção do cobre em colunas de leito fixo (taxa empírica de adsorção)

Parâmetro	Valor	Unidades
$d \times 10^4$	9,6 +/- 5,3	(min^{-1})
$m \times 10^4$	8,5 +/- 1,4	(L/meq) (min^{-1})
$D_L \times 10^2$	7,2 +/- 260	(cm^2/min)

Tabela 37 - Análise estatística dos modelos da coluna, $C^F = 1,04$ meq/L de cobre

Modelo	% da variação explicada	Variância	Função objetivo
<i>i</i>	99,19	$1,64 \times 10^{-3}$	$2,95 \times 10^{-2}$
<i>ii</i>	99,93	$1,41 \times 10^{-4}$	$2,54 \times 10^{-3}$
<i>iii</i>	99,83	$3,54 \times 10^{-4}$	$6,37 \times 10^{-3}$

Tabela 38 - Análise estatística dos modelos da coluna, $C^F = 2,08$ meq/L de cobre

Modelo	% da variação explicada	Variância	Função objetivo
<i>i</i>	97,42	$5,54 \times 10^{-3}$	$6,09 \times 10^{-2}$
<i>ii</i>	99,79	$4,19 \times 10^{-4}$	$4,61 \times 10^{-3}$
<i>iii</i>	99,85	$3,03 \times 10^{-4}$	$3,33 \times 10^{-3}$

Tabela 39 - Análise estatística dos modelos da coluna, $C^F = 3,21$ meq/L de cobre

Modelo	% da variação explicada	Variância	Função objetivo
<i>i</i>	97,42	$6,01 \times 10^{-3}$	$6,61 \times 10^{-2}$
<i>ii</i>	99,59	$8,80 \times 10^{-4}$	$9,68 \times 10^{-3}$
<i>iii</i>	99,22	$1,64 \times 10^{-3}$	$1,81 \times 10^{-2}$

Tabela 40 - Análise estatística dos modelos da coluna, $C^F = 6,36$ meq/L de cobre

Modelo	% da variação explicada	Variância	Função objetivo
<i>i</i>	98,12	$4,34 \times 10^{-3}$	$5,65 \times 10^{-2}$
<i>ii</i>	99,88	$2,70 \times 10^{-4}$	$3,51 \times 10^{-3}$
<i>iii</i>	99,73	$5,92 \times 10^{-4}$	$7,69 \times 10^{-3}$

A análise estatística dos modelos empregados para simular a dinâmica da coluna é representada nas Tabelas 37 a 40 para cada uma das concentrações de cobre. Os modelos de taxa de adsorção (*i*) e (*ii*) foram os que melhor representaram os dados experimentais da curva de ruptura do cobre. Nas Tabelas 37 a 40, verifica-se que estes modelos apresentaram os menores valores da variância e da função objetivo bem como o maior percentual de explicação dos dados.

Nas Figuras 52 a 55, observa-se que independente da concentração de alimentação, os modelos (*i*) e (*ii*) conseguiram representar apropriadamente a dinâmica de sorção do íon cobre em coluna de leito fixo.

KRATOCHVIL *et al.* (1997) simulou a dinâmica de sorção do cobre em colunas de leito fixo utilizando biomassa protonada da alga *Sargassum fluitans*. O modelo utilizado considerava o mecanismo de transferência de massa no sólido como etapa controladora e levava em conta os efeitos da dispersão axial no leito. A condição de equilíbrio foi representada por meio de isoterma de troca iônica, cuja expressão é dada pela Equação (92). O modelo da remoção do íon cobre em coluna de leito fixo empregado por KRATOCHVIL *et al.* (1997) teve três parâmetros estimados: o coeficiente de transferência de massa no sólido, o coeficiente de dispersão axial e a porosidade. Foram investigados o efeito da altura do leito (20 cm e 40 cm) nas curvas de ruptura. Para o leito de altura de 20

em o modelo proposto conseguiu representar apropriadamente a dinâmica de sorção do cobre.

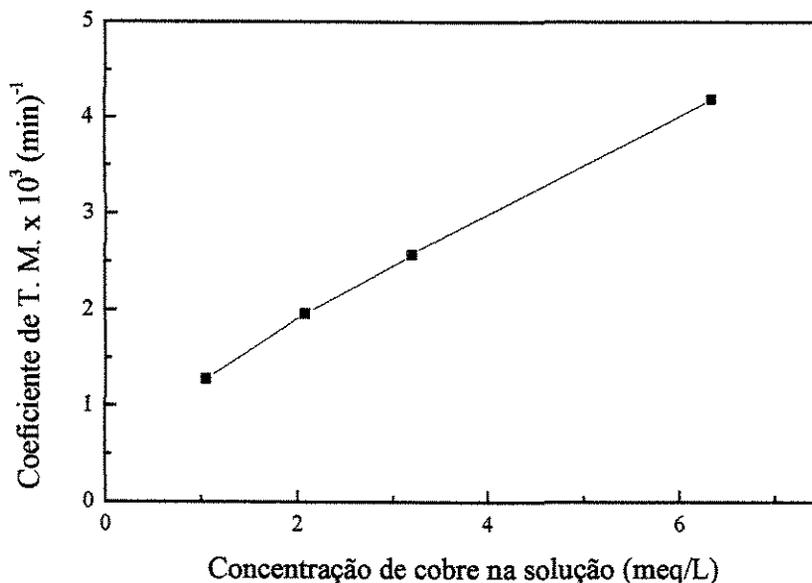


Figura 56 – Coeficiente de transferência de massa em função da concentração do cobre

A Figura 56 representa os valores estimados do coeficiente de transferência de massa no sólido em função da concentração da alimentação do cobre. Verificou-se uma relação linear entre estas duas grandezas que pode ser correlacionada pela seguinte equação:

$$K_{S_{Cu}} = 0,788 \times 10^{-3} + 0,54 \times 10^{-3} C_{Cu} \quad (96)$$

Os valores estimados do coeficiente de transferência de massa no sólido dos íons cromo e cobre apresentaram a mesma ordem de grandeza como o esperado.

Para analisar o perfil de concentração do íon no interior da coluna, foi selecionado as condições de operação da coluna referente ao experimento com concentração de cobre de 2,08 meq/L. O modelo (ii) da coluna foi utilizado nas simulações. Os perfis de concentração do cobre no interior da coluna de altura de leito de 30,6 cm na fase fluida e no biossorvente são apresentados nas Figuras 57 e 58.

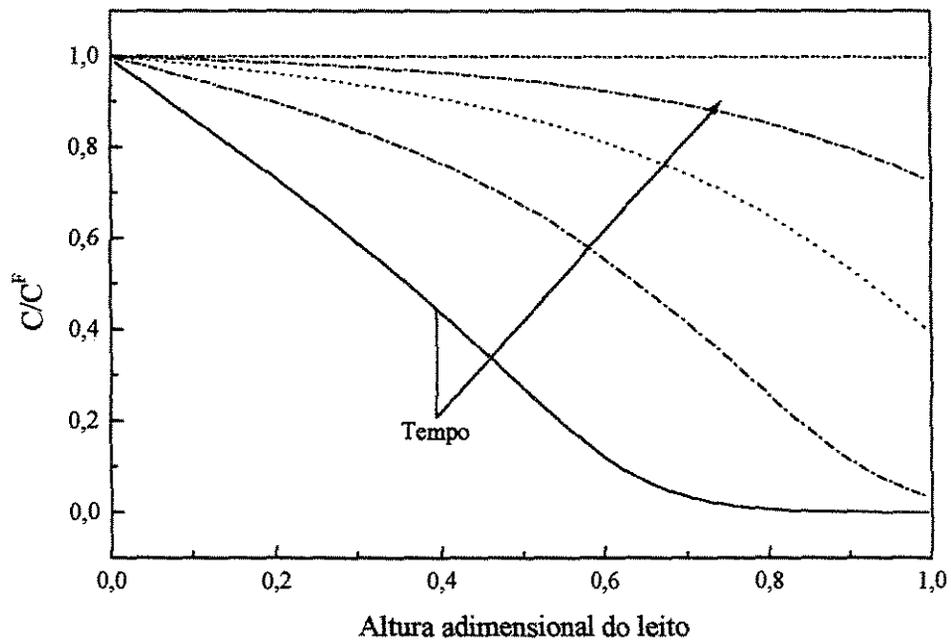


Figura 57 – Perfil de concentração do cobre na fase fluida, altura do leito 30,6 cm

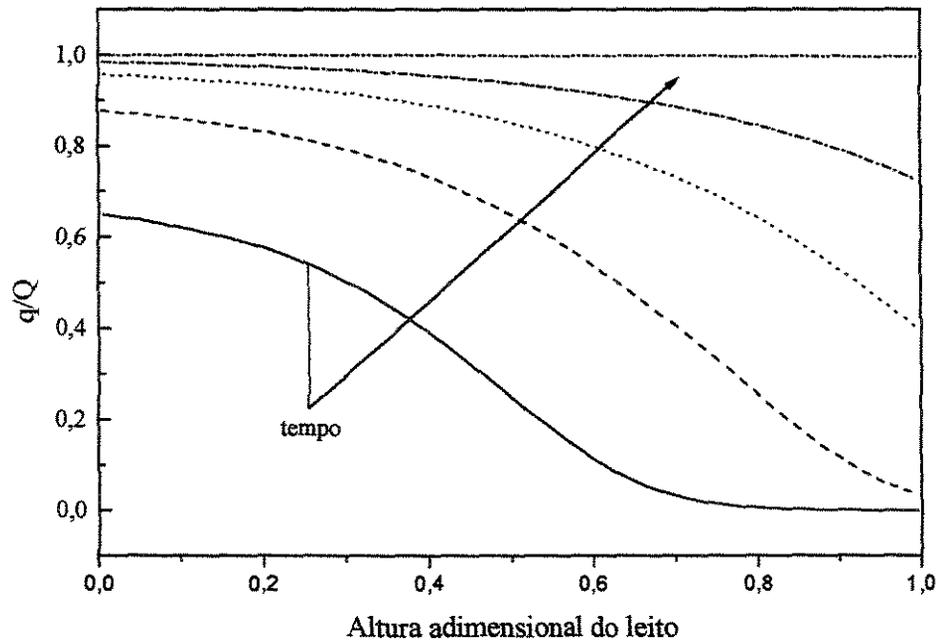


Figura 58 – Perfil de concentração do cobre no biossorvente, altura do leito 30,6 cm

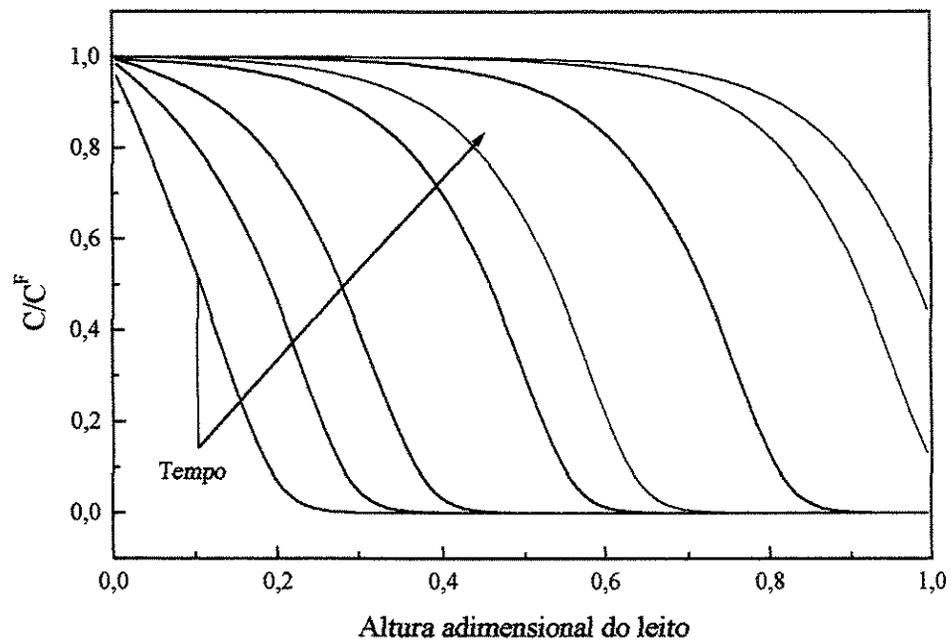


Figura 59 – Perfil de concentração do cobre na fase fluida, altura do leito 100 cm

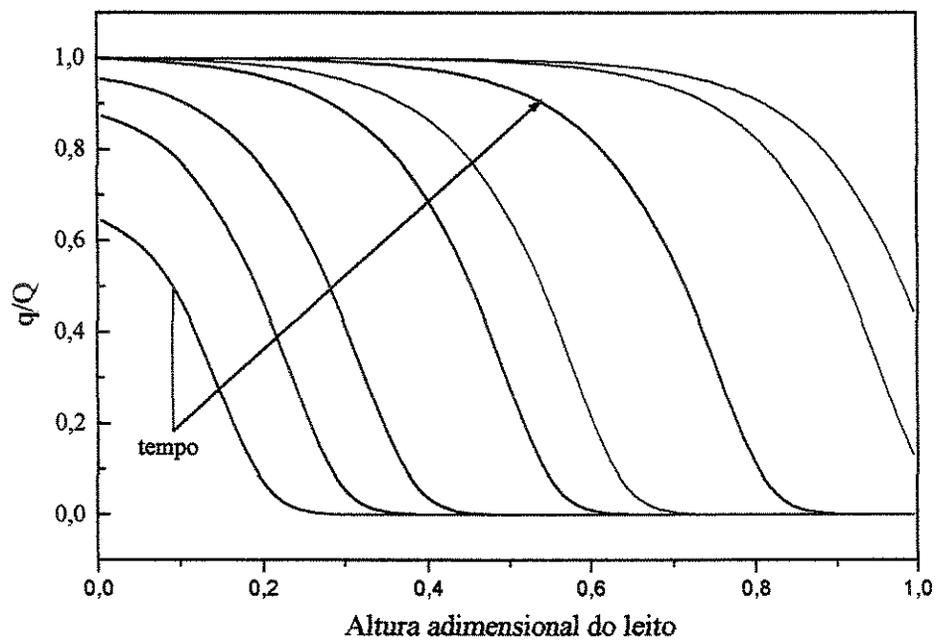


Figura 60 – Perfil de concentração do cobre no biossorvente, altura do leito 100 cm

No início da operação da coluna, a fase fluida e o biossorvente estão isentos do íon cobre e grande parte da adsorção ocorre nas proximidades da entrada da coluna. Após, decorrido um intervalo de tempo, o sólido próximo a entrada torna-se saturado e a maior parte da transferência de massa ocorre no interior do leito. As curvas características do gradiente de concentração geralmente apresentam a forma em S. Contudo, observa-se nas Figuras 57 e 58 que as curvas das concentrações não apresentaram a forma em S, isto ocorreu devido ao pequeno tamanho do leito (30,6 cm). Nas Figuras 59 e 60 são apresentados as curvas de ruptura do cobre num leito de 100 cm de altura, para este comprimento de leito pode-se observar o formato em S das curvas.

V.4.3 – Análise de sensibilidade dos parâmetros do modelo de adsorção em coluna de leito fixo

Para investigar o efeito dos parâmetros do modelo nas curvas de ruptura foi feita uma análise de sensibilidade nos seguintes parâmetros: coeficiente de transferência de massa na fase sólida, coeficiente de dispersão axial e porosidade do leito. Para gerar as curvas de ruptura foi utilizado as condições de operação da coluna referente ao experimento com concentração de cobre de 1,04 meq/L. Inicialmente foi selecionado um parâmetro do modelo para análise ao qual foram atribuídos alguns valores específicos, enquanto que os demais parâmetros foram mantidos constantes na simulação.

Na Figura 61, estão representadas as curvas simuladas pelo modelo para alguns valores do coeficiente de dispersão axial. O valor estimado do coeficiente de dispersão axial ($D_{est} = 1,21 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$) apresentado na Tabela 35, foi tomado como base. O coeficiente de dispersão axial mostrou-se pouco sensível nas proximidades do valor estimado, foram necessários variações da ordem de 10^3 deste parâmetro para causar alterações significativas no formato da curva de ruptura.

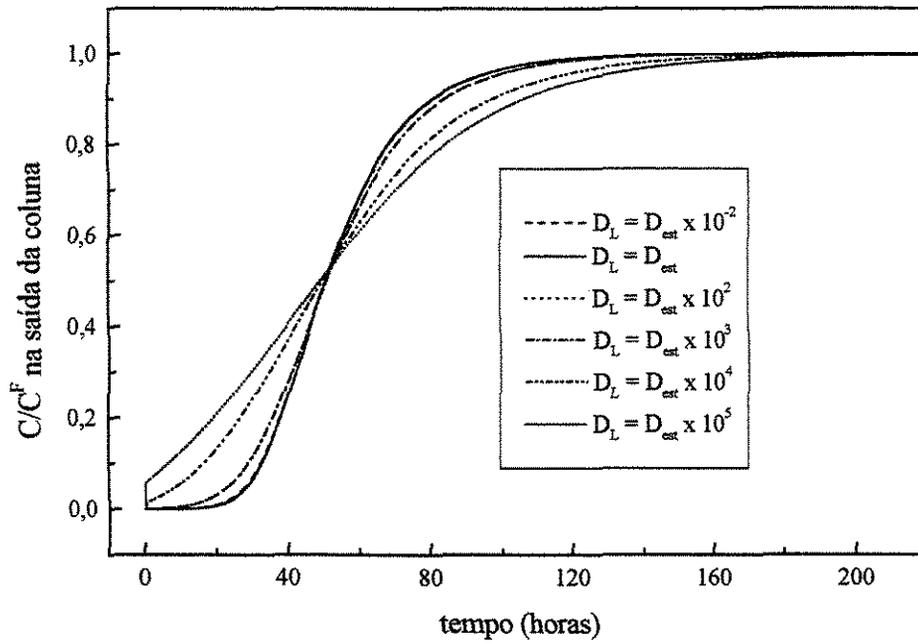


Figura 61 – Efeito do coeficiente de dispersão axial no modelo da coluna

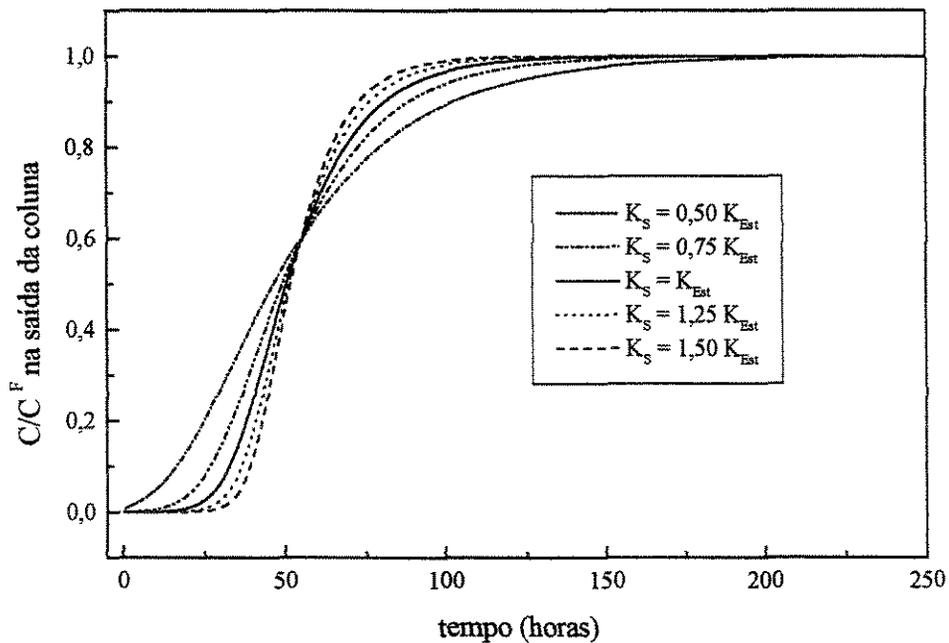


Figura 62 – Efeito do coeficiente de transferência de massa do sólido no modelo da coluna

Na Figura 62 estão representadas as curvas simuladas pelo modelo para alguns valores do coeficiente de transferência de massa no sólido. O valor estimado do coeficiente de transferência de massa no sólido ($K_{est} = 1,28 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$) da Tabela 35, foi tomado como base. O coeficiente de transferência de massa do sólido mostrou-se bastante sensível

nas proximidades do valor estimado, pequenas perturbações neste parâmetro causaram variações significativas no formato da curva de ruptura.

Na Figura 63 estão representadas as curvas simuladas pelo modelo para alguns valores de porosidade do leito. O valor determinado experimentalmente para a porosidade do leito foi de 0,9. Foram atribuídos os seguintes valores ao parâmetro ε : 0,1, 0,3; 0,5, 0,7 e 0,9. A alteração da porosidade do leito influencia diretamente o valor da velocidade, pois para manter a vazão volumétrica em 6mL/min é necessário corrigir a velocidade pela expressão: $u = \dot{Q}/(A\varepsilon)$. A variação da porosidade do leito mostrou ter pouca influência nas curvas de ruptura. Contudo, é importante ressaltar que o valor do coeficiente de transferência de massa foi mantido constante, entretanto, este parâmetro é função do número de Reynolds. Para uma análise mais rigorosa do efeito da porosidade do leito é necessário investigar a influência do número de Reynolds no coeficiente de transferência de massa.

COSSICH (2000) observou uma relação linear entre a vazão volumétrica e o coeficiente de transferência de massa no sólido na remoção do íon cromo em colunas de leito fixo.

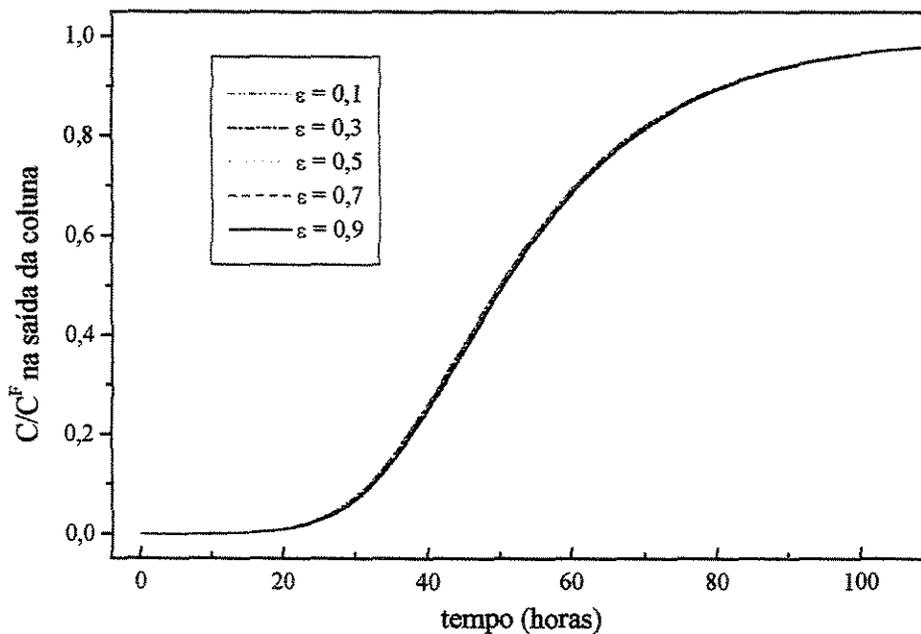


Figura 63 – Efeito da porosidade do leito no modelo da coluna

V.4.4 – Modelagem da coluna empregando isotermas de troca iônica

Nesta seção foi investigado o efeito da forma de representação dos dados de equilíbrio por meio de isotermas de troca iônica na simulação da dinâmica da coluna. Para simulação das curvas de ruptura foram selecionadas as condições de operação da coluna referentes ao experimento com concentração de cobre de 2,08 meq/L. O modelo (ii) da coluna foi utilizado nas simulações. A relação de equilíbrio foi feita por meio de isotermas de troca iônica, representada pela Equação (92). As constantes: $q_m = 2,30$ meq/g, $b_{Cu} = 16,1$ L/meq e $b_{Ca} = 2,52$ L/meq, utilizadas na simulação, foram obtidas por KRATOCHVIL *et al.* (1997). Nesta abordagem, foi considerado que o biossorvente era “homoiônico”. Considerou-se que, na ocupação de um sítio pelo íon cobre ocorre a liberação de um íon cálcio para a solução. Os valores do coeficiente de dispersão e do coeficiente de transferência de massa do cobre utilizados na simulação estão apresentados na Tabela 32.

Devido a utilização de isotermas de troca iônica, a concentração do íon liberado interfere na adsorção do íon cobre. Portanto, deve-se determinar a concentração do íon cálcio na solução, que foi obtida por meio de balanço de massa na fase fluida, obtendo-se uma equação diferencial parcial idêntica ao do íon cobre. A concentração do íon cálcio no biossorvente foi determinada pelo emprego da equação da eletroneutralidade que garante que o número total de sítios do biossorvente é constante, isto é, a ocupação de um sítio pelo íon cobre de carga +2 é acompanhada pela liberação do íon cálcio de carga +2.

Na Figura 64 estão representados as curvas de ruptura dos íons cobre e cálcio simuladas pelo modelo na remoção de íons em coluna de leito fixo por troca iônica.

A condição inicial de operação da coluna na fase fluida é que as concentrações de todas as espécies iônicas sejam iguais a zero, pois a coluna está inicialmente saturada com água destilada. No início da operação da coluna, o cobre alimentado é retido pelo biossorvente próximo à entrada da coluna e simultaneamente ocorre a liberação do íon cálcio para a fase fluida. Então, pode-se considerar que a concentração do cobre na saída da coluna no início da operação é nula. Enquanto que a concentração do íon cálcio inicialmente na saída da coluna também é nula. Próximo ao tempo de residência, a concentração do íon cálcio cresce rapidamente até atingir o valor da concentração inicial do cobre. Posteriormente, a concentração do cobre na saída da coluna aumenta até alcançar a

concentração de alimentação saturando a coluna. A concentração do íon cálcio na saída da coluna apresenta o comportamento contrário ao do íon cobre, isto é, a concentração do íon cobre diminui a medida em que a coluna fica saturada até chegar em zero. Conforme ilustrado na Figura 64.

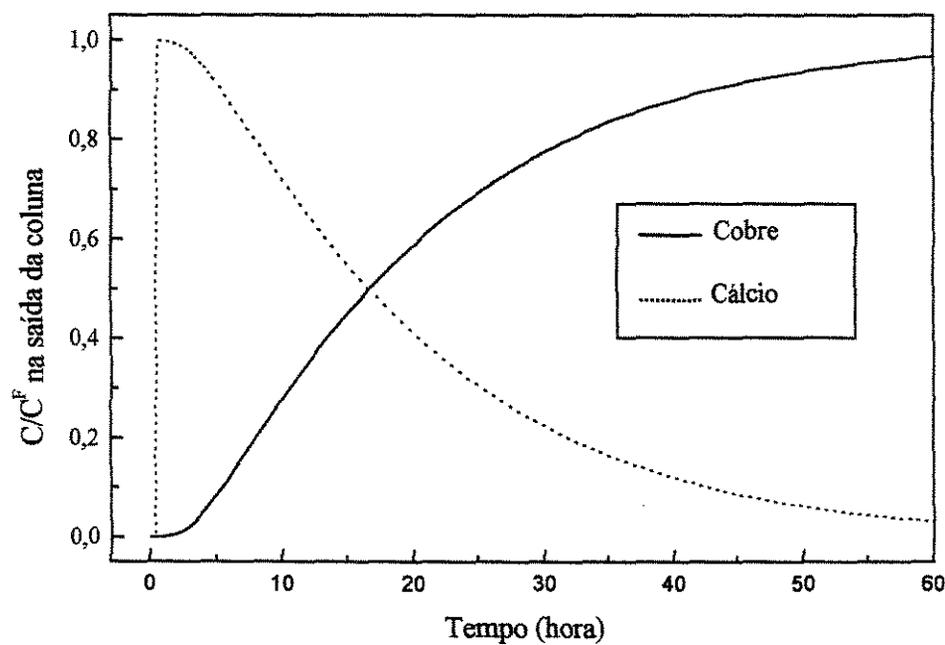


Figura 64 – Curvas de ruptura simuladas pelo modelo em colunas de leito fixo por troca iônica

KRATOCHVIL *et al.* (1997) simulou a dinâmica da remoção do íon cobre em colunas de leito fixo pela biomassa da alga marinha *Sargassum fluitans* ligadas com cálcio. A diferença entre os modelos utilizado por KRATOCHVIL *et al.* (1997) e o deste trabalho, foi o método de determinação da concentração do íon cálcio na solução. KRATOCHVIL *et al.* (1997) empregou a equação da eletroneutralidade (Equação 97) na fase fluida para calcular a concentração do íon cálcio na saída da coluna:

$$C^F = C_{Cu} + C_{Ca} \quad (97)$$

em que:

C^F - Concentração total de alimentação da solução (meq/L);

C_{Cu} - Concentração do íon cobre na fase fluida (meq/L);

C_{Ca} - Concentração do íon cálcio na fase fluida (meq/L).

O emprego da equação da eletroneutralidade quando $C_{Cu}=0$, no início de operação da coluna é inconsistente, pois todos os íons na fase fluida deverão estar presentes nas proximidades da entrada da coluna. A concentração total na saída da coluna no início da operação da coluna deverá ser nula e aumentar com o decorrer do tempo até alcançar o valor da concentração de alimentação C^0 . Conforme ilustrado na Figura 64. O emprego da equação da eletroneutralidade na fase fluida deve ser aplicado somente em sistemas fechados.

A representação do equilíbrio por meio de isotermas de troca iônica na simulação da dinâmica da coluna, requer que a concentração dos íons liberados pelos biossorvente sejam obtidos através de balanços de massa na fase fluida de maneira análoga as expressões obtidas para os íons adsorvidos, conforme discutido na seção IV.1.

V.4.5 – Dinâmica da biossorção do cromo(III) e cobre (II) pela alga marinha *Sargassum* sp. em coluna de leito fixo

Foram realizados 12 experimentos da sorção da mistura binária dos íons cromo(III) e cobre(II) em coluna de leito fixo. Os experimentos foram conduzidos na temperatura de 30°C, pH 3,5 e vazão volumétrica de 6 mL/min. A porosidade média do leito foi de 0,9 e a densidade do leito foi de 41,53 g/L.

Na tabela 41 estão apresentados a capacidade de remoção experimental dos íons cromo, cobre e da mistura pela biomassa de alga marinha *Sargassum* sp. Os valores experimentais da concentração de equilíbrio no biossorvente foram comparados com os valores dos componentes puros, que foram calculados pelo emprego das isotermas de Langmuir, cujas constantes foram obtidas a partir dos dados de equilíbrio dos componentes puros, $q_m = 2,61$ meq/g e $b = 4,09$ L/meq para o íon cromo e $q_m = 3,57$ meq/g e $b = 2,44$

L/meq para o íon cobre, respectivamente. Os desvios positivos na Tabela 41, representam o percentual da redução da capacidade de remoção do íon em relação ao componente puro, devido ao efeito da competição dos íons na mistura binária pelos sítios do biossorbente, enquanto que os desvios negativos indicam que a capacidade da remoção do íon na mistura é maior do que a do componente puro.

Pode-se observar que a capacidade total de remoção dos íons não se manteve constante de acordo com os valores apresentados na Tabela 41, contudo as capacidades ficaram entre a faixa de 2,61-3,57 meq/g que corresponde, respectivamente as capacidades de remoção individual dos íons cromo e cobre pela biomassa de alga marinha *Sargassum* sp. Quanto aos desvios da capacidade de remoção dos íons em relação aos componentes puros pode-se observar nesta tabela que para a concentração da solução de 1 meq/L, a presença do íon cobre favoreceu a remoção do íon cromo, pois os valores experimentais da capacidade de remoção do íon cromo na mistura foram maiores do que os valores do componente puro calculados pela isoterma de Langmuir. Nas solução de concentrações 2 e 3 meq/L não se observou um comportamento padrão dos desvios. Para a concentração da solução 6 meq/L verifica-se que a presença do íon cobre na solução reduziu a capacidade de remoção do íon cromo. Em todas as concentrações da solução 1, 2 3 e 6 meq/L investigadas, a presença do íon cromo na solução interferiu drasticamente na capacidade de remoção do íon cobre, pois observa-se uma redução da ordem de 50-80% em relação ao componente puro. Estes resultados mostram que o cromo tem uma maior afinidade pela biomassa de alga marinha *Sargassum* sp. do que o cobre e estão em concordância com os resultados obtidos no estudo de equilíbrio da mistura binária cujos experimentos foram realizados em batelada.

As isotermas de Langmuir-Freundlich e Freundlich foram os modelos que melhor representaram os dados de equilíbrio experimentais da mistura binária cromo e cobre pela alga marinha *Sargassum* sp. obtidos nos ensaios em batelada. Os valores experimentais da capacidade de remoção dos íons obtidos nos ensaios em coluna de leito fixo e calculados pelo emprego das Isotermas de Langmuir-Freundlich e Freundlich são apresentados nas Tabelas 42 e 43, respectivamente. Os valores das constantes da isoterma de Langmuir-Freundlich e Freundlich utilizadas no cálculo da concentração de equilíbrio dos íons cromo e cobre são apresentados na Tabela 19.

Os valores dos desvios obtidos mostram que ambas as isotermas representaram de maneira semelhante os dados experimentais da coluna. A capacidade de remoção do cromo previstas pelos modelos de Langmuir-Freundlich e Freundlich apresentaram desvios inferiores a 25%, somente o primeiro ponto teve um desvio significativo da ordem de 40%. A capacidade de remoção experimental do íon cobre na coluna não foi bem representada por nenhuma das isotermas. Em vários casos os desvios foram superiores a 50%.

Tabela 41 – Capacidade de remoção dos íons cromo e cobre experimental e calculada pela isoterma de Langmuir utilizando as constantes dos componentes puros.

Conc. solução (meq/L)	Fração Equiv. Cromo	q_{TOTAL}^* Exp. (meq/g)	q_{Cr}^*		Desvios %	q_{Cu}^*		Desvios %
			Exper. (meq/g)	Modelo (meq/g)		Exper. (meq/g)	Modelo (meq/g)	
1,10	0,22	3,35	2,24	1,31	-70,6	1,11	2,41	53,9
1,01	0,44	2,61	1,83	1,68	-9,0	0,79	2,07	62,1
1,03	0,74	2,63	2,46	1,97	-24,9	0,16	1,42	88,6
2,23	0,24	3,32	1,97	1,78	-10,3	1,36	2,87	52,8
1,97	0,55	2,57	1,93	2,13	9,4	0,64	2,44	73,6
2,13	0,73	2,56	2,15	2,25	4,6	0,41	2,10	80,6
3,00	0,21	2,54	1,24	1,88	34,0	1,30	3,04	57,4
3,21	0,48	3,22	2,13	2,25	5,3	1,08	2,86	62,2
3,19	0,63	3,27	2,39	2,33	-2,9	0,87	2,65	67,0
6,03	0,24	2,59	1,71	2,23	23,2	0,88	3,28	73,2
6,07	0,46	2,67	1,77	2,40	26,1	0,89	3,17	71,8
6,03	0,71	2,60	2,04	2,47	17,5	0,57	2,89	80,3

Tabela 42 - Capacidade de remoção dos íons cromo(III) e cobre (II) em coluna de leito fixo experimental e calculada pela isoterma de Langmuir-Freundlich.

Conc. Cromo (meq / L)	Conc. Cobre (meq / L)	q_{Cr}^*		Desvios %	q_{Cu}^*		Desvios %
		Exper. (meq/g)	Modelo (meq/g)		Exper. (meq/g)	Modelo (meq/g)	
0,25	0,86	2,24	1,34	40,0	1,11	0,47	57,5
0,44	0,57	1,83	1,59	12,9	0,79	0,33	57,7
0,76	0,27	2,46	1,85	25,0	0,16	0,19	14,8
0,53	1,70	1,97	1,50	23,9	1,36	0,61	55,1
1,08	0,89	1,93	1,85	3,9	0,64	0,36	44,4
1,54	0,59	2,15	2,02	5,8	0,41	0,25	37,8
0,63	2,36	1,24	1,49	20,2	1,30	0,70	45,6
1,54	1,67	2,13	1,87	12,1	1,08	0,48	55,8
2,01	1,18	2,39	2,02	15,5	0,87	0,37	58,2
1,44	4,59	1,71	1,62	5,5	0,88	0,84	3,7
2,76	3,31	1,77	1,93	9,1	0,89	0,61	31,5
4,29	1,73	2,04	2,21	8,4	0,57	0,38	33,8

Tabela 43- Capacidade de remoção dos íons cromo(III) e cobre (II) em coluna de leito fixo experimental e calculada pela isoterma de Freundlich.

Conc. Cromo (meq / L)	Conc.o Cobre (meq / L)	q_{Cr}^* Exper. (meq/g)	q_{Cr}^* Modelo (meq/g)	Desvios %	q_{Cu}^* Exper. (meq/g)	q_{Cu}^* Modelo (meq/g)	Desvios %
0,25	0,86	2,24	1,43	36,1	1,11	0,50	54,9
0,44	0,57	1,83	1,66	9,4	0,79	0,34	56,3
0,76	0,27	2,46	1,88	23,9	0,16	0,18	13,9
0,53	1,70	1,97	1,52	22,8	1,36	0,62	54,6
1,08	0,89	1,93	1,86	3,7	0,64	0,36	44,2
1,54	0,59	2,15	2,01	6,5	0,41	0,25	38,4
0,63	2,36	1,24	1,50	20,8	1,30	0,70	45,7
1,54	1,67	2,13	1,87	12,4	1,08	0,48	55,7
2,01	1,18	2,39	2,01	16,1	0,87	0,37	58,1
1,44	4,59	1,71	1,61	5,8	0,88	0,83	5,3
2,76	3,31	1,77	1,94	9,4	0,89	0,62	31,2
4,29	1,73	2,04	2,21	8,4	0,57	0,38	32,8

Os desvios significativos entre a capacidade de remoção experimental do cobre na coluna e os calculados pela isoterma de Langmuir-Freundlich e Freundlich inviabilizaram o uso destes modelos de isotermas na simulação da dinâmica da coluna. Desta forma os dados obtidos de equilíbrio da coluna foram utilizados para estimar novas isotermas. A isoterma modificada de Langmuir, representada pela equação (85), foi o modelo que melhor representou os dados de equilíbrio obtidos nos ensaios da coluna. Os seguintes parâmetros da isoterma binária modificada de Langmuir utilizados nas simulações da dinâmica da coluna foram: $q_m = 2,67$ (meq/g), $b_1 = 632$ (L/meq), $b_2 = 101$ (L/meq), $K = 112$ (L/meq)². Na tabela 44 são apresentados os valores experimentais e calculados pela isoterma modificada de Langmuir utilizada na simulação.

Na simulação das curvas de ruptura da mistura (cromo + cobre) em colunas de leito fixo foi empregado somente o modelo cuja taxa de adsorção era baseada na resistência de transferência de massa no sólido como etapa controladora, representada pela equação 9. Este modelo de taxa de adsorção foi selecionado em função de sua fundamentação teórica,

além disso, descreveu apropriadamente a dinâmica de sorção individual dos íons cromo e cobre.

A análise de sensibilidade dos parâmetros do modelo da dinâmica da sorção de um único íon metálico mostrou que o coeficiente de dispersão axial era negligenciável, portanto a contribuição deste termo no balanço de massa não foi considerado nas simulações das curvas de ruptura da mistura (cromo + cobre). Observou-se uma relação linear entre os coeficientes de transferência de massa no sólido e a concentração dos íons na alimentação. Desta forma, na mistura binária os coeficientes de transferência de massa no sólido dos íons cromo e cobre foram calculados empregando a relação linear, dada pelas equações (95) e (96). Portanto, nas simulações da dinâmica da sorção da mistura dos íons cromo e cobre em colunas de leito fixo não foi necessário ajustar nenhum parâmetro. Os resultados experimentais e das simulações das curvas de ruptura da mistura binária cromo e cobre para os diferentes níveis de concentração são apresentados nas Figuras (65)-(76).

Tabela 44 - Capacidade de remoção dos íons cromo(III) e cobre (II) em coluna de leito fixo experimental e calculada pela isoterma de Modificada de Langmuir com os seguintes parâmetros: $q_m = 2,67$ (meq/g), $b_1 = 632$ (L/meq), $b_2 = 101$ (L/meq), $K = 112$ (L/meq)²

Conc. Cromo (meq / L)	Conc.o Cobre (meq / L)	q_{Cr}^* Exper. (meq/g)	q_{Cr}^* Modelo (meq/g)	Desvios %	q_{Cu}^* Exper. (meq/g)	q_{Cu}^* Modelo (meq/g)	Desvios %
0,25	0,86	2,24	1,65	26,2	1,11	1,01	8,8
0,44	0,57	1,83	2,08	14,2	0,79	0,58	25,9
0,76	0,27	2,46	2,43	1,6	0,16	0,24	50,9
0,53	1,70	1,97	1,64	16,6	1,36	1,03	24,1
1,08	0,89	1,93	2,14	10,9	0,64	0,53	17,2
1,54	0,59	2,15	2,32	8,2	0,41	0,35	15,0
0,63	2,36	1,24	1,55	25,2	1,30	1,12	13,8
1,54	1,67	2,13	1,96	8,1	1,08	0,71	34,4
2,01	1,18	2,39	2,14	10,8	0,87	0,54	38,6
1,44	4,59	1,71	1,55	9,8	0,88	1,13	28,5
2,76	3,31	1,77	1,79	1,3	0,89	0,88	1,7
4,29	1,73	2,04	2,08	2,1	0,57	0,59	4,5

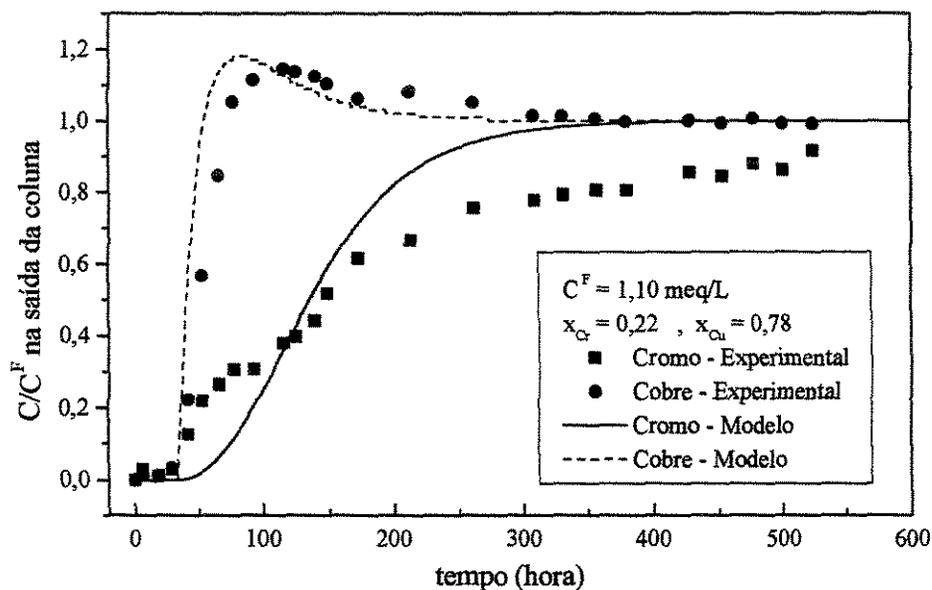


Figura 65- Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$
 $C^F = 1,10\text{ meq/L}$; $x_{Cr} = 0,22$, $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0\text{ mL/min}$

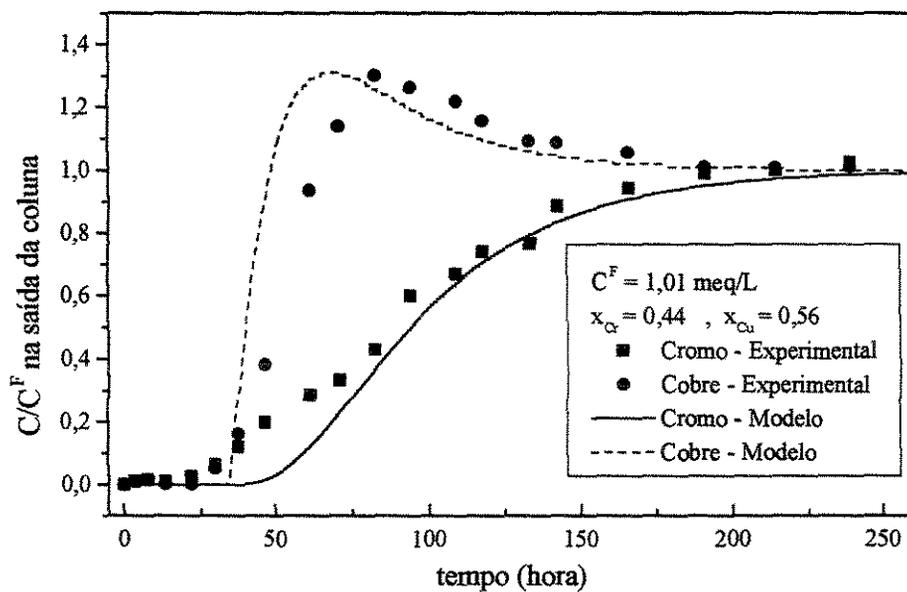


Figura 66- Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$;
 $C^F = 1,01\text{ meq/L}$; $x_{Cr} = 0,44$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0\text{ mL/min}$

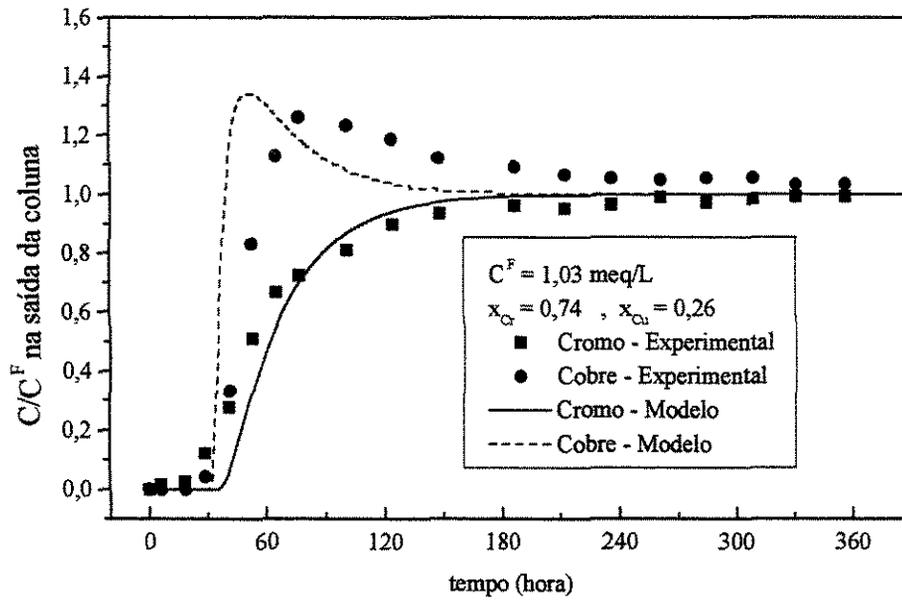


Figura 67- Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo para $\rho_L = 41,56 \text{ g/L}$;
 $C^F = 1,03 \text{ meq/L}$; $x_{Cr} = 0,74$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0 \text{ mL/min}$

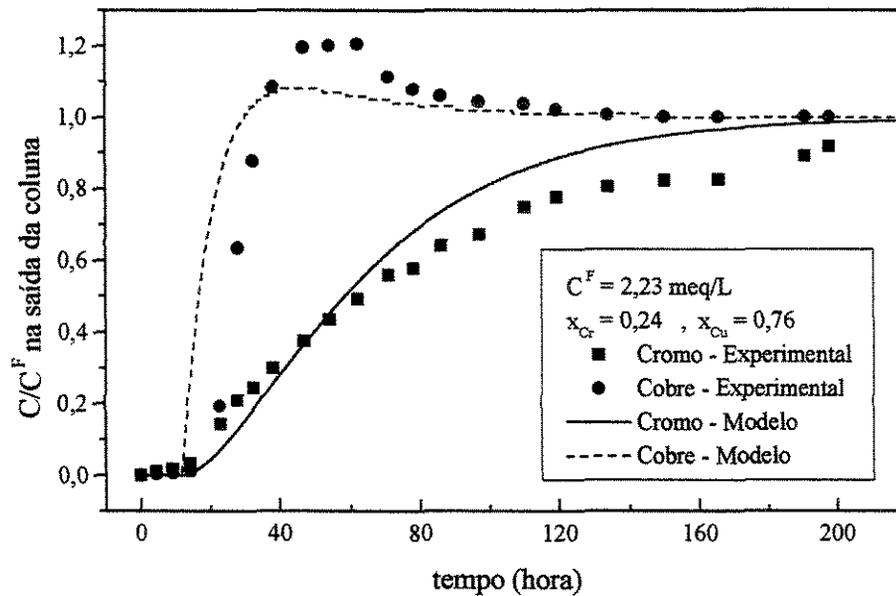


Figura 68- Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo para $\rho_L = 41,56 \text{ g/L}$;
 $C^F = 2,23 \text{ meq/L}$; $x_{Cr} = 0,24$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0 \text{ mL/min}$

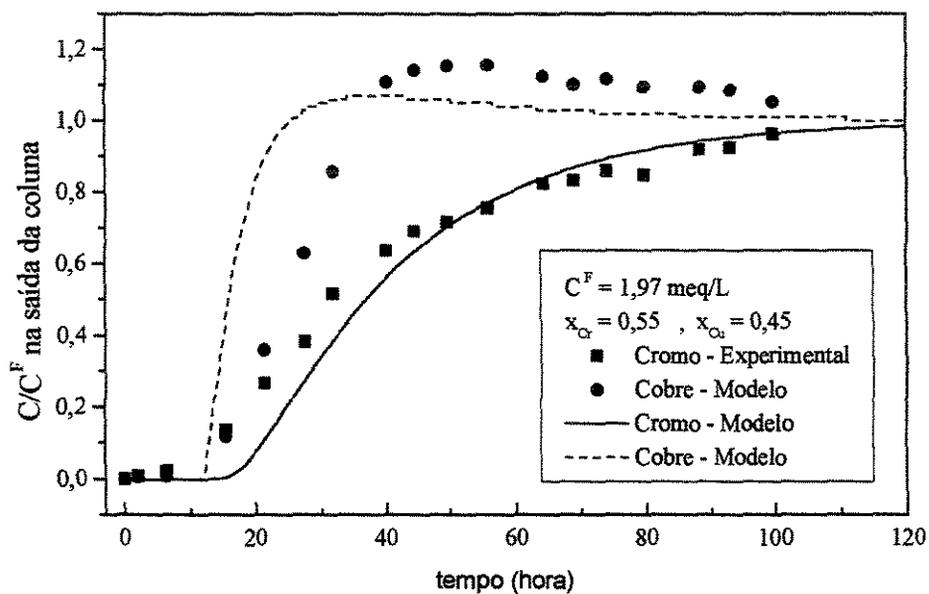


Figura 69 - Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$;
 $C^F = 1,97 \text{ meq/L}$; $x_{Cr} = 0,55$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0 \text{ mL/min}$

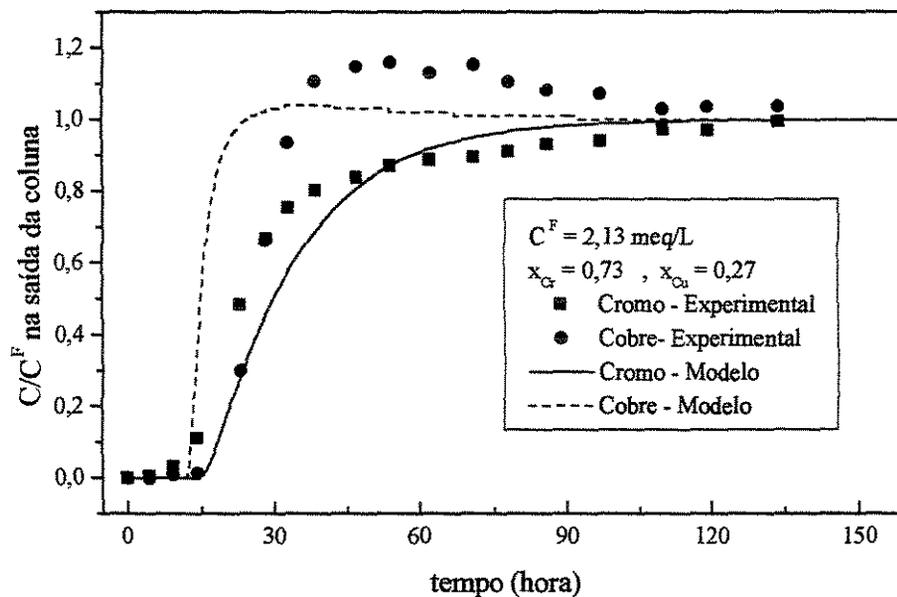


Figura 70 - Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$;
 $C^F = 2,13 \text{ meq/L}$; $x_{Cr} = 0,73$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0 \text{ mL/min}$

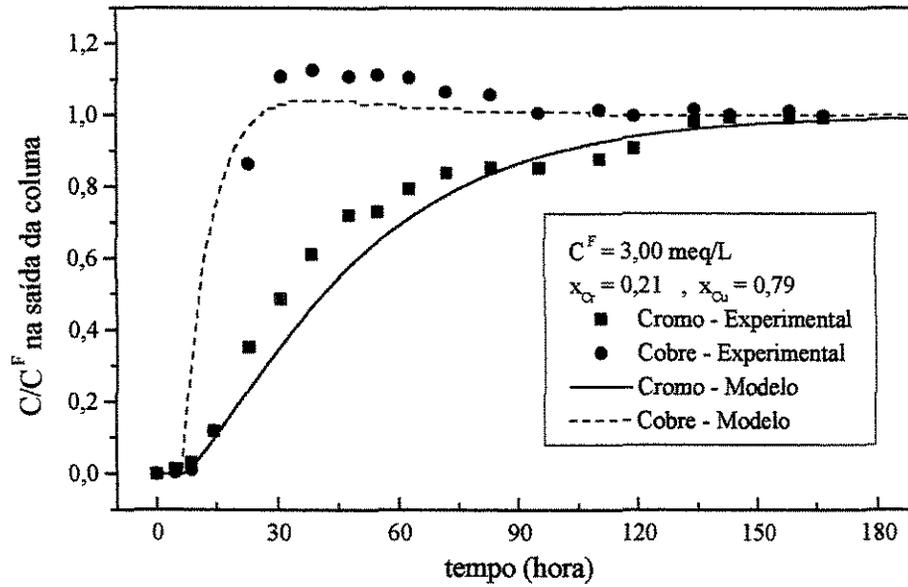


Figura 71 - Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$;
 $C^F = 3,00\text{ meq/L}$; $x_{Cr} = 0,21$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0\text{ mL/min}$

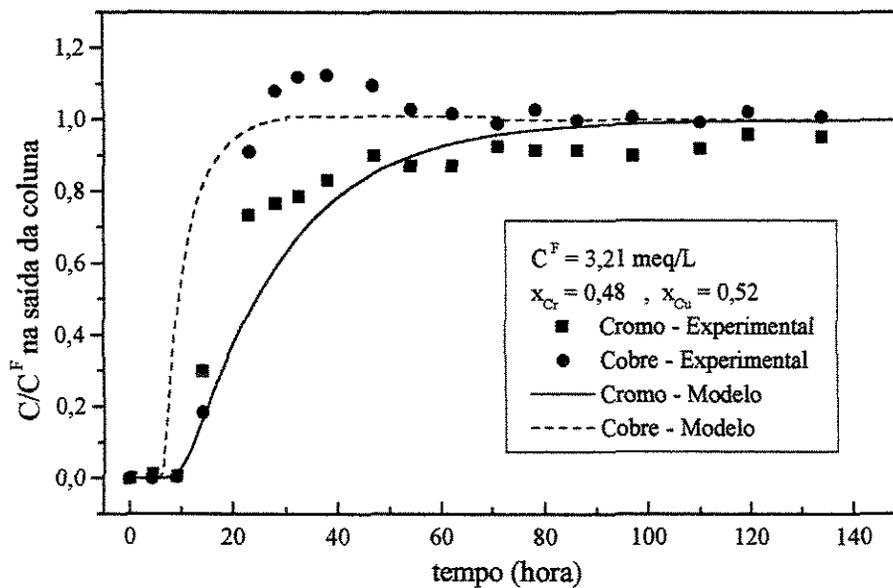


Figura 72 - Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$;
 $C^F = 3,21\text{ meq/L}$; $x_{Cr} = 0,48$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0\text{ mL/min}$

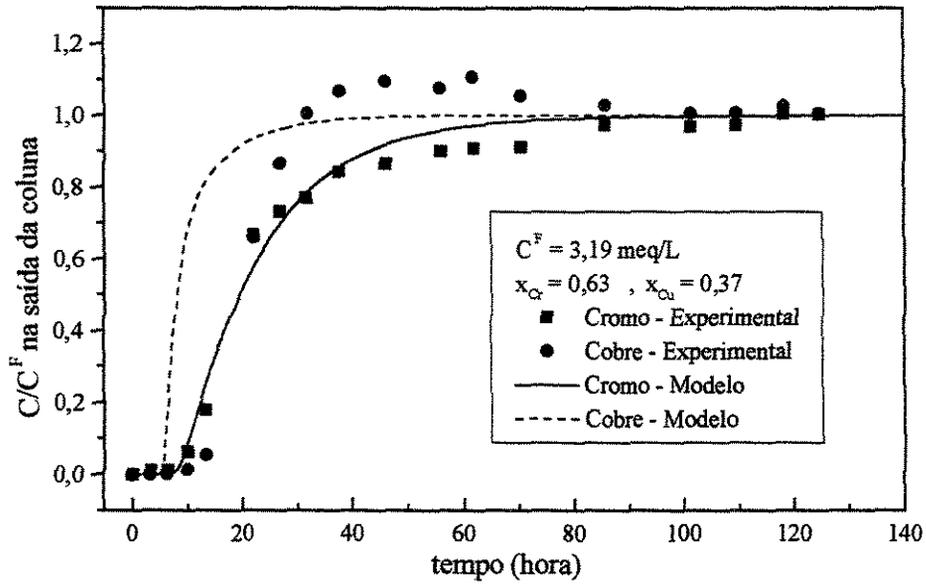


Figura 73 - Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$;
 $C^F = 3,19\text{ meq/L}$; $x_{Cr} = 0,63$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0\text{ mL/min}$

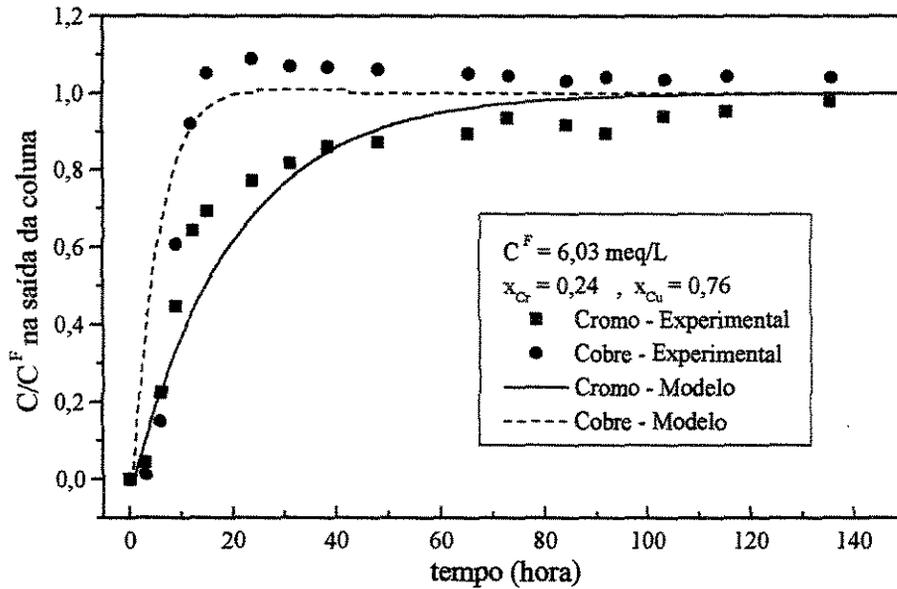


Figura 74 - Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$;
 $C^F = 6,03\text{ meq/L}$; $x_{Cr} = 0,24$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0\text{ mL/min}$

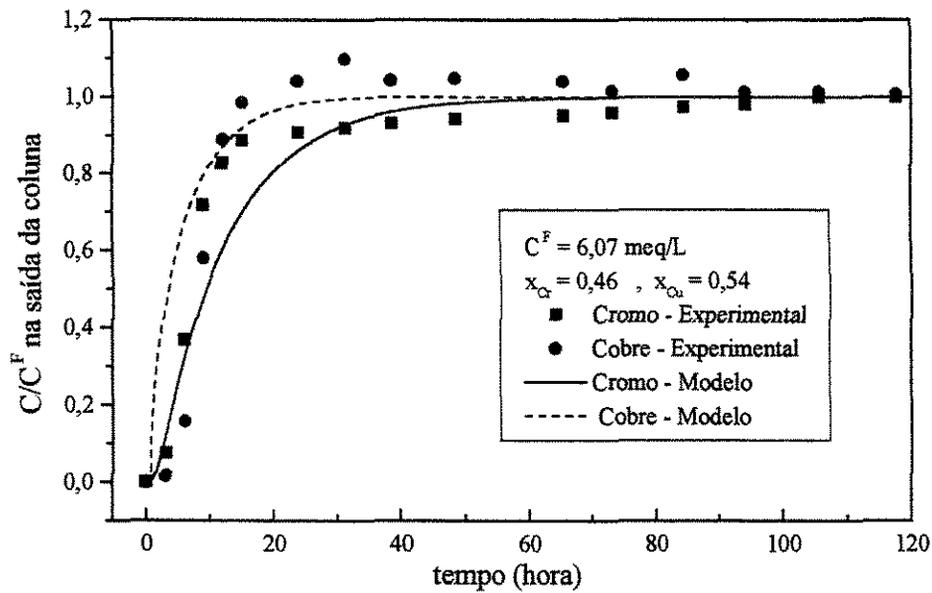


Figura 75 - Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$;
 $C^F = 6,07 \text{ meq/L}$; $x_{Cr} = 0,46$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0 \text{ mL/min}$

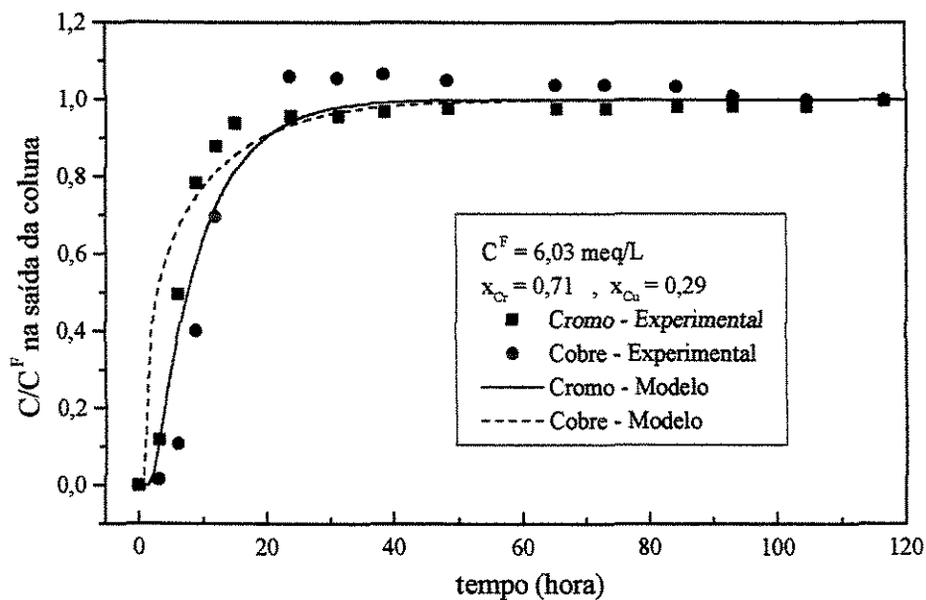


Figura 76 - Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo para $\rho_L = 41,56\text{g/L}$;
 $C^F = 6,03 \text{ meq/L}$; $x_{Cr} = 0,71$; $\varepsilon_L = 0,90$; $\dot{Q} = 6,0 \text{ mL/min}$

Os resultados apresentados nas Figuras 65-76 mostram que o modelo cuja expressão para a taxa de adsorção está baseada na resistência de transferência no sólido, representou apropriadamente a dinâmica da sorção da mistura binária (cromo + cobre) em colunas de leito fixo. É importante destacar que nas simulações da mistura nenhum dos parâmetros do modelo tiveram seus valores ajustados.

O formato da curva de ruptura também pode ser utilizado para identificar a afinidade dos íons pelos sítios do material bioissorvente. Na remoção de íons numa mistura binária em coluna de leito fixo, a espécie química que primeiro satura na coluna é a que apresenta a menor afinidade pelo material do bioissorvente. Em alguns casos, a concentração da espécie química de menor afinidade na saída pode ser superior a de alimentação, isto indica que durante a adsorção da espécie de maior afinidade pelo bioissorvente ocorre a expulsão dos sítios da espécie química de menor afinidade.

Nas Figuras 65-67 verifica-se das curvas de ruptura que o íon cobre satura primeiro na coluna, além disso, verifica-se também que após um certo intervalo de tempo a concentração de cobre na saída da coluna é superior à da alimentação. Isto indica que o íon cromo expulsa o íon cobre de alguns sítios do material bioissorvente, ocorrendo um aumento da concentração do cobre na solução.

VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

As principais conclusões obtidas a partir dos resultados deste trabalho foram:

- os resultados dos testes cinéticos indicaram que a sorção do íon cromo pela biomassa de alga marinha *Sargassum* sp. é lenta quando comparado ao íon cobre. Para o íon cromo foi necessário um tempo mínimo de contato de 48 horas para alcançar o equilíbrio e para o íon cobre foram necessárias 8 horas;
- durante a captação dos íons cromo(III) e cobre(II) pela biomassa verificou-se a liberação dos íons cálcio e magnésio pela alga marinha *Sargassum* sp., contudo não foi possível estabelecer uma relação estequiométrica de troca entre estes íons;
- o modelo de isoterma de Langmuir representou apropriadamente os dados de equilíbrio de sorção individual dos íons cromo(III) e cobre(II) pela alga marinha *Sargassum* sp obtidos a partir dos experimentos em batelada na temperatura de 30C e pH 3,5. Os valores ajustados das constantes da Isoterma de Langmuir para o íon cromo foram $q_m = 2,61$ meq/g e $b = 4,09$ L/meq, enquanto que para o íon cobre foram $q_m = 2,17$ meq/g e $b = 2,12$ L/meq;
- a capacidade de remoção do íon cromo obtida no experimento em coluna e calculada pela equação de Langmuir, cujos os parâmetros foram determinados utilizando os dados de equilíbrio em batelada, foram semelhantes;
- a capacidade de remoção do íon cobre obtida no experimento em coluna e calculada pela equação de Langmuir, cujos parâmetros foram determinados utilizando os dados de equilíbrio em batelada foram elevados, em torno 40%;
- os parâmetros da isoterma de Langmuir do íon cobre ajustados a partir dos dados de equilíbrio obtidos nos experimentos em coluna foram: $q_m = 3,57$ meq/g e $b = 2,44$ L/meq,

- a capacidade de remoção do íon cobre prevista pela isoterma de Langmuir cujos parâmetros foram ajustados nos ensaios de sorção em coluna (3,57 meq/g) foi cerca de 64,5% superior ao valor obtido nos ensaios em batelada (2,17 meq/g);
- a obtenção dos dados de equilíbrio deve ser realizada preferencialmente em ensaios em coluna; a principal vantagem deste tipo de procedimento é que apenas o pH da solução de alimentação deve ser ajustado, enquanto que nos ensaios em batelada são necessárias correções periódicas do pH através de adição de soluções ácidas ou básicas que podem interferir na condição de equilíbrio do sistema;
- foram testados vários modelos de isotermas de adsorção para representar os dados de equilíbrio da mistura binária dos íons cromo(III) e cobre(II) pela biomassa de alga marinha *Sargassum* sp. obtidos em ensaios batelada. Os modelos binários de Freundlich e Langmuir-Freundlich foram os que melhor representaram a condição de equilíbrio;
- independente do modelo de isoterma utilizado para representar os dados binários de equilíbrio, os resultados mostraram que o cromo(III) tem uma maior afinidade pelos sítios da biomassa de alga marinha *Sargassum* sp. do que o íon cobre(II);
- a maior afinidade do cromo pelos sítios do material biossorvente também foi verificada nos experimentos realizados na coluna; isto foi comprovado pelo formato das curvas de ruptura;
- os modelos utilizados na simulação da coluna, cuja expressão para a taxa de adsorção foram baseados na resistência de transferência de massa no sólido e o modelo de cinética empírica, representaram apropriadamente a dinâmica de sorção dos íons cromo(III) e cobre(II), independente da concentração de alimentação;
- a técnica dos volumes finitos mostrou-se eficiente para a resolução do sistema de equações diferenciais parciais do modelo de sorção multicomponentes em colunas de leito fixo;

- a análise de sensibilidade dos parâmetros do modelo, nas condições de operação da coluna, mostraram que a contribuição a transferência de massa devido aos efeitos difusivos (dispersão axial) pode ser negligenciada. O coeficiente de transferência de massa no sólido é o parâmetro que tem maior influência na simulação da dinâmica da coluna, pois pequenas variações deste parâmetro resultaram em mudanças significativas nas curvas de ruptura ;
- os resultados experimentais da capacidade de remoção dos íons da obtidos nos ensaios em coluna de leito fixo na mistura binária apresentaram desvios significativos em relação aos valores calculados pela isoterma de Freundlich e Langmuir-Freundlich, cujas constantes foram determinadas empregando os dados de equilíbrio nos ensaios em batelada, principalmente em relação ao íon cobre;
- os dados de equilíbrio da mistura binária (cromo + cobre) obtidos nos ensaios em coluna de leito fixo foram utilizados para avaliar o modelo de isoterma de adsorção que melhor representava o equilíbrio do sistema. O modelo modificado de Langmuir com os seguintes parâmetros: $q_m = 2,67$ (meq/g), $b_1 = 632$ (L/meq), $b_2 = 101$ (L/meq), $K = 112$ (L/meq)² foi o que melhor descreveu os dados de equilíbrio da mistura obtidos nos experimentos contínuos;
- o modelo proposto, cuja taxa de adsorção está baseada na resistência à transferência de massa no sólido como etapa controladora, conseguiu representar apropriadamente a dinâmica de sorção da mistura binária em coluna de leito fixo sem nenhum parâmetro do modelo ajustado;

Algumas sugestões para dar continuidade a este trabalho de forma a viabilizar o emprego de biossorventes em escala industrial são as seguintes:

- Estudo da quantidade de lixiviação do biossorvente durante a adsorção nos experimentos em batelada e em coluna de leito fixo;

- Determinação de um eluente que permita a regeneração do bioissorvente e estudo da perda de capacidade nos ciclos de operação da coluna;
- Análise de viabilidade econômica nos ciclos de operação da coluna;
- O emprego de tratamento físicos e químicos que confirmam maior estabilidade ao material bioissorvente (diminuir a lixiviação e perda de capacidade nos ciclos de adsorção),
- Tratamento químico no material bioissorvente para garantir que os sítios do material bioissorvente estejam ligados a uma única espécie iônica e determinar a estequiometria de troca entre os íons;
- Emprego da lei da ação das massas (não ideal) para o tratamento dos dados de equilíbrio da bioissorção. Torna-se necessário estabelecer a estequiometria de troca entre os íons;
- O uso de modelos de taxa de adsorção baseados no potencial químico como força motriz para a transferência de massa;
- Determinação experimental da porosidade do leito por análise da distribuição do tempo de residência;
- Realizar estudos com diferentes condições de operação na coluna (vazão e altura do leito) para avaliar estes efeitos nos parâmetros do modelo;

VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADERHOLD, D., WILLIAMS, C. J., EDYVEAN, R. G. The removal of heavy-metal ions by seaweeds and their derivatives. *Bior. Technol.*, V. 58, 1996, 1-6.
- ADERHOLD, D., WILLIAMS, C. J., EDYVEAN, R. G. The removal of heavy-metal ions by seaweeds and their derivatives. *Bior. Technol.*, V. 58, 1996, 1-6.
- AL-ASHEH, S., DUVNJAK, Z. Adsorption of copper and chromium by *Aspergillus carbonarius*. *Biotechnol. Prog.*, V. 11, 1995, 638-642.
- ALVES, M. M., GONZÁLEZ BEÇA, C. G., GUEDES DE CARVALHO, R., CASTANHEIRA, J. M., SOL PEREIRA, M. C., VASCONCELOS, L. T. Chromium removal in tannery wastewaters "polishing" by pinus sylvestris bark. *Wat. Res.*, v.27, n.8, p.1333-1338, 1993.
- ANTIA, F. D., HORVÁTH, C. Operational modes of chromatographic separation processes. *Phys. Chem.*, v.93, p.961-968, 1989.
- ARAÚJO, M. M., TEIXEIRA, J. A. Trivalent chromium sorption on alginate beads. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, V. 40, 1997, 63-74.
- BAILEY, J E., OLLIS D. F. *Biochemical Engineering Fundamentals*. New York: Ed. Mcgraw-Hill, 1986, 984 p
- BOHART, G. S., ADAMS, E. Q. Some aspects of the behavior of cahrc coal with respect to chlorine. *J. Am. Chem. Soc.*, v.42, p.523-544, 1920.
- BOX G. E. P., WETZ, J. Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function. *University of Wisconsin Technical report*, 9., 1973
- BRADY, D., DUNCAN, J. R. Bioaccumulation of metal cations by *Saccharomyces cerevisiae*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, V. 41, 1994, 149-154.
- ÇETINKAYA, G., DONMEZ, Z., AKSU, Z., OZTURK, A., KUTSAL, T. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae, *Process Biochem.*, V.34, p.885-892, 1999.
- CHONG K. H., VOLESKY B. Metal biosorption equilibria in a ternary system. *Biotechnol. Bioeng.*, p.49, v.629-638, 1996.
- CHONG, K. H, VOLESKY, B. Description of two-metal biosorption equilibria by Langmuir type Models, *Biotechnol. Bioeng.*, V. 47, n.4, p.451-460, 1995.
- CHURCILL, S. A., WALTERS, J. V., CHURCHILL, P. F. Sorption of heavy metals by prepared bacterial cell surfaces, *J. Envir. Eng.*, Vol. 121, p. 706-711, 1995.

- COSSICH E. S., Biossorção de cromo(III) pela biomassa de alga marinha *Sargassum* sp., Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000, 147 p. Tese (Doutorado)
- COSTA, A. C. A., FRANÇA, F. P. Biosorption of zinc, cadmium, and copper by a brown seaweed (*Sargassum* sp.) in a continuous fixed-bed laboratory reactor. *Bioseparation*, v.6, p.335-341, 1997.
- COSTA, A. C. A., MESQUITA, L. M. S., TORNOVSKY, J. Batch and continuous heavy metals biosorption by a brown seaweed from a zinc-producing plant. *Minerals Engineering*, v.9, n.8, p.811-824, 1996.
- CRIST, R. H., MARTIN, J. R., CARR, D., WATSON, J. R., CLARKE, H. J, CRIST, D. R. Interaction of metals and protons with algae. 4. Ion exchange vs adsorption models and a reassessment of Scatchard plots, ion-exchange rates and equilibria compared with calcium alginate. *Environ. Sci. Technol.*, v.28, n.11, p.1859-1866, 1994.
- CRIST, R. H., MARTIN, J. R., GUPTILL, P. W., ESLINGER, J. M, CRIST, D. R. Interaction of metals and protons with algae. 2. Ion exchange in adsorption and metal displacement by protons. *Environ. Sci. Technol.*, v.24, n.3, p.337-342, 1990.
- CRIST, R. H., OBERHOLSER, K., SCHWARTZ, D., MARZOFF, J., RYDER, D. Interactions of metals and protons with algae. *Environ. Sci. Technol.*, v.22, n.7, p.755-760, 1988.
- DEAN, J. G, BOSQUI, F. L., LANOUILLE, V. H. Removing heavy metals from waste water, *Env. Science Technol.*, Vol. 6, p. 518-522, 1972.
- DRANOFF, J., LAPIDUS, L. Equilibrium in ternary ion exchange system. *Ind. Eng. Chem.*, v.49, p.1297-1302, 1967.
- DUARTE, M. M. M B., ABREU, C. A. M., PASSAVANTE, J. Z., NETO, B. B., LINS, V. Adsorção de chumbo em macroalgas. *Anais II Encontro Brasileiro Sobre Adsorção*, Florianópolis –SC, junho, 1998.
- ERNEST Jr., M. V., WHITLEY, R. D., MA, Z., LINDA WANG, N. H. Effects of mass action equilibria on fixed-bed multicomponent ion-exchange dynamics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.36, p.212-226, 1997.
- FIGUEIRA, M. M., VOLESKY, B., CIMINELLI, V. S. T. Assessment of Interference in biosorption of heavy metal, *Biotechnol. Bioeng.*, Vol. 54, n. 4, p. 344-350, 1997.
- FÖRSTNER, U, WIITMANN, G. T. W. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, Springer-Verlag, New York, 1979.
-

- FOUREST, E., VOLESKY, B. Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by dry biomass of *Sargassum fluitans*. *Environ. Sci. Technol.*, v.30, n.1, p.277-282, 1996.
- GOSSET, T., TRANCART, J. L., THEVENOT, D. R. Batch metal removal by peat kinetics and thermodynamics. *Water Res.*, V. 20, 1986, 21-26.
- HELFFERICH, F. *Ion Exchange*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1962, 624 p.
- HOLAN, Z. R., VOLESKY, B. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering*, v.43, p.1001-1009, 1994.
- JAIN, J. S., SNOEYINK, V. L. Adsorption from biosolute systems on active carbon. *Journal Water Pollution Control Federation*, v.45, p.2463-2479, 1973.
- KLAMER, K., VAN KREVELEN, D. W. Studies on ion-exchange-I, *Chemical Engineering Science.*, v.7, p.197-208, 1958.
- KLEIN, G., TONDEUR, D., VERMEULEN, T. Multicomponent ion exchange in fixed beds. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v.6, n.3, p.339-351, 1967.
- KRATOCHVIL, D., FOUREST, E., VOLESKY, B. Biosorption of copper by *Sargassum fluitans* biomass in fixed-bed column. *Biotechnol. Lett.*, V. 17, 1995, 777-782.
- KRATOCHVIL, D., PIMENTEL, P., VOLESKY, B. Removal of trivalent chromium by seaweed biosorbent. *Environ. Sci. Technol.*, v.32, p.2693-2698, 1998.
- KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B. Advances in biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*, v.16, p.291-300, 1998.
- KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B., DEMOPOULOS, G. Optimizing Cu removal/recovery in a biosorption column. *Wat. Res.*, v.31, n.9, p.2327-2339, 1997.
- KUYUCAK, N., VOLESKY, B. Desorption of cobalt-laden algal. *Biotechnology and Bioengineering*, v.33, p.815-822, 1989.
- KUYUCAK, N., VOLESKY, B. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. *Biotechnol. Lett.*, V. 10, 1987, 137-142.
- LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. São Paulo, Edgard Blucher, 1997. 452 p.
- LEUSCH, A., HOLAN, Z. R., VOLESKY, B. Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically reinforced biomass of Marine algae. *J. Chem. Techn. Biotechnol.*, v.62, p.279-288, 1995.
- LUCAS, A., ZARCA, J., CAÑIZARES, P. Ion exchange equilibrium of Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} , Na^{+} , and H^{+} ions on amberlite IR-120: experimental determination and theoretical

- prediction of the ternary and quaternary equilibrium data. *Separation Science and Technology*, v.27, p.823-841, 1992.
- MADIGAN, M J., MARTINKO, J. M., PARKER, J. *Brock Biology of microorganisms*. New York: Ed.Prentice Hall, 1996, 986 p..
- MADRAS, G., THIBAUD, C., ERKEY, C., AKGERMAN, A. Modeling of supercritical extraction of organics from solid matrices, *AIChE J.*, v.40, p.777-788, 1994.
- MALISKA, C. R. *Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional*. LTC – Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1995, 424 p.
- MARTINEZ, A. L., DIAZ, J. Z., CAÑIZARES, P. C. Equilibrio de intercambio ionico en mezclas binarias: modelos para su caracterizacion. *Anales de Quimica*, v.86, p.875-885, 1990.
- MATHEICKAL, J. T., YU, Q. Biosorption of lead(II) and copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of Australian marine algae. *Biores. Technol.*, V.69, p. 223-229, 1999.
- MATOS, M. G. N., KNOECHELMANN, A., ABREU, C. A. M., PASSAVANTE, J. Z., SILVA, V. L. Bioadsorção/Troca iônica de soluções de cromo com algas arribadas. *Anais II Encontro Brasileiro Sobre Adsorção*, Florianópolis –SC, junho, 1998.
- MEHABLIA, M. A., SHALLCROSS, D. C., STEVENS, G. W. Ternary and quaternary ion exchange equilibria. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, v.14, n.2, p.309-322, 1996.
- MURALEEDHARAN, T. R., IYENGAR, L., VENKOBACHAR, C. Biosorption: an attractive alternative for metal removal and recovery. *Current Science*, n.61, n.6, p.379-385, 1991.
- NOURBAKHSI, M., SAG, Y., ÖZER, D., AKSU, Z., ÇAGLAR, A. A comparative study of various biosorbents for removal of chromium(VI) ions from industrial wastewaters. *Process Biochemistry*, v.29, p.1-5, 1994.
- PETZOLD, L. R. *A description of DASSL: A differential/algebraic equation system solver*. STR, SAND82-8637, Livermore 1982.
- PURANIK, P. R., PAKNIKAR, K. M. Influence of co-cations on biosorption of lead and zinc- a comparative evaluation in binary and multimetal systems. *Bioresource Technology*, v.70, p.269-276, 1999.
- REED, B. E., MATSUMOTO, M. R. Modeling cadmium adsorption by activated carbon using the Langmuir and Freundlich isotherm expressions. *Separation Science and Technology*, v.28, n.13&14, p.2179-2195, 1993.
-

- RUTHVEN D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes*, John Wiley & Sons, New York, 1984, 432 p.
- SAG, Y., KUTSAL, T. Fully Competitive Biosorption of Chromium(VI) and Iron (II) Ions from Binary Metal Mixtures by *R. arrhizus*: Use the Competitive Langmuir Model, *Process Biochemistry*, Vol. 31, no. 6, p.573-585, 1996^b.
- SAG, Y., KUTSAL, T. The Selective Biosorption of Chromium(VI) and Cooper (II) ions from Binary Metal Mixtures by *R. arrhizus*, *Process Biochemistry*, Vol. 31, no. 6, p.561-572, 1996^a.
- SAG, Y., KUTSAL, T. The simultaneous biosorption of Cu(II) and Zn on *Rhizopus arrhizus*: application of the adsorption models *Hydrometallurgy.*, Vol. 50, p.297-314, 1998.
- SAG, Y., OZER, D., KUTSAL, T. A comparative study of the biosorption of lead (II) ions to *Z. ramigera* and *R. arrhizus*, *Process Biochem.*, Vol. 30, p.169-174, 1995.
- SÁNCHEZ, A., BALLESTER, A., BLÁSQUEZ, M. L., GONZÁLEZ, F., MUÑOZ, J., HAMMAINI, A. Biosorption of copper and zinc by *Cymodocea nodosa*, *FEMS Microbiology Reviews*, V.23, p. 527-536, 1999.
- SANDAU, E., SANDAU, P., PULZ, O. Heavy metal sorption by microalgae, *Acta Biotechnologica.*, V.16, p.227-235, 1996.
- SCHIEWER, S., VOLESKY, B. Modeling multi-metal ion exchange in biosorption. *Environmental Science & Technology*, v.30, p.2921-2927, 1996.
- SCHIEWER, S., VOLESKY, B. Modeling of proton-metal ion exchange in biosorption. *Environmental Science & Technology*, v.29, n.12, p.3049-3058, 1995.
- SCHNEIDER, I. A., RUBIO, J. Sorption of heavy metal ions by the nonliving biomass of freshwater Macrophytes. *Env. Sci. Techonol.*, V.33, p. 2213-2217, 1999.
- SCHNEIDER, I. A., SMITH, J., RUBIO, J. Effect of mining chemicals on biosorption of Cu(II) by the non-living biomass of the macrophyte *Potamogeton Lucens*. *Min. Engineering.*, V.12, p. 255-260, 1999.
- SHALLCROSS, D. C., HERRMANN, C. C., McCOY, B. J. An improved model for the prediction of multicomponent ion exchange equilibria. *Chemical Enginnering Science*, v.43, n.2, p.279-288, 1988.
- SIMMONS, P., TOBIN, J. M., SINGLETON, I. Consideration on the use of commercially available yeast biomass for the treatment of metal-containing effluents, *J. Ind. Microbiol.*, Vol. 14, p. 140-246, 1995.

- SMITH, R. P., WOODBURN, E., T. Prediction of multicomponent ion exchange equilibria for the ternary system SO_4^{2-} - NO_3^- - Cl^- from data of binary systems, *AICHE J.*, Vol. 24, n. 4, p. 577-587, 1978.
- SOLISIO, C., LODI, A., CONVERTI, A., BORGHI, M. The effect of acid pre-treatment on the biosorption of Chromium(III) by *Sphaerotilus Natans* from industrial wastewater. *Wat. Res.*, V. 34, 1997, 3171-3178.
- STRAGEVITCH, L., D'ÁVILA, S. G. Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data. *Brazilian J. Chem. Eng.*, v.14, n.1, p.41-52, 1997.
- TING Y. P., LAWSON F. AND PRINCE I. G. Uptake of cadmium and zinc by alga *Chlorella vulgaris*: Multi-Ion Situation. *Biotechnol Bioeng*, 37, p. 445-455, 1991.
- TOBIN, J. M., WHITE, C., GADD, G. M. Metal accumulation by fungus: applications in environmental biotechnology. *Journal of Industrial Microbiology*, v.13, p.126-130, 1994.
- TRUJILLO, E. M., JEFFERS, T. H., FERGUSON, C., STEVENSON, H. Q. Mathematically modeling the removal of heavy metals from a wastewater using immobilized biomass. *Env. Science Technol.*, V. 25, 1991, 1559-1565.
- TSEZOS, M. The selective extraction of metals from solutions by microorganisms. *Can. Metallur. Quar.*, V. 24, 1985, 141-144.
- UÑA, G. V., PAMPIN, R. M., CAEIRO, R. B. Predicción del equilibrio en sistemas de intercambio iónico. *Anales de Química*, v.81, p.141-145, 1985.
- VALKÓ, P., VAJDA, S. An extended Maquardt-type procedure for fitting error in variables models. *Comput. Chem. Engng.*, v.11, n.1, p.37-43, 1987.
- VAMOS R. J., HAAS, C. N. Reduction of ion-exchange equilibria data using an error in variables approach. *AIChE Journal*, v.40, n.3, p.556-568, 1994.
- VOLESKY, B. *Biosorption of Heavy Metals*. Boston: CRC Press, Inc., 1990, 396 p.
- VOLESKY, B., HOLAN, Z. R. Biosorption of heavy metals. *American Chemical Society and American Institute of Chemical Engineers*, p.235-251, 1995.
- VOLESKY, B., PRASETYO, I. Cadmium removal in a biosorption column. *Biotechnology and Bioengineering*, v.43, p.1010-1015, 1994.
- WILDE, E. W., BENEMANN, J. R. Bioremoval of heavy metals by the use of microalgae. *Biotech. Adv.*, V.11, p. 781-812, 1993.
- YANG, J., VOLESKY, B. Biosorption and elution of uranium with seaweed biomass. In CONFERENCE IBS'99, SPAIN, 1999.

- YANG, J., VOLESKY, B. Intraparticle diffusivity of Cd ions in a new biosorbent material. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v.66, p.355-364, 1996.
- YU, Q., MATHEICKAL, J. T., YIN, P., KAEWSARN, P. Heavy metal uptake capacities of common marine macro algal biomass. *Wat. Research*, v.33, p.1534-1537, 1999.
- ZEMAITIS, Jr . J. F., CLARK, D. M., RAFAL, M., SCRIVNER, N. C. *Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics*. New York: Design Institute for Physical Property Data (DIPPR), 1986, 852 p.