

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

BIOADSORÇÃO DE CROMO EM
ALGAS MARINHAS UTILIZANDO
COLUNA EXTRATORA

AUTORA: Ana Teresa Ferreira da Silva Gaspar

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Meuris Gurgel Carlos da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada à comissão organizadora de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Abril de 2003

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE	BE
Nº CHAMADA	ITUNICAMP
	G213b
V	EX
TOMBO BC/	54714
PRCC.	029703
C <input type="checkbox"/>	D <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	22/07/03
Nº CPD	

BIBID. 296175

CM00186328-0

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

G213b

Gaspar, Ana Teresa Ferreira da Silva

Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora / Ana Teresa Ferreira da Silva Gaspar.-- Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientadora: Meuris Gurgel Carlos da Silva
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Cromo. 2. Alga marinha. 3. Metais pesados. 4. Adsorção. I. Silva, Meuris Gurgel Carlos da Silva. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

A Deus!

À minha família, em especial à memória do meu querido pai, à minha adorável mãe e à minha irmã, pelo amor, carinho e apoio durante toda a minha vida. Ao meu anjo Junior, pelo simples fato de existir. Aos meus amigos pelo convívio inesquecível .

Agradecimentos

À Prof. Dr^a. Meuris, pela orientação, dedicação e paciência durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, através do Departamento de Termofluidodinâmica, pela infra-estrutura oferecida.

Aos meus pais, pelos ensinamentos e à minha e irmã, pela constante persistência.

Às minhas grandes amigas Priscila e Tatiana, pela convivência, constante ajuda tanto na parte profissional quanto pessoal, além de estarem sempre ao meu lado.

Ao meu namorado Júnior, por fazer parte da minha vida, pelo otimismo, incentivo e por acreditar em mim, além de me ajudar na parte computacional.

Ao Márcio por disponibilizar o computador nos momentos que necessitei.

Aos meus amigos Rafael, Adriana, Ângela, Jordani, Luciana, Jones, Wesley, Gilsinei, Jones, Valéria, Sérgio, Christian e Roberto pelos momentos felizes que estarão sempre guardados na minha memória e que são importantes quando se está distante da família.

Aos amigos e colegas de laboratório: Wanda, Jean, Marcel, Marcílio, Paulo, Mirla, Miriam, Márcio, Samira, Débora, Gicela, Carlo, André, Daniela, Samira, Regina, Gilvanete, Marco, Josy, Michael por estarem sempre dispostos a ajudar.

Ao Prof. Lisboa por ser amigo e sempre tão prestativo.

Aos técnicos da FEQ, Sr. Levi, Valmir, à secretária Márcia e ao Rogério.

Ao CEBIMar, pela doação das algas marinhas, ao CNPQ pela bolsa concedida e à Fapesp, pelo suporte financeiro, com o qual pôde-se adquirir materiais necessários para a realização do projeto.

Aos professores de graduação Nádia e Olivo.

Ao Luís, Rodrigo, Hugo, Fabio e Juliano, pela solidariedade e amizade, que mesmo distantes, estiveram próximos através dos laços de amizade.

Fica registrado o meu reconhecimento a todos que contribuíram direta ou indiretamente.

“Se eu soubesse que o mundo terminaria
amanhã, hoje ainda plantaria uma árvore”.

Martin Luther King

SUMÁRIO

SUMÁRIO	i
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
NOMENCLATURA	xv
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	01
1.1 - Objetivo do trabalho	03
1.2 - Sumário dos capítulos da dissertação	04
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
2.1 – Metais pesados	05
2.2 - Processos de remoção de metais	09
2.2.1 - Bioadsorção	12
2.2.2 - Bioadsorvente	15
2.3 - Sistemas e equipamentos de remoção	22
2.3.1 - Colunas de leito fixo	24
2.4 - Parâmetros de estudo da bioadsorção	27
2.4.1 - Isotermas de bioadsorção	30
2.4.2 - Modelos das Isotermas	31
2.4.3 - Planejamento Fatorial	34

	ii
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E METODOLOGIA	36
3.1 - Materiais	36
3.2 - Metodologia	37
3.2.1 - Planejamento fatorial	37
3.2.2 - Preparação do bioadsorvente	40
3.2.3 - Preparação da solução de cromo	42
3.2.4 - Preparação da solução de 1,5-difenilcarbazida	43
3.3 - Procedimento Experimental	43
3.3.1 - Determinação da concentração de cromo por absorção atômica	46
3.3.2 - Tratamento da solução de cromo remanescente (residual) do processo	47
CAPÍTULO 4 – APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 - Resultados da bioadsorção de cromo (Cr)	48
4.1.1 - Bioadsorção de cromo em alga <i>Sargassum</i> sp	48
4.1.1.1 - Cinética e equilíbrio de bioadsorção de cromo para alga <i>Sargassum</i> sp	49
4.1.1.2 - Estudo das isotermas de adsorção para a alga <i>Sargassum</i> sp	59
4.1.2 - Bioadsorção de Cromo em alga <i>Ulva lactuca</i>	62
4.1.2.1 - Cinética e equilíbrio de bioadsorção de cromo em <i>Ulva lactuca</i>	62
4.1.2.2 - Estudo das isotermas de adsorção para a alga <i>Ulva lactuca</i>	71
4.2.1 - Análise dos resultados segundo a metodologia do planejamento fatorial	74
4.2.2 - Análise de superfícies de respostas e curvas de nível para o processo de bioadsorção	81
4.2.2.1 - <i>Sargassum</i> sp	81
4.2.2.2 - <i>Ulva lactuca</i>	89

	iii
CAPÍTULO 5	98
5.1 - Conclusões	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
APÊNDICE	110
Apêndice A	110

LISTA DE FIGURAS

Figura	Título	Página
2.1	Diferença na estrutura física das algas em duas estações do ano, coletadas no litoral de São Paulo – Brasil	21
2.2	Curva de ruptura para um sistema de troca iônica em um reator de leito fixo.	29
3.1	Cinética de secagem das algas <i>Sargassum</i> sp e <i>Ulva lactuca</i> .	42
3.2	Sistema experimental usado no processo de bioadsorção	45
3.3	Foto do sistema experimental do processo de bioadsorção utilizando coluna extratora de leito fixo	45
4.1	Curva de ruptura para a <i>Sargassum</i> sp, m=4,00g, vazão: 0,015mL/s, pH=2,00	49
4.2	Curva de cinética para a <i>Sargassum</i> sp, m=4,00g, vazão: 0,015mL/s, pH=2,00	50
4.3	Curva de equilíbrio para a <i>Sargassum</i> sp, m=4,00g, vazão: 0,015mL/s, pH=2,00	51
4.4	Curva de ruptura para a <i>Sargassum</i> sp, m=4,00g, vazão: 0,030mL/s, pH=2,00	52
4.5	Curva de cinética para a <i>Sargassum</i> sp, m=4,00g, vazão: 0,030mL/s, pH=2,00	53
4.6	Curva de equilíbrio para a <i>Sargassum</i> sp, m=4,00g, vazão: 0,030mL/s, vazão: 0,015mL/s, pH=2,00	54
4.7	Curva de ruptura para a <i>Sargassum</i> sp, m=3,00g, vazão: 0,015mL/s, pH=2,00	54
4.8	Curva de cinética para a <i>Sargassum</i> sp, m=3,00g, vazão: 0,015mL/s, pH=2,00	55
4.9	Curva de equilíbrio para a <i>Sargassum</i> sp, m=3,00g, vazão: 0,015mL/s, vazão: 0,015mL/s, pH=2,00	56
4.10	Curva de ruptura para a <i>Sargassum</i> sp, m=3,00g, vazão: 0,030mL/s, pH=2,00	57
4.11	Curva de cinética para a <i>Sargassum</i> sp, m=3,00g, vazão: 0,030mL/s, pH=2,00	57

Figura	Título	Página
4.12	Isotermas para o processo de remoção de cromo, através da alga <i>Sargassum</i> sp, m=4,00g, vazão: 0,015mL/s, pH=2,00	59
4.13	Cálculo das constantes da isoterma de Langmuir, para a <i>Sargassum</i> sp.	61
4.14	Cálculo das constantes da isoterma de Freundlich, para a <i>Sargassum</i> sp.	61
4.15	Curva de ruptura para a <i>Ulva lactuca</i> , m=4,00g, vazão: 0,015mL/s, pH=2,00	63
4.16	Curva de cinética para a <i>Ulva lactuca</i> , m=4,00g, vazão: 0,015mL/s, pH=2,00	64
4.17	Curva de equilíbrio para a <i>Ulva lactuca</i> , m=4,00g, vazão: 0,015mL/s, pH=2,00	65
4.18	Curva de ruptura para a <i>Ulva lactuca</i> , m=3,00g, vazão: 0,015mL/s, pH=2,00	66
4.19	Curva de cinética para a <i>Ulva lactuca</i> , m=3,00g, vazão: 0,015mL/s, pH=2,00	66
4.20	Curva de ruptura para a <i>Ulva lactuca</i> , m=4,00g, vazão: 0,030mL/s, pH=2,00	68
4.21	Curvas de cinética para a <i>Ulva lactuca</i> , m=4,00g, vazão: 0,030mL/s, pH=2,00	68
4.22	Curva de ruptura para a <i>Ulva lactuca</i> , m=3,00g, vazão: 0,030mL/s, pH=2,00	70
4.23	Curvas de cinética para a <i>Ulva lactuca</i> , m=3,00g, vazão: 0,030mL/s, pH=2,00	70
4.24	Isotermas para o processo de remoção de cromo, através da alga <i>Ulva lactuca</i> , m=4,00g, vazão: 0,015mL/s, pH=2,00	72
4.25	Cálculo das constantes da isoterma de Freundlich, para a <i>Ulva lactuca</i>	72
4.26	Carta de efeitos padronizados para o processo de bioadsorção utilizando a alga <i>Sargassum</i> sp.	76
4.27	Carta de efeitos padronizados para o processo de bioadsorção utilizando a alga <i>Ulva</i> <i>lactuca</i> .	77
4.28	Relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados para o processo de bioadsorção para a <i>Sargassum</i> sp.	78

Figura	Título	Página
4.29	Relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados para o processo de bioadsorção para a <i>Ulva lactuca</i> .	79
4.30:	Análise da interação da concentração inicial de cromo com a vazão, $m=3,00g$ – <i>Sargassum</i> sp, $pH=2,00$.	83
4.31:	Análise bidimensional da interação da concentração inicial de cromo com a vazão – $m=3,00g$, <i>Sargassum</i> sp, $pH=2,00$.	83
4.32:	Análise da interação da concentração inicial de cromo com a vazão, $m=4,00g$ – <i>Sargassum</i> sp, $pH=2,00$.	84
4.33:	Análise bidimensional da interação da concentração inicial de cromo com a vazão – $m=4,00g$, <i>Sargassum</i> sp, $pH=2,00$.	84
4.34:	Análise da interação da concentração inicial de cromo com a massa de bioadsorvente, vazão = $0,054L/h$ - <i>Sargassum</i> sp, $pH=2,00$	85
4.35:	Análise bidimensional da interação da concentração inicial de cromo com a massa de bioadsorvente - vazão = $0,054 L/h$, <i>Sargassum</i> sp, $pH=2,00$	85
4.36:	Análise da interação da concentração inicial de cromo com a massa de bioadsorvente, vazão = $0,108L/h$, <i>Sargassum</i> sp, $pH=2,00$.	86
4.37:	Análise bidimensional da interação da concentração inicial de cromo com a massa de bioadsorvente - vazão = $0,108 L/h$, <i>Sargassum</i> sp, $pH=2,00$.	86
4.38:	Análise da interação da massa com a vazão, $C_o = 260 mg/L$ - <i>Sargassum</i> sp, $pH=2,00$.	87
4.39:	Análise bidimensional da interação da massa com a vazão, $C_o = 260mg/L$ – <i>Sargassum</i> sp, $pH=2,00$.	87

Figura	Título	Página
4.40:	Análise da interação da massa com a vazão, $C_o = 700 \text{ mg/L}$ - <i>Sargassum</i> sp, pH=2,00.	88
4.41:	Análise bidimensional da interação da massa com a vazão, $C_o = 700 \text{ mg/L}$ – <i>Sargassum</i> sp, pH=2,00.	88
4.42:	Análise da interação da concentração inicial de cromo com a vazão, $m=3\text{g}$ - <i>Ulva</i> <i>lactuca</i> .	91
4.43:	Análise bidimensional da interação da concentração inicial de cromo com a vazão – $m= 3\text{g}$ - <i>Ulva lactuca</i> .	91
4.44:	Análise da interação da concentração inicial de cromo com a vazão, $m=4\text{g}$ - <i>Ulva</i> <i>lactuca</i> .	92
4.45:	Análise bidimensional da interação da concentração inicial de cromo com a vazão – $m=4\text{g}$ - <i>Ulva lactuca</i>	92
4.46:	Análise da interação da concentração inicial de cromo com a massa, vazão= 0,054 L/h - <i>Ulva lactuca</i> .	93
4.47:	Análise bidimensional da interação da concentração inicial de cromo com a massa – vazão: 0,054 L/h - <i>Ulva lactuca</i>	93
4.48:	Análise da interação da concentração inicial de cromo com a massa, vazão= 0,108 L/h - <i>Ulva lactuca</i>	94
4.49:	Análise bidimensional da interação da concentração inicial de cromo com a massa – vazão: 0,108 L/h - <i>Ulva lactuca</i>	94
4.50:	Análise da interação da massa com a vazão, $C_o= 230\text{mg/L}$ - <i>Ulva lactuca</i>	95

Figura	Título	Página
4.51:	Análise bidimensional da interação da massa com a vazão, $C_0=230$ mg/L - <i>Ulva lactuca</i>	95
4.52:	Análise da interação da massa com a vazão, $C_0= 620$ mg/L - <i>Ulva lactuca</i>	96
4.53:	Análise bidimensional da interação da massa com a vazão, $C_0=620$ mg/L - <i>Ulva lactuca</i>	96

LISTA DE FIGURAS

Figura	Título	Página
2.1	Diferença na estrutura física das algas em duas estações do ano, coletadas no litoral de São Paulo – Brasil	21
2.2	Curva de ruptura para um sistema de troca iônica em um reator de leito fixo.	29
3.1	Cinética de secagem das algas <i>Sargassum</i> sp e <i>Ulva lactuca</i> .	42
3.2	Sistema experimental usado no processo de bioadsorção	45
3.3	Foto do sistema experimental do processo de bioadsorção utilizando coluna extratora de leito fixo	45
4.1	Curva de ruptura para a <i>Sargassum</i> sp, m=4,00g, vazão: 0,015mL/s, pH=2,00	49
4.2	Curva de cinética para a <i>Sargassum</i> sp, m=4,00g, vazão: 0,015mL/s, pH=2,00	50
4.3	Curva de equilíbrio para a <i>Sargassum</i> sp, m=4,00g, vazão: 0,015mL/s, pH=2,00	51
4.4	Curva de ruptura para a <i>Sargassum</i> sp, m=4,00g, vazão: 0,030mL/s, pH=2,00	52
4.5	Curva de cinética para a <i>Sargassum</i> sp, m=4,00g, vazão: 0,030mL/s, pH=2,00	53
4.6	Curva de equilíbrio para a <i>Sargassum</i> sp, m=4,00g, vazão: 0,030mL/s, vazão: 0,015mL/s, pH=2,00	54
4.7	Curva de ruptura para a <i>Sargassum</i> sp, m=3,00g, vazão: 0,015mL/s, pH=2,00	54
4.8	Curva de cinética para a <i>Sargassum</i> sp, m=3,00g, vazão: 0,015mL/s, pH=2,00	55
4.9	Curva de equilíbrio para a <i>Sargassum</i> sp, m=3,00g, vazão: 0,015mL/s, vazão: 0,015mL/s, pH=2,00	56
4.10	Curva de ruptura para a <i>Sargassum</i> sp, m=3,00g, vazão: 0,030mL/s, pH=2,00	57
4.11	Curva de cinética para a <i>Sargassum</i> sp, m=3,00g, vazão: 0,030mL/s, pH=2,00	57

Tabela 4.6: Dados de bioadsorção para <i>Sargassum</i> sp m=3,00g, pH=2,00, vazão: 0,015mL/s	56
Tabela 4.7: Tempo de saturação para cada concentração inicial, m=3,00g, vazão: 0,030mL/s, pH=2,00	57
Tabela 4.8: Dados de bioadsorção para <i>Sargassum</i> sp, m=3,00g, pH=2,00, vazão: 0,030mL/s	58
Tabela 4.9: Parâmetros obtidos para o processo de retenção de cromo através da alga <i>Sargassum</i> sp, m=4,00g, vazão: 0,015mL/s, pH=2,00	59
Tabela 4.10: Tempo de saturação para cada concentração inicial, m=4,00g, vazão: 0,015mL/s, pH=2,00	63
Tabela 4.11: Dados de bioadsorção para <i>Ulva lactuca</i> , m=4,00g, pH=2,00, vazão: 0,015mL/s	64
Tabela 4.12: Tempo de saturação para cada concentração inicial, m=3,00g, vazão: 0,015mL/s, pH=2,00	66
Tabela 4.13: Dados de bioadsorção para <i>Ulva lactuca</i> , m=3,00g, pH=2,00, vazão: 0,015mL/s	67
Tabela 4.14: Tempo de saturação para cada concentração inicial, m=4,00g, vazão: 0,030mL/s, pH=2,00	67
Tabela 4.15: Dados de bioadsorção para <i>Ulva lactuca</i> , m=4,00g, pH=2,00, vazão: 0,030mL/s	69
Tabela 4.16: Tempo de saturação para cada concentração inicial, m=3,00g, vazão: 0,030mL/s, pH=2,00	69
Tabela 4.17: Dados de bioadsorção para <i>Ulva lactuca</i> , m=3,00g, pH=2,00, vazão: 0,030mL/s	71

Tabela 4.18: Parâmetros obtidos para o processo de retenção de cromo através da alga <i>Ulva lactuca</i> , m=4,00g, vazão:0,015mL/s, pH=2,00	71
Tabela 4.19: Resultado do processo de bioadsorção para o planejamento fatorial 2 ³ realizado para a alga <i>Sargassum</i> sp.	73
Tabela 4.20: Resultado do processo de bioadsorção para o planejamento fatorial 2 ³ realizado para a alga <i>Ulva lactuca</i> .	74
Tabela 4.21: Estimativa dos efeitos para o processo de bioadsorção para a alga <i>Sargassum</i> sp	75
Tabela 4.22: Estimativa dos efeitos para o processo de bioadsorção para a alga <i>Ulva lactuca</i>	75
Tabela 4.23: Análise de Variância (ANOVA) dos ensaios para a <i>Sargassum</i> sp.	79
Tabela 4.24: Análise de Variância (ANOVA) dos ensaios para a <i>Ulva lactuca</i> .	80
Tabela 4.25: Condições de processo mais favoráveis à bioadsorção de cromo para a alga do tipo <i>Sargassum</i> sp.	89
Tabela 4.26: Condições de processo mais favoráveis à bioadsorção de cromo para a alga do tipo <i>Ulva lactuca</i> .	97
Tabela A.1: Dados de bioadsorção para <i>Sargassum</i> sp, m=4,00g, pH=2,00, vazão: 0,015mL/s	110
Tabela A.2: Dados de Cinética para <i>Sargassum</i> sp, m=4,00g, pH=2,00, vazão: 0,015mL/s	111
Tabela A.3: Dados de bioadsorção para <i>Sargassum</i> sp, m=4,00g, pH=2,00, vazão: 0,030mL/s	112
Tabela A.4: Dados de Cinética para <i>Sargassum</i> sp, m=4,00g, pH=2,00, vazão: 0,030mL/s	113

Tabela A.5: Dados de bioadsorção para <i>Sargassum</i> sp, m=3,00g, pH=2,00, vazão: 0,015mL/s	114
Tabela A.6: Dados de Cinética para <i>Sargassum</i> sp , m=3,00g, pH=2,00, vazão: 0,015mL/s	115
Tabela A.7: Dados de bioadsorção para <i>Sargassum</i> sp, m=3,00g, pH=2,00, vazão: 0,030mL/s	116
Tabela A.8: Dados de Cinética para <i>Sargassum</i> sp, m=3,00g, pH=2,00, vazão: 0,030mL/s	117
Tabela A.9: Dados de bioadsorção para <i>Ulva lactuca</i> , m=4,00g, pH=2,00, vazão: 0,015mL/s	118
Tabela A.10: Dados de cinética para <i>Ulva lactuca</i> , m=4,00g, pH=2,00, vazão: 0,015mL/s	119
Tabela A.11: Dados de bioadsorção para <i>Ulva lactuca</i> , m=3,00g, pH=2,00, vazão: 0,015mL/s	120
Tabela A.12: Dados de cinética para <i>Ulva lactuca</i> , m=3,00g, pH=2,00, vazão: 0,015mL/s	121
Tabela A.13: Dados de bioadsorção para <i>Ulva lactuca</i> , m=4,00g, pH=2,00, vazão: 0,030mL/s	122
Tabela A.14: Dados de cinética para <i>Ulva lactuca</i> , m=4,00g, pH=2,00, vazão: 0,030mL/s	123
Tabela A.15: Dados de bioadsorção para <i>Ulva lactuca</i> , m=3,00g, pH=2,00, vazão: 0,030mL/s	124
Tabela A.16: Dados de cinética para <i>Ulva lactuca</i> , m=3,00g, pH=2,00, vazão: 0,030mL/s	125

RESUMO

A rápida industrialização e o crescimento urbano devido ao avanço tecnológico vem contaminando nosso ambiente, através de descargas de metais pesados nos efluentes, causando riscos à saúde biótica. Em particular, o cromo vem se destacando pela larga utilização em diversos setores industriais. Em amostras ambientais, o cromo ocorre principalmente como cromo(III) e cromo(VI). O cromo(VI) é altamente tóxico, e suas principais fontes são antropogênicas e originadas das indústrias de galvanoplastia, aço, têxteis, entre outras, das quais o cromo (VI) é transferido ao ambiente através de emissões no ar e na água. Métodos de tratamento tradicionais têm custos relativamente altos e a introdução de substâncias químicas que tornam-se impraticáveis e não econômicas e ainda causam danos ambientais. Com isso, estudos relativos a utilização de tratamentos alternativos mais viáveis vêm sendo necessários, atualmente a bioadsorção vem apresentando como uma alternativa potencial. A bioadsorção é um processo baseado na capacidade que os microorganismos apresentam de concentrar em sua massa celular, metais presentes em soluções diluídas. A proposta deste trabalho foi utilizar a bioadsorção para tratar soluções sintéticas de cromo hexavalente, utilizando algas marinhas das espécies *Sargassum* sp e *Ulva lactuca*, como bioadsorventes. Os ensaios foram conduzidos em colunas extratoras de 20 cm de altura e 1,5 cm de diâmetro. Foram realizados estudos sobre a influência das variáveis concentração de cromo na solução, a massa de bioadsorvente e a vazão na eficiência de remoção de cromo, utilizando um planejamento fatorial 2³. Os ensaios de cinética de bioadsorção mostraram que o processo é relativamente rápido ocorrendo em tempo inferior a 60 minutos para os dois tipos de alga, sendo que a maior remoção ocorreu nos 20 a 25 minutos iniciais do processo. Observou-se que a concentração inicial do metal na solução é a variável mais significativa nos ensaios com os dois tipos de alga e que a capacidade de remoção do metal depende da espécie de alga, sendo que a *Sargassum* sp promoveu melhor remoção que a *Ulva lactuca*.

Palavras – chave: bioadsorção em algas marinhas, remoção de metais pesados, remoção de cromo em coluna extratora.

ABSTRACT

The fast industrialization and the urban growth due to the technological advancement have been contaminating our environment, through the discharge of heavy metals in effluents, harming the biotic health. In particular, chromium stands out due to its large utilization in several industrial sectors. In environmental samples, chromium occurs mainly as trivalent chromium and hexavalent chromium. The hexavalent chromium is highly toxic and its main source is anthropogenic, being mainly unloaded into the environment through air and water emissions from electroplating, steel and textile industries. Traditional methods of treatment have relatively high costs and lead to the introduction of chemical substances, becoming impracticable and non-economic and still causing harm to the environment. Therefore, studies of more viable alternative treatments are needed. Bioadsorption is a process based on the capacity that microorganisms have to concentrate metals present in diluted solutions in its cellular mass. The purpose of this work was to use the bioadsorption to treat synthetic solution of hexavalent chromium using seaweeds of *Sargassum* sp and *Ulva lactuca* species. The experiments were carried out in an extractor column with 20 cm height and 1,5 cm of diameter. Studies of the influences of concentration of chromium in the solution, the mass of bioadsorbent and the volumetric flow in the efficiency of removal of chromium were conducted using 2^3 factorial design. The experiments of bioadsorption kinetics showed that the process is relatively fast, occurring in time lower than 60 minutes for both kinds of seaweed, greater removal occurring in the 20 to 25 first minutes of the process. It was observed that the initial concentration of metal in the solution is the most significant variable in the experiments with both kinds of seaweed and that the capacity of removal of metal depends on the seaweed species. The *Sargassum* sp promoted better removal than the *Ulva lactuca*.

Keywords: bioadsorption in seaweeds, removal of heavy metals, removal of chromium in extractor column

Nomenclatura

b = constante relacionada à energia de adsorção [L/mg];

C_0 = concentração inicial de metal na solução em [mg de Cr/L de solução];

C = concentração de metal na saída da coluna extratora [mg/L];

$\ln K$ = medida da capacidade do bioadsorvente;

m_s = massa seca de bioadsorvente [g];

m_u = massa úmida [g]

$\frac{1}{n}$ = intensidade da bioadsorção;

q = remoção da espécie metálica [mg de Cr na solução/g de bioadsorvente seco];

q_0 = máxima remoção da espécie [mg de Cr /g de bioadsorvente seco];

S/L = massa de bioadsorvente por volume de eluente [mg/mL]

t = tempo [min]

V = vazão volumétrica [L/min];

X = teor de umidade [g H₂O/ g sólido seco];

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A ação humana provoca grandes alterações no meio ambiente, seja de forma positiva ou negativa. Dá-se o nome de poluição a qualquer degradação das condições ambientais, do habitat de seres vivos. O problema da poluição está fortemente relacionado à qualidade de vida das aglomerações humanas. A degradação do ambiente provoca uma deterioração dessa qualidade, pois as condições ambientais adequadas são imprescindíveis para a vida, tanto no sentido biológico como social.

A partir da Revolução Industrial a poluição passou a se constituir em problema significativo para a humanidade. Isso ocorreu, não apenas porque a indústria era a principal responsável pelo lançamento de poluentes no meio ambiente, mas também porque representou a consolidação e a predominância do capitalismo, sistema sócio-econômico dominante hoje no mundo, que tem como uma de suas características o consumo de materiais.

Desde então as características naturais do meio vão gradativamente deixando de existir para dar lugar a um ambiente transformado, produzido pelas novas necessidades de consumo da sociedade moderna. O homem deixa de viver em harmonia com a natureza e passa a dominá-la. Contudo, esse domínio gerado pelo crescimento rápido e desordenado das indústrias e pelo desenvolvimento de novas tecnologias sobre o meio natural trouxe conseqüências negativas para a qualidade da vida humana em seu ambiente. O homem, afinal, também é parte da natureza, depende dela para viver, e acaba sendo prejudicado por muitas dessas transformações, já que essas nem sempre se devem a necessidades sociais da humanidade e sim, em grande parte, a interesses particulares de grupos e classes dominantes.

Os rios, lagos e oceanos, que são partes constituintes do ambiente, têm, em princípio, a capacidade de auto-limpeza, ou seja, de purificarem a si próprios. Por isso, até alguns séculos atrás não havia problemas de poluição das águas, embora desde muito tempo o homem costumasse lançar seus detritos nos cursos de água. Porém, essa situação

começou a se modificar rapidamente a partir do desenvolvimento da indústria e das atividades a ela ligadas, o volume de detritos e rejeitos industriais e pós-consumo despejados nas águas tornou-se muito grande, superando a capacidade do ambiente de proceder sua auto-limpeza.

Atualmente, dentre os poluentes que vêm apresentando grandes preocupações ambientais estão os metais pesados que são produzidos e descartados pelas diferentes atividades tecnológicas, o que leva à necessidade de serem removidos de grandes volumes de efluentes industriais. A separação e o controle desses metais durante o tratamento da maioria das águas residuárias tornou-se, recentemente, uma questão importante, devido a sua crescente significância de aspectos de poluição relatados, mais especificamente a sua natureza tóxica, e à escassez de água, visto que os metais pesados regulam indiretamente o reuso de efluentes líquidos tratados.

As principais fontes de poluição de metais pesados são: processamento e mineração, efluentes e lodos industriais, resíduos de fábricas de cerveja e destilarias, biocidas e preservativos, incluindo compostos organo-metálicos, produção de arames, produção de lâmpadas elétricas, indústria de plástico, companhias de eletricidade, indústrias de couro, refinação de metais, limpeza, revestimento, galvanoplastia, processamento de metais e indústria de tingimento.

Nos últimos anos, com o crescimento da consciência ambiental, fortes restrições governamentais têm sido impostas à disposição de resíduos, sendo designados lugares restritos e apropriados para a sua deposição estimulando o desenvolvimento de novas plantas de tratamento. Entretanto o custo do tratamento desses resíduos ainda é grande, o que pode restringir a proteção ambiental e criar problemas econômicos.

Segundo Bosecker (1986), resíduos industriais que contêm altas concentrações de metais de valor agregado, como cobre, zinco, chumbo, cromo ou vanádio, podem ser vistos como uma fonte de produção de metal, embora sua extração não devesse ser vista apenas desse ponto de vista, mas também como um meio de desintoxicação do resíduo.

A bioadsorção de metais, em especial em países desenvolvidos, já é uma realidade industrial, através do desenvolvimento de produtos com características bem definidas, tanto do ponto de vista biológico como de natureza física. (Volesky & Holan, 1995).

A bioadsorção é uma das tecnologias mais recentemente avaliadas, que apresenta-se atrativa pelos bons resultados experimentais que vem obtendo. Trata-se de um processo de remoção de metais pesados em biomateriais, aliando um baixo custo com a boa eficiência de remoção, além de mostrar-se menos agressiva ao meio ambiente, (Costa et al., 1995).

Motivado pelas necessidades apresentadas, verifica-se atualmente que os efluentes líquidos, tanto o esgoto doméstico, como o industrial vêm sendo alvo de muitas pesquisas. O cromo, em particular, vem despertando grande interesse devido ao seu elevado grau de periculosidade decorrente da sua toxicidade.

O cromo (Cr) é raramente encontrado nas águas naturais, ocorrendo na sua maioria como contaminante das águas expostas à poluição de despejos de curtumes, de indústrias de cromatos e de circulação de águas, onde é usado para controle de corrosão, além de gerado em outros processos. Estas águas residuárias devem ser tratadas antes de serem descartadas nos sistemas de esgoto.

A crescente sensibilização da sociedade com os problemas ambientais tem gerado a necessidade de tomar medidas cabíveis, buscando soluções eficazes e minimizando seus efeitos. Assim, há um estímulo em se desenvolver tecnologias para descontaminação de efluentes contendo metais pesados como o cromo em ambientes naturais.

A principal motivação da realização deste trabalho é a necessidade de estudo visando o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e viáveis, para a remoção de cromo, presente em muitos resíduos de processos industriais, utilizando para isso processos alternativos de tratamento.

1.1 OBJETIVO DO TRABALHO

Este trabalho estuda a capacidade de remoção de cromo de soluções aquosas em algas marinhas, do gênero *Sargassum* sp e *Ulva lactuca*, em coluna extratora de leito fixo, através de ensaios de bioadsorção onde são avaliados a cinética, o equilíbrio e a eficiência do processo. Um planejamento fatorial é realizado para verificar a influência da massa de alga, concentração inicial de cromo e da vazão volumétrica na eficiência de remoção.

Espera-se com o resultados contribuir com informações importantes para o desenvolvimento de tecnologias limpas e à preservação do meio ambiente.

1.2. SUMÁRIO DOS CAPÍTULOS DA DISSERTAÇÃO

No capítulo 1 é apresentada a introdução, descrevendo a motivação deste trabalho associada aos problemas ambientais e o objetivo do trabalho.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica, que fornece informações relevantes para o desenvolvimento deste trabalho.

No capítulo 3 é descrita a metodologia experimental, envolvendo os materiais, métodos e sistema experimental utilizados.

No capítulo 4, os resultados experimentais de bioadsorção, obtidos a partir do planejamento fatorial, são apresentados, fazendo-se uso da técnica de análise de superfície de resposta, para analisar e avaliar os resultados do estudo.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos posteriores.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O objetivo deste capítulo é apresentar uma revisão bibliográfica sobre trabalhos realizados na área de bioadsorção como método alternativo para remoção de metais pesados de efluentes industriais. A estrutura desta revisão abordará estudos dos seguintes tópicos: metais pesados, processo de remoção, sistemas e equipamentos de remoção, parâmetros de estudo em processo de bioadsorção.

2.1 METAIS PESADOS

A expressão “metal pesado” se aplica a elementos que têm peso específico maior que 5 g cm^{-3} ou que possuem número atômico maior que 20.

Metais pesados são importantes em diversos meios, alguns são usados industrialmente em países de tecnologia avançada. Muitos são fisiologicamente essenciais para plantas e animais, e, deste modo, contribuem na saúde humana e na produtividade agrícola, porém, muitos destes metais pesados são poluentes no ecossistema.

Os metais pesados não são biodegradáveis e tendem a se acumular em organismos vivos, causando várias doenças e desordens (Bailey, 1999).

Segundo Gonçalves Jr et al. (1999) os metais pesados compreendem um grupo mal-definido de aproximadamente 65 elementos metálicos, e os mais freqüentes e presentes na maioria dos processos são os elementos Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, Co, Ni, V, Ag, Au, Cd, Cr, Hg, Pb e elementos radioativos como U, Th etc.

Os metais pesados de maior ocorrência em despejos industriais encontram-se listados na tabela 2.1 (Braile e Cavalcanti, 1993).

A contaminação de metais pesados tóxicos do ambiente é um problema de relevância mundial. O problema específico associado com metais pesados no ambiente é o seu acúmulo na cadeia alimentar e sua persistência na natureza.

Tabela 2.1 – Principais poluentes de despejos industriais

POLUENTES	ORIGEM DOS DESPEJOS
Bário (acetato)	Mordente em tinturarias
Bário (cloreto)	Manufatura de tintas, operações de curtimento
Bário (fluoreto)	Tratamento de metais
Cromo (hexavalente)	Decapagem de metais, galvanização, curtumes, tintas, explosivos, papéis, águas de refrigeração, mordente, tinturaria em indústrias têxteis, fotografia e cerâmica
Cobalto	Tecnologia nuclear, pigmentos
Cobre (cloreto)	Galvanoplastia do alumínio, tintas indelévels
Cobre (nitrato)	Tinturas têxteis, impressões fotográficas, inseticidas
Cobre (sulfatos)	Curtimento, tintura, galvanoplastia
Chumbo (acetato)	Impressoras, tinturarias e fabricação de outros sais de chumbo
Chumbo (cloreto)	Fósforos, explosivos, mordentes
Chumbo (sulfato)	Pigmentos, baterias, litografia
Mercúrio (cloreto)	Fabricação de monômeros
Mercúrio (nitrato)	Explosivos
Composto organo-mercuroso	Descargas de águas brancas em fábricas de papéis
Níquel (cloreto)	Galvanoplastia e tinta invisível
Níquel (sulfato amoniacal)	Banhos de galvanoplastia
Níquel (nitrato)	Galvanização
Zinco	Galvanização
Zinco (cloreto)	Fábrica de papel, tintas

Fonte: (Braile e Cavalcanti, 1993)

Quando a concentração destes metais pesados, lançados ao meio ambiente por inúmeros processos industriais é maior que os níveis determinados pelos órgãos competentes, significa que um processo de degradação dos recursos naturais está ocorrendo, tendo por conseqüência sérios prejuízos ao bem estar dos seres vivos em geral e à saúde humana.

A intensificação de atividade industrial durante os últimos anos vem contribuindo fortemente para um aumento da descarga de compostos tóxicos nos ambientes naturais, principalmente em sistemas aquáticos.

Esses metais se constituem em significativos poluentes do mar, solo, águas residuárias industriais e mesmo tratadas. O estabelecimento de normas rígidas, bem como a consciência ambiental estão apontando para a necessidade de pesquisas visando o desenvolvimento de novas tecnologias para remoção de metais pesados do ambiente, com o objetivo de se atingir os limites de toxicidade permitidos.

Conforme Volesky (2001), a remoção destes metais é mais eficiente quando realizada diretamente na fonte de tais emissões, ou seja, antes que aqueles de natureza tóxica atinjam o ecossistema. Controlar as descargas de metais tóxicos e removê-los tornou-se um desafio para o século XXI.

Dentre os metais pesados, o elemento cromo vem despertando interesse de estudo devido a sua ação tóxica sobre os sistemas biológicos e a falta de informação disponível na literatura sobre a sua remoção.

CROMO

Compostos de cromo são essenciais a muitas indústrias e são amplamente utilizados em galvanização, acabamento metálico, fitas magnéticas, preservação da madeira, curtimento de couro, pigmentos, indústria química e outros usos tais como catalisadores e fotografia. Com isso verifica-se que nas águas residuárias envolvendo essas atividades, a presença de cromo se constitui em problema relevante, que é agravado por se tratar de uma contaminação ambiental que ocorre de forma lenta e, muitas vezes, imperceptível no seu início.

Entre os vários estados de oxidação do cromo (di-, tri-, penta-, hexa-), o trivalente junto com o estado hexavalente podem estar essencialmente presentes no ambiente aquático (Evangelou, 1998), sendo estes dois estados as formas mais presentes em efluentes ambientais. Os desempenhos e efeitos bioquímicos do cromo são estritamente dependentes do seu estado de oxidação.

Segundo Lalvani et al. (1998), concentrações elevadas são letais, principalmente do metal na forma mais oxidada, sendo que os compostos de cromo hexavalente são significativamente mais tóxicos do que os trivalentes. O cromo (VI) é altamente tóxico, e

suas principais fontes são antropogênicas e originadas das indústrias já citadas, sendo lançado ao ambiente através dos efluentes na água ou nas emissões atmosféricas. O cromo (III), apresenta-se na forma de traços na natureza, não é tóxico e é considerado um nutriente essencial. Independente do estado de oxidação, o cromo pode chegar a afetar a saúde, quando em concentrações suficientemente altas, acima do limite permitido para descarte. Embora o cromo (III) seja menos tóxico que o cromo(VI), este pode ser facilmente oxidado gerando os mesmos problemas do cromo (VI).

O cromo, principalmente na forma de cromato, é responsável por uma alta incidência de dermatite ocupacional e, ao contrário dos compostos do cromo (III), é capaz de penetrar na pele. O cromato é reduzido à forma trivalente durante a difusão na pele, através de uma forma de ligação-protéica sendo considerada um alergênico. Com isso verifica-se a necessidade de métodos analíticos sensíveis capazes de distinguir entre cromo (VI) e cromo(III).

Devido ao alto potencial de oxidação e à facilidade de penetração de membranas biológicas, compostos de Cr(VI) são aproximadamente 100 vezes mais tóxicos que sais de Cr(III). Além disso, na atmosfera, particulados de cromo, têm papel na oxidação de dióxido de enxofre e na formação de aerossóis ácidos envolvidos na chuva ácida global.

O cromato é geralmente removido por métodos de precipitação e redução química. No entanto, vários processos alternativos de remoção do cromato têm sido procurados visto que o método químico tem altos custos operacionais e às vezes resulta em eficiência de remoção inadequada devido à solubilidade residual, segundo Sparks (1995).

As espécies de cromo mais freqüentemente encontradas nas águas dos rios são cromato (CrO_4^{2-}), complexo hidróxi-catiônicos ($\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, etc) e organicamente ligados ou sorvidos na forma coloidal Cr (III).

Como resultado destes efeitos nocivos, o nível de cromo total no efluente é estritamente regulado em muitos países (Yun et al, 2001). No Brasil, o valor máximo de cromo hexavalente permitido para descarte pelo CONAMA (1986) é de 0,05 mg/L, enquanto para o cromo trivalente é de 0,5 mg/L.

2.2. PROCESSOS DE REMOÇÃO DE METAIS

Atualmente, os principais processos de tratamentos terciários de efluentes, são a troca iônica, a osmose reversa, a ultrafiltração, a eletrodialise e a adsorção. O tratamento terciário consiste nos processos nos quais se deseja atingir qualidade de efluentes superiores à obtida pelo tratamento secundário tradicional. Os tratamentos terciários são utilizados para a remoção de sólidos suspensos (sólidos não removidos pelos tratamentos primários e/ou secundários), o que pode ser obtido pelos processos de tratamentos descritos acima. Estes tratamentos têm o objetivo principal de complementar os dois primeiros fornecendo ao efluente características de melhor qualidade, muitas com o intuito de sua reutilização. (Cossich, 2000).

Troca Iônica: Trata-se de um processo através do qual os íons de uma dada espécie são deslocados, a partir de um material insolúvel, por íons de diferentes espécies em solução. O uso mais difundido deste processo está no abrandamento de águas domésticas, onde os íons de sódio provenientes de resinas trocadoras catiônicas substituem o cálcio e o magnésio na água tratada, reduzindo sua dureza. Para a redução dos sólidos totais dissolvidos, tanto resinas trocadoras catiônicas, quanto aniônicas podem ser utilizadas. O efluente inicialmente passa através de um trocador catiônico, onde os íons positivamente carregados são substituídos por íons hidrogênio e íons hidróxidos. Dessa forma, os sólidos dissolvidos são substituídos por estes íons e íons hidróxido, que reagem para formar moléculas de água.

Geralmente são utilizadas colunas de leito fixo compactado, de fluxo descendente para realização do processo. O leito é constituído por resinas trocadoras. O efluente entra pelo topo da coluna, sob pressão, passa através das resinas trocadoras em sentido descendente, e é removido pela sua parte inferior. Quando a capacidade máxima de retenção das resinas é atingida, a coluna é então lavada para remover os sólidos residuários e é então regenerada. As resinas trocadoras catiônicas são regeneradas com ácidos fortes, como ácidos sulfúricos e hidrocloreiros. Hidróxido de sódio é muito utilizado para regenerar resinas trocadoras aniônicas (Rocca, 1993).

Resinas de troca-iônica nem sempre são seletivamente suficientes para remover efetivamente metais pesados presentes em águas residuárias (Kratochvil et al., 1997).

Osmose Reversa: É um processo no qual a água é separada a partir de sais dissolvidos em solução através da filtração por uma membrana semipermeável, a pressões mais altas que a pressão osmótica causada pela dissolução dos sais no efluente líquido. Este processo tem a vantagem de remover orgânicos dissolvidos que são pouco seletivos para a remoção por outras técnicas. As principais desvantagens estão no alto custo e nas limitações para o tratamento de efluentes domésticos. Os componentes básicos de uma unidade de osmose reversa são: a membrana, o suporte para a membrana, um reservatório e um compressor. Geralmente utiliza-se membranas de celulose e nylon. Dentre as configurações existentes para o suporte de membranas, o mais usual é aquele em forma de espiral. O processo pode ser operado tanto em paralelo, fornecendo uma capacidade hidráulica adequada, como em série, obtendo assim os efeitos desejáveis de desmineralização (Rocca, 1993).

Ultrafiltração: São sistemas que utilizam membranas porosas para a remoção de material coloidal e dissolvidos. Diferem dos sistemas de osmose reversa por trabalharem com pressões baixas, geralmente na faixa de 1034 Pa. A ultrafiltração é muito utilizada para remoção de materiais coloidais e moléculas grandes com peso molecular em torno de 5000. São muito utilizados também na remoção de óleos de soluções aquosas, remoção da turbidez e de colóides coloridos (Rocca, 1993). Esse processo apresenta as mesmas desvantagens da osmose reversa.

Eletrodialise: Em processos de eletrodialise, os componentes iônicos de uma solução são separados através do uso de uma membrana semipermeável de seletividade iônica. A aplicação de um potencial elétrico entre dois eletrodos causa uma corrente elétrica que passa através da solução, causando a migração dos cátions em direção ao eletrodo negativo e dos ânions para o eletrodo positivo. Por causa dos espaços alternados entre as membranas permeáveis catiônica e aniônica, células de sais diluídos e concentrados são formados. O efluente é bombeado através das membranas, que são separadas por espaçadores. A remoção de sólidos dissolvidos depende de fatores, tais como: temperatura

do efluente, quantidade de corrente elétrica, tipo e quantidade de ions, seletividade das membranas, taxa de fluxo do efluente e número e configuração dos estágios de operação.

Este processo pode ser operado tanto em batelada quanto de forma contínua, podendo também ser arranjado de forma paralela ou em série. É possível ocorrer precipitação química de sais de baixa solubilidade sobre a superfície da membrana ou ainda ocorrer a obstrução dos poros da membrana devido a materiais orgânicos residuais. Para reduzir o entupimento das membranas, pode-se recorrer a um pré-tratamento destas com carvão ativado, precedido por uma precipitação química e filtração.

A principal desvantagem deste tratamento está no alto custo, além do emprego de produtos para desentupimento das membranas.

Adsorção: O fenômeno da adsorção consiste na transferência de massa da fase fluida para a superfície de um sólido usado como adsorvente. A operação de adsorção é complexa, pois envolve problemas difusionais, termodinâmicos e cinéticos em uma interface fluido/sólido. É uma operação que pode resolver ou atenuar os problemas de poluentes diluídos em efluentes líquidos e, também aqueles relacionados com constituintes em baixas concentrações nas correntes industriais, que precisam ser recuperados pelo seu alto valor agregado.

De acordo com Costa (1997) e Matheickal et al (1996), na maioria dos casos é possível reduzir o nível de substâncias e compostos tóxicos através do uso de tecnologias convencionais, embora os custos associados destes processos sejam muito altos e a eficiência do tratamento insatisfatória. Contudo, quando estes compostos estão associados com íons metálicos, estas tecnologias tornam-se bastante ineficientes, isto é, não removendo estes íons adequadamente, sendo necessária a utilização de métodos complementares para garantir as condições ambientais adequadas e a sua consonância com as legislações de descarga ambiental.

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

caso (Volesky, 1990). Usualmente pequenas partículas de sólido adsorvente são colocados em um leito fixo, e o líquido é passado continuamente através do leito até que o sólido esteja saturado. (Silva F., 2000)

Segundo Volesky (2001), é mais vantajosa a remoção dos metais pesados na fonte em uma etapa especialmente designada 'pré-tratamento', o qual deve ser barato porque muito freqüentemente lida com grandes volumes de efluentes.

Métodos de tratamento tradicionais, tais como precipitação, troca-iônica, processos eletroquímicos e/ou processos com membranas têm custos relativamente altos e a utilização de substâncias químicas em grande quantidade os tornam impraticáveis e não econômicos e ainda, podem causar danos ambientais. Além disso podem gerar resíduos secundários os quais apresentam problemas de tratamento, tais como a grande quantidade de lodos gerados por processos de precipitação (Williams et al., 1998).

As maiores desvantagens dos tratamentos convencionais são os custos da disposição final do lodo e dos produtos químicos empregados, em particular, para a redução parcial do Cr (VI).

2.2.1. BIOADSORÇÃO

Segundo Costa (2002) aplica-se o termo bioadsorção e não o de biossorção visto que trata-se de pesquisa com organismos mortos (algas e fungos por exemplo) visando-se determinar suas habilidades em agregar metais, sendo que o termo sorção significa o fenômeno simultâneo de adsorção e absorção; este último peculiar aos organismos vivos (transporte ativo).

A bioadsorção é a primeira etapa do processo de acumulação de metais, envolve a adsorção do metal junto à parede celular e é um processo independente do metabolismo.

Volesky (1998) definiu o processo de biossorção empregados de duas formas:

- Bioacumulação, utilizando células vivas, envolvendo ou não o metabolismo das mesmas;

- Bioadsorção, empregando biomassa morta com remoção passiva, baseada na composição química da célula.

O processo de remoção e recuperação de metais através do uso de materiais bioadsorventes é fundamentalmente um processo de contato sólido-líquido, com ciclos de captura de espécies metálicas e ciclos de dessorção destas espécies.

A bioadsorção de metais não é baseada num único mecanismo. Ela consiste de vários mecanismos que quantitativa e qualitativamente diferem de acordo com as espécies usadas, a origem da biomassa e seu processamento. (Volesky e Holan, 1995)

O processo pode ser visto de maneira similar àqueles baseados na adsorção por resinas trocadoras de íons ou carvão ativado.

Conforme Sekhar et al. (1998), processos alternativos de tratamento têm sido introduzidos para remover íons metálicos. Assim, técnicas mais simples, efetivas e econômicas, são requeridas para tratamento de águas/efluentes, tais como a bioadsorção, que baseia-se na capacidade que os microorganismos apresentam de concentrar em sua massa celular, metais presentes em soluções diluídas. A possibilidade do uso de biomassa morta elimina o problema de toxicidade e os aspectos econômicos de suprimento de nutrientes e manutenção de cultura. A bioadsorção de metais por células vivas não é fácil, pois a toxicidade do metal geralmente inibe o crescimento microbiano.

Comparada à metodologias convencionais para a remoção de metais tóxicos de efluentes industriais, o processo de bioadsorção tem como principais vantagens o baixo custo operacional, minimização do volume químico e/ou do lodo biológico a ser disposto, alta eficiência na tratabilidade de efluentes diluídos e a ausência da necessidade de nutrientes quando a biomassa se encontra inativa. Essas vantagens têm servido como incentivos primários para o desenvolvimento do processo de bioadsorção em larga escala visando a diminuição da poluição por metais pesados (Valdman et al., 2001; Esteves et al., 2000, Kratochvil e Volesky, 1998).

Processos bioadsorptivos são geralmente rápidos e, conforme trabalhos da literatura, são viáveis para a extração de íons metálicos de grandes volumes de água.

A tecnologia da bioadsorção, operando talvez como uma parte de um sistema de tratamento de efluentes bem integrado, é viável para uma grande variedade de resíduos com

baixas concentrações de metais pesados. Se o preço dos materiais bioadsorventes se mantiver suficientemente baixo, eles poderão representar uma alternativa útil com um grande número de vantagens. Os bioadsorventes podem desintoxicar e limpar grandes volumes de resíduos líquidos, a cinética da bioadsorção é rápida e pode ser seletiva, além de dispensar a adição de reagentes caros.

Brauckmann (1990), citou que a bioadsorção não é a solução para todos os problemas, mas ela pode ser utilizada como um passo adicional, um tratamento secundário ou limpeza final dos resíduos. Pode ainda ser empregada como um pré-tratamento, quando elementos interferentes e em baixas concentrações, tiverem que ser seletivamente removidos. Talvez a bioadsorção represente uma alternativa aos métodos convencionais, de remoção e recuperação de metais de resíduos líquidos.

A bioadsorção não é necessariamente uma reação exotérmica como as outras reações de adsorção física. A faixa de temperatura para a bioadsorção é relativamente estreita, normalmente situada entre 10 e 70°C, e é função do tipo de bioadsorvente utilizado. Os estudos realizados têm demonstrado que na faixa de 5 a 35°C a temperatura exerce pouco efeito sobre a bioadsorção (Aksu e Kutsal, 1991; Kuyucak e Vokesky, 1989a, Tsezos e Vokesky, 1981).

Segundo Hayashi (2001) pode-se trabalhar a temperaturas ambientes, não havendo a necessidade de fornecer energia para aumentar a remoção, reforçando a vantagem de ser um processo de baixo custo.

Matis e Zouboulis (1994) estudaram a bioadsorção de metais pesados tais como Cd^{+2} com biomassa morta. Células mortas acumulam metais pesados com conteúdo maior ou igual às células vivas.

Sharma e Forster (1993) em seus estudos sobre a influência do pH na remoção de Cr(VI) através do processo de bioadsorção em batelada utilizando a turfa como bioadsorvente, para uma faixa de concentração de 4 a 40g/L observaram que o processo de remoção é altamente dependente do pH, sendo que os melhores resultados foram obtidos numa faixa de pH entre 1,5 a 3,0. Para valores mais baixos de pH uma fração considerável do cromo hexavalente reduz-se a cromo trivalente, provocando uma queda na capacidade de remoção devido à pouca afinidade do Cr(III) com a turfa em soluções muito ácidas.

Estudos do processo de bioadsorção em algas marinhas envolvendo a influência do pH, temperatura e a dessorção do Cr(VI) foram realizados por Amorim et al. (2002), Hayashi (2001), Hayashi et al. (2001), da Silva et al. (2000a).

2.2.2. BIOADSORVENTE

Como a bioadsorção é uma reação físico/química entre íons metálicos carregados positivamente ou negativamente, grupos aniônicos ou catiônicos da superfície celular respectivamente, espera-se que a captação metálica pelo bioadsorvente seja fortemente influenciada pelas condições experimentais tais como pH e temperatura, que afetam a especificação do metal e grupos reativos. Além disso, é possível que os grupos receptivos do bioadsorvente sejam específicos a certos metais. A presença de certas enzimas na membrana celular dos microorganismos pode também levar à precipitação de metais pesados de acordo com Muraleedharan et al. (1991).

Dentre os principais bioadsorventes utilizados em processos de tratamentos de efluentes, destacam-se as macro e micro algas, fungos e bactérias.

As células de todos os seres vivos apresentam propriedades, sobretudo em seus revestimentos externos, que permitem realizar interações (absorção ou adsorção) com diversos íons metálicos, uma vez que estes podem ser essenciais às células, tanto como componentes de biomoléculas como também nos processos metabólicos vitais. Entretanto, outros íons metálicos também podem apresentar alta toxicidade aos seres vivos, mas em função dessas propriedades de interagir com sistemas celulares, poderão ser adsorvidos/absorvidos também pelas células (Palmieri, 2001.).

Uma das características que distingue as células microbianas de bactérias, fungos e algas das células animais é a presença de uma barreira distinta, a parede celular, no exterior da membrana citoplasmática da célula. A parede protege os microorganismos contra os danos do ambiente, controla o fluxo entre o citoplasma e o ambiente e determina a forma e rigidez da célula. A parede está diretamente em contato com o ambiente externo à célula e interage especialmente com substâncias solúveis no meio líquido. Esta interação pode ser

particularmente pronunciada no caso de íons metálicos devido à características aniônicas da parede celular. (Volesky, 1990).

As principais características dos bioadsorventes a serem analisadas, visando sua utilização são: dureza, área superficial específica, porosidade, tamanho das partículas, densidade, resistência a uma ampla faixa de variáveis de processo da solução (tais como temperatura e pH), teor do solvente, composição da parede celular etc.

Uma ampla variedade de materiais bioadsorventes como bactérias azuis e microalgas (Garnham et al., 1993), algas marinhas (Leusch et al., 1995), várias espécies de bactérias (Brierley, 1990; Brierley e Brierley, 1993), fungos (Tobin et al., 1994), levedura e bactérias filamentosas (Mattuschka et al., 1993) foram estudados por seus potenciais para remover os metais pesados de soluções e encontrados serem promissores para tratamento de águas residuais/ efluentes. Cada um destes materiais bioadsorventes é seletivo em sua adsorção de metais pesados (Niu et al., 1993).

Em várias espécies microbianas, a bioadsorção pode ser a maior proporção da captação total. Isto é especialmente verdadeiro para metais pesados como chumbo e alumínio, e radioativos como urânio e tório. As variações na composição das paredes celulares das células microbianas, que podem ser influenciadas pelas condições de cultura, podem resultar em variações consideráveis na capacidade biossortiva e permitir algum grau de acumulação seletiva (Gaad, 1990).

Os mecanismos pelos quais microrganismos removem metais de solução são:

- a) acumulação extracelular/precipitação;
- b) sorção na superfície celular ou complexação;
- c) acumulação intracelular.

Entre estes, o processo (b) pode ocorrer com organismos vivos ou mortos, o processo (a) pode ser facilitado por microrganismos vivos, enquanto o processo (c) requer atividade microbiana (Muraleedharan et al., 1991).

Um tipo único e onipresente de biomassa macroscópica conhecido pelo seu potencial de adsorção de metais são as algas marinhas (Volesky, 2001). Estes são materiais de baixo custo e podem ser particularmente disponíveis para aplicação em pequenas indústrias e países desenvolvidos (Panday et al., 1985).

As algas têm sido estudadas pelos pesquisadores há algum tempo por concentrar metais pesados. Enquanto em alguns exemplos a aplicação de populações de algas para purificar águas residuais com baixa concentração em sistemas naturais abertos à atmosfera podem ser praticáveis, uma combinação de condições climáticas e geográficas específicas é requerida para se obter sucesso (luz solar, temperatura, região, disponibilidade, etc.) (Volesky, 1990).

Pelo baixo custo e abundância, devido à alta capacidade de reprodução, portanto fonte renovável, a biomassa algácea marinha tem sido muito estudada, além de permitirem uma boa operacionalização dos sistemas contínuos e apresentar uma boa performance em tratamento de grandes volumes de resíduos. Estes estudos revelaram um potencial interessante associado com certas espécies de algas tais como *Sargassum natans*, *Ascophyllum nodosum* e *Chlorella vulgaris*.

O principal mecanismo envolvido na bioadsorção é a troca iônica, onde os íons metálicos em solução são trocados por contra-íons presentes nos grupos químicos dos polissacarídeos e glicoproteínas que constituem o revestimento celular. Os principais sítios de troca são os grupos carboxílicos, fosfatos, sulfidrilas, sendo que 80 a 90% da bioadsorção de cátions metálicos é realizada pelos grupos carboxílicos.

O termo alga engloba diversos grupos de vegetais fotossintetizantes, pertencentes a reinos distintos, mas tendo em comum o fato de serem desprovidos de raízes, 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 marinhas mais estudadas são as clorofíceas (algas verdes), rodofíceas (algas vermelhas) e feofíceas (algas marrons), sendo que entre elas, as algas marrons apresentam maior eficiência de remoção, principalmente para metais como o cádmio e chumbo.

As *clorofíceas* são as algas marinhas verdes, cuja parede celular contém basicamente celulose.

As *feofíceas* são as algas marinhas consideradas pardas, com sua coloração variando de marrom próximo de uma coloração verde oliva. Essa coloração se deve à presença de pigmentos tais como carotenos, fucoxantinas, que mascaram os demais pigmentos existentes nas algas desta classe. A parede celular contém basicamente alginas, fucoidinas e celulose (Boney, 1966). O ácido algínico está presente nas feofíceas como sais de cálcio, magnésio e sódio. (Costa et al., 1997).

As *rodofíceas* são as algas marinhas de coloração avermelhada, embora em campo, se assemelhem às algas verdes ou pardas. A cor vermelha é devido à presença dos pigmentos ficoeritrinas, ficocianina. A parede celular das algas marinhas dessa classe contém basicamente ésteres poligalactoses e celulose, sendo comum também a presença de carbonato de cálcio (Boney, 1966).

As paredes celulares das algas são freqüentemente porosas em suas estruturas, permitindo que moléculas e íons passem livremente através delas. (Cossich, 2000).

A presença dos aminoácidos nas algas confere possibilidades de ligações eletrostáticas em razão da existência de elétrons disponíveis, o que facilita a incorporação de metais. Estas atrações eletrostáticas devem ocorrer com alguns metais como Ca^{+2} e Na^{+} (Crist et al., 1981, 1988), através de ligações covalentes com íons (Van Cutsem e Gillet, 1983 e Van Cutsem et al, 1984) e por reações redox com certos metais nobres (Greene et al., 1986; Watkins et al., 1987).

A biomassa alga marinha tem uma macro-estrutura rígida própria e em alguns casos, revelaram excelentes propriedades de sorção de metais. Em certas localizações do oceano, algas marinhas são abundantes e de crescimento muito rápido. Em algumas localizações, elas ameaçam a indústria turística por alterar ambientes puros e poluir praias. Utilizar algas marinhas como bioadsorvente pode ser bastante proveitoso para algumas economias locais (Volesky, 2001).

A razão para as variações em ligações com metais entre as algas depende do fato de que diversas divisões e gêneros de algas têm diferentes composições da parede celular. (Volesky, 1990).

Algas marinhas do gênero *Sargassum* tem uma estrutura química muito complexa. Ácido algínico é o principal polissacarídeo estrutural das algas marrons, geralmente presente como sais de alginato, principalmente sódio, magnésio, potássio e cálcio.

Com relação aos aspectos econômicos, a alga marinha pode ser reutilizada em muitos ciclos sem diminuição significativa na capacidade biossortiva. (da Silva et al 2000b). Esse reaproveitamento é possível graças às técnicas de dessorção que permitem a limpeza da biomassa para posterior utilização em um novo ciclo. (Amorim, 2000).

Matheickal e Yu (1996) trabalharam com a alga marinha marrom, *Ecklonia radiata* em sua forma não-viva para remoção de metais de águas residuais e mostraram que essa exibe uma capacidade de adsorção de chumbo muito alta (282 mg/g).

Muitos tipos de biomassa têm sido quimicamente modificados com o objetivo de reforçá-las, aumentando a sua resistência mecânica, em processos de bioadsorção, bem como aumentar o desempenho da bioadsorção. As principais substâncias utilizadas para este fim são o formaldeído e o glutaraldeído. Não é possível prever o grau da modificação química para uma dada biomassa. O melhor método e condições experimentais dos tratamentos, bem como o tamanho, forma e estado da biomassa (viva ou morta) devem ser avaliados experimentalmente, em função das diferenças na estrutura e composição das paredes celulares dos bioadsorventes (Leusch et al., 1995).

Holan et al. (1993) avaliaram os desempenhos das algas marrons *Sargassum natans*, *Fucus vesiculosus* e *Ascophyllum nodosum*, nativas e tratadas com soluções químicas para aumento da estabilidade e das propriedades mecânicas, na bioadsorção do cádmio. Tanto a temperatura de secagem da biomassa como o pH da solução influenciaram a bioadsorção do cádmio.

Conforme Sag e Kutsal (1995) o valor inicial do pH no meio de adsorção é o parâmetro mais efetivo na captação de metais pesados, e está relacionado com o mecanismo de adsorção do metal sobre a superfície do microorganismo, refletindo a natureza da interação físico-química dos íons metálicos com a solução e com os sítios de adsorção. Metais distintos têm 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 desses metais por microorganismos 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.

Yang e Volesky (1999) estudaram o comportamento da adsorção de íons cádmio pela biomassa protonada *Sargassum fluitans* em pH 4,0. O tamanho das partículas da biomassa não exerceu qualquer influência sobre o processo de bioadsorção, pois as diferenças de tamanho ocorriam na largura e comprimento, sendo que a espessura (que determina a distância da difusão) era a mesma para todos os tamanhos testados. A biomassa submetida a um tratamento químico (com formaldeído) teve sua capacidade, bem como a velocidade de adsorção, menores que a biomassa sem tratamento.

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 0,84-1,00mm). As partículas de tamanhos maiores tiveram uma maior capacidade de captação, provavelmente porque na redução do tamanho pode ocorrer a inativação dos sítios.

Palmieri (2001) selecionou a *Sargassum* sp dentre vários tipos de bioadsorventes, para estudos preliminares em coluna de leito fixo, apesar dos baixos coeficientes de bioadsorção obtidos em banho finito, devido às características físicas desta alga que facilita o empacotamento na coluna sem a necessidade de uma etapa de imobilização das células, permitindo uma percolação adequada da solução de metal. Neste estudo foi verificado que tanto a microalga como a levedura, por serem particulados tendem a compactar em colunas dificultando a percolação da solução.

Pereira (2001) mostrou que a capacidade de remoção de cromo para uma mesma espécie de alga depende da estação do ano de sua coleta. Isso pode ser atribuído à alterações em sua estrutura de acordo com a corrente marinha que é decorrente da estação. Esse estudo foi realizado com três tipos de algas *Sargassum* sp, *Ulva lactuca* e *Galaxaura* sp, para estações primavera e verão que são mostradas na Figura 2.1.

A partir dos resultados das três espécies de algas colhidas no verão, foi verificado que a alga do tipo *Galaxaura* sp não apresentou características adequadas como bioadsorvente. A alga do tipo *Sargassum* sp – primavera apresentou maior capacidade de remoção do que a colhida no verão, tendo-se verificado que a alga-primavera apresentava maior área de superfície de contato. No caso da alga *Ulva lactuca*, embora a alga tenha apresentado melhor comportamento cinético, a sua capacidade de remoção foi menor do que da alga-verão mantida a mesma estação de coleta (Pereira, 2001).

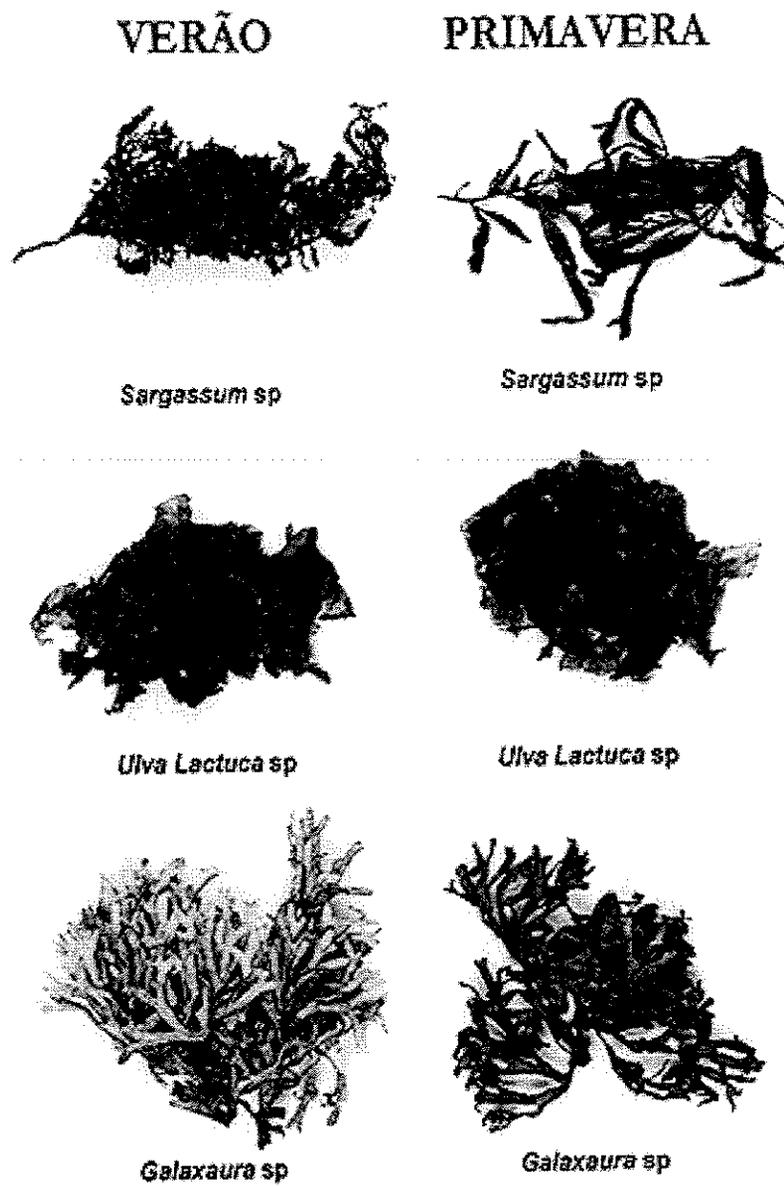


Figura 2.1: Diferença na estrutura física das algas em duas estações do ano, coletadas no litoral de São Paulo - Brasil.

Fonte: Pereira (2001)

2.3 SISTEMAS E EQUIPAMENTOS DE REMOÇÃO

O princípio de operação de remoção de metais pesados em algas é similar aos encontrados em processos de adsorção por troca iônica e de carvão ativado, onde a solução carregada de metais entra em contato com a fase sólida de adsorvente através de arranjos em tanques agitados ou colunas, podendo operar em regime de batelada, semicontínuo ou contínuo.

Por razões similares àquelas usadas para descrever equilíbrio de troca iônica, reatores com algas empregando uma configuração de coluna oferecem capacidade de ligação metálica maiores e eficiências mais altas (efluentes com pureza maior) e são mais prontamente adaptados à automação e fluxo contínuo que reatores batelada.

A escolha do sistema de operação de bioadsorção depende principalmente da quantidade de fluido a ser tratada e de sua continuidade e composição assim como das condições de regeneração do bioadsorvente. (Volesky, 1990).

Os processos de contato sólido-líquido em tanques agitados, independente do regime, requerem uma agitação adequada, para possibilitar uma boa homogeneização do contato entre ambas as fases, bem como a obtenção de bons coeficientes de transferência de massa. A operação em batelada encerra-se quando atingir o equilíbrio entre o íon metálico da solução e do sólido, sendo esse tempo determinado através de estudos cinéticos do processo de bioadsorção. Neste tipo de regime, a biomassa contendo os metais adsorvidos é então removida da suspensão e em seguida passa por um processo de separação sólido-líquido, o que constitui em uma desvantagem nesse tipo de processo. Em tanques de regime contínuo, o efluente é alimentado continuamente, enquanto a biomassa pode ser suprida de forma contínua, sendo descarregada na forma de suspensões, ou então pode ser adicionada em batelada, através de um arranjo especial do sistema de agitação (Volesky, 1990).

O sistema de leito fixo dispensa um sistema de separação sólido-líquido e é bastante viável para ciclos de adsorção e regeneração em fluxo contínuo. Um fator de grande importância neste sistema é o tempo de residência. Embora a bioadsorção seja um processo rápido, tempos de residência insuficientes diminuem significativamente os níveis de remoção do metal.

A capacidade de adsorção obtida de um experimento em batelada é útil para fornecer informação sobre a eficiência do sistema metal-bioadsorvente. No entanto, os dados obtidos sob condição em batelada geralmente não são totalmente aplicáveis à maior parte dos sistemas de tratamento (tais como operações de coluna), onde o tempo de contato não é suficientemente alto para atingir o equilíbrio (Low e Lee, 1991). Com isso, verifica-se a necessidade de realizar estudos de equilíbrio usando colunas extratoras. Volesky e Prasetyo (1994) estudaram a remoção de cádmio por *Ascophyllum nodosum* em uma coluna de bioadsorção. Foram obtidos valores ajustados e excelente concordância entre os resultados determinados experimentalmente e pelo modelo utilizado.

Embora outros tipos de reatores, como em batelada ou tanques agitados contínuos, colunas de leito fluidizado e leito móvel possam ser usados, o equipamento mais usual e eficiente ainda é a coluna de leito fixo (Volesky, 1990), onde o leito consiste no empacotamento de um determinado tipo de biomassa microbiana. O sistema operacional é geralmente constituído por colunas instaladas em série. Adsorção em leito fixo tem grandes vantagens para aplicação em engenharia de processo, visto ser uma operação simples, apresentar alto rendimento e o equipamento é relativamente fácil de se dimensionar a partir de um procedimento de escala de laboratório, os estágios no controle de linha de separação podem ser automatizados e altos graus de purificação podem ser obtidos em uma única etapa do processo.

A principal vantagem da escolha do leito fixo como um reator para bioadsorção é que ele combina uma exploração ótima de capacidade de adsorção, resultando na obtenção de efluentes com concentrações muito baixas. O bioadsorvente é equilibrado à uma concentração inicial relativamente alta da solução contendo o metal, de modo que são obtidos altos valores de remoção, enquanto o efluente com baixa concentração encontra material bioadsorvente novo e com boa capacidade de remoção.

Para avaliar a viabilidade de um bioadsorvente é necessário determinar a capacidade de adsorção máxima, a cinética de adsorção, a recuperação do metal ligado, a regeneração do bioadsorvente e o estado físico do bioadsorvente. Amorim (2000) realizou estudo sobre a dessorção de cromo hexavalente avaliando o ciclo do bioadsorvente, para alga do tipo *Sargassum* sp em regime de batelada, utilizando três eluentes, o HCl, o H₂SO₄, e o EDTA. Foi avaliada estatisticamente a importância de três variáveis, concentração do eluente, razão de S/L e o tempo de processo, através da técnica de planejamento fatorial e

do uso da metodologia de superfície de resposta. Os fatores escolhidos e a faixa de otimização foram estudados verificando-se que o eluente EDTA foi mais adequado para promover a dessorção do cromo retido na alga em estudo.

Segundo Palmieri (2001), o eluente HCl é mais eficiente na eluição, porém acaba danificando as células, diminuindo dessa forma a capacidade de bioadsorção para ciclos posteriores. O eluente EDTA é eficiente e possui menor grau de agressão para a biomassa, o que está de acordo com o trabalho de Amorim (2000).

Os metais adsorvidos podem ser recuperados numa forma altamente concentrada das cinzas da combustão do bioadsorvente.

O projeto de processos de bioadsorção para aplicações industriais requer não somente parâmetros termodinâmicos, mas também parâmetros cinéticos do sistema bioadsorção-dessorção. O estudo cinético de um único metal em um reator batelada representa o primeiro passo na determinação da interdependência entre fenômenos de equilíbrio e transferência de massa, levando ao estabelecimento de um modelo representativo, que por sua vez, fornece uma base essencial para a predição do desempenho de processos e projeto de equipamentos (Cossich, 2000).

A eficiência do processo de bioadsorção depende do tipo de reator e das condições operacionais. Atualmente a forma mais eficaz de um processo de adsorção está baseada em um reator de leito fixo. O leito de adsorção tem que ser poroso para permitir que o líquido escoe com a mínima resistência, mas deve permitir a máxima transferência de massa entre as partículas (Volesky, 2001).

2.3.1 COLUNAS DE LEITO FIXO

Este tipo de sistema permite tratar grandes volumes de solução, embora limitado pela capacidade de retenção da biomassa (Costa e França, 1997).

Em aplicações de processos, o sistema mais efetivo para os ciclos de adsorção/dessorção é uma coluna de leito fixo, pois apresenta o melhor uso da diferença de concentração conhecida como a força motriz para a remoção de metais pesados (Kratochvil et al., 1997).

Um sistema de leito fixo convencional é composto de uma coluna na qual partículas do bioadsorvente são colocadas em contato com a solução a ser tratada. O bombeamento através das colunas pode ser feito em fluxo ascendente ou descendente. Inicialmente a concentração de metal no efluente é baixa, uma vez que o bioadsorvente pode efetivamente captar os íons que entram na coluna. A concentração do efluente aumenta à medida que o bioadsorvente capta o metal, até que no ponto de saturação deste bioadsorvente, a concentração do efluente se iguala a do afluente na coluna.

Após o uso, a coluna de biomassa passa por um processo de dessorção dos metais, através de sucessivas lavagens com soluções eluentes, podendo então ser reutilizada, para um novo ciclo de adsorção de metais. Assim, igualmente importante ao processo de captura da espécie metálica presente em solução, está o processo de dessorção, visando a recuperação destas espécies, principalmente no caso de metais estratégicos como é o caso do ouro, prata e outros metais utilizados como matérias-primas em diversos setores industriais, e visando ainda a reutilização do material bioadsorvente para novos ciclos de remoção de metais. A dessorção pode ocorrer principalmente pela passagem de um eluente (agente competidor), tomando-se o cuidado em não danificar a capacidade de adsorção do bioadsorvente.

O objetivo da dessorção é retirar o metal com a menor quantidade de solução eluente até obter a máxima concentração possível deste, sem destruir a capacidade do bioadsorvente, tornando-o reutilizável em vários ciclos retenção/ dessorção. A razão sólido/líquido (S/L) é freqüentemente usada para expressar a eficiência do eluente, no qual o sólido representa a quantidade de material adsorvido (em peso); o líquido representa a quantidade de eluente aplicado (em peso). Altos valores de S/l são desejáveis para uma eluição completa. (Amorim, 2000)

Kuyucak e Volesky (1989b), promoveram a dessorção do cobalto aprisionado em biomassa de algas marinhas da espécie *Ascophyllum nodosum*, através de diversos eluentes: H_2SO_4 , HCl, NH_4OH , $KHCO_3$, EDTA, KSCN, KCl e soluções de $CaCl_2$. Verificando que a solução de 0,05M de $CaCl_2$ em HCl se apresentou como melhor eluente dessorvendo mais de 96% do cobalto seqüestrado em pH ótimo na faixa 2-3. O tempo requerido para a recuperação total do metal foi inferior a 2h, mesmo pra níveis muito altos de cobalto depositado inicialmente na biomassa.

O número de colunas é específico de cada resíduo a ser tratado, ou seja, do grau de afinidade dos compostos metálicos com a estrutura da biomassa e da concentração destes compostos no afluente.

O desempenho de uma coluna está bastante relacionado com o comprimento e a forma da zona de transferência de massa que se desenvolve na coluna durante a adsorção e regeneração. A zona ou região de troca iônica desenvolve-se entre a seção da coluna que está saturada com os metais e a seção que ainda contém bioadsorvente não saturado. Com o progresso da alimentação da solução metálica ou regeneração do bioadsorvente, a zona se move ao longo da coluna na direção do fluxo do líquido. Quanto menor esta região, maior o tempo de serviço da coluna durante o estágio de alimentação, e mais completa é a dessorção dos metais durante o estágio de regeneração.

Volesky e Prasetyo (1994) estudaram a remoção de cádmio em colunas contendo três diferentes espécies de algas marinhas marrons, e obtiveram uma remoção de metal de cerca de 99,9%. Eles realizaram ensaios em uma coluna de leito fixo, analisando parâmetros operacionais, tais como a altura do leito de biomassa, o fluxo de solução e a concentração de afluente. A estimativa dos parâmetros principais do projeto que caracterizam a performance do bioadsorvente na coluna foi realizada com base no modelo clássico de Bohart and Adams, cuja hipótese básica é assumir que a cinética de reação é de primeira ordem.

Dönmez et al. (1999) realizou um estudo comparativo das características de bioadsorção de Cr(VI), Cu(II) e Ni(II) utilizando as espécies de algas marinhas *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus obliquus* e *Synechocystis* sp. Foram analisados parâmetros como pH, concentração inicial dos íons metálicos, e concentração de biomassa, tendo sido observado que ótimos valores de remoção foram obtidos para Cu(II), Ni(II) e Cr(VI) em pH 5,0, 4,5 e 2,0, respectivamente. Para as três espécies de algas avaliadas o pH ótimo de bioadsorção para Cr(VI) altera a carga total da superfície das algas, tornando-as positivas, indicando que as interações entre os íons Cr(VI) aniônicos são de natureza eletrostática. Também observaram que a capacidade de remoção aumenta com o aumento da concentração do metal e atribuiu esse fato a maior probabilidade do metal ligar-se à biomassa (Amorim et al, 2002).

Kratochvil et al. (1995) realizaram ensaios de bioadsorção em colunas de leito fixo, utilizando a *Sargassum fluitans* natural e protonada. Com a protonação, metais leves como Na, Ca, Mg e K foram retirados da biomassa, onde encontravam-se ligados quimicamente a grupos carboxílicos, hidroxilas e sulfatos dos polissacarídeos presentes em sua composição celular. No entanto, resultados destes experimentos mostraram que a biomassa protonada apresenta uma capacidade de retenção de metal menor quando comparada à biomassa natural.

A aplicabilidade e eficiência de um processo de bioadsorção dependem não só das propriedades dos bioadsorventes, mas também da composição do efluente. A maioria dos efluentes industriais contém mais de um metal tóxico. Assim, a bioadsorção em colunas envolve troca iônica competitiva, onde alguns metais tóxicos competem por um número limitado de sítios de ligação do bioadsorvente.

A similaridade entre bioadsorção e troca iônica indica que a biomassa pode existir em diferentes formas iônicas e que o bioadsorvente envolvido na remoção e recuperação contínua de metais pode operar em diferentes ciclos iônicos. A forma iônica da biomassa pode afetar a capacidade de adsorção, a seletividade, a estabilidade química e as propriedades físicas do bioadsorvente. Além disso, um ciclo iônico influencia a eficiência e o grau de adsorção de uma coluna.

O desempenho de reatores de leito-fixo é descrito através de conceitos de curvas de ruptura e isotermas de bioadsorção. As curvas de ruptura são comumente usadas para descrever o perfil de concentração do metal no efluente com tempo ou com volume de líquido tratado. O tempo para o aparecimento de ruptura e a forma da curva são características muito importantes para determinar a operação e resposta dinâmica de uma coluna de bioadsorção (Hatzikioseyan et al., 2000).

2.4- PARÂMETROS DE ESTUDO DA BIOADSORÇÃO

Estudos de equilíbrio de bioadsorção com sistemas simples de adsorção de um metal são, geralmente, completados no início e gradualmente difundidos no estudo do comportamento de bioadsorvente de multi-metals juntamente com o bioadsorvente

selecionado. Então um bom planejamento experimental é essencial e a interpretação dos resultados torna-se mais complexa.

A isoterma representa a relação de equilíbrio entre a remoção do metal pelo bioadsorvente e a concentração final de metal na fase aquosa, e é de grande relevância para avaliar a capacidade de adsorção do bioadsorvente.

Estudos de cinética produzem informações mais exatas das taxas de remoção do bioadsorvente, os quais, são muito rápidas para reações de adsorção e difíceis de compreender.

A cinética intrínseca de bioadsorção é geralmente rápida, levando rapidamente o sistema íon metálico/microorganismo ao equilíbrio, geralmente em poucos minutos, conforme Hatzikioseyan et al. (2000).

A bioadsorção, assim como a adsorção convencional, envolve mecanismos baseados predominantemente na quimiossorção. A cinética destas reações, em geral, é tão rápida que dificulta a sua determinação experimental. Em muitos sistemas de bioadsorção, a maior porcentagem do acúmulo de metal na biomassa acontece em um período de 5 a 15 minutos após o contato entre o líquido e o bioadsorvente, seguido, em alguns casos, por uma acumulação residual e muito mais lenta (Ozer et al., 1999; Modak e Natarajan, 1995).

Reações rápidas de adsorção não são fatores controladores da taxa no processo de bioadsorção. Os diversos estudos apresentados na literatura têm confirmado que é a taxa de transferência de massa intrapartícula que representa o obstáculo e, portanto controla a taxa de todo o processo de bioadsorção. Desta maneira o tamanho da partícula e suas estruturas são aspectos muito importantes neste processo.

Devido à cinética rápida das reações de adsorção, a taxa global de acumulação dos metais é geralmente controlada por fatores de transferência de massa do soluto para os sítios ativos do adsorvente (Volesky e Holan, 1995).

Segundo Aksu e Kutsal (1998), a cinética de bioadsorção do sistema é função da transferência de massa externa e da taxa de bioadsorção no equilíbrio, respectivamente.

A curva de ruptura típica para um sistema de troca-iônica em um reator de leito fixo, representada na figura 2.2 apresenta as ondas de transferência de massa com forma de S, que podem ser atribuídas à resistência à transferência de massa. Informação qualitativa

considerando a resistência à transferência de massa também pode ser obtida da forma de uma curva de ruptura. Quanto mais aberto é o formato da curva, maior é a resistência à transferência de massa. A curva torna-se mais fechada, à medida que a resistência à transferência de massa diminui. Quando não existe resistência à transferência de massa (caso ideal), a curva torna-se uma reta vertical que é definida como frente estequiométrica, em que o comprimento da zona de transferência de massa é zero.

As medidas de curva de ruptura estudam a dinâmica de adsorção em um leito fixo e podem obter a capacidade de equilíbrio de um sistema. A curva de ruptura é obtida registrando-se a razão concentração de efluente/concentração de afluente como uma função do tempo ou volume de solução. O ponto de ruptura é definido arbitrariamente, geralmente é considerado quando a concentração do efluente atinge uma certa porcentagem da concentração de alimentação ou, por exemplo, quando a concentração de saída alcança o valor máximo permissível pela legislação vigente para descarte. Quando a concentração de efluente for igual à concentração de afluente, obtém-se o ponto de exaustão, ou seja, a capacidade de adsorção do adsorvente está completamente esgotada. A figura 2.2 apresenta a forma de obtenção do ponto de ruptura que ocorre quando a concentração do efluente atinge 5% da concentração de alimentação.

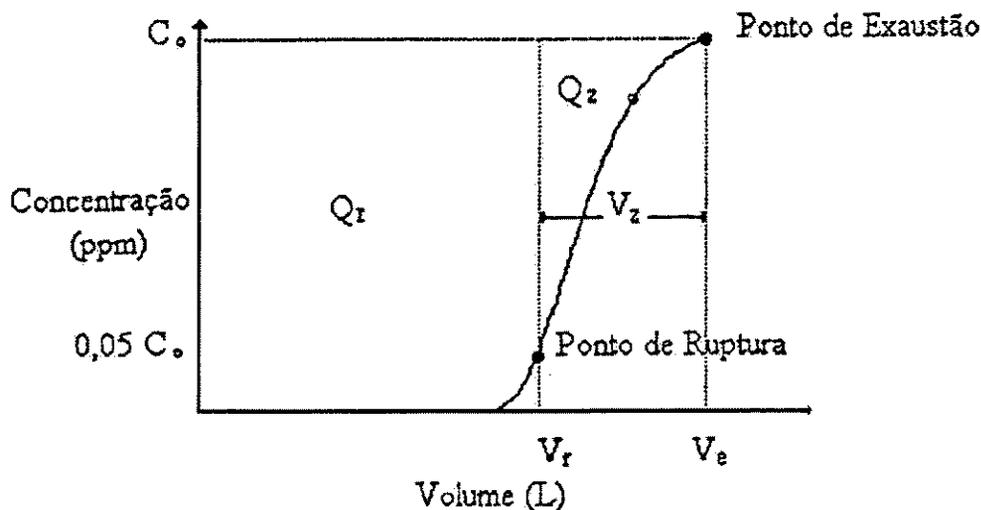


Figura 2.2: Curva de ruptura para um sistema de troca iônica em um reator de leito fixo. (Rupp, 1996)

Os estudos de dinâmica de bioadsorção são invariavelmente mais exigentes. Envolvem fluxo líquido e relativamente transferência de massa complexa e refletem mais intimamente a configuração real do processo de bioadsorção. A interpretação adequada e não-trivial dos resultados experimentais é importante e torna-se técnica e cientificamente mais sofisticada.

É óbvio que observações simplistas de curvas de ruptura experimentais resultando da operação convencional de uma coluna de bioadsorção não bastará. Estes tipos de resultados são geralmente muito específicos e não podem ser unicamente usados para explicar o comportamento de outro, mesmo similar, sistema de adsorção.

Em casos práticos, o conceito de adsorvedores de leito fixo é demonstrado graficamente através de curvas de ruptura.

A capacidade dinâmica da coluna é definida como a razão da quantidade de íon metálico adsorvida previamente ao ponto de ruptura e a quantidade de biomassa usada no leito empacotado.

2.4.1. ISOTERMAS DE BIOADSORÇÃO

A bioadsorção de metais pesados pode ser quantitativamente calculada à partir das isotermas de experimentos de bioadsorção. Esse estudo de isotermas indica a capacidade de adsorção de material para a remoção do adsorbato da solução em condições constantes (pH, temperatura).

O equilíbrio é estabelecido através do contato entre a solução carregada de metal e o bioadsorvente, a uma dada temperatura. As informações relativas à isoterma são apresentadas em um gráfico de remoção do metal pelo bioadsorvente (em peso/peso ou moles / peso) contra a concentração inicial (peso / volume). É comum obter uma curva hiperbólica na caracterização do equilíbrio.

A capacidade de remoção q (mg metal/g bioadsorvente) é dada pela equação (2.1):

$$q = \frac{C_o V}{m_s} \int_0^t (1 - C / C_o) dt \quad (2.1)$$

Sendo:

q = quantidade de metal removido (mg metal/g de bioadsorvente)

C_0 = concentração inicial de metal na solução em [mg/L];

C = concentração de metal na saída da coluna extratora [mg/L]

V = vazão volumétrica [L/min];

m_s = massa seca de bioadsorvente [g];

t = tempo [min]

A capacidade máxima de remoção de metais é uma das características mais importantes do bioadsorvente, pois dela depende a eficiência de remoção do processo de bioadsorção.

Além dos estudos sobre o equilíbrio do processo, é importante também determinar a cinética de bioadsorção de metais, para então estabelecer o tempo de remoção do soluto, a partir de uma solução previamente carregada. É interessante e desejável que o tempo de remoção do metal seja rápido. Este tempo determinará o tamanho do equipamento de contato, que por sua vez envolve um estudo de custos e de viabilidade de processo.

A caracterização do equilíbrio e da cinética do processo de bioadsorção são muito importantes, pois possibilitam a avaliação quantitativa e qualitativa da capacidade de adsorção do bioadsorvente e do processo de remoção de metais dissolvidos em uma solução (Hayashi, 2001).

2.4.2 MODELOS DAS ISOTERMAS

Deve-se considerar ainda a forma da isoterma. Isotermas que se apresentam íngremes a partir da origem, com baixas concentrações residuais do material a ser adsorvido é altamente desejável por indicar uma alta afinidade do adsorvente com o soluto (Volesky, 1990).

As relações de equilíbrio e capacidade para sistemas mono-componentes são bem estabelecidas e quantitativamente expressos para vários tipos de isotermas de adsorção (Sag et al., 2000).

Existem dois modelos matemáticos que são representativos das isotermas de bioadsorção:

-Isotermas de Langmuir

-Isotermas de Freundlich

A inclusão de modelos de equilíbrio não-linear mais sofisticados, tais como Freundlich ou Langmuir, geralmente fornecem melhor representação do fenômeno de adsorção, especialmente faixas de concentração de equilíbrio muito ampliadas.

a) Isotermas de Langmuir

Hipóteses:

- A superfície é tratada como sendo composta por somente um tipo de sítio de adsorção (homogênea);

- Todas as espécies adsorvidas interagem somente com um sítio, ou seja, cada sítio pode acomodar somente uma molécula (formação da monocamada);

- Adsorção é limitada à monocamada;

- Somente uma espécie de adsorbato pode ser adsorvida (ausência de competitividade);

- Energia de adsorção de todos os sítios ativos é igual e independente da presença de espécies adsorvidas nos sítios ativos vizinhos;

- Solução é diluída;

- Adsorção é reversível, com a equação geral na forma da equação (2.2):

$$q = \frac{q_0 b C_o}{1 + b C_o} \quad (2.2)$$

Sendo:

q = remoção da espécie metálica

q_0 = máxima remoção da espécie

C_0 = concentração de equilíbrio (concentração final)

b = constante relacionada à energia de adsorção

Verifica-se que os desvios da idealidade do modelo de Langmuir são devidos à heterogeneidade da superfície e/ou interações laterais, ou seja, a superfície apresenta duas ou mais classes de sítios com diferentes afinidades, ou então, à medida que um sítio é ocupado por uma molécula, há uma diminuição ou aumento da probabilidade de que a molécula seguinte possa interagir com um sítio vizinho.

b) Isotermas de Freundlich

Este modelo empírico não é linear a baixas concentrações, mas permanece côncavo ao eixo da concentração e não mostra o valor de saturação ou de limite.

O modelo é apresentado pela forma geral da equação (2.3) a seguir.

$$q = KC^{1/n} \quad (2.3)$$

Linearizando a equação (2.3) acima, tem-se a equação (2.4).

$$\ln Q = \ln K + \frac{1}{n} \ln C \quad (2.4)$$

Sendo:

$\ln K$ = medida da capacidade do bioadsorvente

$\frac{1}{n}$ = intensidade da bioadsorção

Os dois modelos descrevem muito bem as isotermas de bioadsorção, porém eles não modelam alguns termos ou parâmetros que deveriam ter uma interpretação física apropriada, associada a eles, isto é, tais modelos empíricos, invariavelmente, não são sensíveis aos diferentes mecanismos de bioadsorção, e não podem prever o desempenho da bioadsorção dependendo do pH, força iônica e outras variáveis do meio. Assim, o uso destes modelos ainda é bastante limitado, devido à complexidade dos sistemas biológicos.

Esses modelos, nestes casos, têm sido aplicados para a determinação de parâmetros específicos, como por exemplo, a capacidade máxima de bioadsorção e a relação de afinidade entre as diversas biomassas e os íons metálicos.

Além dos estudos sobre o equilíbrio do processo, é importante também determinar a cinética de bioadsorção de metais, para então estabelecer o tempo de remoção do soluto, a partir de uma solução previamente carregada. É interessante e desejável que o tempo de remoção do metal seja rápido. Este tempo determinará o tamanho do equipamento de contato, que por sua vez envolve um estudo de custos e de viabilidade de processo.

A caracterização do equilíbrio e da cinética do processo de bioadsorção são muito importantes, pois possibilitam a avaliação quantitativa e qualitativa da capacidade de adsorção do bioadsorvente e do processo de remoção de metais dissolvidos em uma solução (Hayashi, 2001).

2.4.3. PLANEJAMENTO FATORIAL

A técnica de planejamento experimental, conforme Barros Neto, et al. (1995) pode ser aplicada para definir as variáveis mais importantes do processo, para remover o cromo eficientemente. No caso da bioadsorção em coluna de leito fixo, pode-se utilizar a concentração de cromo, vazão volumétrica e massa de alga na técnica de planejamento experimental, através do fatorial 2^3 .

Existem muitas vantagens em se utilizar o planejamento experimental e dentre estas pode-se destacar:

Requer um número mínimo de experimentos;

Funciona bem na presença do erro experimental;

Utiliza operações matemáticas relativamente simples;

Necessidade de pouco conhecimento da estatística

A análise multivariável permite verificar e quantificar efeitos sinérgicos e antagônicos entre as variáveis estudadas.

É possível otimizar mais de uma resposta simultaneamente.

A avaliação do desempenho da bioadsorção do cromo pode ser desenvolvida através de uma análise de variância (ANOVA), utilizando o software STATISTICA® for Windows.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os materiais e equipamentos e a metodologia experimental para obtenção dos dados de bioadsorção.

3.1. MATERIAIS:.....

3.1.1 Reagentes

- Dicromato de potássio (K_2CrO_7) – Synth (99%);
- 1,5- Difenilcarbazida – Aldrich (98%);
- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) – Synth (P. A.);
- Hidróxido de sódio (NaOH) – Merck (P. A.);
- Sódio m-Bissulfito;
- Padrão Merck Titrisol – Cr (VI).

3.1.2 Bioadsorvente

- Lotes de Algas Marinhas do gênero *Sargassum* sp e *Ulva lactuca* colhidas e selecionados no litoral de São Sebastião/ SP pelo CEBImar (Centro de Biologia Marinha da USP).

3.1.3 Equipamentos

- Espectrofotômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer (AAAnalyst 100).

- Balança semi-analítica Polimate PL4000.
- pHmetro OAKTON® pH/ T °C METER pH10 Series.
- Balança termogravimétrica OHAUS® MB200.
- Secador de convecção forçada.
- Coluna extratora de 20 cm de altura e 1,5 cm de diâmetro interno.
- Bomba peristáltica dosadora Masterflex C/L™ Cole Parmer- Model 77120 - 70, 200 rpm.
- Coluna com agitador de 25L.

3.2. METODOLOGIA

3.2.1 PLANEJAMENTO FATORIAL

Utilizou-se a técnica de planejamento experimental para se definir as variáveis de processo que mais afetam a capacidade de remoção do cromo pelas algas selecionadas. As variáveis escolhidas através de informações da literatura e por trabalhos realizados por Hayashi (2001), Pereira (2001) e Amorim (2000) desenvolvidos no laboratório desta pesquisa foram: a massa de alga, a concentração inicial de cromo e a vazão volumétrica. A quantidade de massa de alga estudada é função da dimensão da coluna extratora. A faixa de concentração estudada é decorrente de estudos com base em banho finito realizados por Hayashi (2001) e Pereira (2001) que correspondem a níveis encontrados em efluentes industriais. A faixa de vazão volumétrica foi baseada na capacidade mínima e máxima da bomba peristáltica. Porém na condição de máxima vazão da bomba, o tempo de contato da solução com o bioadsorvente era muito rápido, e conseqüentemente não favorecia à remoção viável de cromo, com isso foram realizados testes preliminares para obtenção da vazão máxima mais adequada ao processo. O método de planejamento empregado foi o fatorial 2^3 , sendo 3 os fatores a serem avaliados e 2 os respectivos valores dos níveis. Os

parâmetros estudados, denominados fatores, e seus respectivos níveis são apresentados nas Tabelas 3.1. e 3.2

Foram realizados experimentos para dois tipos de algas com o objetivo de avaliar a capacidade de remoção de ambas.

Tabela 3.1: Fatores e níveis superior e inferior utilizados no planejamento fatorial para as algas do gênero *Sargassum* sp.

Fatores	Nível Inferior (-)	Nível Superior (+)
Massa (g)	3	4
Concentração Inicial de Cr (mg/L)	260	700
Vazão (mL/s)	0,015	0,030

Tabela 3.2: Fatores e níveis superior e inferior utilizados no planejamento fatorial para as algas do gênero *Ulva lactuca*

Fatores	Nível Inferior (-)	Nível Superior (+)
Massa (g)	3	4
Concentração Inicial de Cr (mg/L)	230	620
Vazão (mL/s)	0,015	0,030

O método resultou em oito ensaios, além de suas respectivas duplicatas, totalizando 16 experimentos, para cada tipo de alga analisada. Trabalha-se com todas as possíveis combinações dos fatores, de acordo com a matriz com níveis superior (+1) e inferior (-1) conforme a Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Matriz de Planejamento fatorial 2^3 , utilizadas nos ensaios com a *Sargassum* sp e *Ulva lactuca*.

Ensaio	Massa (g)	Concentração inicial (mg/L)	q (mL/s)
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	-1	-1	-1
10	+1	-1	-1
11	-1	+1	-1
12	+1	+1	-1
13	-1	-1	+1
14	+1	-1	+1
15	-1	+1	+1
16	+1	+1	+1

Os resultados deste planejamento são avaliados através do programa computacional software Statistica for Windows[®], visando auxiliar o tratamento de dados obtidos pelos planejamentos fatoriais estatísticos.

Visando a melhor compreensão da cinética e equilíbrio do processo, optou-se por realizar um maior número de ensaios, para os dois tipos de algas, variando-se a concentração inicial da solução e a vazão para a maior massa de bioadsorvente, no caso 4,0 g, apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Parâmetros utilizados para ensaios extras de bioadsorção, utilizando massa de 4,00g.

<i>Sargassum</i> sp Co (mg/l) Vazão: 0,015 mL/s	200	260	490	700	1000	1240
<i>Sargassum</i> sp Co (mg/l) Vazão: 0,030 mL/s	200	260	490	700	-	-
<i>Ulva lactuca</i> Co (mg/l) Vazão: 0,015 mL/s	230	350	420	540	620	-

3.2.2. PREPARAÇÃO DO BIOADSORVENTE

As algas marinhas marrons e verdes dos gêneros *Sargassum* sp e *Ulva lactuca* respectivamente, provenientes da praia de São Sebastião, litoral de São Paulo, foram coletadas pelo CEBImar e congeladas.

A biomassa foi lavada com água destilada para a remoção de resíduos, tais como: materiais particulados, pequenos animais marinhos e sal de sua superfície e foram submetidas à secagem a 60°C em um secador, durante o tempo pré-estabelecido pelos ensaios de cinética de secagem e, em seguida, foram armazenados em recipientes herméticos para evitar a absorção de umidade do meio.

Os biomateriais in natura são muito delicados e por isso requerem extremo cuidado durante a secagem, principalmente se a temperatura for a variável que mais influencia nas propriedades do material e na qualidade do produto final (Cavalcante, 2002).

No caso das algas, a secagem da biomassa fresca natural tem como interesse primordial a preservação e o desempenho da mesma na sorção de metais (Holan et al., 1993).

A secagem artificial permite reduzir rapidamente o teor de umidade dos produtos recém colhidos, evitando alterações metabólicas e minimizando a ação de fungos e insetos (Cavalcante, 2002).

A temperatura escolhida é decorrente de informações da literatura, considerando a preservação da estrutura química e física das algas. A temperatura de secagem foi estabelecida em 60°C, evitando assim a degradação das proteínas que constituem a parede celular das algas marinhas, pois esta se constitui na principal fonte de sítios ativos responsáveis pela captura do metal. (Hayashi, 2001).

Para o ensaio de cinética de secagem, aproximadamente 10 g de algas são necessários para a determinação do tempo de secagem. Os ensaios são realizados em uma balança termogravimétrica à 60°C.

A partir dos dados; massa de algas e o respectivo tempo de aquecimento é construído um gráfico de teor de umidade (X) por tempo. O cálculo do teor de umidade é feito através da equação (3.1):

$$X = \frac{(m_u - m_s)}{m_s} \quad (3.1)$$

sendo:

X = teor de umidade (g H₂O/ g sólido seco);

m_s = massa seca (g);

m_u = massa úmida (g)

A figura 3.1 mostra as curvas de secagem para os dois tipos de algas, pode-se verificar que em um tempo de 120 minutos foi suficiente para que as massas atingissem valores constantes próximos de zero, para ambas as algas.

Com parceria com o Laboratório de Fluidodinâmica de Secagem, realizou-se ensaios de bioadsorção de cromo utilizando algas secas à diferentes condições operacionais de temperatura, velocidade do ar e tempo em um secador de bandeja. Porém Cavalcante (dados ainda não publicados) concluiu que as diversas condições não tem influência no processo de bioadsorção para as espécies, ou seja, a secagem tem importância apenas para preservar a alga e evitar a proliferação de fungos no armazenamento do bioadsorvente antes da etapa de bioadsorção.

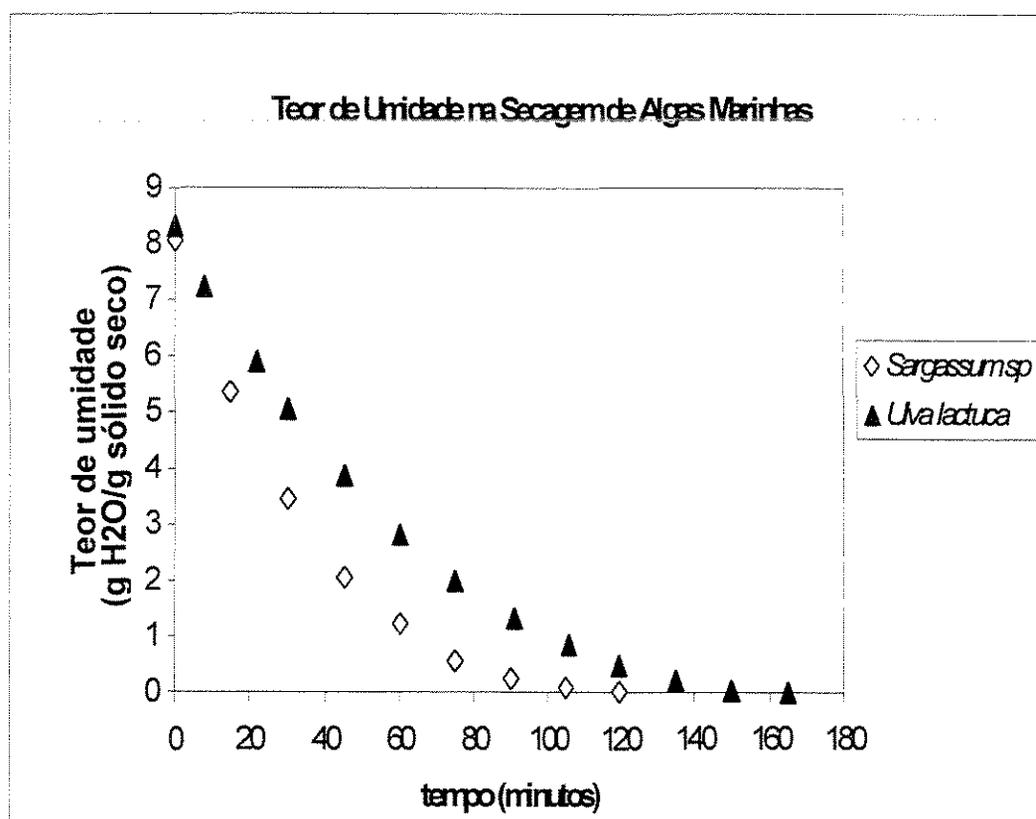


Figura 3.1: Cinética de secagem das algas *Sargassum sp* e *Ulva lactuca*

3.2.3. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CROMO

As soluções usadas nos experimentos de bioadsorção foram preparadas pela dissolução do sal dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em água destilada a fim de se obter a concentração de 1000mg/L.

Assim diluiu-se 2,8291g de $K_2Cr_2O_7$ em um balão volumétrico de 1000mL com água destilada. Uma vez que a solução de cromo é sensível à luz, o balão deve ser recoberto com papel alumínio. A partir da solução padrão, foram obtidas as soluções com as concentrações a serem utilizadas nos ensaios de estudo cinético e de equilíbrio de bioadsorção.

3.2.4. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE 1,5-DIFENILCARBAZIDA

Esta solução é utilizada no tratamento da solução de cromo remanescente.

Consiste em se dissolver 0,25g de 1,5-difenilcarbazida em 100mL de acetona. Como a solução obtida pode ser facilmente oxidada na presença de luz, esta deve ser envolta com papel alumínio e descartada quando se tornar escurecida.

Segundo Marczenko (1986) e Sandell (1950), a reação entre o cromo (VI) e a difenilcarbazida em meio ácido é, até o momento, o melhor método para a determinação colorimétrica de traços de cromo.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os ensaios de bioadsorção foram realizados em coluna extratora de leito fixo de acrílico com 1,5 cm de diâmetro interno e 20 cm de altura, conforme o esquema apresentado na figura 3.2 e pela figura 3.3 que mostra a foto da coluna extratora de leito fixo.

Inicialmente foi pesada uma determinada massa seca de alga colocando-a em contato com água destilada para promover a hidratação da mesma. Uma vez que a alga marinha é altamente higroscópica, toma-se o cuidado de encharcá-la, embebendo-a em água destilada, por um período de 60 minutos, tempo este considerado suficiente para que toda a alga marinha tenha absorvido a água, não correndo o risco de alterar a concentração inicial de solução de Cr (VI) quando esta entra em contato com a biomassa. Após o tempo de encharcamento, escorre-se bem a água, seguido do empacotamento do leito na coluna

extratora. A solução utilizada foi preparada a partir de dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$ e o pH da solução inicial foi ajustado para 2 usando H_2SO_4 ou $NaOH$, conforme necessário, sendo este valor determinado em estudos experimentais realizados anteriormente, através de ensaios em banho finito obtidos por Hayashi (2001), Amorim(2000), que observaram ser esse o pH que favorece a remoção de Cr (VI), o que está de acordo com o trabalho de Volesky (1998).

A solução de cromo de concentração pré-estabelecida foi injetada na coluna à uma determinada vazão no sentido ascendente, por uma bomba peristáltica. Alíquotas nos tempos de 0 min, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180 min, foram retiradas visando a análise cinética, através da análise do teor de cromo total na solução por espectrofotometria de absorção atômica.

Durante os experimentos com a alga do gênero *Sargassum* sp e *Ulva lactuca* nenhuma mudança significativa no valor do pH foi observada, permanecendo constante e igual a 2,0 durante a duração total do experimento, não havendo a necessidade de ajuste ao longo do tempo.

Visando a determinação da melhor condição do processo, os testes foram realizados de acordo com o planejamento apresentado no item 3.2.1. O estudo do comportamento cinético e do equilíbrio deste processo foi desenvolvido às concentrações iniciais de 260ppm e 700ppm para a *Sargassum* sp e 230ppm e 620ppm para a *Ulva lactuca*, massas do bioadsorvente de 3,00 e 4,00 g para estudo da influência do empacotamento e vazões de 0,015 e 0,030mL/s para os dois tipos de alga sendo seus resultados apresentados na forma de curvas de ruptura e isotermas de equilíbrio.

Sistema Experimental

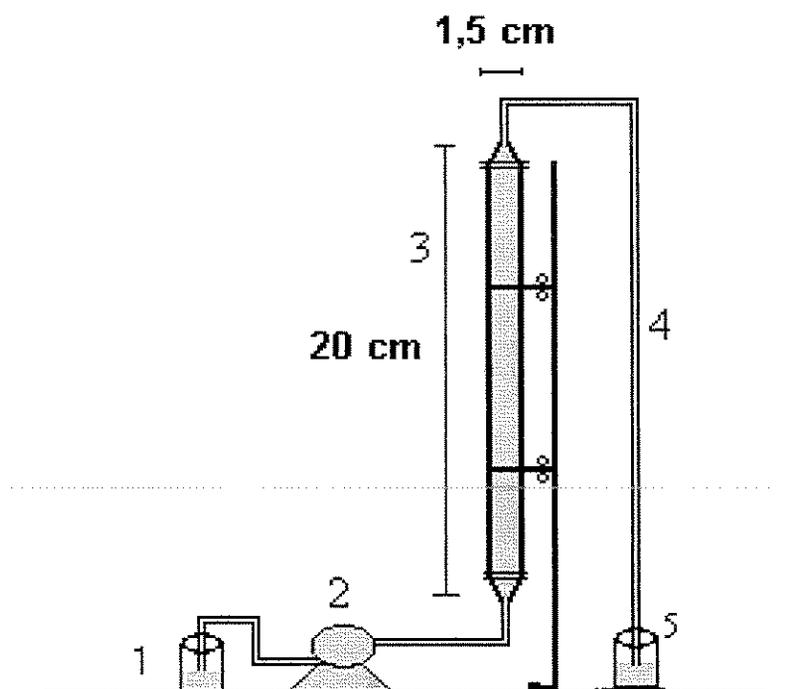


Figura 3.2: Sistema experimental usado no processo de bioadsorção: 1) tanque de alimentação, 2) bomba peristáltica, 3) coluna extratora, 4) seção de descarga, 5) coleta da amostra.

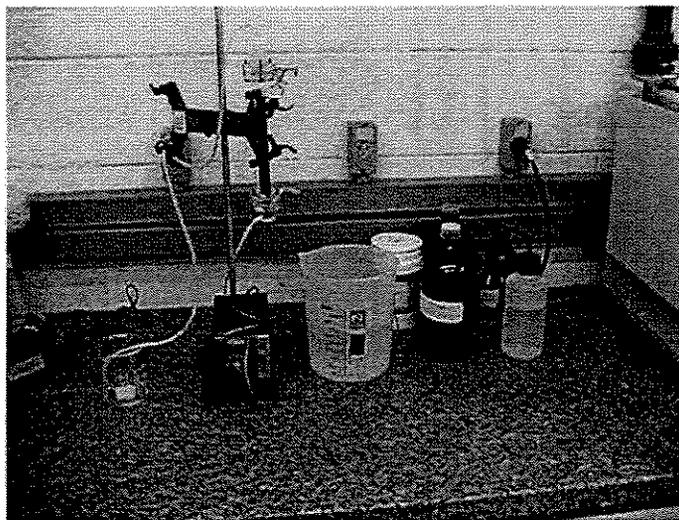


Figura 3.3: Foto do sistema experimental do processo de bioadsorção utilizando coluna extratora de leito fixo.

3.3.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CROMO POR ABSORÇÃO ATÔMICA

Esta etapa consiste na análise da concentração de cromo de todas as amostras retiradas ao longo do experimento, através da técnica de Absorção Atômica – equipamento do LEA/Departamento de Termofluidodinâmica da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

A espectroscopia de absorção atômica (AAS) é um método analítico para determinação de elementos, baseado na medida de absorção da radiação óptica pelos átomos livres, os quais devem estar no estado gasoso (Price, 1985 e Welz, 1985).

Embora a solução com o metal (afluente) preparada para esse estudo tenha sido de cromo hexavalente foi verificado, em trabalhos de Hayashi (2001) e Amorim (2000), que durante o processo de remoção parte do cromo é reduzido a cromo trivalente. Com isso, a análise realizada neste trabalho será a de concentração do cromo total no efluente.

O cromo total foi determinado por espectroscopia de absorção atômica, com chama de ar-acetileno, em um espectrofotômetro Perkin-Elmer (AAAnalyst 100). Utilizou-se o comprimento de onda de 357,9 nm e fenda de 0,7 mm, recomendado para esse elemento. O equipamento utiliza uma lâmpada de deutério como corretor de fundo.

Soluções padrões de cromo de 1, 3 e 5mg/L foram preparadas para confecção da curva de calibração do aparelho, ou seja, na faixa de absorção linear do equipamento. As soluções padrão foram obtidas a partir de diluições de uma solução de referência de cromo para absorção atômica da Merck (Titrisol), com concentração de cromo de 1000 mg/L. O solvente empregado na diluição das amostras e dos padrões foi água destilada. Como a leitura das concentrações das soluções deve estar na faixa correspondente à curva de calibração, são feitas diluições para cada alíquota da amostra de acordo com a tabela 3.5:

Tabela 3.5: Diluição das amostras de solução de cromo para análise em Absorção Atômica

Concentração de Cr(VI) na amostra (mg/L)		Diluição		Fator de Diluição
		µl de solução	Balão (ml)	
0	5	1000	10	10
5	120	200	10	50
120	500	200	50	250
500	1000	250	100	400

3.3.2 TRATAMENTO DA SOLUÇÃO DE CROMO REMANESCENTE (RESIDUAL) DO PROCESSO

Após cada ensaio um determinado volume de solução de cromo é descartado. Numa coluna agitada de 20 litros, esses descartes são tratados de acordo com o procedimento a seguir:

- Ajusta-se o pH da solução para 2,0 e acrescenta-se 10g de Sódio m-Bissulfito. O Sódio m-Bissulfito reduz o Cr (VI) para Cr(III) em solução de pH ácido. A solução permanece em agitação durante uma hora.
- Após esse tempo de agitação, eleva-se o pH para aproximadamente 9-10. Em pH básico o Cr (III) precipita.
- A solução é, então, filtrada com funil para galões de 20mL
- Para certificar que não existe cromo em quantidade prejudiciais a saúde na solução a ser descartada, são feitas análises para concentração de cromo hexavalente através de espectro UV e cromo total através de absorção atômica - equipamento fornecido pelo departamento de Termofluidodinâmica da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.
- O pH é ajustado para 7 com HCl e, em seguida, a solução é descartada.

CAPÍTULO 4

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados neste capítulo os dados e os resultados obtidos nos experimentos de bioadsorção de cromo em algas marinhas dos gêneros *Sargassum* sp e *Ulva lactuca*, de acordo com a metodologia experimental apresentada no Capítulo 3, e ainda são realizadas as análises e discussão destes resultados.

4.1 RESULTADOS DA BIOADSORÇÃO DE CROMO (Cr)

As variáveis analisadas foram: concentração inicial de cromo, vazão e quantidade de biomassa, conforme planejamento apresentado no Capítulo 3 para o estudo da bioadsorção.

As curvas de ruptura, utilizadas no estudo da cinética do processo, relacionam a concentração de cromo que sai da coluna a cada instante com a concentração inicial de cromo.

O estudo de equilíbrio apresenta a capacidade máxima de retenção do cromo pela alga, assim são utilizados os valores de q para cada concentração inicial durante todo o processo.

4.1.1. BIOADSORÇÃO DE CROMO EM ALGA *Sargassum* sp

Foram realizados estudos da cinética e de equilíbrio e obtido o modelo de predição da isoterma mais adequado ao processo.

4.1.1.1 CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE BIOADSORÇÃO DE CROMO PARA ALGA *Sargassum* sp

Os resultados obtidos estão apresentados nas tabelas 4.1 a 4.5 e A1 a A8, constantes no apêndice A, e nas Figuras 4.1 a 4.11 que fornecem as curvas de ruptura e a isoterma de equilíbrio. O estudo cinético do processo de remoção de cromo pela *Sargassum* sp foi realizado com o propósito de se verificar o tempo para saturação do bioadsorvente até o sistema atingir o equilíbrio.

Para o processo utilizando a *Sargassum* sp foram realizados ensaios usando uma vazão de 0,015mL/s e massa de bioadsorvente de 4,00g à várias concentrações iniciais de solução de Cr, no caso 200, 260, 490, 700, 1000 e 1240mg/L.

Através das tabelas A.1 e A.2 e das figuras 4.1 e 4.2, quando utilizou-se vazão de 0,015mL/s e massa de 4,00, pode-se observar que a concentração de cromo no efluente aumenta com o tempo, indicando a redução da remoção do metal pelo bioadsorvente e a saturação específica da biomassa, estabelecida em aproximadamente uma hora do processo, indicando também que não houve saturação total da biomassa, sendo que a maior remoção ocorreu nos 25 minutos iniciais do processo, conforme figura 4.2.

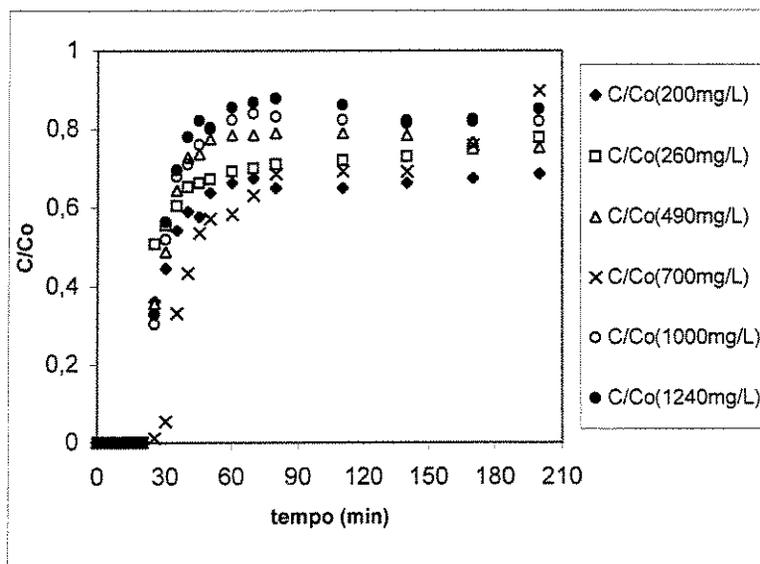


Figura 4.1: Curva de Ruptura para a *Sargassum* sp, m=4,00g, vazão: 0,015mL/s, pH=2,00

Pela figura 4.1 e tabela 4.1 pode-se observar ainda o tempo de ruptura e de saturação do leito.

Como foi descrito no Capítulo 2, o ponto de ruptura é definido para quando a concentração de saída alcança o valor máximo permitido pela legislação vigente para tratamento de efluentes. Neste trabalho, devido à cinética, não foi determinado o ponto de ruptura pois acontece antes mesmo de sair a primeira gota da coluna, ou seja, antes de percolar completamente pelo leito, e com isso não foi possível sua medida.

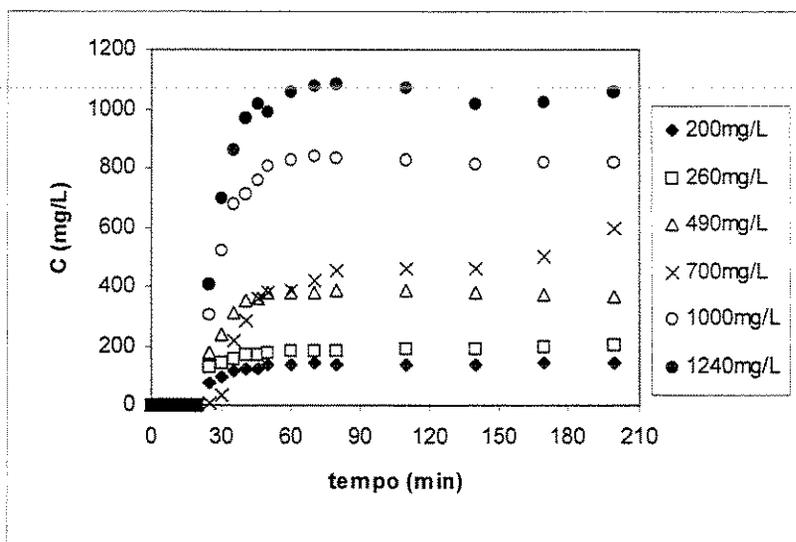


Figura 4.2: Curva de Cinética para a *Sargassum* sp, $m=4,00g$, vazão: $0,015mL/s$, $pH= 2,00$

Tabela 4.1: Tempo de saturação para cada concentração inicial, $m=4,00g$, vazão: $0,015mL/s$, $pH=2,00$

Concentração (mg/L)	200	260	490	700	1000	1240
Tempo de saturação (min)	60	70	50	80	60	50

A capacidade de remoção de cromo (q) foi determinada através da equação (2.1), descrita no item 2.4.1, apresentada no Capítulo 2:

$$q = \frac{C_o V}{m_s} \int_b (1 - C/C_o) dt \quad (2.1)$$

Os resultados obtidos, mostrados na tabela 4.2 e figura 4.3, indicam que a capacidade de remoção de cromo aumenta com o aumento da concentração inicial do metal. Embora as concentrações de 700 e 1000 mg/L apontem para condição de equilíbrio do processo, optou-se por realizar um ensaio à concentração mais elevada, visto que nos testes cinéticos o leito não atingiu 100% da capacidade de remoção, com isso obteve-se valores para q mais elevados. Isto pode ser devido à variabilidade do bioadsorvente.

Tabela 4.2: Dados de bioadsorção para *Sargassum* sp, $m=4,00g$, $pH=2,00$, vazão: $0,015mL/s$

C_o (mg/L)	200	260	490	700	1000	1240
q (mg/g)	3,860	4,038	6,857	12,706	12,751	14,481

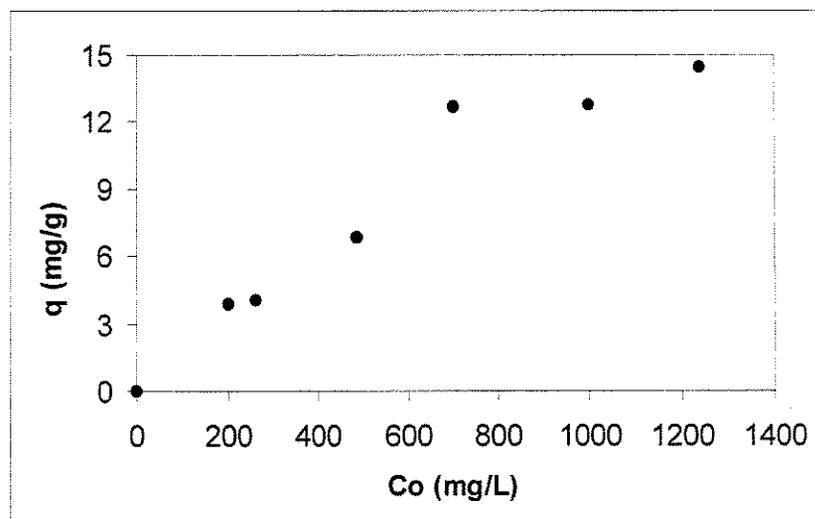


Figura 4.3: Curva de Equilíbrio para a *Sargassum* sp, $m=4,00g$, vazão: $0,015mL/s$, $pH=2,00$

As tabelas A.3 e A.4 (Apêndice A) indicam as condições experimentais utilizadas no ensaio utilizando-se a vazão de $0,030mL/s$ e massa de $4,00g$ para a *Sargassum* sp, e

mostram os resultados da relação de concentração de cromo na saída da coluna e a concentração inicial ao longo tempo.

Através dos resultados mostrados nas tabelas A.3 e A.4 e nas figuras 4.4 e 4.5 observa-se que a concentração de cromo na saída da coluna aumenta com o tempo e atinge o equilíbrio em aproximadamente 45 minutos.

Este ensaio revelou ainda que a cinética de bioadsorção de cromo pela biomassa de *Sargassum* sp é rápida, uma vez que em 20 minutos de percolação da solução de cromo pela coluna o sistema já atingia cerca de 60% para as diversas concentrações iniciais.

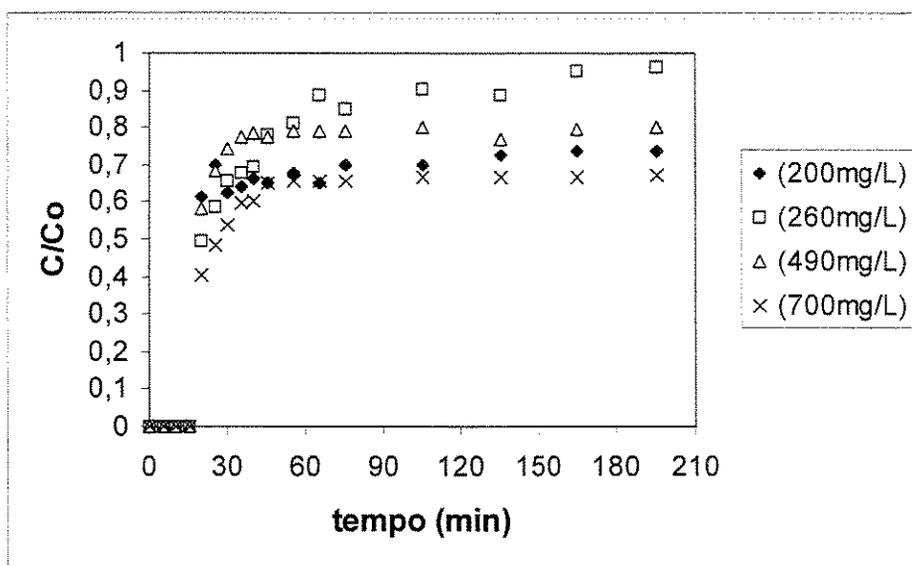


Figura 4.4: Curva de Ruptura para a *Sargassum* sp, m=4,00g, vazão: 0,030mL/s, pH=2,00

O tempo para se atingir a saturação da alga *Sargassum* sp, e as condições utilizadas no processo se encontram na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Tempo de saturação para cada concentração inicial, m=4,00g, vazão: 0,030mL/s, pH=2,00

Concentração (mg/L)	200	260	490	700
Tempo de saturação (min)	45	55	35	45

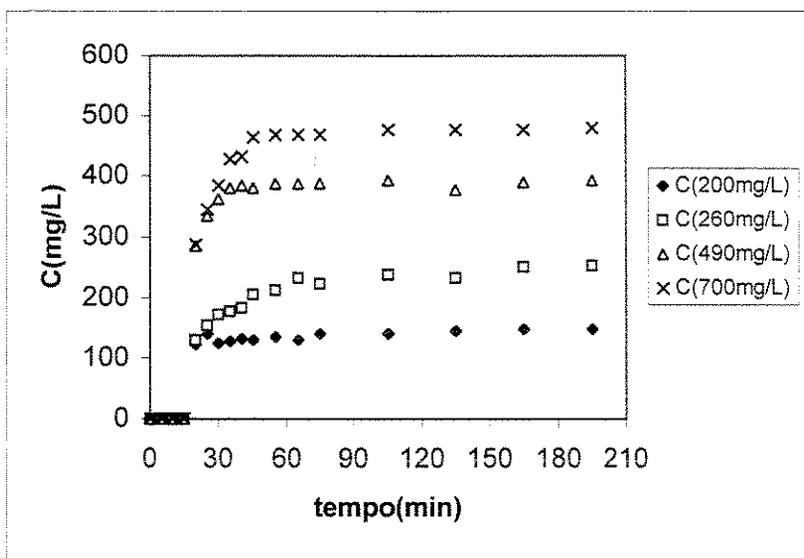


Figura 4.5: Curva de Cinética para a *Sargassum* sp, $m=4,00g$, vazão: $0,030mL/s$, $pH= 2,00$

Analisando os resultados obtidos para a capacidade de remoção de cromo, observa-se pela figura 4.6 que, variando-se a vazão volumétrica para $0,030mL/s$ ($0,108L/h$) e fixando a massa em $4,00g$ houve um aumento no valor de q , para os mesmos valores da concentração inicial. Nota-se que com exceção da concentração inicial de 260 mg/L , houve um comportamento crescente nos valores da capacidade de remoção do metal à medida que se aumenta a concentração inicial. Porém, verifica-se que em nenhuma condição ocorreu a saturação total da biomassa.

Pela figura 4.6 observa-se que maiores valores de q foram obtidos para as mesmas concentrações mostradas na figura 4.3, utilizando-se a mesma massa de bioadsorvente e vazão maior, porém bem próxima da mínima vazão, e comportamento do equilíbrio do processo são similares, não havendo diferenças muito significativas nos resultados obtidos.

Tabela 4.4: Dados de bioadsorção para *Sargassum* sp, $m=4,00g$, $pH=2,00$, vazão: $0,030mL/s$

C_0 (mg/L)	200	260	490	700
q (mg/g)	5,954	4,639	11,539	16,566

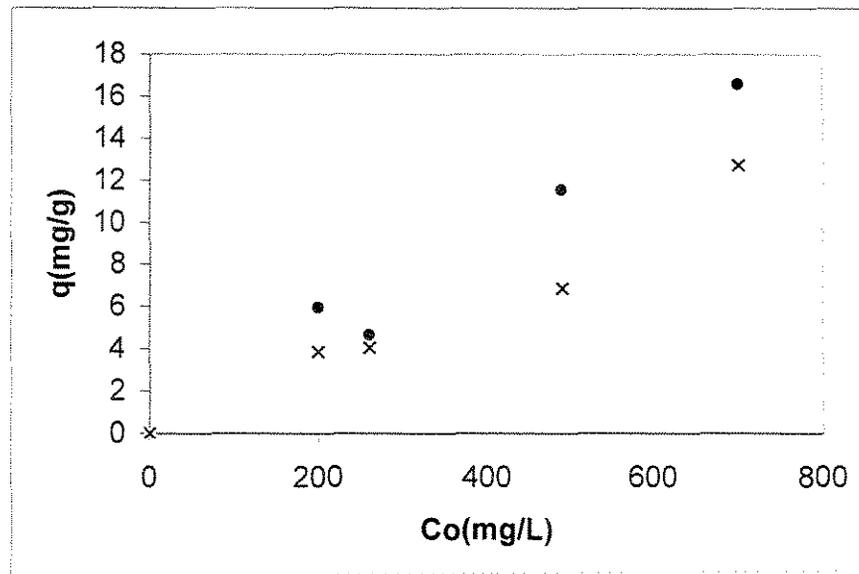


Figura 4.6: Curva de Equilíbrio para a *Sargassum* sp, $m=4,00g$, $pH= 2,00$, • vazão: $0,030mL/s$, x vazão: $0,015mL/s$

As tabelas A.5 e A.6 e as figuras 4.7 e 4.8 mostram os resultados da cinética de bioadsorção de cromo para soluções com concentrações iniciais de 260, 700 e 1250mg/L, com massa de bioadsorvente de 3,00g e vazão de $0,015mL/s$ ($0,054L/h$).

Verifica-se que em uma hora a biomassa fica saturada, não havendo mudanças significativas até o final do processo.

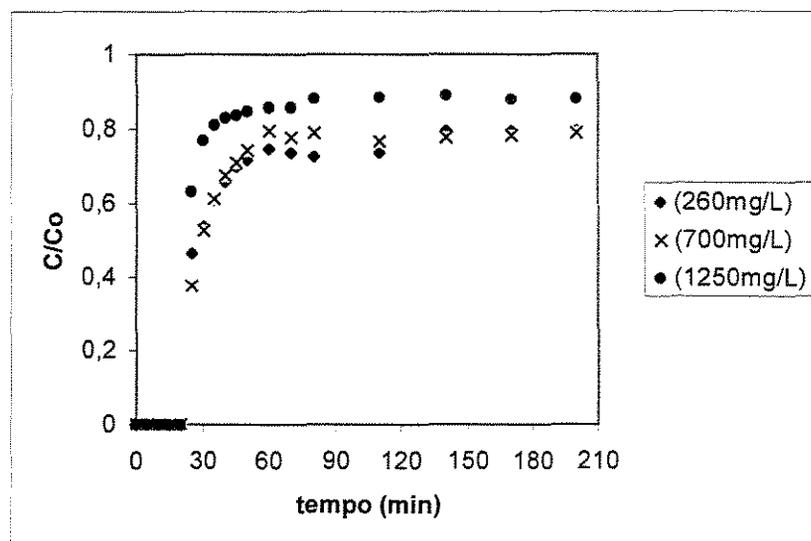


Figura 4.7: Curva de Ruptura para a *Sargassum* sp, $m=3,00g$, vazão: $0,015mL/s$, $pH=2,00$

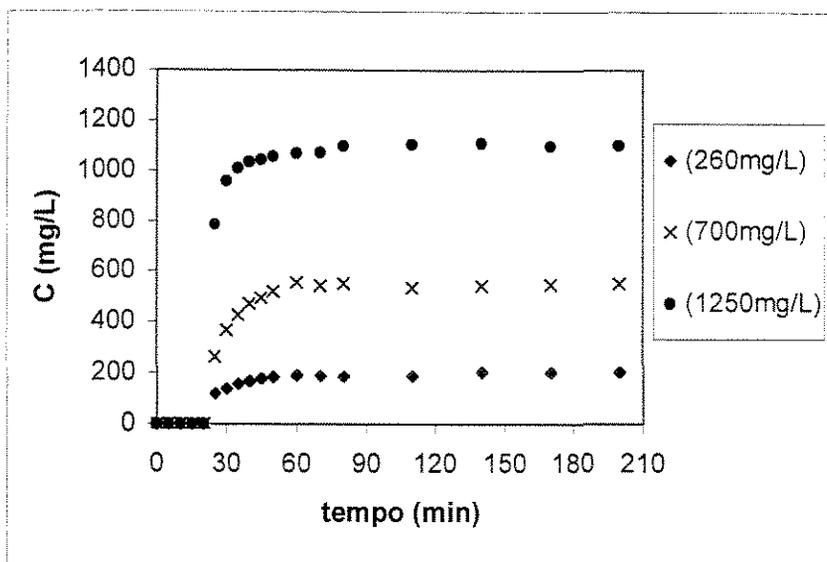


Figura 4.8: Curva de Cinética para a *Sargassum* sp, $m=3,00g$, vazão: $0,015mL/s$, $pH=2,00$

Os tempos para se atingir a saturação da alga *Sargassum* sp, se encontram na tabela 4.5, com as condições utilizadas no processo:

Tabela 4.5: Tempo de saturação para cada concentração inicial, $m=3,00g$, vazão: $0,015mL/s$, $pH=2,00$

Concentração (mg/L)	260	700	1250
Tempo de saturação (min)	45	60	60

Com base nos resultados apresentados na tabela 4.6, pode-se observar que embora este ensaio de bioadsorção de cromo apresente o mesmo comportamento para o ensaio realizado com massa de bioadsorvente de $4,00g$ (tabela 4.2 e figura 4.3), ou seja, a capacidade de remoção aumenta com o aumento da concentração inicial, houve um pequeno aumento no valor de q para o ensaio feito com $3,00g$ de bioadsorvente, como pode ser observado pela figura 4.9. O perfil acentuado da curva obtida indica uma condição favorável à captação do metal. Essa tendência também ocorreu até a concentração de $1000mg/L$ (Figura 4.3)

Tabela 4.6: Dados de bioadsorção para *Sargassum* sp m=3,00g, pH=2,00, vazão: 0,015mL/s

Co (mg/L)	0	260	700	1250
q (mg/g)	0	4,920	9,06	15,099

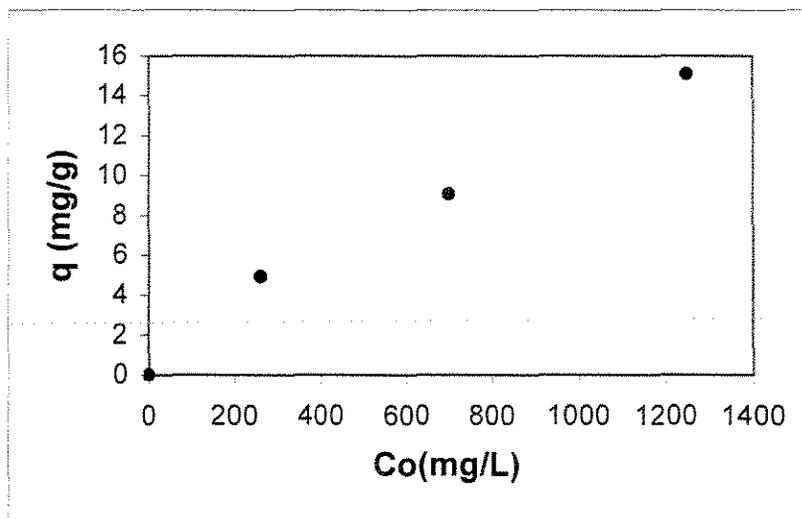


Figura 4.9: Curva de Equilíbrio para a *Sargassum* sp, m=3,00g, vazão: 0,015mL/s pH= 2,00

O estudo da cinética da bioadsorção de cromo para concentrações iniciais de 260 e 700 mg/L de metal, foi realizado nas condições experimentais de vazão 0,030mL/s e massa igual a 3,00g, apresentadas nas tabelas A.7 e A.8. Como já visto anteriormente a velocidade máxima de remoção de cromo ocorreu em 20 minutos e em aproximadamente 45 minutos estabeleceu-se a saturação da biomassa. Após este tempo quase não há influência na capacidade de remoção com relação ao tempo de contato, conforme pode ser observado pelas figuras 4.10 e 4.11.

A rápida adsorção inicial pode ser devido, provavelmente, à ligação extracelular, e a adsorção mais lenta resultou da ligação intracelular (Ferguson et al, 1989).

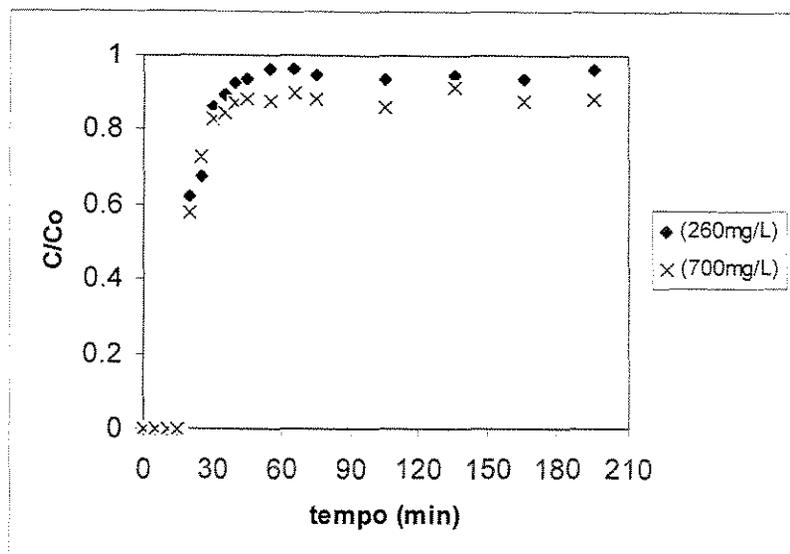


Figura 4.10: Curvas de Ruptura para a *Sargassum* sp, $m=3,00g$, vazão: $0,030mL/s$, $pH=2,00$

Os tempos para se atingir a saturação e as condições utilizadas no processo para a alga *Sargassum* sp estão apresentadas na tabela 4.7:

Tabela 4.7: Tempo de saturação para cada concentração inicial, $m=3,00g$, vazão: $0,030mL/s$, $pH=2,00$

Concentração (mg/L)	260	700
Tempo de saturação (min)	40	45

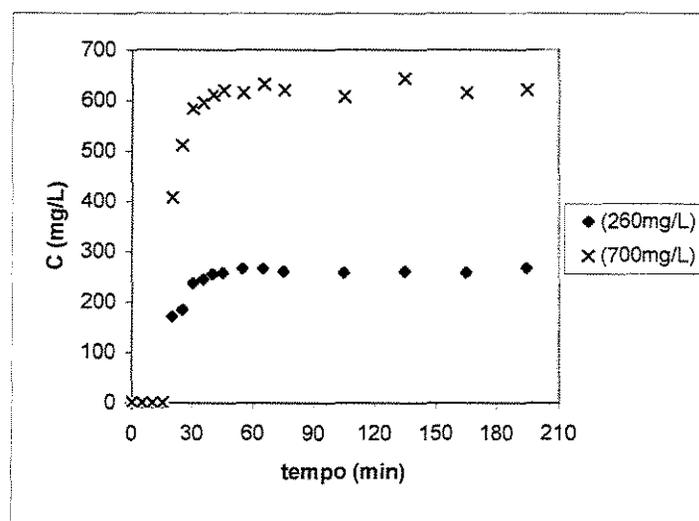


Figura 4.11: Curvas de Cinética para a *Sargassum* sp, $m=3,00g$, vazão: $0,030mL/s$, $pH=2$

Comparando-se os valores do ensaio utilizando a massa de 3,00g e vazão volumétrica de 0,030mL/s (tabela 4.8) com aqueles feitos para a massa de 4,00g na mesma vazão volumétrica (tabela 4.4), observa-se que houve uma pequena variação no valor da capacidade de remoção, porém o valor encontra-se na mesma ordem de grandeza.

Tabela 4.8: Dados de bioadsorção para *Sargassum* sp, m=3,00g, pH=2,00, vazão: 0,030mL/s

Co (mg/L)	0	260	700
q (mg/g)	0	4,331	15,474

Com base nos resultados apresentados pode-se observar que a variação da massa de bioadsorvente não influencia na capacidade de remoção de metal. Isto pode ser atribuído à pequena diferença entre a massa mínima e a massa máxima utilizada nos experimentos, que foi de 3,00 e 4,00g, respectivamente.

Analisando os resultados obtidos para variação da vazão volumétrica, verifica-se que os melhores valores foram para a vazão maior, embora não tenha sido tão significativa.

Também foi observado que altas concentrações iniciais de metal favorecem a capacidade de remoção de cromo pela *Sargassum* sp, conforme pode-se confirmar com os valores obtidos pelos ensaios realizados com concentrações mais altas. Isto foi observado por Hayashi (2001) em seu trabalho de remoção de cromo hexavalente em banho finito. Dönmez et al (1999), em seus experimentos de bioadsorção de cromo hexavalente em três espécies de algas marinhas, observaram que a capacidade de remoção aumenta com o aumento da concentração do metal e atribuiu esse fato a maior probabilidade do metal ligar-se à biomassa.

4.1.1.2 ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA A ALGA *Sargassum* sp.

Utilizou-se um programa em Fortran 90 (Silva, 2000) para analisar os pontos experimentais, através das isotermas de Langmuir e Freundlich, mostradas no Capítulo 2. O programa gerou, a partir dos pontos experimentais, os parâmetros, apresentados na tabela 4.9, necessários para as isotermas em estudo. Através da figura 4.12 observa-se que as isotermas geradas apresentam um comportamento similar em relação aos valores experimentais, com seus respectivos desvios em relação aos dados experimentais. Escolheu-se os dados obtidos para a *Sargassum* sp, $m=4,00$, vazão: $0,015\text{mL/s}$, para a análise das isotermas de Langmuir e Freundlich devido ao maior número de pontos e, portanto, fornece mais precisão nos resultados.

Tabela 4.9: Parâmetros obtidos para o processo de retenção de cromo através da alga *Sargassum* sp, $m=4,00\text{g}$, vazão: $0,015\text{mL/s}$, $\text{pH}=2,00$

Parâmetros	Langmuir	Freundlich
Q_{max} (mg/g)	39,61	-
b (L/mg)	$4,91 \cdot 10^{-4}$	-
K_f	-	$5,19 \cdot 10^{-2}$
n_f	-	$8,02 \cdot 10^{-1}$

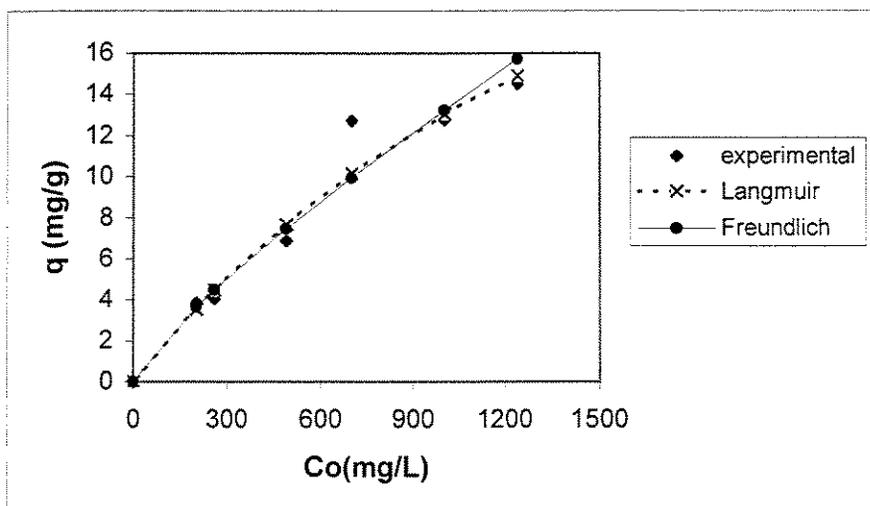


Figura 4.12: Isotermas para o processo de remoção de cromo, através da alga *Sargassum* sp, $m=4,00\text{g}$, vazão: $0,015\text{mL/s}$, $\text{pH}=2,00$

Os erros obtidos destas isotermas comparados com os valores experimentais foram calculados através da equação 4.1:

$$\text{Desvio} = \frac{\text{Valor Experimental} - \text{Valor Teórico}}{\text{Valor Experimental}} \quad (4.1)$$

Foram obtidos desvios de 9,55% para a isoterma de Langmuir e 9,95% para a isoterma de Freundlich, portanto as duas isotermas podem representar o processo para a alga *Sargassum* sp.

A isoterma de Langmuir, na forma linearizada está representada na figura 4.13, para a alga *Sargassum* sp. Os valores de b e q_0 foram obtidos por esta isoterma, linearizando-se a equação 2.2, citada no Capítulo 2:

$$q = \frac{q_0 b C_0}{1 + b C_0} \quad (2.2)$$

A partir do gráfico de $1/q$ versus $1/C_0$, mostrado na figura 4.13, foi ajustado o coeficiente angular, que corresponde ao inverso da constante da isoterma de Langmuir multiplicado pela capacidade máxima de remoção do metal. O valor de b obtido foi de $5,62 \cdot 10^{-4}$ e o valor de q_0 foi de 35,40. L/mg.

De acordo com a equação 2.4 já citada no Capítulo 2, fez-se o gráfico de $\ln q$ versus $\ln C_0$, mostrado na figura 4.14.

$$\ln q = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_0 \quad (2.4)$$

A partir do gráfico, mostrado na figura 4.14, foi ajustado o coeficiente angular, que corresponde ao inverso da constante (n) da isoterma de Freundlich, e o coeficiente linear corresponde a constante K. O valor de n obtido foi de 1,247 e o valor de K obtido foi

de $5,194 \cdot 10^{-2}$. Pode-se observar que estes valores estão muito próximos ao calculado pelo programa Fortran.

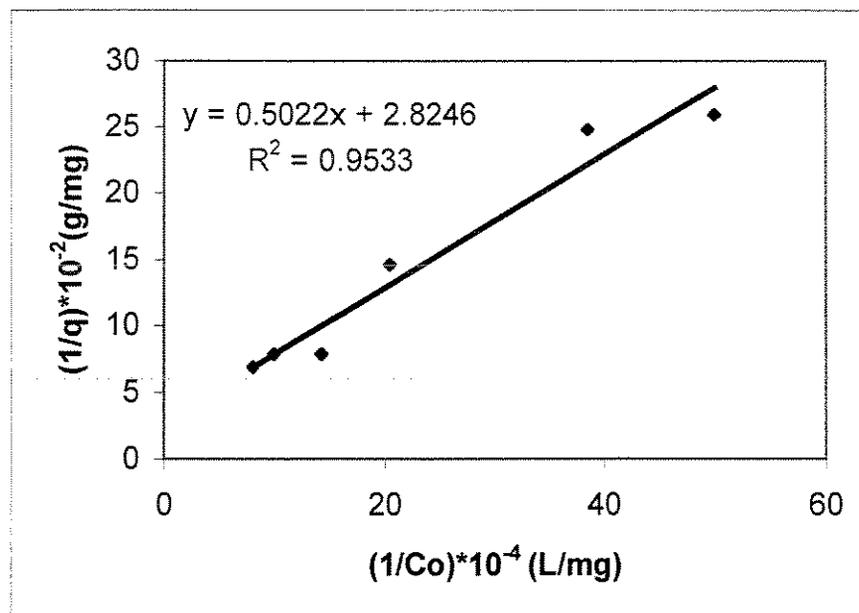


Figura 4.13: Cálculo das constantes da isoterma de Langmuir, para a *Sargassum* sp.

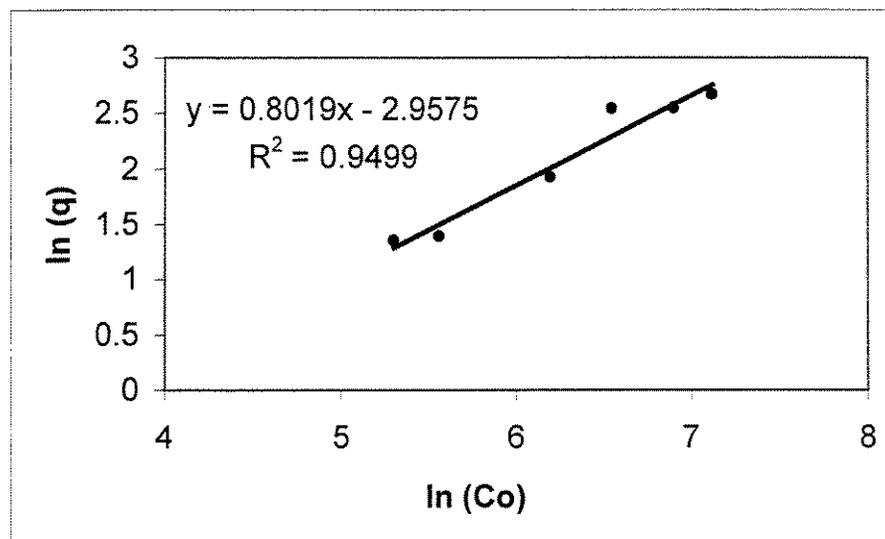


Figura 4.14: Cálculo das constantes da isoterma de Freundlich, para a *Sargassum* sp.

As equações do modelo obtidas para os dois casos para Langmuir e Freundlich, respectivamente, estão apresentadas através das equações (4.2) e (4.3):

$$y_L = 0,5022 \cdot 10^{-2}x + 2,8246 \cdot 10^{-2} \quad (4.2)$$

$$y_F = 0,8019x - 2,9575 \quad (4.3)$$

O coeficiente R^2 obtido para Langmuir foi de 0,9533, enquanto para Freundlich foi de $R^2 = 0,9499$.

4.1.2 BIOADSORÇÃO DE CROMO EM ALGA *Ulva lactuca*

Foram realizados estudos da cinética e de equilíbrio, e obtido o modelo de predição da isoterma mais adequado ao resultado experimental, para a alga *Ulva lactuca*.

4.1.2.1 CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE BIOADSORÇÃO DE CROMO EM *Ulva lactuca*

Os ensaios de bioadsorção em coluna extratora de leito fixo utilizando como bioadsorvente a alga marinha clorofícea (alga verde) da espécie *Ulva lactuca*, foram realizados de acordo com as condições experimentais descritas nas tabelas 4.10 a 4.17 e A.9 a A.16 (Apêndice A), para várias concentrações iniciais de cromo, visando avaliar a influência da quantidade de massa de bioadsorvente e vazão volumétrica.

As tabelas, 4.10, A.9 e A.10 e as figuras 4.15 e 4.16 mostram as condições experimentais dos ensaios cinéticos de bioadsorção de cromo, utilizando a alga marinha da espécie *Ulva lactuca* com a massa de 4,00g e vazão volumétrica de 0,015mL/s. A tabela A.9 mostra a relação C/C_0 utilizada no cálculo da capacidade de remoção q .

A saturação da biomassa ocorre em tempo menor do que 60 minutos, um tempo ligeiramente inferior ao da alga *Sargassum* (60 min). De acordo com Hayashi (2001) a

rápida saturação da biomassa sugere que a *Ulva lactuca* possui menos sítios ativos disponíveis para a captura do cromo que a *Sargassum* sp, sendo eles ocupados com o metal em um tempo menor. Além disso, pode-se observar que essa espécie de alga apresenta um comportamento instável quando comparado à *Sargassum* sp, para baixas concentrações de efluente ($C_0 = 230$ mg/L).

O tempo para se atingir a saturação com as condições utilizadas no processo para a *Ulva lactuca*, estão apresentadas na tabela 4.10.

Tabela 4.10: Tempo de saturação para cada concentração inicial, $m=4,00$ g, vazão: $0,015$ mL/s, $pH=2,00$...

Concentração (mg/L)	230	350	420	540	620
Tempo de saturação (min)	50	45	45	60	60

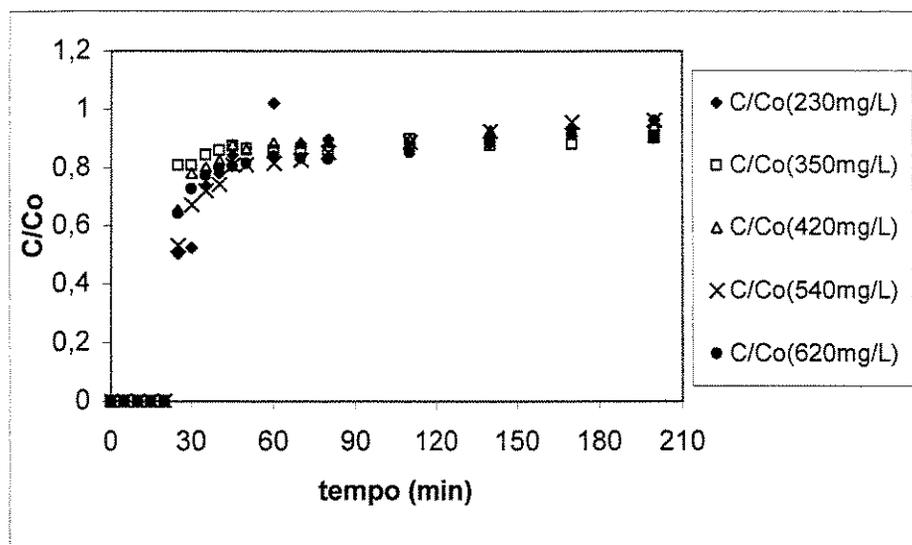


Figura 4.15: Curva de Ruptura para a *Ulva lactuca*, $m=4,00$ g, vazão: $0,015$ mL/s, $pH=2,00$

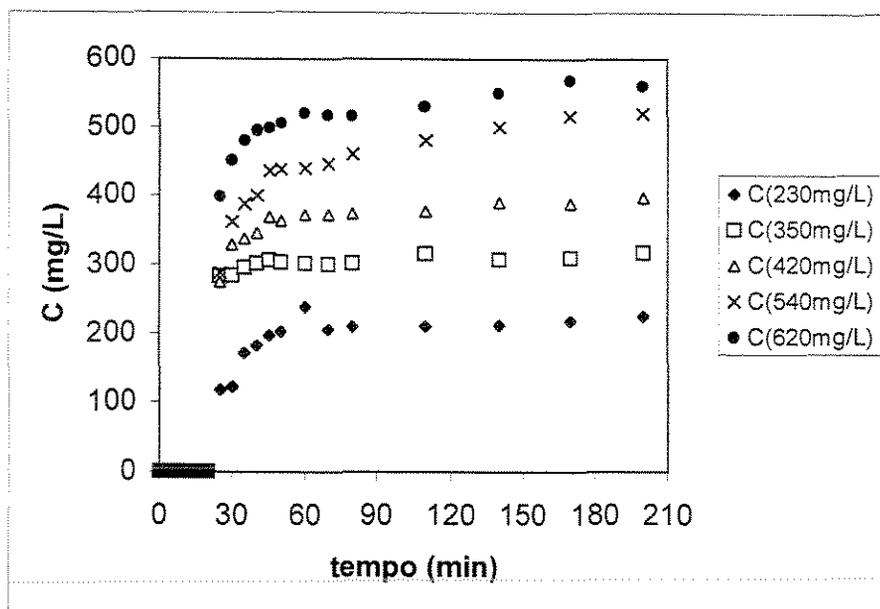


Figura 4.16: Curvas de Cinética para a *Ulva lactuca*, $m=4,00g$, vazão: $0,015mL/s$, $pH=2,00$

Os resultados apresentados na tabela 4.11 e figura 4.17 mostram que há um aumento crescente na capacidade de remoção de cromo com o aumento da concentração inicial do metal, como já havia sido observado para a alga do gênero *Sargassum* sp, embora os valores de remoção para a *Ulva lactuca*, sejam menores para concentrações iniciais próximas às que foram usadas nos ensaios com *Sargassum* sp, indicando uma menor afinidade da *Ulva lactuca* pelo cromo, como já havia sido observado por Hayashi (2001) com ensaios em banho finito.

Tabela 4.11: Dados de bioadsorção para *Ulva lactuca*, $m=4,00g$, $pH=2,00$, vazão: $0,015mL/s$

Co (mg/L)	0	230	350	420	540	620
q (mg/g)	0	1,986	2,908	3,328	4,890	5,898

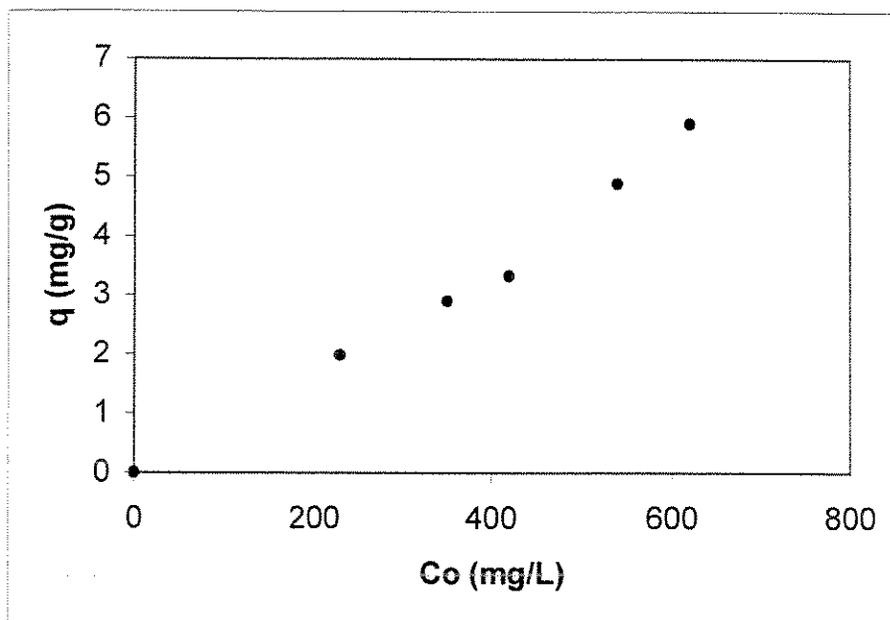


Figura 4.17: Curva de Equilíbrio para a *Ulva lactuca*, $m=4,00\text{g}$, vazão: $0,015\text{mL/s}$, $\text{pH}=2,00$

As tabelas A.11 e A.12 e as figuras 4.18 e 4.19 mostram os dados obtidos para os ensaios de cinética de bioadsorção realizados nas mesmas condições dos ensaios relativos as tabelas A.9 e A.10 , porém com uma massa menor, no caso de $3,00\text{g}$.

Pelos resultados obtidos pode-se verificar que um tempo mínimo de uma hora de contato entre a solução percolada e a biomassa foi necessário para que o processo alcançasse o equilíbrio.

Segundo Silva (2001), 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 bioadsorção), 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 bioadsorvente.

O tempo para se atingir a saturação se encontra na tabela 4.12, para alga *Ulva lactuca* com as condições utilizadas no processo.

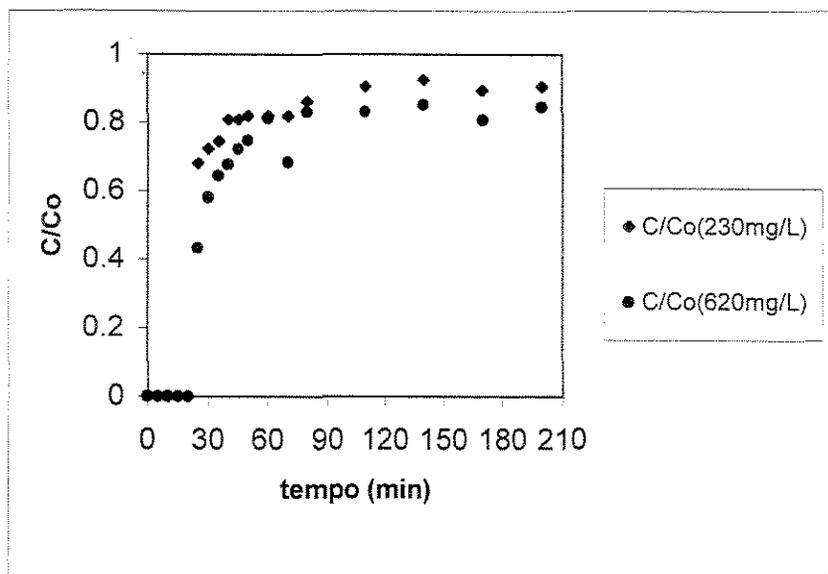


Figura 4.18: Curva de Ruptura para a *Ulva lactuca*, $m=3,00g$, vazão: $0,015mL/s$, $pH=2,00$

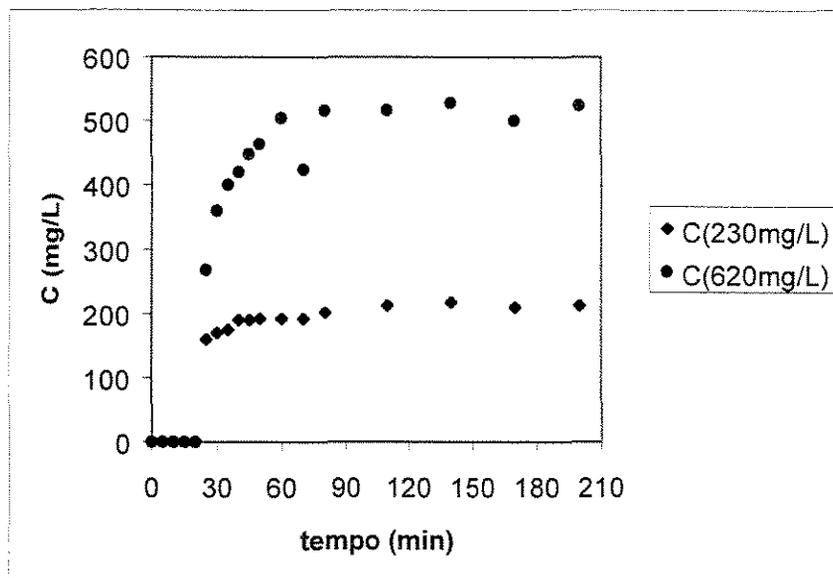


Figura 4.19: Curvas de Cinética para a *Ulva lactuca*, $m=3,00g$, vazão: $0,015mL/s$, $pH=2,00$

Tabela 4.12: Tempo de saturação para cada concentração inicial, $m=3,00g$, vazão: $0,015mL/s$, $pH=2,00$

Concentração (mg/L)	230	620
Tempo de saturação (min)	40	60

Quanto à capacidade de remoção de cromo, observa-se pela tabela 4.13 que para quantidade de bioadsorvente de 3,00 g, a *Ulva lactuca* apresenta capacidade de remoção maior do que para os ensaios utilizando quantidade de bioadsorvente maior (tabela. 4.11), como foi visto para a alga *Sargassum* sp.

Tabela 4.13: Dados de bioadsorção para *Ulva lactuca*, m=3,00g, pH=2,00, vazão: 0,015mL/s

Co (mg/L)	0	230	620
q (mg/g)	0	2,773	10,134

Pelas tabelas A.13 e A.14 e figuras 4.20 e 4.21 observa-se que a cinética de bioadsorção do cromo pela biomassa *Ulva lactuca* à vazão de 0,030mL/s é relativamente rápida, uma vez que em 20 minutos de percolação da solução de cromo pela coluna, o sistema já alcançava cerca de 50% da capacidade de saturação da biomassa para as concentrações iniciais de 230 e 620 mg/L, enquanto que com uma vazão de 0,015mL/s para a mesma massa (4,00g) e mesmas concentrações iniciais para atingir 50% da capacidade de saturação da biomassa, foram necessários 25 minutos.

Os tempos para se atingir a saturação se encontram na tabela 4.14, para a *Ulva lactuca*, com determinadas condições do processo.

Tabela 4.14: Tempo de saturação para cada concentração inicial, m=4,00g, vazão: 0,030mL/s, pH=2,00

Concentração (mg/L)	230	620
Tempo de saturação (min)	35	55

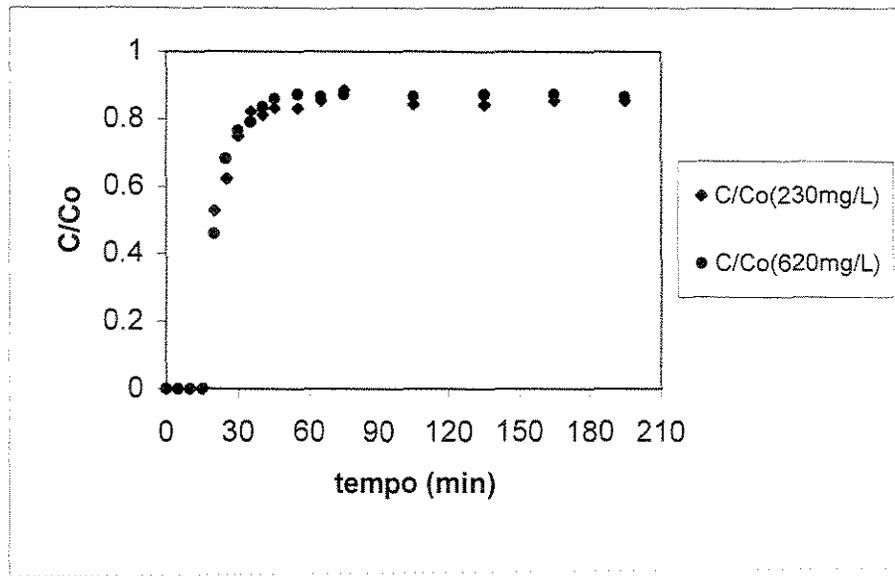


Figura 4.20: Curva de Ruptura para a *Ulva lactuca*, $m=4,00g$, vazão: $0,030mL/s$, $pH=2,00$

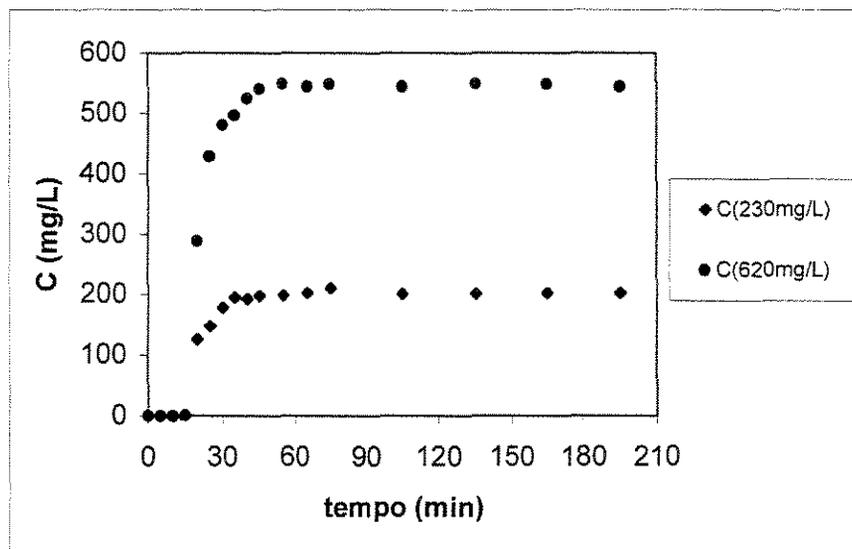


Figura 4.21: Curvas de Cinética para a *Ulva lactuca*, $m=4,00g$, vazão: $0,030mL/s$, $pH=2,00$

A tabela 4.15 apresenta os resultados da capacidade de remoção de cromo obtidos para $4,00g$ de biomassa à $0,030mL/s$ para duas concentrações iniciais diferentes. Pelos resultados obtidos pode-se verificar que a capacidade de remoção de metal aumentou consideravelmente com o aumento da vazão. A tendência seria diminuir a capacidade de

remoção com o aumento da vazão, porém os dois níveis de vazão são muito próximos devido à restrição da bomba peristáltica. Esta deve ser a vazão ótima para estas condições.

Foram realizados ensaios exploratórios com a capacidade máxima da vazão da bomba, porém não houve remoção de cromo significativa, visto que o tempo de residência do soluto na coluna não era suficientemente longo para que o equilíbrio de adsorção fosse atingido naquela vazão.

Tabela 4.15: Dados de bioadsorção para *Ulva lactuca*, $m=4,00\text{g}$, $\text{pH}=2,00$, vazão: $0,030\text{mL/s}$

Co (mg/L)	0	230	620
q (mg/g)	0	4,677	11,669

Nas tabelas A.15 e A.16 e figuras 4.22 e 4.23 estão representados os resultados obtidos nos testes cinéticos para a *Ulva lactuca*, utilizando massa de bioadsorvente de $3,00\text{g}$ e vazão volumétrica de $0,030\text{mL/s}$.

Os resultados dos testes cinéticos mostram que a maior quantidade de metal foi removida nos 20 minutos iniciais para a *Ulva lactuca*, semelhante ao da *Sargassum* sp. Em torno de 40 minutos a quantidade de cromo removida pela biomassa não se altera. Isto se deve ao fato de que, inicialmente a alga adsorve íons metálicos rapidamente e efetivamente e o efluente do topo do leito está quase livre de soluto especialmente em baixas vazões, mas à medida que a solução percola a coluna, o leito torna-se saturado com íons metálicos e a concentração de soluto no efluente eleva-se até atingir a concentração próxima a inicial.

O tempo para se atingir a saturação se encontra na tabela 4.16 em determinadas condições do processo para a *Ulva lactuca*.

Tabela 4.16: Tempo de saturação para cada concentração inicial, $m=3,00\text{g}$,

vazão: $0,030\text{mL/s}$, $\text{pH}=2,00$

Concentração (mg/L)	230	620
Tempo de saturação (min)	40	55

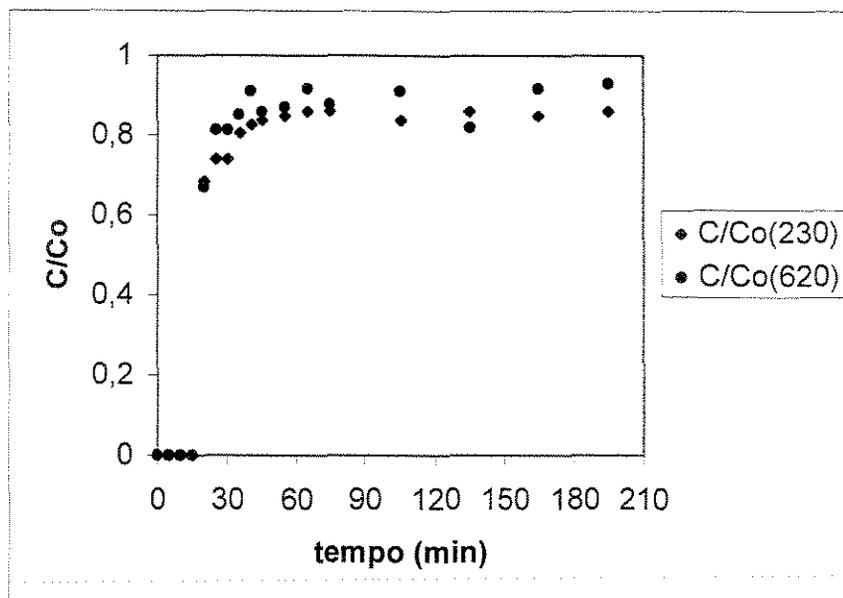


Figura 4.22: Curva de Ruptura para a *Ulva lactuca*, $m=3,00\text{g}$, vazão: $0,030\text{mL/s}$, $\text{pH}=2,00$

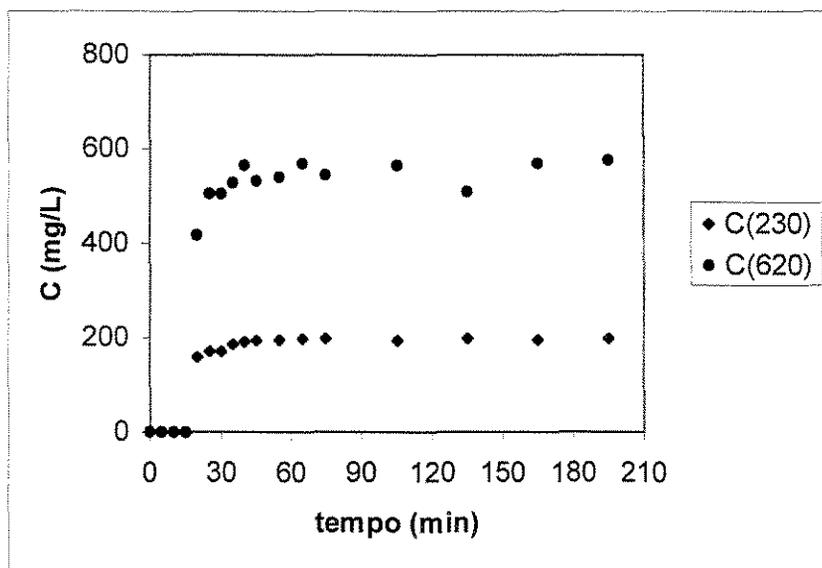


Figura 4.23: Curvas de Cinética para a *Ulva lactuca*, $m=3,00\text{g}$, vazão: $0,030\text{mL/s}$, $\text{pH}=2,00$

Da análise da tabela 4.17 verifica-se que há um pequeno aumento da capacidade de remoção de cromo com a diminuição da massa de bioadsorvente de $4,00$ para $3,00\text{g}$ (tabela 4.15). Era de se esperar que a capacidade de remoção diminuísse com a redução da quantidade de bioadsorvente, devido a menor área de superfície de contato, porém os dois níveis de quantidade de biomassa são próximos e não há um aumento pronunciado da

capacidade de remoção de metal. Barros Júnior et al (2002), em seu trabalho de remoção de metais pesados concluiu que à medida que se aumentava a quantidade de biomassa, havia um decréscimo da capacidade de remoção.

Tabela 4.17: Dados de bioadsorção para *Ulva lactuca*, m=3,00g, pH=2,00, vazão: 0,030mL/s

Co (mg/L)	0	230	620
q (mg/g)	0	5,68	12,85

4.1.2.2 ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA A ALGA *Ulva lactuca*.

Como para a alga *Sargassum* sp (Ítem 4.1.2.1), também utilizou-se um programa em Fortran 90 (Silva, 2000) para analisar os pontos experimentais, através das isotermas de Langmuir e Freundlich. O programa gerou, a partir dos pontos experimentais, os parâmetros necessários para as isotermas em estudo. Não será apresenta aqui a isoterma de Langmuir, pois não se ajustou bem aos dados.

Os valores para a isoterma de Freundlich apresentaram um desvio de 4,87%, conforme a equação 4.1, já apresentada anteriormente, portanto pode-se afirmar que esta isoterma representa bem a *Ulva lactuca* nas condições utilizadas no processo. A figura 4.24 apresenta a isoterma de Freundlich comparada à isoterma experimental, utilizando massa de bioadsorvente de 4,00g, vazão volumétrica de 0,015mL/s, e pH da solução de alimentação: 2,00. Os parâmetros de Freundlich estão apresentados na tabela 4.18.

$$\text{Desvio} = \frac{|\text{Valor Experimental} - \text{Valor Teórico}|}{\text{Valor Experimental}} \quad (4.1)$$

Tabela 4.18: Parâmetros obtidos para o processo de retenção de cromo através da alga *Ulva lactuca*, m=4,00g, vazão:0,015mL/s, pH=2,00

Parâmetros	Freundlich
K_f	$4,92 \cdot 10^{-3}$
n_f	$1,09 \cdot 10^{-1}$

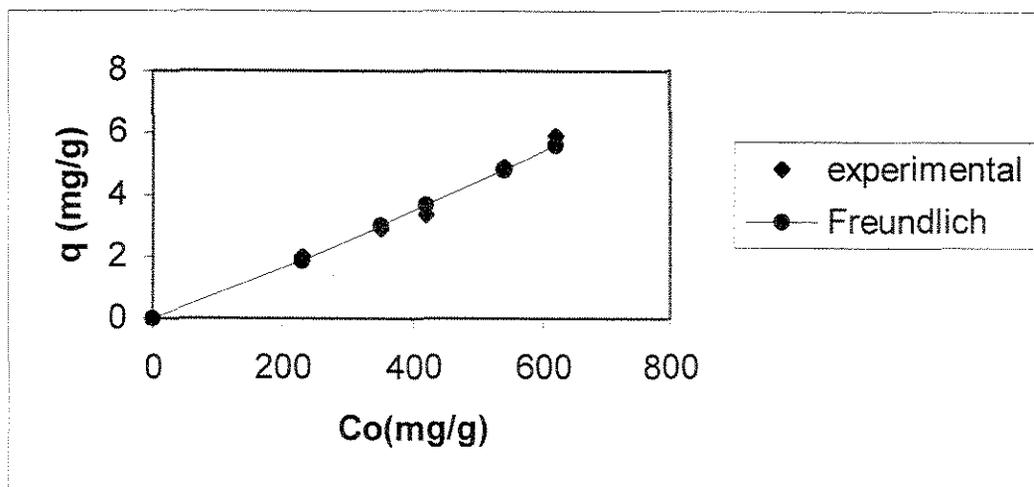


Figura 4.24: Isotermas para o processo de remoção de cromo, através da alga *Ulva lactuca*, $m=4,00\text{g}$, vazão: $0,015\text{mL/s}$, $\text{pH}=2,00$

Através do gráfico de $\ln q$ versus $\ln C_0$, mostrado na figura 4.25, foram ajustados o coeficiente angular, que corresponde ao inverso da constante n e o coeficiente linear, que corresponde à constante K , da isoterma de Freundlich. O valor de n obtido foi de $0,914$ e o valor de K foi de $4,939 \cdot 10^{-3}$. Estes resultados são da mesma ordem de grandeza daqueles obtidos pelo programa Fortran.

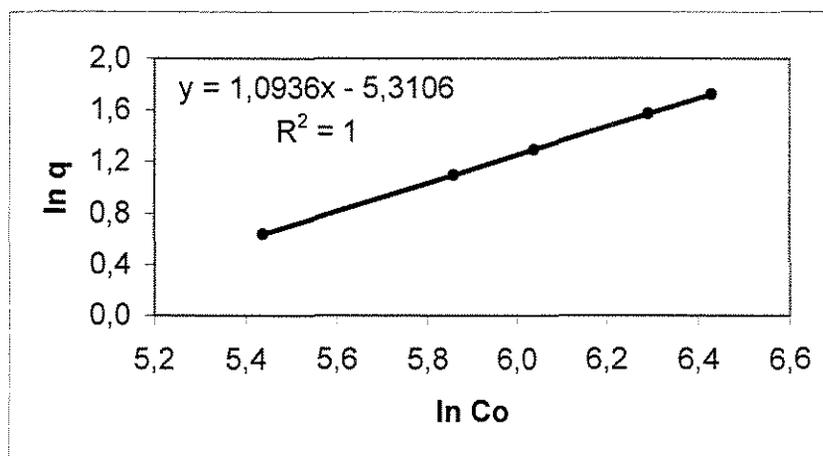


Figura 4.25: Cálculo das constantes da isoterma de Freundlich, para a *Ulva lactuca*

A equação para o modelo de Freundlich está representada pela equação (4.4):

$$y_F = 0,009x - 0,1006$$

(4.4)

O coeficiente R^2 obtido para Freundlich foi de $R^2 = 1$.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO PLANEJAMENTO

As Tabelas 4.21 e 4.22 apresentam os resultados da capacidade de remoção de cromo, de acordo com o planejamento fatorial 2^3 , em duplicata, que foi realizado utilizando as algas *Sargassum* sp e *Ulva lactuca*, respectivamente. O valor -1 corresponde ao nível inferior e o valor +1 ao nível superior, esses níveis estão definidos na tabela 3.2. Os ensaios de 9 a 16 são as duplicatas dos ensaios de 1 a 8.

Tabela 4.19: Resultado do processo de bioadsorção para o planejamento fatorial 2^3 realizado para a alga *Sargassum* sp.

Ensaio	Massa (g)	Concentração Inicial (mg/L)	Vazão (ml/s)	q(mg/g)
1	-1	-1	-1	4,92
2	+1	-1	-1	4,04
3	-1	+1	-1	9,06
4	+1	+1	-1	12,71
5	-1	-1	+1	4,33
6	+1	-1	+1	4,64
7	-1	+1	+1	15,47
8	+1	+1	+1	16,57
9	-1	-1	-1	4,82
10	+1	-1	-1	4,07
11	-1	+1	-1	13,25
12	+1	+1	-1	11,32
13	-1	-1	+1	6,52
14	+1	-1	+1	5,18
15	-1	+1	+1	14,30
16	+1	+1	+1	19,06

Tabela 4.20: Resultado do processo de bioadsorção para o planejamento fatorial 2^3 realizado para a alga *Ulva lactuca*.

Ensaio	Massa (g)	Concentração Inicial (mg/L)	Vazão (ml/s)	q(mg/g)
1	-1	-1	-1	2,773
2	+1	-1	-1	2,333
3	-1	+1	-1	10,134
4	+1	+1	-1	5,8984
5	-1	-1	+1	5,685
6	+1	-1	+1	4,677
7	-1	+1	+1	12,846
8	+1	+1	+1	11,668
9	-1	-1	-1	2,685
10	+1	-1	-1	1,986
11	-1	+1	-1	10,368
12	+1	+1	-1	6,70
13	-1	-1	+1	4,815
14	+1	-1	+1	4,295
15	-1	+1	+1	11,958
16	+1	+1	+1	10,980

4.2.1 ANÁLISE DOS RESULTADOS SEGUNDO A METODOLOGIA DO PLANEJAMENTO FATORIAL

As Tabelas 4.21 e 4.22 apresentam os resultados dos efeitos principais para o processo estudado com os dois tipos de alga *Sargassum sp* e *Ulva lactuca*, respectivamente. Também são apresentados os valores correspondente ao erro padrão de cada coeficiente relativo ao erro médio obtido pelos resultados das replicatas.

Tabela 4.21: Estimativa dos efeitos para o processo de bioadsorção para a alga *Sargassum* sp

Fator	Efeito	Erro Padrão do Efeito	Intervalos de Confiança	
			-95%	+95%
Média	9,3914*	0,3544*	8,5741*	10,2088*
Massa (g)	0,6144	0,7089	-1,0203	2,2491
Concentração Inicial (mg/L)	9,1521*	0,7089*	7,5174*	10,7868*
Vazão (mL/s)	2,7364*	0,7089*	1,1017*	4,3711*
Interação 1 com 2	1,2786	0,7089	-0,3561	2,9133
Interação 1 com 3	0,5929	0,7089	-1,0418	2,2276
Interação 2 com 3	2,0306*	0,7089*	0,3959*	3,6653*

*Estatisticamente significativos

Tabela 4.22: Estimativa dos efeitos para o processo de bioadsorção para a alga *Ulva lactuca*

Fator	Efeito	Erro Padrão do Efeito	Intervalos de Confiança	
			-95%	+95%
Média	6,8626*	0,1081*	6,6134*	7,1119*
Massa (g)	-1,5907*	0,2162*	-2,0892*	-1,0922*
Concentração Inicial (mg/L)	6,4130*	0,2162*	5,9145*	6,9114*
Vazão (L/h)	3,0059*	0,2162*	2,5074*	3,5043*
Interação 1 com 2	-0,9240*	0,2162*	-1,422*	-0,4255*
Interação 1 com 3	0,6699*	0,2162*	0,1714*	1,1683*
Interação 2 com 3	0,5822*	0,2162*	0,0837*	1,0806*

*Estatisticamente significativos

O modelo de análise proposto pela técnica do Planejamento Fatorial segue uma distribuição normal, dentro de um intervalo de confiança de $\pm 95\%$.

Quando ambos os intervalos têm sinais iguais, esses limites mostram que o fator em questão é estatisticamente significativo, ou seja, há uma relação de proporcionalidade entre os resultados observados e os fatores em questão. Por outro lado, quando os limites do intervalo têm sinais opostos, há a probabilidade de que o verdadeiro valor do efeito seja zero, com isso, não há evidência suficiente para manter o fator em questão no modelo. Neste último caso, o fator é dito suficiente não negativo.

Com isso, pode-se observar nas Tabelas 4.21 e 4.21, que são estatisticamente significativos os efeitos assinalados com o sinal (*) para o fatores (2) concentração inicial, (3) vazão volumétrica, e a interação da concentração inicial com a vazão, para a *Sargassum* sp e para os fatores (1) massa de bioadsorvente, (2) concentração inicial de metal, (3) vazão volumétrica, bem como para as interações dois a dois entre as variáveis analisadas, para a alga *Ulva lactuca*. Isso pode ser melhor visualizado analisando as Figuras 4.26 e 4.27, que mostra a relação destes efeitos, na qual os valores estimados que estão abaixo de 5% ($p=0,05$) não são significativos.

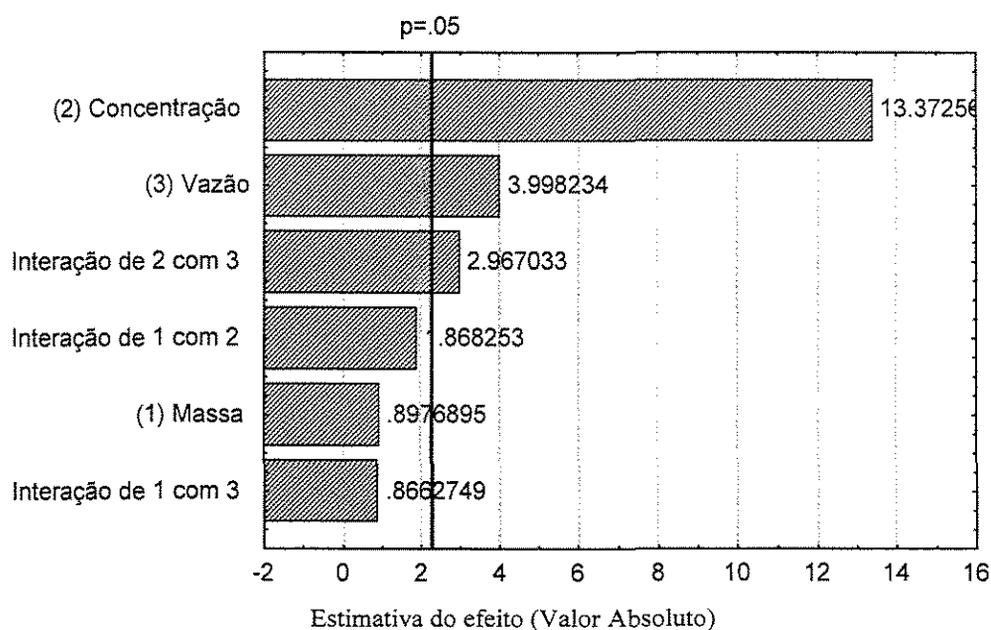


Figura 4.26: Carta de efeitos padronizados para o processo de bioadsorção utilizando a alga *Sargassum* sp.

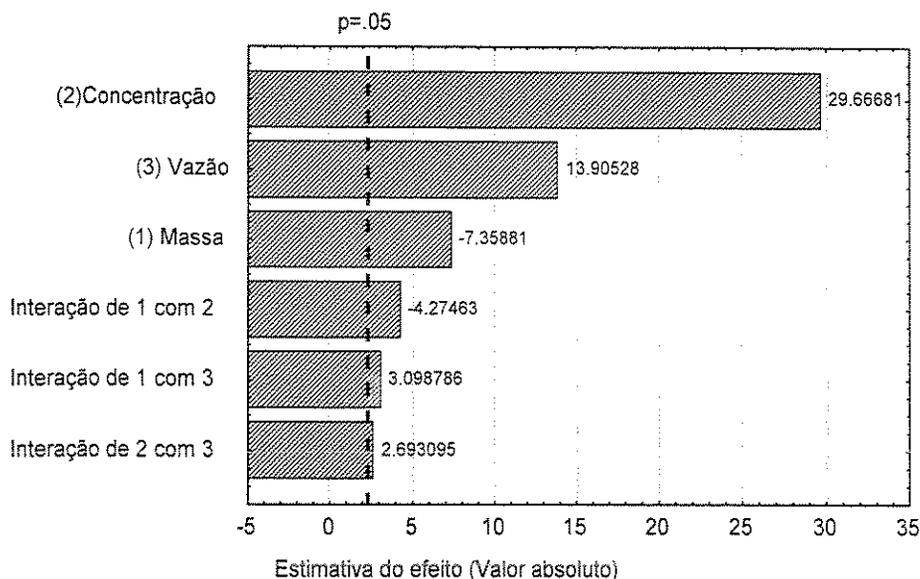


Figura 4.27: Carta de efeitos padronizados para o processo de bioadsorção utilizando a alga *Ulva lactuca*.

Observa-se pelas Figuras 4.26 e 4.27 que a concentração inicial do metal é um fator altamente relevante ao processo de bioadsorção para os dois tipos de alga.

Observando os efeitos significativos apresentados, propõe-se um modelo que relaciona a quantidade de cromo removida com os fatores estudados. Obteve-se para cada tipo de alga utilizada, *Sargassum* sp e *Ulva lactuca* as correlações 4.5 e 4.6, respectivamente:

$$q = 9,3914 + 4,5760C_o + 1,3682V + 1,0153C_oV \quad (4.5)$$

$$q = 6,8626 - 0,7954M + 3,2065C_o + 1,5030V - 0,462MC_o + 0,3350MV + 0,2911C_oV \quad (4.6)$$

Sendo:

q: quantidade de cromo removido (mg Cr/ g bioadsorvente)

C_o: Concentração inicial de metal na solução (mg/L)

V: vazão volumétrica (L/min)

Este modelo usa valores codificados para as variáveis, ou seja, os valores -1 e +1.

Para avaliar se o modelo proposto é confiável, pode-se observar a relação entre o valor predito pelo modelo e o valor observado experimentalmente para q , como pode ser visto nas Figuras 4.28 e 4.29, para as algas *Sargassum sp* e *Ulva lactuca*, respectivamente.

O exame dos resíduos deixado pelo modelo é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. Um modelo que gera resíduos consideráveis é obviamente um modelo ruim. O modelo ideal não deixaria resíduo algum, todas as suas previsões (ou predições, como se diz na estatística) coincidiriam com os resultados observados (Barros Neto et al., 1995).

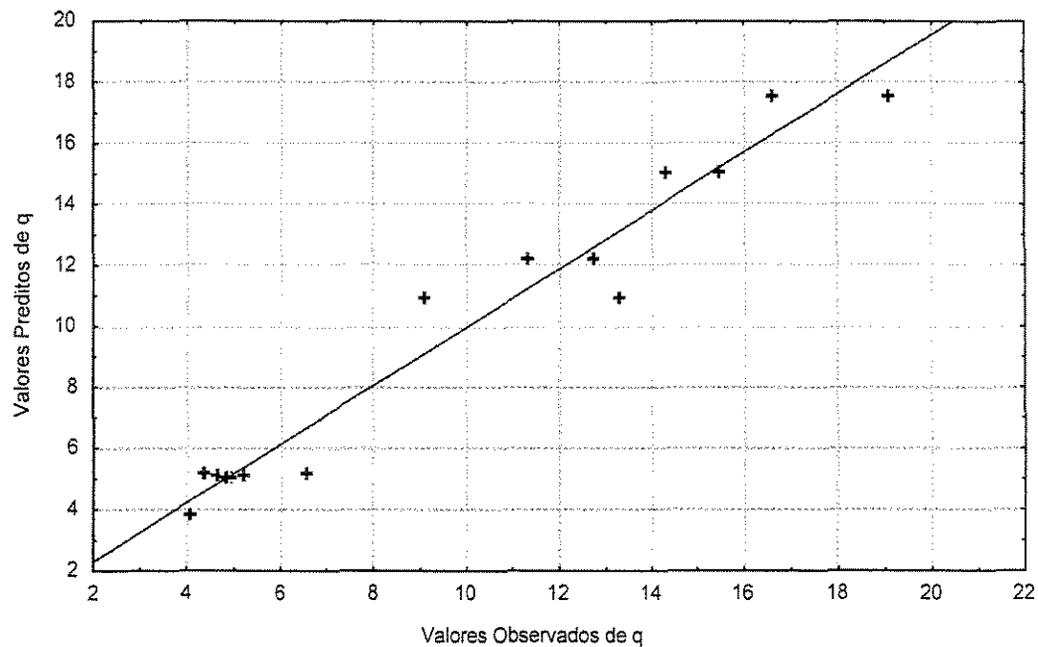


Figura 4.28: Relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados para o processo de bioadsorção para a *Sargassum sp*.

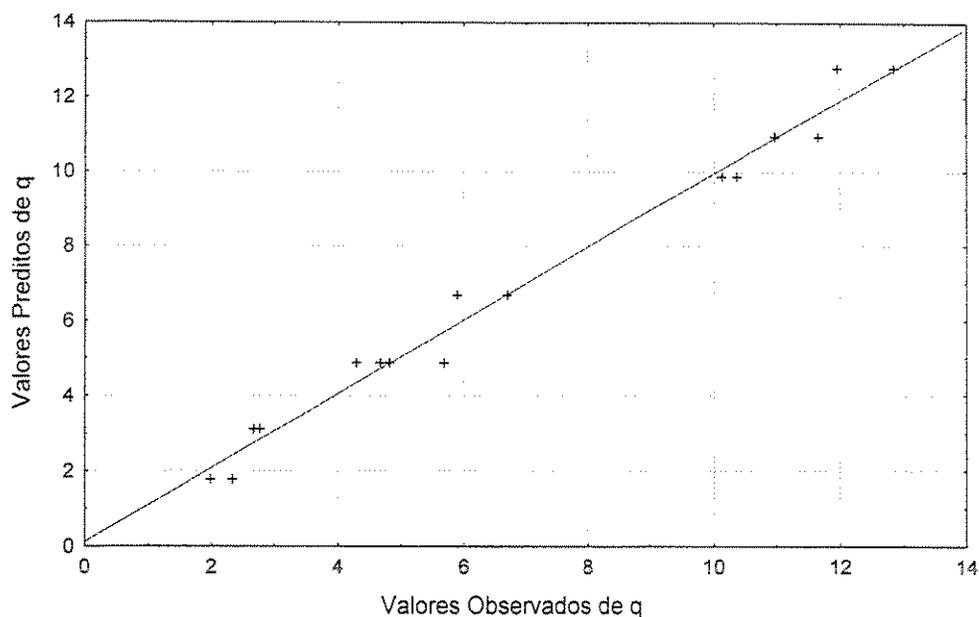


Figura 4.29: Relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados para o processo de bioadsorção para a *Ulva lactuca*.

A reta de coeficiente angular unitário representa a igualdade entre os valores, enquanto os pontos assinalados correspondem aos valores observados. A pouca dispersão em torno da reta fornece um indicativo de confiabilidade do modelo. Porém, conclusões sobre a validade do modelo só podem ser tomadas fazendo-se a análise da variância dos resultados. As Tabelas 4.23 e 4.24 apresentam a análise da variância (ANOVA) dos ensaios com a *Sargassum sp* e *Ulva lactuca*, respectivamente.

Tabela 4.23: Análise de Variância (ANOVA) dos ensaios para a *Sargassum sp*

FONTE DE VARIACÃO	SOMA QUADRÁTICA (SQ)	GRAUS DE LIBERDADE (GL)	MÉDIA QUADRÁTICA (MQ)
Regressão (R)	390,985	6	65,16
Resíduos (r)	16,8623	9	1,8736
Falta de ajuste	0,7819	1	0,7819
Erro Puro	16,0804	8	2,0101
TOTAL (SQ)	407,8080	15	

Tabela 4.24: Análise de Variância (ANOVA) dos ensaios para a *Ulva lactuca*.

FONTE DE VARIACÃO	SOMA QUADRÁTICA (SQ)	GRAUS DE LIBERDADE (GL)	MÉDIA QUADRÁTICA (MQ)
Regressão (R)	217,3327	6	36,22
Resíduos (r)	3,8494	9	0,4277
Falta de ajuste	2,3541	1	2,3541
Erro Puro	1,4953	8	0,1869
TOTAL (SQ)	221,1821	15	

A significância estatística da regressão é um parâmetro importante na análise de variância (ANOVA). Se a razão entre a média quadrática devido à regressão (MQ_R) e a média quadrática devido aos resíduos (MQ_r) for superior à distribuição estatística F, no intervalo de confiança desejado, a possibilidade de que o fator estudo seja nulo deve ser descartada. De acordo com as Tabelas 4.23 e 4.24 (ANOVA), para cada alga estudada, *Sargassum* sp e *Ulva lactuca*, tem-se as correlações 4.7 e 4.8, respectivamente:

$$MQ_R / MQ_r = 34,78 \quad (4.7)$$

$$MQ_R / MQ_r = 84,68 \quad (4.8)$$

Na distribuição estatística F, considerando o 6 graus de liberdade para MQ_R e 9 para MQ_r , num intervalo de confiança de 95%, encontra-se o $F_{6,9} = 3,37$ (valor tabela na distribuição F, 95%, $v_1=6$ e $v_2=9$). Como $MQ_R / MQ_r > F$, a regressão representada pelos modelos para cada uma das algas estudadas é significativa.

Outro parâmetro observado através da ANOVA é a evidência ou não de falta de ajuste entre os valores previstos e os observados. Isto é feito verificando-se a relação entre a média quadrática devido à falta de ajuste e a média quadrática devido ao erro puro (MQ_{FAJ} / MQ_{EP}). Quanto maior for esta razão, em relação à distribuição F num intervalo de confiança especificado, maior a tendência do modelo proposto não ajustar bem os valores

observados. Assim para as algas, *Sargassum* sp e *Ulva lactuca*, tem-se as correlações 4.9 e 4.10, respectivamente.

$$MQ_{FAJ} / MQ_{EP} = 0,39 \quad (4.9)$$

$$MQ_{FAJ} / MQ_{EP} = 12,6 \quad (4.10)$$

Na distribuição estatística F, considerando o 1 grau de liberdade para MQ_{FAJ} e os 8 para MQ_{EP} , num intervalo de confiança de 95%, encontra-se: $F_{1,8} = 5,32$ (valor tabela na distribuição F, 95%, $\nu_1 = 1$ e $\nu_2 = 8$). Como $MQ_{FAJ} / MQ_{EP} < F$, para o modelo da alga *Sargassum* sp, não há evidência de falta de ajuste. Já para a alga *Ulva lactuca* há evidência de falta de ajuste no modelo proposto.

Portanto, o modelo de bioadsorção de cromo fornecido para a alga *Sargassum* sp mostrou-se significativo e consegue ajustar os valores observados nos ensaios.

Os resultados do modelo para a alga *Ulva lactuca* mostra que os efeitos representam bem a bioadsorção de cromo nos níveis analisados, evidenciando que o modelo é altamente significativo. Porém, o modelo linear proposto pela equação (4.10) não é o que melhor descreve o sistema em estudo, já que apresenta falta de ajuste dos dados experimentais. Provavelmente o processo segue um modelo quadrático de ajuste de dados ao invés do modelo linear inicialmente proposto.

4.2.2 ANÁLISE DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTAS E CURVAS DE NÍVEL PARA O PROCESSO DE BIOADSORÇÃO

4.2.2.1 *Sargassum* sp

As figuras 4.30 a 4.41 apresentam os resultados experimentais de capacidade de remoção de cromo, utilizando a alga *Sargassum* sp considerando o estudo das três variáveis, massa de bioadsorvente, concentração inicial de metal na solução e vazão volumétrica.

Pelas figuras 4.30 e 4.31, observa-se que com uma massa constante de 3,00g, valores mais significativos de q foram obtidos no nível superior da concentração inicial de cromo e nível superior da variável vazão.

Nas figuras 4.32 e 4.33, são apresentados resultados de capacidade de remoção de cromo para uma massa fixa de 4,00g. Verifica-se, como anteriormente, que melhores resultados são obtidos para níveis altos das variáveis concentração e vazão.

As figuras 4.34 e 4.35 fornecem os resultados da bioadsorção do cromo variando-se os níveis da concentração inicial de metal e da massa de bioadsorvente, mantendo-se a vazão constante em 0,054L/h (0,015mL/s), observa-se que melhores resultados de remoção de cromo são obtidos no nível superior da variável concentração inicial e é independente da massa de bioadsorvente, como já havia sido observado na carta de efeitos padronizados (Figura 4.26).

Nas figuras 4.36 e 4.37 são mostrados, para uma vazão igual a 0,108L/h(0,030mL/s), que resultados mais significativos foram obtidos para concentrações mais altas e é menos dependente da massa de bioadsorvente, como foi visto nas figuras 4.34 e 4.35 quando a vazão mais baixa foi fixada, porém obteve-se melhores resultados para a maior vazão.

Fixando-se a variável concentração inicial de solução em 260mg/L, foi observado pelas figuras 4.38 e 4.39 que os melhores resultados de bioadsorção são obtidos quando se trabalha com nível superior da vazão e nível inferior da massa de bioadsorvente.

Observa-se nas figuras 4.40 e 4.41 que os melhores resultados para o processo de bioadsorção quando se mantém fixa a variável concentração inicial do metal em 700mg/L são obtidos para valores altos das variáveis vazão e massa de bioadsorvente.

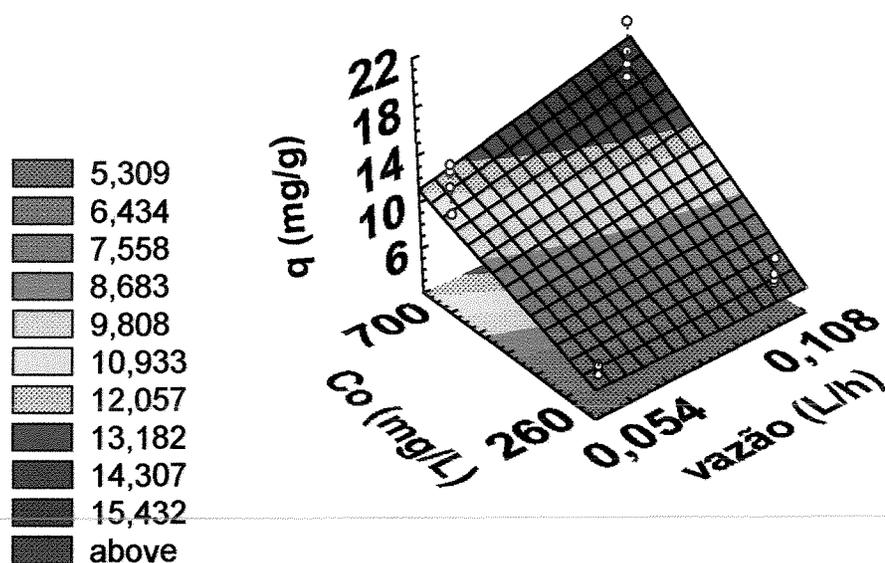


Figura 4.30: Análise da interação da concentração inicial de cromo com a vazão, $m=3,00g$ - *Sargassum* sp, $pH=2,00$.

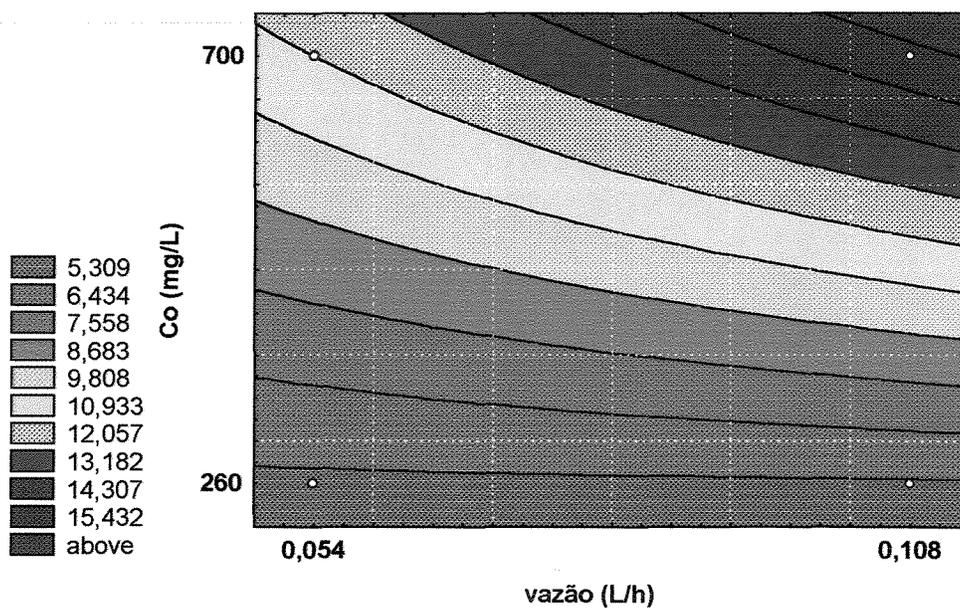


Figura 4.31: Análise bidimensional da interação da concentração inicial de cromo com a vazão - $m=3,00g$, *Sargassum* sp, $pH=2,00$.

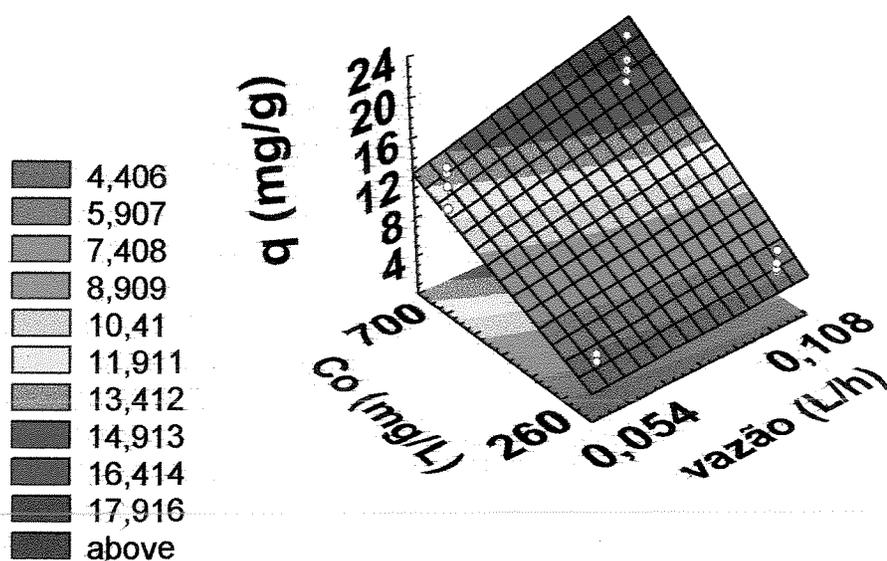


Figura 4.32: Análise da interação da concentração inicial de cromo com a vazão, $m=4,00g$ - *Sargassum* sp, $pH=2,00$.

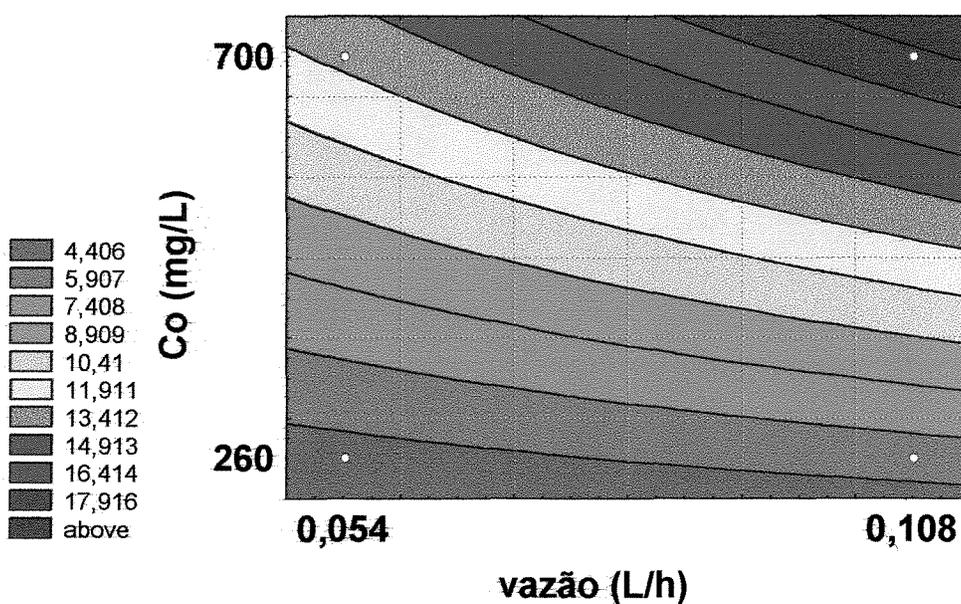


Figura 4.33: Análise bidimensional da interação da concentração inicial de cromo com a vazão - $m=4,00g$, *Sargassum* sp, $pH=2,00$.

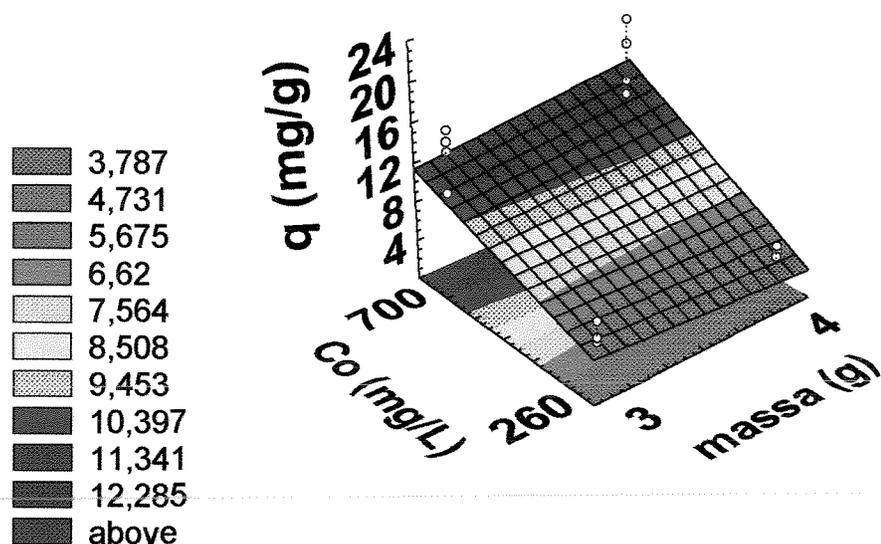


Figura 4.34: Análise da interação da concentração inicial de cromo com a massa de bioadsorvente, vazão = 0,054L/h - *Sargassum* sp, pH=2,00

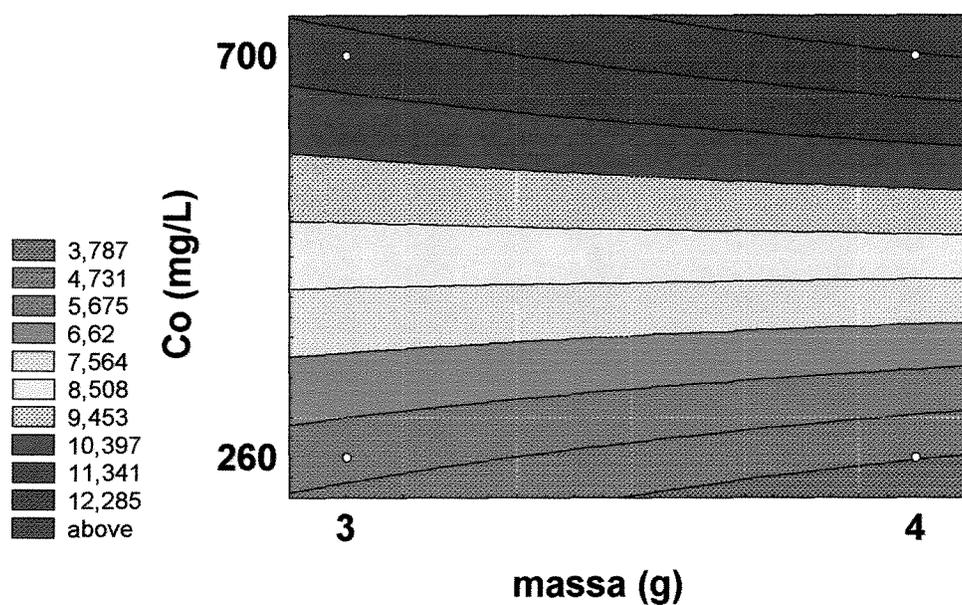


Figura 4.35: Análise bidimensional da interação da concentração inicial de cromo com a massa de bioadsorvente - vazão = 0,054 L/h, *Sargassum* sp, pH=2,00

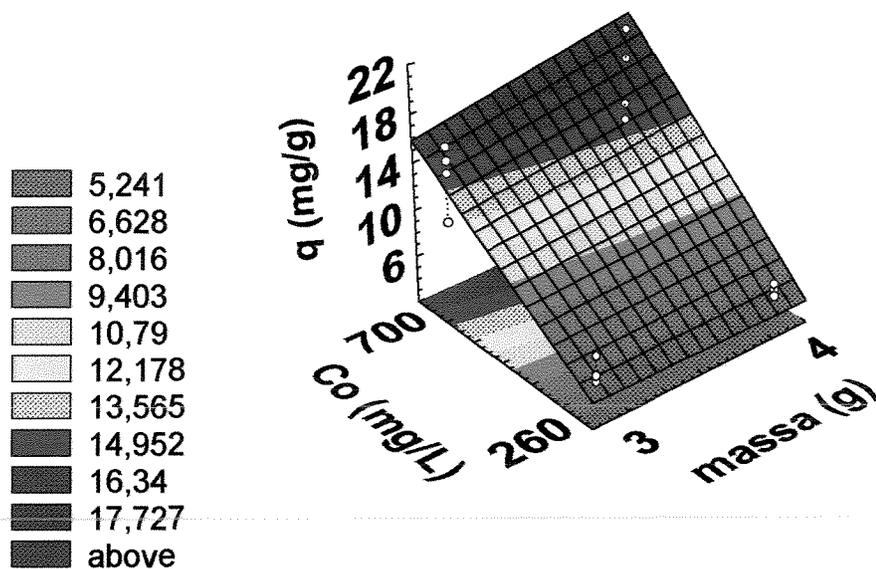


Figura 4.36: Análise da interação da concentração inicial de cromo com a massa de bioadsorvente, vazão = 0,108L/h, *Sargassum* sp, pH=2,00

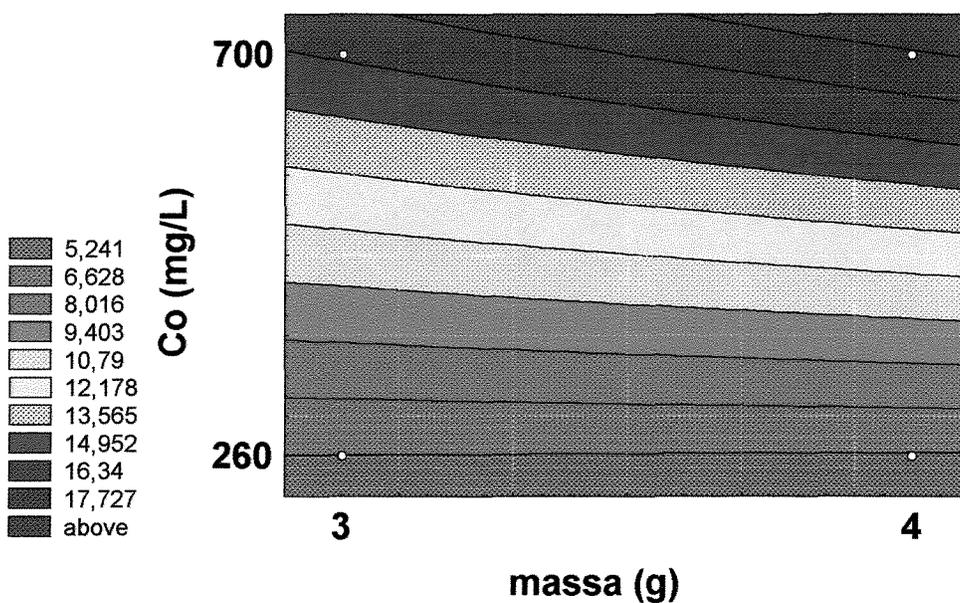


Figura 4.37: Análise bidimensional da interação da concentração inicial de cromo com a massa de bioadsorvente - vazão = 0,108 L/h, *Sargassum* sp, pH=2,00

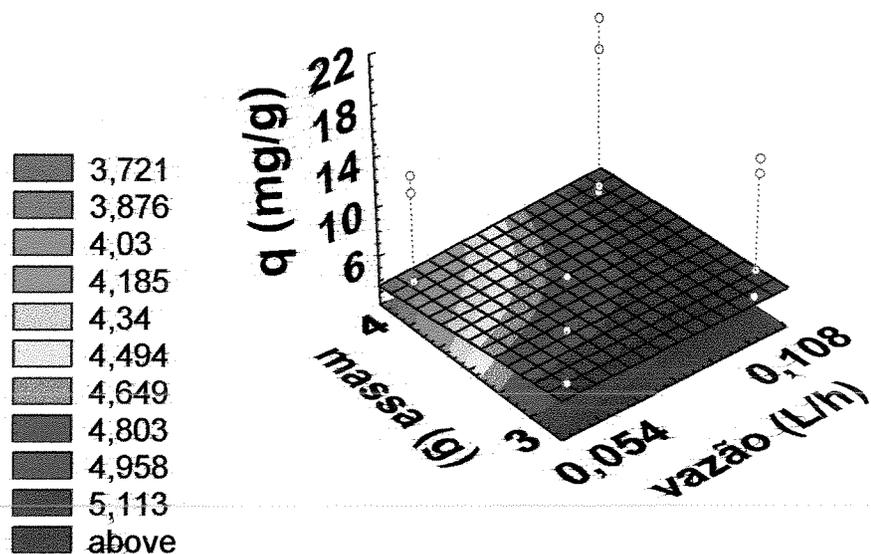


Figura 4.38: Análise da interação da massa com a vazão, $C_0 = 260$ mg/L - *Sargassum* sp, pH=2,00.

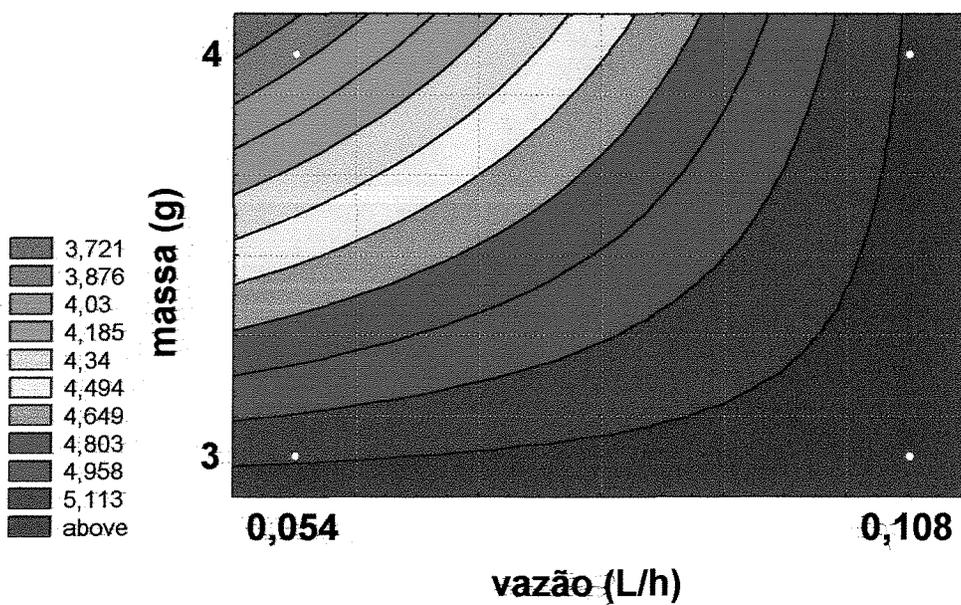


Figura 4.39: Análise bidimensional da interação da massa com a vazão, $C_0 = 260$ mg/L - *Sargassum* sp, pH=2,00

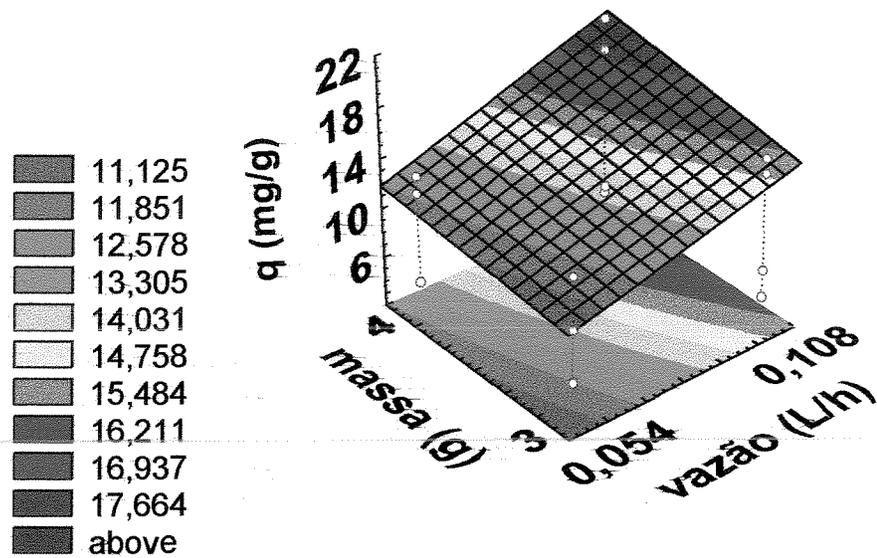


Figura 4.40: Análise da interação da massa com a vazão, $C_0 = 700$ mg/L - *Sargassum* sp, pH=2,00.

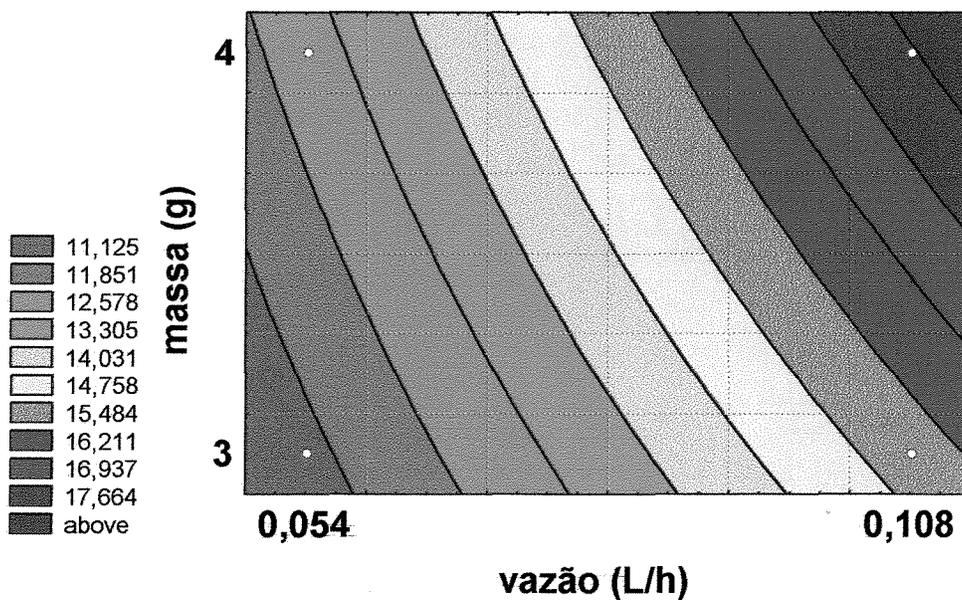


Figura 4.41: Análise bidimensional da interação da massa com a vazão, $C_0 = 700$ mg/L - *Sargassum* sp, pH=2,00

Através da técnica de otimização de Superfície de Resposta baseada no emprego de planejamentos fatoriais usada para avaliar as três variáveis do processo de bioadsorção de cromo, foi possível verificar as melhores faixas para se trabalhar com a alga do tipo *Sargassum* sp, como apresentado na Tabela 4.25:

Tabela 4.25: Condições de processo mais favoráveis à bioadsorção de cromo para a alga do tipo *Sargassum* sp.

Massa (g)	Concentração inicial (mg/L)	Vazão (L/h)
4,00	700	0,108

Na Tabela 4.25, são apresentadas as condições mais favoráveis à bioadsorção de cromo para a alga *Sargassum* sp. Os melhores resultados de q são obtidos para valores da variável massa de bioadsorvente iguais a 4,00, ou seja, para o nível superior que a análise foi feita e para os níveis superiores das variáveis concentração inicial do metal e vazão volumétrica.

4.2.2.2 *Ulva lactuca*.

As figuras de 4.42 a 4.53 apresentam os resultados experimentais, segundo a aplicação da metodologia das superfícies de respostas. As informações apresentadas foram geradas pelo programa computacional Statistica[®], o qual auxiliou no tratamento de dados obtidos pelos planejamentos fatoriais estatísticos. Foram avaliadas a interação de duas das três variáveis que afetam a capacidade de remoção de cromo, q .

A análise entre a concentração inicial de cromo e a vazão volumétrica, mostram que para uma massa de 3,00g, a capacidade de remoção de cromo é maior quando se combina soluções com concentração alta de metal ($C_0 = 620$ mg/L) e vazão igual a 0,108 L/h, conforme mostram as figuras 4.42 e 4.43.

As figuras 4.44 e 4.45 apresentam resultados para as mesmas variáveis anteriores, sendo que a massa fixada é de 4,00g. Verifica-se resultados similares ao anterior, isto é, maiores valores de q são obtidos para altos valores da variável concentração inicial de

metal e para valores altos da variável vazão, observa-se ainda que melhores resultados foram obtidos quando a variável massa de bioadsorvente foi fixada em 3,00g.

Nas figuras 4.46 e 4.47 são apresentados os resultados da bioadsorção do cromo conforme varia-se a concentração inicial de cromo e a massa de bioadsorvente, quando a vazão está no seu nível inferior. Observa-se que melhores resultados foram obtidos para valores altos da concentração inicial de cromo e valores baixos de massa de bioadsorvente.

Da mesma forma que para as condições experimentais das Figuras 4.46 e 4.47, as figuras 4.48 e 4.49 mostram os resultados considerando a vazão fixa em 0,108, verificando-se que melhores resultados são obtidos para valores altos de concentração inicial e baixos da variável massa. Isto já havia sido observado na carta de efeitos padronizados (Figura 4.27). Observa-se ainda que resultados melhores foram obtidos quando a vazão foi fixada em 0,108L/h.

Através das figuras 4.50 a 4.53 analisa-se a interação entre a vazão e a massa de bioadsorvente, para valores de concentração inicial igual a 230 mg/L e 620 mg/L. As figuras 4.50 e 4.51 mostram que, para sistemas com concentrações mais baixas de cromo, uma variação da massa não afeta a capacidade de remoção do cromo. Os melhores resultados de remoção de cromo são obtidos quando se trabalha com o nível superior da variável vazão para toda a faixa de massa estudada.

As figuras 4.52 e 4.53 mostram que a *Ulva lactuca*, apresenta uma melhor capacidade de remoção quando o sistema trabalha com o nível superior da vazão e nível inferior da massa, quando a concentração inicial do metal está fixa em 620mg/L.

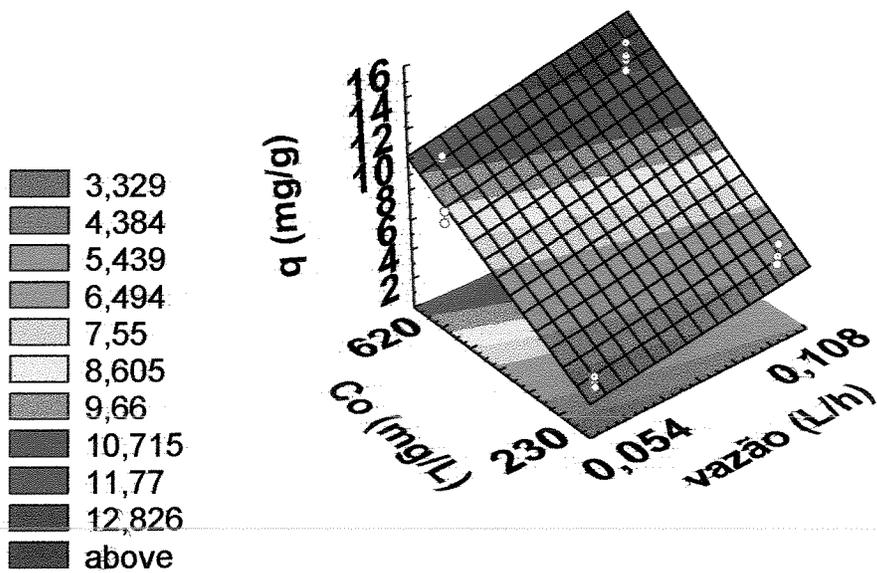


Figura 4.42: Análise da interação da concentração inicial de cromo com a vazão, $m=3g$ - *Ulva lactuca*

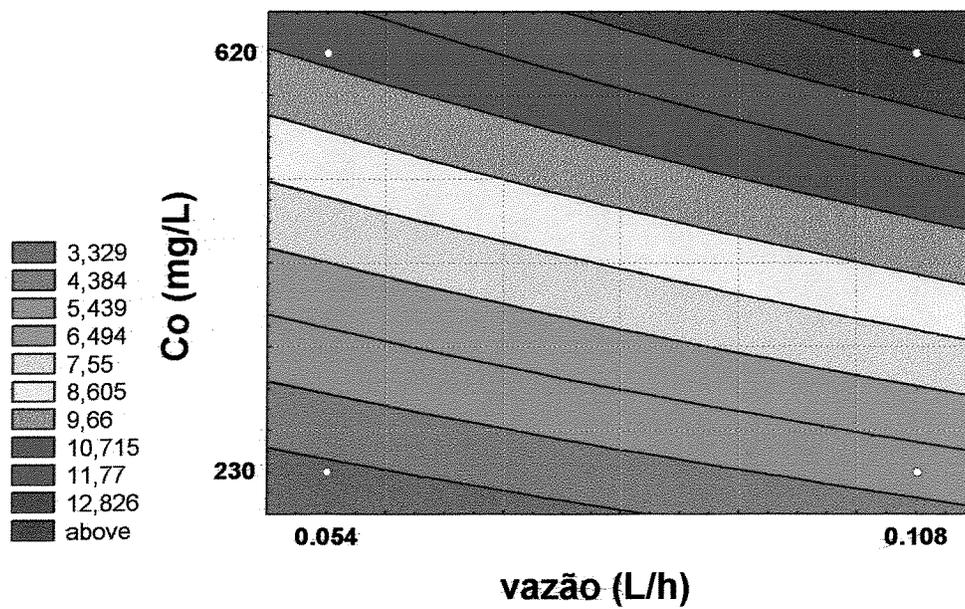


Figura 4.43: Análise bidimensional da interação da concentração inicial de cromo com a vazão - $m=3g$ - *Ulva lactuca*.

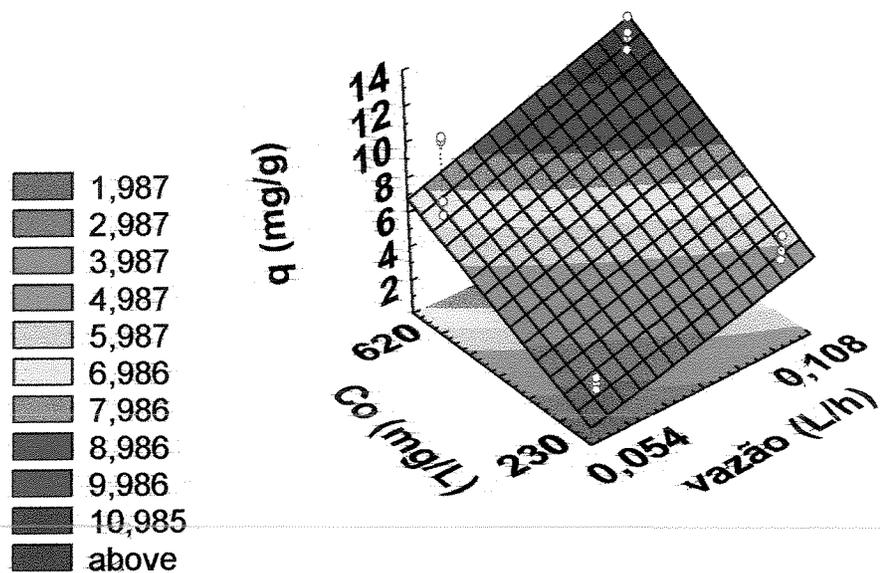


Figura 4.44: Análise da interação da concentração inicial de cromo com a vazão, $m=4g$ - *Ulva lactuca*

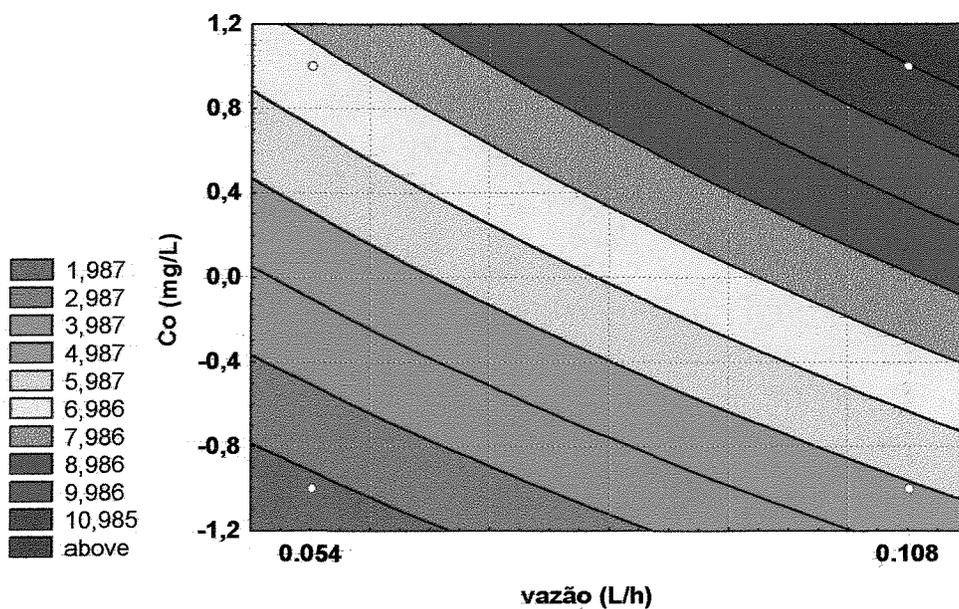


Figura 4.45: Análise bidimensional da interação da concentração inicial de cromo com a vazão - $m=4g$ - *Ulva lactuca*

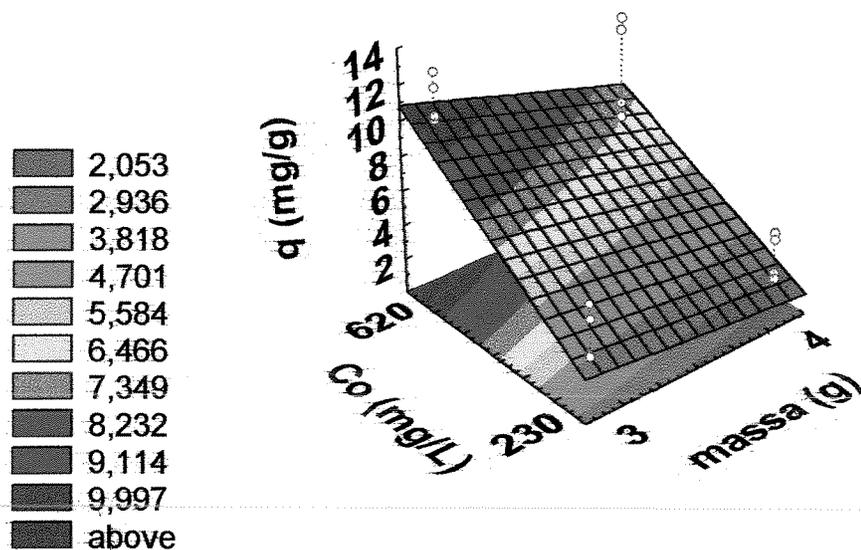


Figura 4.46: Análise da interação da concentração inicial de cromo com a massa, vazão= 0,054 L/h - *Ulva lactuca*

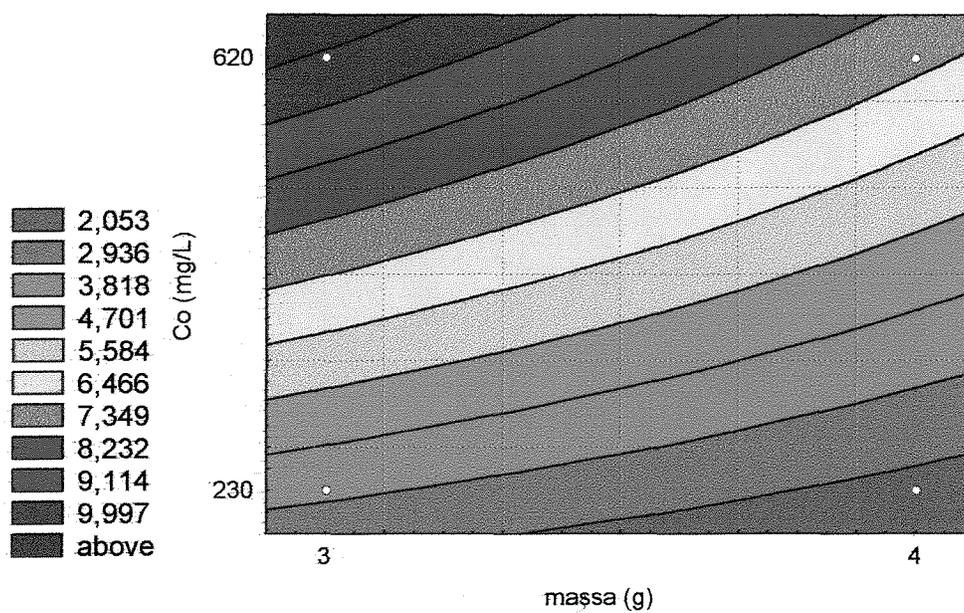


Figura 4.47: Análise bidimensional da interação da concentração inicial de cromo com a massa - vazão: 0,054 L/h - *Ulva lactuca*

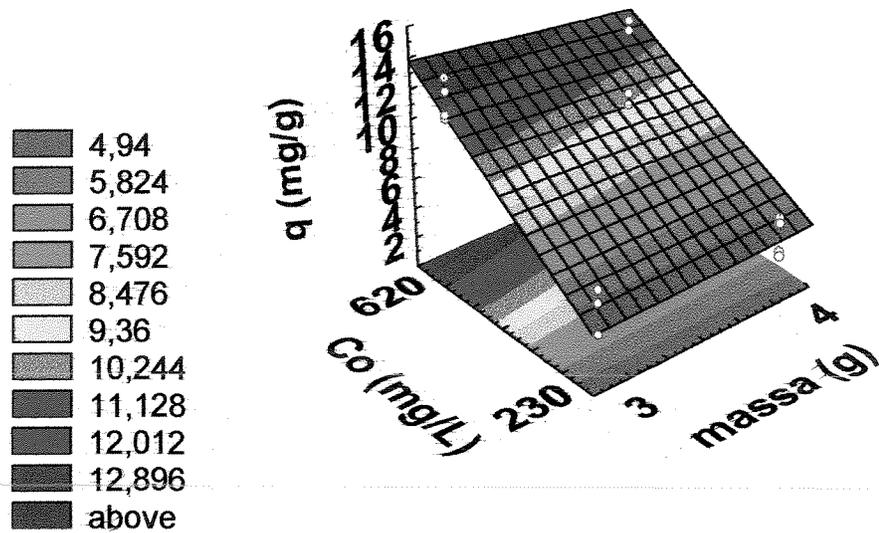


Figura 4.48: Análise da interação da concentração inicial de cromo com a massa, vazão= 0,108 L/h - *Ulva lactuca*

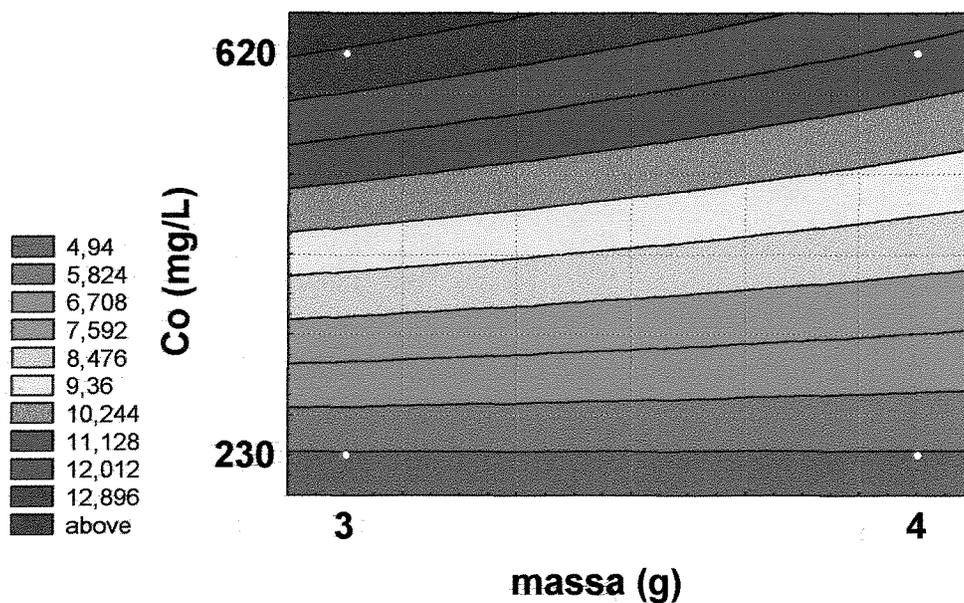


Figura 4.49: Análise bidimensional da interação da concentração inicial de cromo com a massa - vazão: 0,108 L/h - *Ulva lactuca*

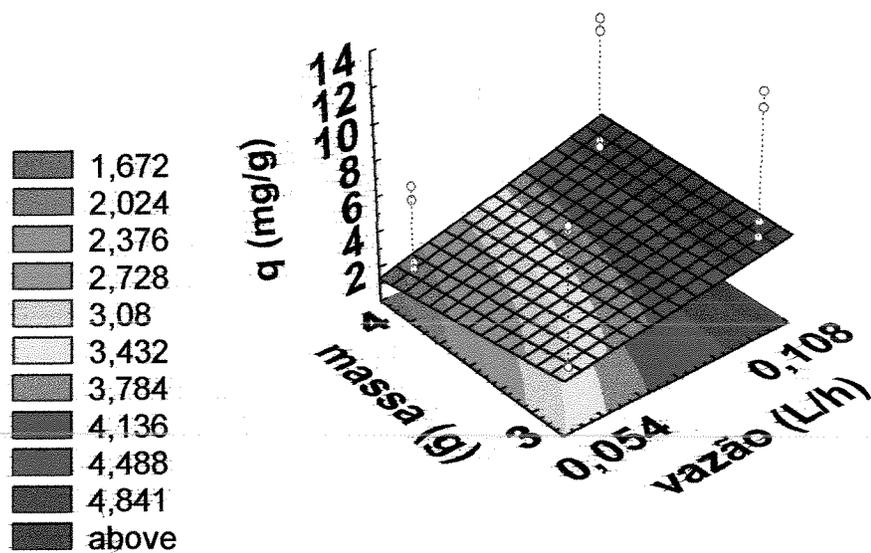


Figura 4.50: Análise da interação da massa com a vazão, $C_0 = 230 \text{ mg/L}$ - *Ulva lactuca*

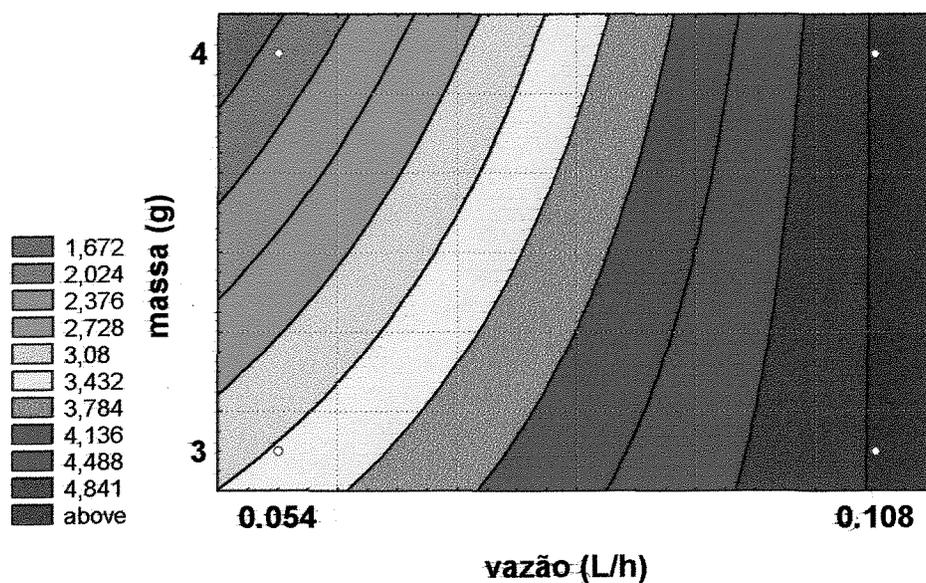


Figura 4.51: Análise bidimensional da interação da massa com a vazão, $C_0 = 230 \text{ mg/L}$ - *Ulva lactuca*

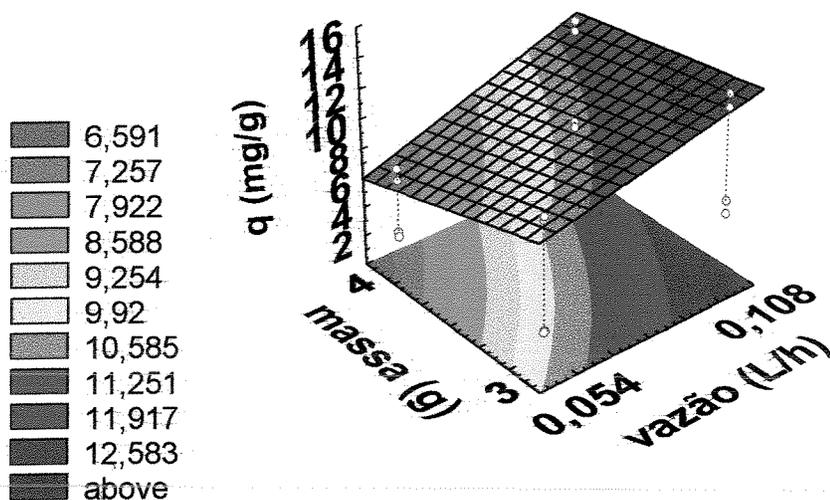


Figura 4.52: Análise da interação da massa com a vazão, $Co=620\text{mg/L}$ – *Ulva lactuca*

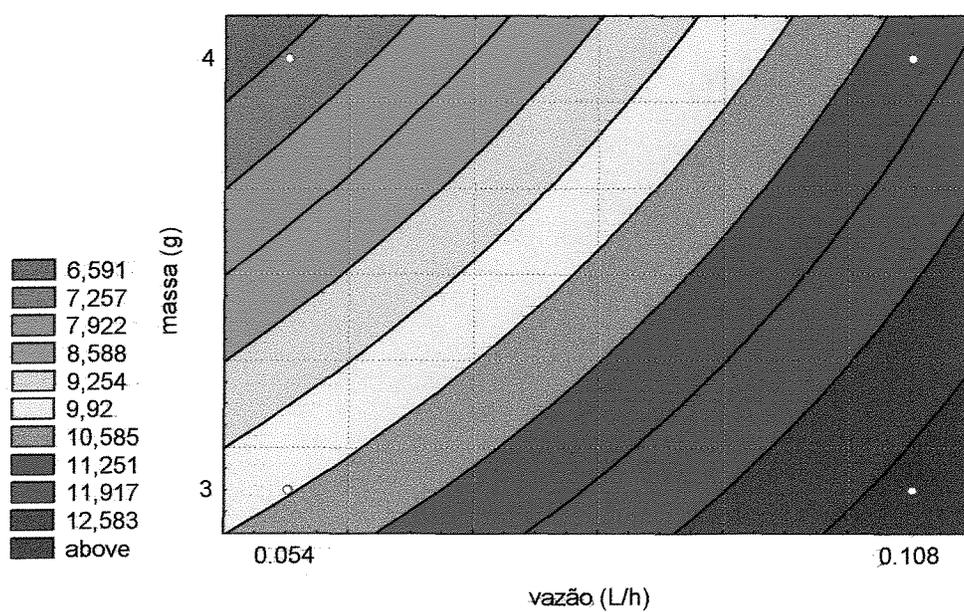


Figura 4.53: Análise bidimensional da interação da massa com a vazão, $Co=620\text{ mg/L}$ - *Ulva lactuca*

Observa-se pelos resultados apresentados para a *Ulva lactuca* que uma maior capacidade de remoção de cromo é obtida quando se trabalha com os níveis superiores das variáveis concentração inicial do metal e vazão volumétrica e com o nível inferior da massa de bioadsorvente. Na tabela 4.26 estão apresentadas as faixas para cada variável para a *Ulva lactuca*.

Tabela 4.26: Condições de processo mais favoráveis à bioadsorção de cromo para a alga do tipo *Ulva lactuca*.

Massa (g)	Concentração inicial (mg/L)	Vazão (L/h)
3,00	620	0,108

CAPÍTULO 5

5.1. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado o estudo de bioadsorção de cromo pelas algas marinhas *Sargassum* sp e *Ulva lactuca*, coletadas pelo CebiMar (Centro de Biologia Marinha) - USP, em São Sebastião - SP. O trabalho foi desenvolvido com a utilização da técnica de planejamento experimental através de planejamentos fatoriais 2³, avaliando-se a influência dos fatores massa de bioadsorvente, vazão volumétrica e concentração inicial de cromo.

As principais conclusões tiradas deste estudo foram:

A cinética de bioadsorção de cromo pela alga *Sargassum* sp, é rápida, com a maior remoção ocorrendo nos 20 a 25 minutos iniciais do processo e alcançando a saturação da biomassa em torno de uma hora. A cinética de bioadsorção de cromo pela *Ulva lactuca* é similar a *Sargassum* sp, com a remoção máxima ocorrendo em cerca de 20 minutos iniciais e com a saturação da biomassa em tempo inferior a 60 minutos.

As isotermas de Langmuir e Freundlich representaram bem o processo de bioadsorção para a *Sargassum* sp quando os ensaios foram realizados utilizando-se massa de 4,00g e vazão igual a 0,015mL/s e pH da solução inicial igual a 2,00, enquanto a *Ulva lactuca* é bem representada pelo modelo de isoterma de Freundlich nas mesmas condições do processo.

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que a capacidade de bioadsorção do cromo da alga marinha *Sargassum* sp, não foi influenciada pela massa de bioadsorvente, ou seja, a concentração inicial de cromo e a vazão volumétrica mostraram-se significativas, conforme figura 4.26. Já para a *Ulva lactuca*, as três variáveis mostraram-se significativas bem como a interação entre elas. Foi observada a interação significativa entre a massa de bioadsorvente e a concentração inicial de cromo, interação significativa entre a massa e a vazão volumétrica e a interação existente entre a concentração inicial e a vazão volumétrica também se mostrou significativa, como apresentado na figura 4.27.

A concentração inicial da solução de cromo é a variável que mais afeta a capacidade de remoção do metal, para os dois tipos de alga, como pode ser visto nas figuras 4.26 e 4.27.

Os modelos estatísticos de bioadsorção para as duas algas analisadas (*Sargassum* sp e *Ulva lactuca*) mostraram-se significativos, porém o modelo linear proposto para a remoção de cromo pela *Ulva lactuca* não se ajusta bem aos valores observados nos ensaios, conforme apresentado e discutido no Capítulo 4, item 4.2.1.

Através do uso da técnica de metodologia de superfície de resposta foi observado para a alga *Sargassum* sp que melhores resultados de remoção de cromo foram obtidos quando se trabalha em níveis superiores das variáveis massa de bioadsorvente, concentração inicial de metal e vazão volumétrica. De maneira análoga para a alga *Ulva lactuca*, os melhores resultados foram obtidos para os níveis superiores da concentração inicial, vazão volumétrica e nível inferior da massa de bioadsorvente. Esses resultados estão apresentados nas figuras 4.32 e 4.33 e tabela 4.25 para a *Sargassum* sp e figuras 4.48 e 4.49 e tabela 4.26 para a *Ulva lactuca*.

Comparando-se as duas espécies de algas, observou-se que a *Sargassum* sp, promove melhor remoção de cromo que a *Ulva lactuca*, além de apresentar uma melhor estrutura para empacotamento do leito.

Analisando os fatores escolhidos e a faixa de otimização estudada, verifica-se que a alga *Sargassum* sp, obteve a capacidade de remoção máxima de aproximadamente 19,06 mg/g, isto é, conseguiu bioadsorver 19,06 mg de cromo por grama de biomassa seca, conforme tabela 4.19. Enquanto a *Ulva lactuca* conseguiu bioadsorver 12,85mg/g, conforme tabela 4.20.

As melhor condição do processo para a *Sargassum* sp é quando se utiliza massa de 4,00g, concentração inicial do metal maior ou igual a 700mg/L e vazão volumétrica maior ou igual a 0,108L/h. Para a *Ulva lactuca*, a melhor condição é quando se utiliza massa de bioadsorvente menor ou igual a 3,00g, concentração inicial de metal maior ou igual a 620mg/L e vazão volumétrica igual a 0,108L/h, conforme tabelas 4.25 e 4.26, respectivamente.

Nos ensaios com a coluna extratora o pH da solução de alimentação foi ajustado, somente no início do processo, enquanto nos testes em banho finito foram necessários

ajustes do pH ao longo do ensaio, com soluções ácidas ou básicas que podem interferir no equilíbrio, causando variações na quantidade de metal removida, com isso verifica-se uma maior vantagem para utilização de sistemas de coluna extratora.

A bioadsorção é um tratamento terciário, para remover metais de soluções com concentrações baixas do mesmo, onde métodos convencionais são ineficientes. Portanto, neste estudo, no qual utilizou-se soluções com concentrações muito altas, o ideal seria que houvesse um sistema de colunas em série, até que a solução atingisse o limite para descarte de soluções contendo o cromo, permitido pela legislação em vigor.

Verificou-se que o processo de bioadsorção depende do tipo de alga. Isto pode ser decorrente da diferentes estruturas entre as espécies.

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando a continuidade com a otimização das condições operacionais e a ampliação de escala do processo, algumas sugestões são apresentadas:

- Avaliar novas condições para melhor otimização do processo de bioadsorção de cromo.
- Realizar o processo de bioadsorção com colunas em série e de maiores dimensões.
- Desenvolvimento de modelo de predição para soluções multicomponentes.
- Testar soluções com afluentes reais oriundos de indústrias como galvanoplastia, curtumes etc.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSU, Z., and KUTSAL, T., " A bioseparation process for removing lead (II) ions from wastewater by using *C. vulgaris*.", J. Chem. Tech. Biotechnol., vol. 52, pp.109-118, 1991.

AKSU, Z., and KUTSAL, T., "Determination of kinetic parameters in the biosorption of copper (II) on *Cladophora* sp., in a packed bed column reactor", Process Biochemistry, Vol.33, Nº1, p.7-13, 1998.

AMORIM, W. B., "Estudo do processo de dessorção de cromo hexavalente presente em algas marinhas provenientes do processo de biossorção", Dissertação de Mestrado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, SP, 2000, 102p.

AMORIM, W. B., HAYASHI, A. M., PIMENTEL, P. F. e da SILVA, M. G. C., "Estudo Comparativo da Influência de Protonação de dois Gêneros de Algas Marinhas em Processo de Biossorção de Cromo Hexavalente", Anais do III Encontro Brasileiro sobre Adsorção, v.1, p. 222 - 230, 2002.

BAILEY, S. E., OLIN, T. J., BRICKA, R. M. and ADRIAN, D., " A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals", Wat. Res., Vol. 33, Nº11, pp 2469-2479, 1999.

BARROS JÚNIOR, L. M., MACEDO, G.R, DUARTE, M.M.L. e SILVA, E.P., "Remoção de metais pesados presentes nas águas de produção de campos de petróleo", Anais do XIV COBEQ, 2002, CD-Rom.

BARROS NETO, B. N., SCARMINIO, IP., BRUNS, R. E., Planejamento experimental e otimização de experimentos, 3ª ed., UNICAMP, 1995.

BONEY, A. D., " A biology of marine algae", Hutchinson Educational Ltd., New York, p. 216, 1966, apud HAYASHI, A. M., "Remoção de cromo hexavalente através de processos de biossorção em algas marinhas", Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, SP, 2001, 209p.

BOSECKER, K., " Bacterial metal recovery and detoxification of industrial waste", Biotechnology and Bioengineering Symp., vol.16, pp 105-120, 1986.

BRAILE, P. M. E CAVALCANTI, J. E. W. A., "Manual de tratamento de águas residuárias industriais", CETESB, 1993, apud HAYASHI, A. M., "Remoção de cromo hexavalente através de processos de bioissorção em algas marinhas", Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, SP, 2001.

BRAUCKMANN, B. M., "Industrial solutions amenable to biosorption" apud VOLESKY, B., "Biosorption of heavy metals", CRC Press, Inc., Boca Raton, Boston, p. 396, 1990.

BRIERLEY, C. L., "Bioremediation of metal-contaminated surfaces and ground waters.", Geomicrobiol. J., vol.8, pp. 201-223, 1990.

BRIERLEY, C. L., BRIERLY, J. A, 1993, apud TORMA, A. E., APEL, M. L., BRIERLEY, C. L., "The minerals, metals and materials society", Biohydrometallurgical Technologies, vol. 2, pp. 35-44.

CAVALCANTE, J. A., "Análise experimental da cinética de secagem da alga marinha *Sargassum sp*", Exame de Qualificação (Doutorado), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2002. 126p.

CONAMA, 1986. Disponível na World Wide Web: <<http://www.fec.unicamp.br/bibdta/esgoto/conama.html>>.

COSSICH, E. S., "Bioissorção de Cromo(III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum sp*", Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, SP, 2000, 139p.

COSTA, A. C. A.; GONÇALVES, M. M. M.; MESQUITA, L. M. S. e GRANATO, M., "Tratamento de efluentes para remoção de metais pesados utilizando uma resina biológica", Metalurgia & Materiais, vol.51, nº 446, p. 872-877,1995.

COSTA, A.C.A.; MESQUITA, L.M.S And TORNOVSKY, J., "Batch and Continuous Heavy Metals Biosorption by a brown seaweed from a zinc-producing plant", Minerals Engineering, Vol.9, Nº 8, pp 811-824, 1996.

COSTA, A.C.A y FRANÇA, F.P., "Biosorption of zinc, cadmium, and copper by a brown seaweed (*Sargassum* sp.) in a continuous fixed-bed laboratory reactor", *Bioseparation*, 3, pp. 335-341, 1997.

COSTA, W. C., "Bioadsorção de Radionuclídeos: seleção de bioadsorventes para desenvolvimento de processo biotecnológico aplicado no tratamento de efluentes radioativos", Exame de Qualificação do Instituto de Química de Araraquara-SP, UNESP, 2002, 50p.

CRIST, R. H., OBERHOLSER, K., SHANK, N., NGUYEN, M. "Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls", *Environmental Science & Technology*, v.15, n.10, pp. 1212-1217, 1981.

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, pp. 755-760, 1988.

da SILVA, M.G.C., HAYASHI, A. M., AMORIM, W. B. e PIMENTEL, P. F., "Avaliação da Dessorção de Cromo Hexavalente Presente em Algas Marinhas Provenientes do Processo de Biossorção através do Planejamento Fatorial", *Revista Ciência & Engenharia da Universidade Federal de Uberlândia* ano 9, nº 2, julho a dezembro de 2000a.

da SILVA, M.G.C., HAYASHI, A. M., AMORIM, W. B. e PIMENTEL, P. F., "Estudo do Processo de Biossorção de Cromo Hexavalente em Algas Marinhas: Análise dos Ciclos de Utilização da Biomassa Regenerada", *Anais do XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química - XIII COBEQ e XIX Interamerican Congress of Chemical Engineering* na forma de CD ROM, vol. 1, pp. 15-22, 2000b.

da SILVA, E. A., "Estudo da remoção dos íons Cromo (III) e Cobre (II) em colunas de leito fixo pela alga marinha *Sargassum* sp", Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, SP, 2001, 165p.

DÖNMEZ, G.Ç., AKSU, Z, ÖZTÜRK, A e KUTSAL, T., "A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae", *Process Biochemistry*, vol. 34, pp. 885-892, 1999.

ESTEVEES, A. J. P., VALDMAN, E. e LEITE, S. G. F., "Repeated removal of cadmium and zinc from an industrial effluent by waste biomass *Sargassum* sp.", *Biotechnology Letters*, vol.22, pp.499-502, 2000.

EVANGELOU, V. P., "Environmental Soil and Water Chemistry, Principles and Applications": John Wiley & Sons: New York, 1998; pp 476-498, apud YUN, Y. S., PARK, D., PARK, J. M. and VOLESKY, B., "Biosorption of Trivalent Chromium on the Brown Seaweed Biomass", *Environ. Sci. Technol.*, 35, pp. 4353-4358, 2001.

FERGUSON, M. R., PETERSON, T. M., "Proceedings of 1989 SME Symposium on Biotechnology in Mineral metal processing, Ed by Scheiner, F. M. Doyle and S. K. Kawarta, SME, 24, pp. 201 - 207, 1989; apud CHANDRASEKHAR, K., CHARY, N. S., KAMALA, C. T., RAJNI SUPRIYA, K and RAMESHWAR RAO, T., "Application of *Garcinia Cambogia*, a plant biomass for chromium removal and speciation studies", *The International Journal of Environmental Studies*, 5, 2002.

GAAD, G. M., "Biosorption", *Chemistry & Industry*, vol.2, julho, pp. 421-426, 1990.

GARNHAM, G. W., CODD, G. A., GADD, G. M., "Accumulation of zirconium by microalgae and cyanobacteria", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, v.39, p.666-672, 1993, apud COSSICH, E. S., "Biossorção de Cromo(III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp", Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, SP, 2000, 139p.

GONÇALVES JÚNIOR, A. C., LUCHESE, E.B. e LENZI, E., "Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e crômio, em soja cultivada em latossolo vermelho escuro tratado com fertilizantes comerciais", *Química Nova*, vol. 23, pp. 173-177, 1999.

GREENE, B., HOSEA, M., MCPHERSON, R., HENZL, M., ALEXANDER, M. D., DARNALL, D. W., "Interaction of gold(I) and gold(III) complexes with algal biomass", *Environ. Sci. Technol.*, v.20, n.6, p.627-632, 1986.

HATZIKIOSEYIAN, A., TSEZOS, M., MAVITUNA, F., "Application of simplified rapid equilibrium models in simulating experimental breakthrough curves from fixed bed biosorption reactors", *Hydrometallurgy*, 59, pp. 395-406, 2000.

HAYASHI, A. M., "Remoção de cromo hexavalente através de processos de bioadsorção em algas marinhas", Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, SP, 2001, 209p.

HAYASHI, A. M., AMORIM, W. B., PEREIRA, D. M., PIMENTEL, P. F., DA SILVA, M. G. C., "Biosorption of Cr (VI) in algae biomass: kinetic study", Biohydrometallurgy and Environment, Part B, Cap. 2, pp. 199-206, Ouro Preto- MG, 16-19 de setembro, 2001.

HOLAN, Z.R., VOLESKY, B. E PRASETYO, I., "Biosorption of cadmium by biomass of marine algae", Biotechnology and Bioengineering, vol. 41, n. 8, pp. 819 - 825, 1993.

KRATOCHVIL, D., FOUREST, E. E VOLESKY, B., "Biosorption of copper by *Sargassum fluitans* biomass in a fixed bed column", Biotechnology Letters, v. 17, n. 7, pp. 777-782, 1995, apud HAYASHI, A. M., "Remoção de cromo hexavalente através de processos de bioadsorção em algas marinhas", Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, SP, 2001, 209p.

KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B., DEMOPOULOS, G., "Optimizing Cu removal/recovery in a biosorption column", Water Res.31 (9), pp. 2327-2339, 1997.

KRATOCHVIL, D. e VOLESKY, B., "Advances in the biosorption of heavy metals.", TIBTECH, vol.16, julho, pp.291-300, 1998.

KUYUCAK, N., e VOLESKY, B. (1989a), "The mechanism of gold biosorption". Biorecovery, 1, pp.219-235.

KUYUCAK, N., e VOLESKY, B. (1989b), "Desorption of cobalt-laden algal biosorbent", Biotechnology and Bioengineering, vol.3, pp.815-822, (1989).

LALVANI, S. B., WILTOWSKI, T., HUBNER, A., WESTON, A. AND MANDICH, N., "Removal of hexavalent chromium and metal cations by a selective and novel carbon adsorbent", Carbon Vol. 36, pp. 1219 - 1226, 1998.

LEUSCH, A., HOLAN, Z.R. E VOLESKY, B., "Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae", J. Chem. Tech. Biotechnol., vol. 62, pp. 279 - 288, 1995.

LOW, K. S., and LEE, C. K., "Cadmium uptake by the moss *Calymperes delessertii*", Bioresour. Tech., nº 38, pp. 1-6, 1991.

MADIGAN, M. J., MARTINKO, J. M., PARKER, J., "Brock biology of microorganisms", New York: Ed. Prentice Hall, 1996, 986 p, apud SILVA, E. A., "Estudo da remoção dos íons Cromo (III) e Cobre(II) em colunas de leito fixo pela alga marinha *Sargassum* sp", Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, SP, 2001, 165p.

MARCZENKO, Z., "Separation and Spectrophotometric Determination of Elements", New York, 1986.

MATHEICKAL, J. T. And YU, Q., "Biosorption of lead from aqueous solutions by marine algae *Ecklonia radiata*", Wat. Sci. Tech., vol. 34, Nº. 9, pp. 1-7, 1996.

MATIS, K. A. and ZOUBOULIS, A. I., " Flotation of cadmium-loaded biomass", Biotechnol. Bioeng. 44, pp. 354-360, 1994.

MATTUSCHKA, B., STRAUBE, G., "Biosorption of metals by a waste biomass", J. Chem. Tech. Biotechnol., v.58, pp. 57-63, 1993.

MODAK, J. M.; NATARAJAN, K.A., "Biosorption of metals using nonliving biomass – A review". Minerals Metallurgical Processes, v.12, p. 189-196, 1995, apud Palmieri, M. C., "Estudo da utilização de biomassas para bioissorção de terras-raras", Tese de Doutorado do Instituto de Química de Araraquara, Unesp, Araraquara, SP, 2001, 76p.

MURALEEDHARAN, T. R., IYENGAR, L., VENKOBACHAR, C., "Biosorption: an attractive alternative for metal removal and recovery", Current Science, n.61, n.6, pp.379-385, 1991, apud COSSICH, E. S., "Bioissorção de Cromo(III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp", Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, SP, 2000, 139p.

NIU, H., XU, X. S., WANG, J. H., VOLESKY, B., Biotechnol. Bioeng., nº42, , pp. 785, 1993, apud PRAKASHAM, R. S., MERRIE, J. S., SHEELA, R., SASWATHI, N., RAMAKRISHNA, S. V., " Biosorption of chromium VI by free and immobilized *Rhizopus arrhizus*", Environmental Pollution, nº 104, pp. 421-427, 1999.

OZER, A.; OZER, D.; EKIZ, H. I., "Application of Freundlich and Langmuir models to multistage purification process to remove heavy metals ions by using *Schizomeris leibleinii*", Process Biochemistry., v.34, p. 919-927, 1999, apud Palmieri, M. C., "Estudo da utilização de biomassas para biossorção de terras-raras", Tese de Doutorado do Instituto de Química de Araraquara, Unesp, Araraquara, SP, 2001, 78p.

PALMIERI, M. C., "Estudo da utilização de biomassas para biossorção de terras-raras", Tese de Doutorado do Instituto de Química de Araraquara, Unesp, Araraquara, SP, 2001, 78p.

PANDAY, K. K., PRASED, G. AND SINGH, V. N., "Copper (II) removal from aqueous solutions by fly-ash"., Water Research, 19, pp. 869-873, 1985, apud WILLIAMS, C. J.; ADERHOLD, D.; EDYVEAN, G. J., "Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions", Wat. Res., Vol. 32, Nº. 1, pp. 216 - 224, 1998.

PEREIRA, D. M., "Influência das estações do ano no processo de biossorção de cromo hexavalente em algas marinhas". Relatório Final Iniciação Científica – Projeto PIBIC/CNPQ, 2001.

PRICE, W. J., "Spectrochemical analysis by atomic absorption", Chichester: John Wiley e Sons, 1985, 392p.

ROCCA, A. C. C. et al., "Resíduos sólidos industriais", CETESB, 1993, apud HAYASHI, A. M., "Remoção de cromo hexavalente através de processos de biossorção em algas marinhas", Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, SP, 2001, 209p.

RUPP, M.T.C., "Utilização de Zeólitas no tratamento de Efluentes Inorgânicos", Tese da Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 1996.

SAG, Y., OZER, D., KUTSAL, T., "A comparative study of the biosorbent of lead (II) ions to *Z. ramigera* and *R. arrhizus*", Process Biochem., vol. 50, pp.169-174, 1995.

SAG, Y., ATAÇOGLU, I., KUTSAL, T., "Equilibrium parameters for the single- and multicomponent biosorption of Cr (VI) and Fe (III) ions on *R. arrhizus* in a packed column", Hydrometallurgy, 55, p.165-179, 2000.

SANDELL, E. B., "Colorimetric Determination of Traces of Metals", Interscience, New York, 2ª edição, pp. 260, 1950.

SEKHAR, C. K., SUBRAMANIAN, S., MODAK, J. M., NATARAJAN, K. A., "Removal of metal ions using an industrial biomass with reference to environmental control", Int. J. Miner. Process. 53 p., 107-120, 1998.

SHARMA, D. C. E FORSTER, C. F., "Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat", Wat. Res., vol. 27, n. 7, p. 1201-1208, 1993, apud HAYASHI, A. M., "Remoção de cromo hexavalente através de processos de biossorção em algas marinhas", Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, SP, 2001.

SPARKS, D. L., "Environmental soil chemistry", Academic, New York,, pp. 70-75, 99-110, 112-127, 1995, apud LEE, D. C., PARK, C. J., YANG, J. E., JEONG, Y.H., RHEE, H.I., "Screening of hexavalent chromium biosorbent from marine algae", Appl Microbiol Biotechnol, 54, pp. 445-448, 2000.

SILVA, J. F., "Modelagem para remoção de metais pesados através de algas: análise para um componente em processos batelada e contínuo.", Dissertação de Mestrado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, SP, 2000, 130p.

TOBIN, J. M., WHITE, C., GADD, G. M., "Metal accumulation by fungi: applications in environmental biotechnology". Journal of Industrial Microbiology, v.13, pp.126-130, 1994.

TSEZOS, M., VOLESKY, B., "Biosorption of uranium and thorium", Biotechnology and Bioengineering, v.23, pp.583-604, 1981.

VALDMAN, E.; ERIJMAN, L.; PESSOA, F. I. p.; LEITE, S. G. F., "Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum* sp.", Process Biochemistry, v.36, p. 869-873, 2001.

VAN CUTSEM, P., GILLET, C., Plant. Physiol., nº 73, pp. 865-867, 1983.

VAN CUTSEM, P., MESTDAGH, M. N., ROUXHET, P. G., GILLET, C., React. Polym., Ion Exchange, nº 2, pp. 31-35, 1984.

VOLESKY, B., "Biosorption of heavy metals", CRC Press, Inc., Boca Raton, Boston, p. 396, 1990.

VOLESKY, B. E PRASETYO, I., "Cadmium removal in a biosorption column", Biotechnology and Bioengineering, vol. 43, n. 11, pp. 1010 - 1015, 1994.

VOLESKY, B. & HOLAN, Z. R., "Biosorption of heavy metals.", Biotechnol. Prog., v. 11, p. 235-250, 1995.

VOLESKY, B., KRATOCHVIL, D., e PIMENTEL, P., "Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent", Environment Sci. Technol., vol.32, pp.2693-2698, 1998.

VOLESKY, B., " Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century.", Hydrometallurgy 59, pp. 203-216, 2001.

WATKINS, J. W. H., ELDER, R. C., GREENE, B., DARNALL, D. W., Inorg. Chem., nº 26, pp.1147-1151, 1987.

WELZ, B., "Atomic absorption spectrometry", Weinheim: VHC, 1985, 506p.

WILLIAMS, C. J.; ADERHOLD, D.; EDYVEAN, G. J., "Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions", Wat. Res. , Vol. 32, Nº. 1, pp. 216 - 224, 1998.

YANG, J. e VOLESKY, B. (1999), Biosorption of elution of uranium with seaweed biomass", Presented to conference IBS' 99, Spain

YUN, Y. S., PARK, D., PARK, J. M. and VOLESKY, B., "Biosorption of Trivalent Chromium on the Brown Seaweed Biomass", Environ. Sci. Technol., 35, pp. 4353-4358, 2001.

APÊNDICE

APÊNDICE A

Tabelas referentes às curvas de ruptura e de cinética para as algas *Sargassum* sp e *Ulva lactuca*.

Tabela A.1: Dados de bioadsorção para *Sargassum* sp, m=4,00g, pH=2,00, vazão: 0,015mL/s

Tempo(min)	Tempo (h)	C/Co (200mg/L)	C/Co (260mg/L)	C/Co (490mg/L)	C/Co (700mg/L)	C/Co (1000mg/L)	C/Co (1240mg/L)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,083	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	0,167	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
15	0,250	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
20	0,333	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
25	0,417	0,361	0,508	0,356	0,012	0,304	0,329
30	0,500	0,446	0,556	0,489	0,054	0,520	0,565
35	0,583	0,542	0,606	0,646	0,331	0,680	0,697
40	0,667	0,590	0,654	0,729	0,434	0,712	0,781
45	0,750	0,578	0,663	0,738	0,536	0,760	0,823
50	0,833	0,639	0,673	0,776	0,572	0,804	0,800
60	1,000	0,663	0,692	0,786	0,584	0,824	0,855
70	1,167	0,675	0,702	0,785	0,633	0,840	0,868
80	1,333	0,651	0,712	0,790	0,687	0,832	0,877
110	1,833	0,651	0,721	0,791	0,693	0,824	0,861
140	2,333	0,663	0,731	0,785	0,693	0,816	0,823
170	2,833	0,675	0,750	0,768	0,759	0,820	0,826
200	3,333	0,687	0,779	0,755	0,898	0,820	0,852

Tabela A.2: Dados de Cinética para *Sargassum* sp, m=4,00g, pH=2,00, vazão: 0,015mL/s

Tempo(min)	Tempo (h)	C 200(mg/L)	C (260mg/L)	C (490mg/L)	C (700mg/L)	C (1000mg/L)	C (1240mg/L)
0	0	0	0	0	0	0	0
5	0,083	0	0	0	0	0	0
10	0,167	0	0	0	0	0	0
15	0,250	0	0	0	0	0	0
20	0,333	0	0	0	0	0	0
25	0,417	75,0	132,0	173,0	8,0	304,0	408,0
30	0,500	92,5	144,5	237,75	36,0	520,0	700,0
35	0,583	112,5	157,5	314,0	220,0	680,0	864,0
40	0,667	122,5	170,0	354,4	288,0	712,0	968,0
45	0,750	120	172,5	358,8	356,0	760,0	1020,0
50	0,833	132,5	175,0	377,6	380,0	804,0	992,0
60	1,000	137,5	180,0	382,4	388,0	824,0	1060,0
70	1,167	140	182,5	382	420,0	840,0	1076,0
80	1,333	135,0	185,0	384,4	456,0	832,0	1088,0
110	1,833	135,0	187,5	384,8	460,0	824,0	1068,0
140	2,333	137,5	190,0	382,0	460,0	816,0	1020,0
170	2,833	140,0	195,0	373,6	504,0	820,0	1024,0
200	3,333	142,5	202,5	367,2	596,0	820,0	1056,0

Tabela A.3: Dados de bioadsorção para *Sargassum* sp, m=4,00g, pH=2,00, vazão: 0,030mL/s

Tempo(min)	Tempo (h)	C/Co (200mg/L)	C/Co (260mg/L)	C/Co (490mg/L)	C/Co (700mg/L)
0	0	0	0	0	0
5	0,083	0	0	0	0
10	0,167	0	0	0	0
15	0,250	0	0	0	0
20	0,333	0,613	0,493	0,582	0,402
25	0,417	0,700	0,589	0,684	0,482
30	0,500	0,625	0,657	0,740	0,536
35	0,583	0,638	0,676	0,776	0,598
40	0,667	0,663	0,695	0,786	0,603
45	0,750	0,650	0,781	0,776	0,648
55	0,917	0,675	0,810	0,791	0,654
65	1,083	0,650	0,886	0,791	0,654
75	1,250	0,700	0,848	0,791	0,654
105	1,750	0,700	0,905	0,801	0,665
135	2,250	0,725	0,886	0,770	0,665
165	2,750	0,738	0,952	0,796	0,665
195	3,250	0,738	0,962	0,801	0,670

Tabela A.4: Dados de Cinética para *Sargassum* sp, m=4,00g, pH=2,00, vazão: 0,030mL/s

Tempo(min)	Tempo (h)	C(200 mg/L)	C(260mg/L)	C(490mg/L)	C(700mg/L)
0	0	0	0	0	0
5	0,083	0	0	0	0
10	0,167	0	0	0	0
15	0,250	0	0	0	0
20	0,333	122,5	129,5	285	287,5
25	0,417	140	154,5	335	345
30	0,500	125	172,5	362,5	384
35	0,583	127,5	177,5	380	428
40	0,667	132,5	182,5	385	432
45	0,750	130	205	380	464
55	0,917	135	212,5	387,5	468
65	1,083	130	232,5	387,5	468
75	1,250	140	222,5	387,5	468
105	1,750	140	237,5	392,5	476
135	2,250	145	232,5	377,5	476
165	2,750	147,5	250	390	476
195	3,250	147,5	252,5	392,5	480

Tabela A.5: Dados de bioadsorção para *Sargassum* sp, m=3,00g, pH=2,00, vazão: 0,015mL/s

Tempo(min)	Tempo (h)	C/Co(260 mg/L)	C/Co(700mg/l)	C/Co(1250mg/L)
0	0	0	0	0
5	0,083	0	0	0
10	0,167	0	0	0
15	0,250	0	0	0
20	0,333	0	0	0
25	0,417	0,463	0,377	0,631
30	0,500	0,537	0,526	0,768
35	0,583	0,608	0,611	0,809
40	0,667	0,657	0,674	0,830
45	0,750	0,696	0,709	0,836
50	0,833	0,716	0,743	0,847
60	1,000	0,745	0,794	0,858
70	1,167	0,735	0,777	0,858
80	1,333	0,725	0,789	0,881
110	1,833	0,735	0,766	0,885
140	2,333	0,794	0,777	0,889
170	2,833	0,794	0,783	0,880
200	3,333	0,794	0,789	0,882

Tabela A.6: Dados de Cinética para *Sargassum* sp , m=3,00g, pH=2,00, vazão: 0,015mL/s

Tempo(min)	Tempo (h)	C (260mg/L)	C (700mg/L)	C (1250mg/L)
0	0	0	0	0
5	0,083	0	0	0
10	0,167	0	0	0
15	0,250	0	0	0
20	0,333	0	0	0
25	0,417	118,0	264,0	787,2
30	0,500	137,0	368,0	958,4
35	0,583	155,0	428,0	1.009,6
40	0,667	167,5	472,0	1.035,6
45	0,750	177,5	496,0	1.043,2
50	0,833	182,5	520,0	1.056,2
60	1,000	190,0	556,0	1.070,0
70	1,167	187,5	544,0	1.070,4
80	1,333	185,0	552,0	1.098,8
110	1,833	187,5	536,0	1.104,0
140	2,333	202,5	544,0	1.109,6
170	2,833	202,5	548,0	1.098,0
200	3,333	202,5	552,0	1.100,0

Tabela A.7: Dados de bioadsorção para *Sargassum* sp, m=3,00g, pH=2,00, vazão: 0,030mL/s

Tempo(min)	Tempo (h)	C/Co(260mg/L)	C/Co(700mg/L)
0	0	0,000	0,000
5	0,083	0,000	0,000
10	0,167	0,000	0,000
15	0,250	0,000	0,000
20	0,333	0,622	0,580
25	0,417	0,673	0,727
30	0,500	0,864	0,830
35	0,583	0,891	0,847
40	0,667	0,927	0,869
45	0,750	0,936	0,881
55	0,917	0,964	0,875
65	1,083	0,964	0,898
75	1,250	0,945	0,881
105	1,750	0,936	0,864
135	2,250	0,945	0,915
165	2,750	0,936	0,875
195	3,250	0,964	0,881

Tabela A.8: Dados de Cinética para *Sargassum* sp, m=3,00g ,pH=2,00, vazão: 0,030mL/s

Tempo(min)	Tempo (h)	C(260mg/L)	C(700mg/L)
0	0	0	0
5	0,083	0	0
10	0,167	0	0
15	0,250	0	0
20	0,333	171,0	408,0
25	0,417	185,0	512,0
30	0,500	237,5	584,0
35	0,583	245,0	596,0
40	0,667	255,0	612,0
45	0,750	257,5	620,0
55	0,917	265,0	616,0
65	1,083	265,0	632,0
75	1,250	260,0	620,0
105	1,750	257,5	608,0
135	2,250	260,0	644,0
165	2,750	257,5	616,0
195	3,250	265,0	620,0

Tabela A.9: Dados de bioadsorção para *Ulva lactuca*, m=4,00g, pH=2,00, vazão: 0,015mL/s

Tempo(min)	Tempo (h)	C/Co (230mg/L)	C/Co (350mg/L)	C/Co (420mg/L)	C/Co (540mg/L)	C/Co (620mg/L)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,083	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	0,167	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
15	0,250	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
20	0,333	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
25	0,417	0,503	0,808	0,653	0,532	0,643
30	0,500	0,523	0,809	0,782	0,671	0,727
35	0,583	0,735	0,843	0,803	0,719	0,774
40	0,667	0,780	0,860	0,824	0,741	0,797
45	0,750	0,842	0,874	0,879	0,807	0,804
50	0,833	0,867	0,865	0,864	0,811	0,814
60	1,000	1,020	0,859	0,885	0,815	0,838
70	1,167	0,882	0,855	0,886	0,826	0,833
80	1,333	0,896	0,860	0,889	0,852	0,831
110	1,833	0,901	0,900	0,896	0,889	0,853
140	2,333	0,908	0,876	0,928	0,926	0,886
170	2,833	0,933	0,881	0,924	0,956	0,916
200	3,333	0,964	0,904	0,944	0,963	0,902

Tabela A.10: Dados de cinética para *Ulva lactuca*, m=4,00g, pH=2,00, vazão: 0,015mL/s

Tempo(min)	Tempo (h)	C (230mg/L)	C (350mg/L)	C (420mg/L)	C (540mg/L)	C (620mg/L)
0	0,000	0	0	0	0	0
5	0,083	0	0	0	0	0
10	0,167	0	0	0	0	0
15	0,250	0	0	0	0	0
20	0,333	0	0	0	0	0
25	0,417	117,1	283,1	274,5	287,5	399,0
30	0,500	121,9	283,5	328,8	362,5	451,6
35	0,583	171,3	295,4	337,4	388,0	480,4
40	0,667	181,8	301,4	346,2	400,0	494,8
45	0,750	196,3	306,4	369,4	436,0	499,0
50	0,833	202,0	303,4	363,4	438,0	505,8
60	1,000	237,8	301,2	372,2	440,0	520,6
70	1,167	205,5	299,8	372,4	446,0	517,6
80	1,333	208,8	301,4	373,8	460,0	515,8
110	1,833	210,0	315,4	376,6	480,0	530,0
140	2,333	211,5	307,2	390,2	500,0	550,2
170	2,833	217,5	309,0	388,6	516,0	569,0
200	3,333	224,5	316,8	397,0	520,0	560,2

Tabela A.11: Dados de bioadsorção para *Ulva lactuca*, m=3,00g, pH=2,00, vazão: 0,015mL/s

Tempo(min)	Tempo (h)	C/Co(230mg/L)	C/Co(620mg/L)
0	0,000	0,000	0,000
5	0,083	0,000	0,000
10	0,167	0,000	0,000
15	0,250	0,000	0,000
20	0,333	0,000	0,000
25	0,417	0,681	0,432
30	0,500	0,723	0,581
35	0,583	0,745	0,645
40	0,667	0,809	0,677
45	0,750	0,809	0,723
50	0,833	0,819	0,748
60	1,000	0,819	0,813
70	1,167	0,819	0,684
80	1,333	0,862	0,832
110	1,833	0,904	0,832
140	2,333	0,926	0,852
170	2,833	0,894	0,806
200	3,333	0,904	0,845

Tabela A.12: Dados de cinética para *Ulva lactuca*, m=3,00g, pH=2,00, vazão: 0,015mL/s

Tempo(min)	Tempo (h)	C (230mg/L)	C (620mg/L)
0	0,000	0,000	0,000
5	0,083	0,000	0,000
10	0,167	0,000	0,000
15	0,250	0,000	0,000
20	0,333	0,000	0,000
25	0,417	160,0	268,0
30	0,500	170,0	360,0
35	0,583	175,0	400,0
40	0,667	190,0	420,0
45	0,750	190,0	448,0
50	0,833	192,5	464,0
60	1,000	192,5	504,0
70	1,167	192,5	424,0
80	1,333	202,5	516,0
110	1,833	212,5	516,0
140	2,333	217,5	528,0
170	2,833	210,0	500,0
200	3,333	212,5	524,0

Tabela A.13: Dados de bioadsorção para *Ulva lactuca*, m=4,00g, pH=2,00, vazão: 0,030mL/s

Tempo(min)	Tempo (h)	C/Co (230mg/L)	C/Co (620mg/L)
0	0	0	0
5	0,083	0	0
10	0,167	0	0
15	0,250	0	0
20	0,333	0,526	0,459
25	0,417	0,621	0,682
30	0,500	0,747	0,764
35	0,583	0,821	0,790
40	0,667	0,811	0,834
45	0,750	0,832	0,860
55	0,917	0,832	0,873
65	1,083	0,853	0,866
75	1,250	0,884	0,873
105	1,750	0,842	0,866
135	2,250	0,842	0,873
165	2,750	0,853	0,873
195	3,250	0,853	0,866

Tabela A.14: Dados de cinética para *Ulva lactuca*, m=4,00g, pH=2, 00, vazão: 0,030mL/s

Tempo(min)	Tempo (h)	C (230mg/L)	C (620mg/L)
0	0	0,0	0,0
5	0,083	0,0	0,0
10	0,167	0,0	0,0
15	0,250	0,0	0,0
20	0,333	125,0	288,0
25	0,417	147,5	428,0
30	0,500	177,5	480,0
35	0,583	195,0	496,0
40	0,667	192,5	524,0
45	0,750	197,5	540,0
55	0,917	197,5	548,0
65	1,083	202,5	544,0
75	1,250	210,0	548,0
105	1,750	200,0	544,0
135	2,250	200,0	548,0
165	2,750	202,5	548,0
195	3,250	202,5	544,0

Tabela A.15: Dados de bioadsorção para *Ulva lactuca*, m=3,00g, pH=2,00, vazão: 0,030mL/s

Tempo(min)	Tempo (h)	C/Co (230mg/L)	C/Co (620mg/L)
0	0	0	0
5	0,083	0	0
10	0,167	0	0
15	0,250	0	0
20	0,333	0,685	0,671
25	0,417	0,739	0,813
30	0,500	0,739	0,813
35	0,583	0,804	0,852
40	0,667	0,826	0,910
45	0,750	0,837	0,858
55	0,917	0,848	0,871
65	1,083	0,859	0,916
75	1,250	0,859	0,877
105	1,750	0,837	0,910
135	2,250	0,859	0,819
165	2,750	0,848	0,916
195	3,250	0,859	0,929

Tabela A.16: Dados de cinética para *Ulva lactuca*, m=3,00g, pH=2, 00, vazão: 0,030mL/s

Tempo(min)	Tempo (h)	C (230mg/L)	C (620mg/L)
0	0	0,0	0,0
5	0,083	0,0	0,0
10	0,167	0,0	0,0
15	0,250	0,0	0,0
20	0,333	157,5	416,0
25	0,417	170,0	504,0
30	0,500	170,0	504,0
35	0,583	185,0	528,0
40	0,667	190,0	564,0
45	0,750	192,5	532,0
55	0,917	195,0	540,0
65	1,083	197,5	568,0
75	1,250	197,5	544,0
105	1,750	192,5	564,0
135	2,250	197,5	508,0
165	2,750	195,0	568,0
195	3,250	197,5	576,0