

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

**BIOADSORÇÃO COMPETITIVA DOS ÍONS NÍQUEL E COBRE EM ALGINATO E
ALGA MARINHA *SARGASSUM FILIPENDULA***

Autor: Sirlei Jaiana Kleinübing

Orientador: Meuris Gurgel Carlos da Silva

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

Campinas - São Paulo
Novembro de 2009

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

K674b Kleinübing, Sirlei Jaiana
Bioadsorção competitiva dos íons níquel e cobre em
alginato e alga marinha *Sargassum filipendula* / Sirlei
Jaiana Kleinübing. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Meuris Gurgel Carlos da Silva.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

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

Título em Inglês: Competitive biosorption of nickel and copper ions on alginate
and algae *Sargassum filipendula*

Palavras-chave em Inglês: Heavy metals, Alginates, Mathematical methods,
Adsorption

Área de concentração: Engenharia de Processos

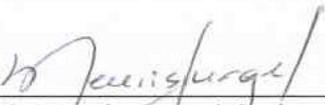
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Marcelino Luiz Gimenes, Angela Mitsuyo Hayashi, Maria
Alvina Krähenbühl, Ângela Maria Moraes

Data da defesa: 19/11/2009

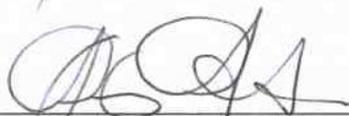
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Sirlei Jaiana Kleinübing e aprovada em 19 de novembro de 2009 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

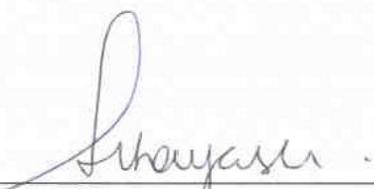


Profª Drª Meuris Gurgel Carlos da Silva - UNICAMP

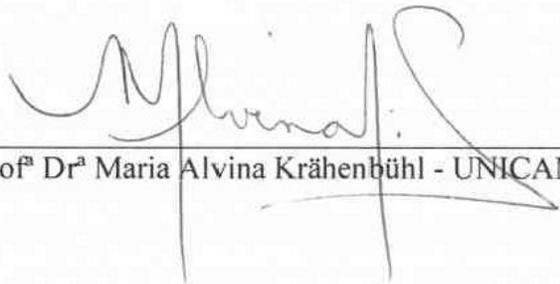
Orientadora



Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes - UEM



Drª Angela Mitsuyo Hayashi - ERM-Risk Management

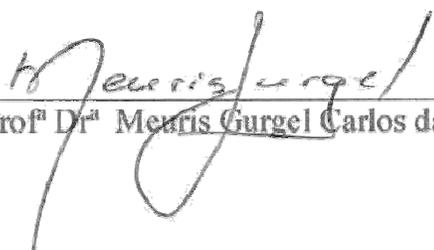


Profª Drª Maria Alvina Krähenbühl - UNICAMP



Profª Drª Angela Maria Moraes - UNICAMP

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de doutorado em Engenharia Química defendida por Sirlei Jaiana Kleinübing em 19 de novembro de 2009.


Prof^ª Dr^ª Meuris Gurgel Carlos da Silva - UNICAMP

Ao Guilherme com amor

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Matilde e Armin Walter Kleinübing e minhas irmãs Adriana e Diana, pelo apoio constante.

À minha orientadora Prof^a Meuris Gurgel Carlos da Silva, pela amizade, orientação, dedicação e confiança depositada em todas as etapas deste trabalho.

À Prof^a Marisa Masumi Beppu, pelas dicas e sugestões assim como indicação para meu estágio de doutorado no exterior.

Ao Dr. Éric Guibal da École des Mines d'Alés (França), pela orientação em meu estágio de doutorado no exterior.

Ao Prof. Edson Antônio da Silva da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) pela amizade e orientação na modelagem matemática.

À Prof^a Regina Célia Monteiro de Paula, da Universidade Federal do Ceará (UFC), pela orientação na caracterização de biopolímeros.

Ao Prof. Rodrigo Silveira Vieira da Universidade Federal do Ceará (UFC) pela amizade e sugestões relacionadas a este trabalho.

Aos funcionários da FEQ: Kelly, Celso, Gilson, Rose, Rogério, Dona Lucia e Valmir pela ajuda constante.

À Prof^a Ângela Maria Moraes e Dr^a Melissa Gurgel Deodato Vieira, pela participação na comissão julgadora da apresentação preliminar da tese.

Ao Laerte com muito carinho.

Aos amigos que fiz na FEQ e aos amigos que fiz na França.

Ao CNPq e Unicamp, pelas bolsas concedidas, e a FAPESP pelo suporte financeiro.

RESUMO

Estudos no campo da biotecnologia ambiental têm buscado encontrar materiais alternativos para o tratamento de efluentes industriais, dentre os quais se destacam as algas marinhas marrons. O alginato é o seu principal polissacarídeo e a presença dos ácidos manurônico (M) e gularônico (G) neste biopolímero está diretamente relacionada à capacidade de bioadsorção de íons metálicos. As propriedades de adsorção de diferentes espécies metálicas individuais vêm sendo largamente estudadas, embora a maioria dos efluentes industriais contenha várias espécies metálicas em mistura. Este trabalho teve como objetivo investigar o fenômeno de bioadsorção em sistemas simples e binário, constituídos dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} , utilizando alginatos comerciais e alga marinha *Sargassum filipendula* como bioadsorventes. O estudo com alginatos comerciais visou auxiliar na compreensão dos mecanismos envolvidos no processo de bioadsorção pelas algas marrons. Dois tipos de alginatos com diferentes relações M/G foram avaliados em sistemas monocomponentes. O alginato com menor relação M/G apresentou maior capacidade de bioadsorção de ambos os íons metálicos. Seguiu-se então o estudo com a alga marinha *Sargassum filipendula* como bioadsorvente. Inicialmente, foi feita a extração do ácido algínico e sua caracterização quanto à relação M/G. Em seguida, foi realizada a identificação dos grupos funcionais presentes na alga que poderiam estar envolvidos no processo de bioadsorção. Verificou-se que os grupos carboxílicos e álcoois presentes no alginato, grupos sulfatos presentes na fucoidana, e grupos aminos nos aminoácidos, são responsáveis pelas ligações com estes íons. Para a obtenção dos dados de equilíbrio, foram realizados experimentos de remoção individual e da mistura dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} pela alga marinha *Sargassum filipendula* em coluna de leito fixo. Diferentes modelos foram aplicados para ajustar o equilíbrio e o modelo desenvolvido por Silva (2001) para simular a dinâmica de bioadsorção. A bioadsorção dos íons metálicos quando puros em solução apresentou capacidades adequadas tanto para o Cu^{2+} como para o Ni^{2+} . Para a condição binária, o fenômeno de troca seqüencial foi observado, onde o íon Cu^{2+} desloca o Ni^{2+} anteriormente bioadsorvido. O modelo de Silva (2001) se ajustou aos dados experimentais obtidos tanto na condição simples como na binária. Foram estudados, ainda, três ciclos de bioadsorção/dessorção, sendo verificado que a alga manteve suas características de bioadsorção, assim como o efeito competitivo entre os íons durante os três ciclos avaliados.

ABSTRACT

Environmental biotechnology studies have been conducted using alternative materials in order to eliminate heavy metal ions from industrial effluents. Brown algae are an attractive materials, due to their large availability and their reduced participation in the vital functions of marine ecosystems. The main structural polysaccharide of the brown algae is alginate, constituted of two uronic acids, mannuronic (M) e guluronic (G), and these groups are directly related to its bioadsorption capacity. The adsorption of different heavy metal ions in single systems has been investigated. However, in real systems it is more common to observe several ions in solution, which may interfere and compete for adsorption sites. The aim of this work was to study the bioadsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} ions on *Sargassum filipendula* seaweed and on commercial alginate (single and binary systems), in order to evaluate the competition of different metallic ions for the adsorption sites of bioadsorbents. Two types of alginates with different M / G ratio were evaluated in single component systems. Alginate with the lower M / G ratios showed a higher biosorption capacity of both metal ions. Next, a study with the seaweed *Sargassum filipendula* as biosorbent was performed. Initially, the alginic acid was extracted and its M / G ratio was characterized. The functional groups present in the algae that could be involved in the process of biosorption were identified. These results indicated that the alcohols and carboxylic groups present in alginate, sulphate groups present in fucoidan, and amino groups in amino acids, are responsible for binding these ions. To obtain equilibrium data, experiments were carried out to remove ions Cu^{2+} and Ni^{2+} individuales or in mixture by *Sargassum filipendula* seaweed in fixed bed column. Different equilibrium models were used to adjust the experimental data and the model developed by Silva (2001) was employed to simulate the dynamic of biosorption. The biosorption of pure ions in solution showed adequate capacity for Cu^{2+} and Ni^{2+} . For the binary condition, the phenomenon of sequential exchange was observed, where the Cu^{2+} ion displaces the previously bioadsorbed Ni^{2+} ion. The mathematical model of Silva (2001) was able to describe satisfactorily the experimental data obtained for single and binary conditions. With regard to biosorption performance for sorption/desorption cycles, metal uptake remained practically unaltered as well as the competition effect between the ions during three successive cycles.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1 OBJETIVOS GERAIS	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS E ETAPAS DE DESENVOLVIMENTO	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL	5
2.1.1 <i>Processamento de bijuterias</i>	7
2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTAMINADO COM METAIS PESADOS.....	10
2.3 BIOADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS.....	12
2.4 BIOADSORVENTES.....	15
2.4.1 <i>Algas Marinhas</i>	16
2.4.2 <i>Biopolímeros: Fuciodana e Alginato</i>	19
2.4.3 <i>Aplicações do Alginato</i>	26
2.5 PARÂMETROS DOS ÍONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO QUE AFETAM A BIOADSORÇÃO	27
2.6 ESTUDO DE EQUILÍBRIO – ISOTERMAS DE BIOADSORÇÃO	28
2.6.1 <i>Isoterma de bioadsorção mono-componente</i>	30
2.6.2 <i>Isoterma de bioadsorção para mistura binária</i>	31
2.6.2.1 <i>Isoterma de Langmuir</i>	31
2.6.2.2 <i>Isoterma de Langmuir com Inibição</i>	33
2.6.2.3 <i>Isoterma de Langmuir-Freundlich</i>	34
2.6.2.4 <i>Isoterma de Jain e Snowyink</i>	34
2.7 MODELOS CINÉTICOS DE BIOADSORÇÃO	35
2.7.1 <i>Modelo de pseudo-primeira ordem</i>	36
2.7.2 <i>Modelo de pseudo-segunda ordem</i>	36
2.7.3 <i>Difusão intra-partícula</i>	37
2.8 REMOÇÃO DINÂMICA POR BIOADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	37
2.8.1 <i>Curva de Ruptura</i>	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1 SOLUÇÕES DE METAIS.....	43
3.2 ALGINATOS COMERCIAIS	43
3.2.1 <i>Caracterização dos alginatos comerciais: determinação da relação M/G</i>	44
3.2.2 <i>Preparação das esferas de alginato</i>	45
3.2.3 <i>Cinética de adsorção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} em esferas de alginato comercial</i>	46
3.2.4 <i>Equilíbrio de adsorção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} em esferas de alginato</i>	46
3.3 ALGA MARINHA <i>SARGASSUM FILIPENDULA</i>	47
3.3.1 <i>Extração e caracterização do alginato da alga marinha <i>Sargassum filipendula</i></i>	48
3.3.2 <i>Tratamento ácido da alga marinha em diferentes condições de pH</i>	49
3.3.3 <i>Determinação do ponto de carga nula, pH_{ZPC}, da alga</i>	50
3.3.4 <i>Análise da morfologia da superfície da alga exposta a diferentes condições</i>	51
3.3.5 <i>Distribuição das espécies metálicas na superfície da alga</i>	51
3.3.6 <i>Determinação dos grupos funcionais participantes da bioadsorção</i>	51
3.3.7 <i>Especiação Química</i>	52
3.4 BIOADSORÇÃO DOS METAIS EM SISTEMA CONTÍNUO COM ALGA ACIDIFICADA.....	53
3.4.1 <i>Ensaio dinâmico em coluna</i>	53
3.4.2 <i>Equilíbrio dinâmico em sistemas monocomponente e binário</i>	54
3.4.3 <i>Capacidade de bioadsorção em coluna</i>	54

3.5 DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DO LEITO.....	56
3.6 MODELAGEM DAS CURVAS DE RUPTURA DOS SISTEMAS SIMPLES E BINÁRIOS.....	57
3.7 ENSAIOS DINÂMICOS DOS CICLOS DE BIOADSORÇÃO/DESSORÇÃO EM SISTEMAS SIMPLES E BINÁRIOS.....	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1 ENSAIOS COM ALGINATOS COMERCIAIS	61
4.1.1 <i>Caracterização das amostras preparadas com alginatos comerciais</i>	61
4.1.1.1 <i>Relação M/G</i>	61
4.1.1.2 <i>Caracterização das esferas</i>	62
4.1.2 <i>Estudo de equilíbrio em esferas de alginato</i>	65
4.1.3 <i>Cinética de adsorção de Cu²⁺ e Ni²⁺ em esferas de alginato</i>	68
4.2 ENSAIOS COM ALGA MARINHA <i>SARGASSUM FILIPENDULA</i>	71
4.2.1 <i>Caracterização do alginato extraído da alga marinha Sargassum filipendula</i>	71
4.2.2 <i>Influência da acidificação da biomassa na capacidade de bioadsorção de Cu²⁺ e Ni²⁺</i>	74
4.2.3 <i>Determinação do ponto de carga nula, pH_{ZPC}</i>	76
4.2.4 <i>Análise morfológica da superfície e composição elementar</i>	78
4.2.4.1 <i>Morfologia da superfície da alga</i>	78
4.2.4.2 <i>Mapeamento da distribuição de Cu²⁺ e Ni²⁺ na superfície da alga</i>	79
4.2.5 <i>Composição elementar da alga in natura e saturada com metal</i>	84
4.2.6 <i>Avaliação dos grupos funcionais da alga marinha, in natura e da acidificada, antes e após a bioadsorção de cobre e níquel</i>	85
4.2.6.1 <i>Identificação dos grupos funcionais presentes na alga in natura</i>	86
4.2.6.2 <i>Alterações observadas após a acidificação da alga em pH 5,0</i>	86
4.2.6.3 <i>Alterações observadas na alga in natura após bioadsorção de Cu²⁺ e Ni²⁺</i>	88
4.2.6.4 <i>Alterações observadas na alga acidificada em pH 5,0 após a bioadsorção de Cu²⁺ e Ni²⁺</i>	90
4.2.7 <i>Especiação química do Cu²⁺ e do Ni²⁺</i>	91
4.2.8 <i>Bioadsorção dos íons Cu²⁺ e Ni²⁺ em alga em coluna de leito fixo</i>	93
4.2.8.1 – <i>Equilíbrio de bioadsorção monocomponente e mistura</i>	93
4.2.8.2 – <i>Modelagem matemática para bioadsorção monocomponente</i>	96
4.2.8.3 – <i>Equilíbrio de bioadsorção bi-componente</i>	100
4.2.8.4 – <i>Modelagem matemática para bioadsorção bi-componente</i>	110
4.2.8.5 – <i>Efeito competitivo e seletividade da alga pelos íons metálicos</i>	114
4.2.9 <i>Ciclos de bioadsorção/dessorção dos íons Cu²⁺ e Ni²⁺, mono e bi metálico, em alga marinha Sargassum filipendula</i>	117
5. CONCLUSÕES.....	123
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127

NOMENCLATURA

q_j^* = quantidade de íon metálico adsorvido por unidade de massa adsorvente em equilíbrio (mmol g^{-1});

C_j^* = concentração do íon em solução não adsorvido em equilíbrio (mmol L^{-1});

q_m = quantidade máxima adsorvida de íon por unidade de massa do adsorvente (mmol g^{-1});

b_j = constante relacionada com a energia de adsorção (L mmol^{-1});

a_1 = constante da taxa de adsorção pseudo-primeira ordem (h^{-1});

a_2 = constante da taxa de adsorção pseudo-segunda ordem (g (mmol min)^{-1});

q_t = quantidade de íons metálicos adsorvidos em tempo t (mmol L^{-1});

C_f = concentração final do íon metálico após o equilíbrio ter sido alcançado (mmol L^{-1});

V = volume de solução (L);

m_s = massa seca de alginato (g);

Q = carga superficial da biomassa (mol g^{-1});

C_a e C_b = concentrações de ácido e base (mol L^{-1});

C_s = concentração de sólido em suspensão (g L^{-1});

$C_{\text{saida},j} \Big|_{z=L} / C_j^0$ = concentração do íon metálico j na saída da coluna (mmol L^{-1});

C_j^0 = concentração inicial do íon metálico j na alimentação (mmol L^{-1});

\dot{Q} = vazão volumétrica da solução metálica ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$);

t = tempo (min);

ε_L = porosidade do leito;

V_V = volume de vazios do leito;

V_L = volume do leito;

C_j = concentração da espécie j na fase fluida (mmol L^{-1});

D_L = coeficiente de dispersão axial ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$);

L = comprimento do leito (cm);

q_j = concentração da espécie j na partícula bioadsorvente (mmol g^{-1});

t = tempo (min);

u = velocidade superficial (cm min^{-1});

z = coordenada espacial na direção da altura do leito (cm);

ε_L = fração de vazios do leito;

ρ_L = densidade do leito (g L^{-1});

ξ = coordenada axial adimensional ($z \text{ L}^{-1}$);

t = tempo adimensional ($tu \text{ L}^{-1}$);

Pe_L = número de Peclet para o leito ($Lu \text{ D}_L^{-1}$);

q_0 = concentração inicial da espécie j na partícula bioadsorvente (mmol g^{-1});

St_D = número de Stanton ($K.u \text{ L}^{-1}$);

K = coeficiente global de transferência de massa da espécie j no bioadsorvente (min^{-1});

$C_{saída}^{Exp}$ = concentração da espécie j na solução de saída da coluna medida experimentalmente (mmol L^{-1});

$C_{saída}^{Mod}$ = concentração da espécie j na saída da coluna determinada pela solução do modelo (mmol L^{-1});

np = número de pontos experimentais;

m_d = massa de íon dessorvida (g);

m_{ad} = massa de íon bioadsorvida na biomassa no ciclo anterior de bioadsorção (g);

$\% E$ = eficiência na dessorção;

F_M = fração do ácido manurônico;

F_G = fração do ácido gulurônico;

I_A = Intensidade do pico A, correspondente ao grupo (G-1);

I_B = Intensidade do pico B, correspondente ao grupo (G-5);

I_C = Intensidade do pico C, correspondente ao grupo (M-1).

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O descarte de resíduos industriais contendo metais pesados é uma das principais fontes de contaminação dos recursos hídricos. Diversas indústrias utilizam metais pesados em seus processos e lançam parte destes nos cursos de água, dentre estas, a de galvanoplastia.

O processo de galvanoplastia se destaca pelo significativo consumo de água e geração de grande quantidade de efluentes líquidos. Estes efluentes provêm das operações de limpeza de peças brutas, das soluções perdidas ou arrastadas durante o processo, do eventual descarte dos banhos, das águas de lavagem do piso e, principalmente, do descarte das águas de enxágüe das peças retiradas dos banhos eletroquímicos (Bernardes *et al.*, 2000; Pacheco, 2002a). A elevada carga tóxica dos efluentes galvânicos é composta, principalmente, por sais de cianeto e metais pesados como cobre, níquel e cromo, entre outros, que podem estar presentes nas formas solúvel e insolúvel.

De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS) (1984), os metais que causam maiores danos à saúde e ao meio ambiente, são: alumínio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio, mercúrio e o chumbo.

Devido à alta toxicidade e ao efeito cumulativo nos níveis tróficos das cadeias alimentares, a legislação de lançamento dos órgãos de fiscalização é extremamente rigorosa com esses poluentes e exige que os efluentes sejam tratados até níveis aceitáveis nas próprias estações de tratamento de efluentes, antes de serem descartados na rede pública ou nos corpos d'água receptores.

O município de Limeira, no estado de São Paulo, se destaca pela alta concentração de indústrias de bijuterias, respondendo atualmente por quase metade da produção do setor no Brasil e, como consequência, gera uma quantidade elevada de efluentes com metais

pesados. Esses são lançados no meio ambiente, muitas vezes de forma inadequada e sem qualquer tipo de tratamento.

Vários são os processos disponíveis para o tratamento de efluentes que contêm metais pesados, destacando-se a precipitação química, a evaporação, a troca iônica, as tecnologias com membranas e os processos de sorção. A precipitação química é a mais utilizada, porém gera uma grande quantidade de lodo, classificado como resíduo perigoso, de acordo com a NBR 10.004, da ABNT (Bernardes *et al.*, 2000; Pacheco, 2002b). Além disso, a maioria dos processos convencionais não atende adequadamente a remoção de metais presentes em baixas concentrações, mas que ainda são prejudiciais ao meio e aos seres vivos.

Com isso tem se buscado processos que possam ser utilizados como tratamento terciário ou de polimento e que sejam eficientes na remoção dos metais até níveis aceitáveis. A bioadsorção tem se apresentado como alternativa viável a essa condição.

As propriedades de bioadsorção de diferentes espécies metálicas individuais vêm sendo largamente estudadas. No entanto, a maioria dos efluentes industriais contém uma mistura dessas espécies, que no processo de adsorção, competem entre si pelos sítios de ligação do material adsorvente. Desta forma, é essencial a determinação da seletividade dos íons presentes em solução pelo material bioadsorvente, sendo o tempo de operação definido pelo metal com menor afinidade presente na alimentação.

O conhecimento dos mecanismos envolvidos no processo de bioadsorção de íons metálicos pode levar ao desenvolvimento de estratégias de aplicação mais efetivas dos materiais bioadsorventes, como por exemplo, procedimentos de pré-tratamento simples de bioadsorventes e ativação de biomateriais (Volesky, 2001).

No Brasil, em particular, a grande diversidade e abundância de biomassa, como algas marinhas, tornam o processo de bioadsorção bastante promissor, principalmente devido à alta afinidade desse material por íons metálicos, além do potencial de aplicação de vários ciclos de adsorção/dessorção, permitindo a recuperação seletiva dos metais quando do uso de efluentes específicos.

Nas algas marinhas marrons, a capacidade de remover diversas espécies metálicas é atribuída aos constituintes bioquímicos de sua parede celular, que é basicamente composta

por três tipos de biopolímeros: alginato, fucoidana e celulose, os quais podem fornecer vários grupos funcionais como sítios ligantes (amino, carboxila, hidroxila e sulfatos).

O biopolímero alginato corresponde a até 40 % da massa seca das algas marinhas marrons. É um polímero linear de alto peso molecular constituído de dois ácidos urônicos, β -D-manurônico (M) e α -L-gulurônico (G) (Haug et al., 1961). Segundo Davis *et al.* (2003c), a presença destes grupos no polímero alginato está diretamente relacionada à capacidade de bioadsorção das algas. As diferenças na conformação molecular entre os blocos M e G são os principais responsáveis pela variação da afinidade dos alginatos por íons metálicos (Haug *et al.*, 1964; Papageorgiou *et al.*, 2006).

1.1 Objetivos Gerais

A realização deste trabalho teve como objetivo a avaliação de novas formas de tratamento de metais pesados em misturas, utilizando fontes renováveis como bioadsorvente, no caso a alga marinha *Sargassum filipendula* e um de seus constituintes, o alginato. O estudo envolveu principalmente a compreensão dos mecanismos de bioadsorção das espécies metálicas. Os resultados obtidos poderão contribuir tanto para resolução de problemas ambientais como em aspectos econômicos relativos à minimização de custos de processos.

Foram avaliados os fenômenos de bioadsorção/dessorção com soluções aquosas sintéticas, em sistemas simples e binário constituídos por íons de Cu^{2+} e Ni^{2+} , utilizando a alga marinha *Sargassum filipendula* e alginato comercial como bioadsorventes.

1.2 Objetivos Específicos e Etapas de Desenvolvimento

A escolha dos íons metálicos Cu^{+2} e Ni^{+2} foi baseada na necessidade de tratamento de efluentes gerados em atividades de galvanoplastia, das indústrias de bijuterias de Limeira-SP. O desenvolvimento da pesquisa envolveu as seguintes etapas:

- Caracterização de alginatos comerciais quanto à relação M/G, cujo objetivo é avaliar a influência da composição dos ácidos manurônico/gulurônico, na bioadsorção dos íons metálicos;

- Preparação das esferas de alginato de cálcio para utilização como bioadsorvente;
- Estudo estático (cinético e de equilíbrio) da bioadsorção em sistemas simples das espécies de cobre e níquel em esferas de alginato de cálcio preparadas a partir dos alginatos comerciais com diferente relação M/G. Este estudo visou auxiliar a compreensão dos mecanismos que governam a bioadsorção desses íons pela alga marinha *Sargassum filipendula*;
- Extração do alginato presente na alga marinha *Sargassum filipendula* e caracterização do alginato quanto à relação M/G. O objetivo desta etapa foi avaliar se o alginato presente na alga apresentava relação M/G adequada para aplicação como bioadsorvente;
- Caracterização do complexo metal-alga marinha *Sargassum filipendula*, visando compreender a natureza da bioadsorção e quais grupos funcionais dos bioadsorventes estariam mais fortemente envolvidos no processo de bioadsorção. As técnicas de caracterização utilizadas foram Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR);
- Estudo dinâmico da bioadsorção em leito com obtenção das curvas de ruptura e das isotermas de bioadsorção, em sistemas simples e binários, dos íons cobre e níquel pela alga marinha *Sargassum filipendula*; para se determinar experimentalmente parâmetros cinéticos e de equilíbrio;
- Modelagem matemática para simulação da dinâmica de bioadsorção em sistema monocomponente e binário dos íons cobre e níquel pela alga marinha em coluna de leito fixo;
- Estudo dinâmico de ciclos bioadsorção/dessorção em sistemas simples e binários das espécies de cobre e níquel pela alga marinha *Sargassum filipendula*, visando verificar o potencial de reutilização do bioadsorvente e separar seletivamente as espécies metálicas.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Problemática Ambiental

Diante de uma política ambiental crescentemente severa, na qual se tem buscado o estabelecimento de padrões de concentração cada vez menores para os poluentes presentes nos efluentes, as indústrias têm sido levadas a criar novos processos e/ou ajustar os processos existentes através da adoção de procedimentos visando a menor geração de resíduos e/ou a remoção mais eficiente de elementos tóxicos dos efluentes industriais.

A contaminação de águas subterrâneas por metais pesados é hoje um dos maiores problemas em áreas industriais, principalmente em locais com elevado número de indústrias nos segmentos de galvanoplastia/eletrodeposição, tratamento de madeira, curtumes, fertilizantes, mineração e operações de moagem.

Conforme exigências dos órgãos de fiscalização, esses efluentes devem ser tratados até atingirem níveis aceitáveis, nas próprias estações de tratamento de efluentes das empresas, antes de serem lançados na rede pública ou nos corpos d'água receptores. Efluentes, quando descartados diretamente para serem tratados juntamente com o esgoto doméstico em estações de tratamento municipais, resultam em problemas como a diminuição da degradação biológica da matéria orgânica, devido à intoxicação microbiana e à contaminação do lodo com metais pesados (Costa, 1998).

Dentre as diversas indústrias que geram efluentes contaminados com metais pesados encontra-se a de galvanoplastia, cujo processo químico consiste no depósito de finas camadas de um metal sobre superfícies de corpos metálicos ou não, por meios químicos ou eletroquímicos.

Entre as diversas atividades que incluem o tratamento de superfícies em seus processos produtivos, pode se destacar as de peças automotivas (frisos, antenas, faróis,

etc.), jóias e bijuterias, acessórios para móveis, móveis tubulares, acessórios para roupas e calçados, componentes elétricos, metais sanitários, luminárias, peças de armamentos, entre outras (Bernardes *et al.*, 2000; Veit, 2006).

O setor de bijuterias é composto majoritariamente por empresas da cadeia produtiva do chamado ramo das jóias folheada e é hoje uma das atividades galvânicas que vem contribuindo com lançamentos em corpos d'água de efluentes com elevada concentração de metais pesados.

No Brasil, segundo a Legislação Federal (CONAMA Resolução nº 357 de 17/03/05), o lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderá ser feito, direta ou indiretamente, desde que atendam às condições dispostas na Resolução para as respectivas classes de corpos de água.

Tratando especificamente de bijuterias, o Brasil ocupa o 27 lugar tanto de exportações como de importações mundiais. O setor de folheados representa um mercado que fatura R\$ 572,3 milhões anuais, sendo que 37% desta produção (equivalente a R\$ 211,75 milhões) é proveniente do município de Limeira, conhecido como a “capital do folheado” no País. O tamanho das empresas varia bastante, sendo que a maior parte das indústrias é de pequeno porte (Santos *et al.*, 2005).

Na cidade de Limeira, cerca de 400 empresas de pequeno porte geram e lançam, diariamente, efluentes industriais com elevada carga de metais, em particular contendo cobre e níquel, nos corpos d' água da região composta pela Bacia do Rio Piracicaba. Além desses efluentes é produzida uma quantidade significativa de lodo galvânico. O lodo decorrente do processo de precipitação química utilizado para o tratamento dos efluentes é armazenado nas próprias empresas geradoras e é classificado como resíduo perigoso, de acordo com a NBR 10.004, da ABNT.

O processo de precipitação química mostra-se ineficiente quando aplicado a efluentes líquidos com concentrações muito baixas de metais pesados, menores do que 100 mg L⁻¹ (Matheickal e Yu, 1999). Mesmo após o processo de precipitação, observam-se concentrações de metais pesados acima da permitida pela legislação nos efluentes gerados

pelas indústrias de bijuterias. Os valores máximos admissíveis para despejo dos íons cobre e níquel correspondem a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para Cu^{+2} e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ para Ni^{+2} .

2.1.1 Processamento de bijuterias

A partir do conhecimento das etapas de processamento de bijuterias é possível caracterizar os efluentes gerados. No caso deste estudo, é interessante conhecer as etapas em que os íons metálicos de interesse (cobre e níquel) são utilizados.

A produção de bijuterias envolve duas etapas principais: a fabricação das peças e o tratamento de superfícies; na maioria dos casos estas etapas são realizadas por empresas diferentes. A fabricação das peças nesse setor é feita, em sua maioria, por processos metalúrgicos no qual a fundição é o dominante.

A Figura 2.1 mostra um fluxograma simplificado da etapa de tratamento de superfície, com as entradas e saídas dos processos de galvanoplastia de bijuterias (Santos *et al.*, 2005). O fluxograma se inicia com as peças já preparadas, uma vez que o tratamento de superfície é a etapa de interesse neste estudo.

O tratamento de superfície é utilizado visando a proteção à corrosão e conferir acabamentos decorativos e funcionais (Verlag, 1973; Veit, 2006). Para acabamentos decorativos empregam-se soluções de íons metálicos como níquel, cromo, cobre, prata, ouro e latão, enquanto os acabamentos funcionais utilizam íons metálicos como níquel e cromo (Verlag, 1973).

As principais etapas dos processos galvânicos em setor de jóias folheadas, a partir de peças já moldadas, podem ser resumidamente descritas, conforme Santos *et al.* (2005), como segue:

Desengraxe: O processo de desengraxe tem a finalidade de limpar a superfície das peças. O desengraxe funciona como uma etapa preliminar e obrigatória para a deposição, atuando de forma específica, e visa eliminar óleos e graxas que se encontram aderidos às peças metálicas (Okubo, 2002). No setor de bijuterias, empregam-se os sistemas de desengraxe aquoso de solução alcalina e o eletrolítico.

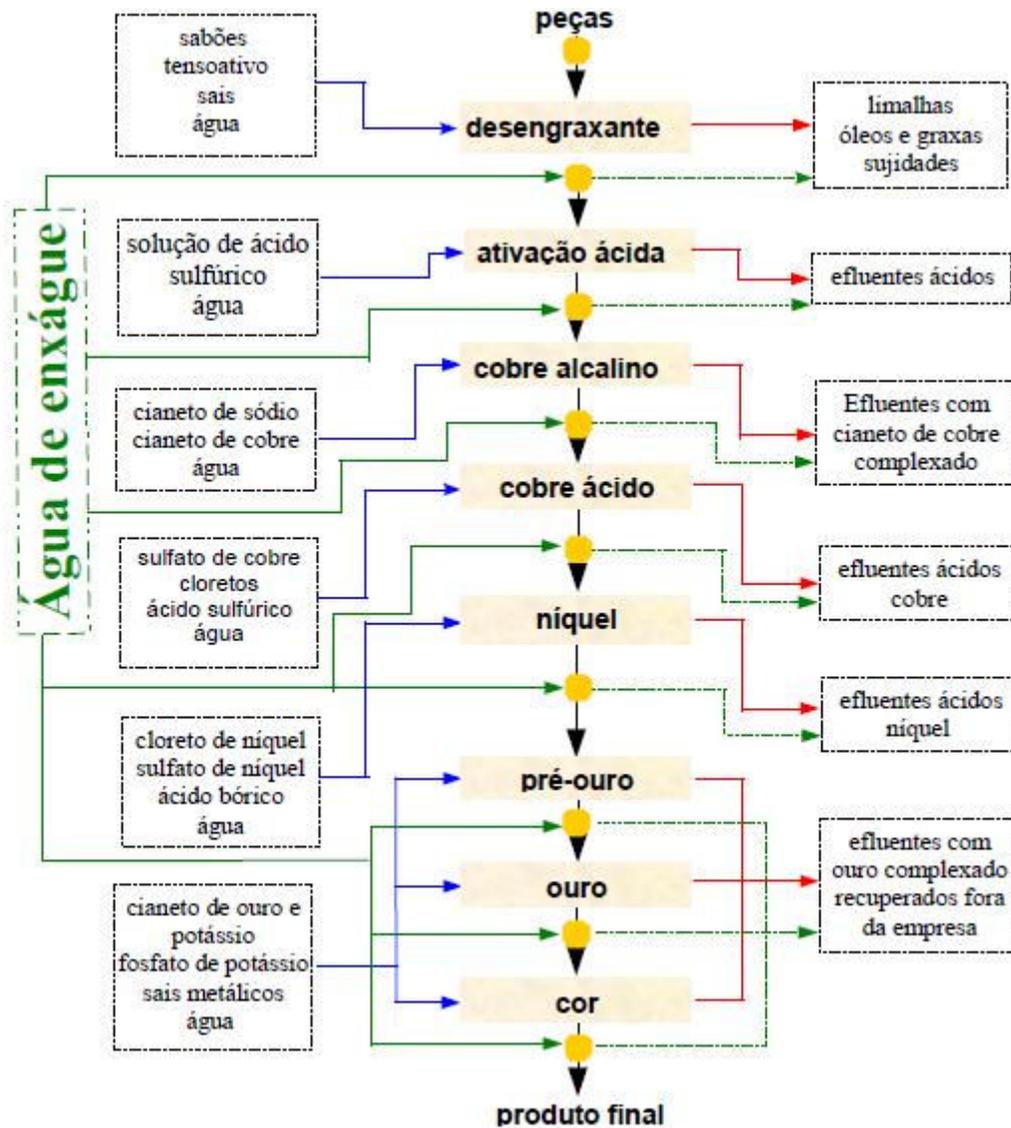


Figura 2.1 – Fluxograma simplificado do processo de galvanoplastia de bijuterias (fonte: Santos *et al.*, 2005).

Ativação ácida: Para assegurar a aderência da camada de metal que será depositada são usadas soluções ácidas de baixa concentração para remoção da camada de óxidos. Em geral, usam-se ácidos clorídrico, sulfúrico, fosfórico ou nítrico, sendo o mais comum o ácido sulfúrico.

Deposição metálica:

Nos processos galvânicos do setor de jóias folheadas, as principais etapas são as deposições metálicas, que se iniciam com a deposição de uma fina camada de cobre, por

um processo de cobre alcalino, seguida de um banho ácido de cobre e dos banhos de níquel e ouro.

Cobre alcalino: Este é em geral realizado com sais de cianeto de cobre, nos quais o cianeto de cobre é complexado com cianeto de potássio ou de sódio, para formação de compostos solúveis de cobre em solução aquosa. Os banhos de cianeto de cobre contêm em média 30 g L^{-1} de cianeto de cobre e também 59 g L^{-1} de cianeto de potássio ou 48 g L^{-1} de cianeto de sódio. A camada de cobre formada protege o substrato das peças contra a acidez do banho de sulfato (Santos *et al.*, 2005).

Cobre ácido: O passo seguinte é a deposição de uma camada mais espessa de cobre. Esse banho é utilizado na produção de artigos decorativos pelo seu excelente nivelamento, pois preenche os poros da peça, característica que permite dispensar o polimento antes da niquelação. Para tanto, realiza-se o banho de cobre ácido, cuja composição é de sulfato de cobre com $11 \text{ a } 75 \text{ g L}^{-1}$ e de ácido sulfúrico com $195 \text{ a } 248 \text{ g L}^{-1}$.

Banho de Níquel: O banho de níquel tem a função de nivelar as imperfeições da peça, permitindo que a deposição posterior apresente excelente aspecto. O banho mais usual é composto de sulfato de níquel com concentrações de $240 \text{ a } 310 \text{ g L}^{-1}$, cloreto de níquel com $35 \text{ a } 50 \text{ g L}^{-1}$ e ácido bórico com $30 \text{ a } 45 \text{ g L}^{-1}$.

Após as camadas de preparação (cobre e níquel), efetua-se a deposição das camadas de metais mais nobres, como o ouro, prata e ródio.

Pré-ouro, ouro e cor: Na indústria de bijuterias, separam-se os banhos de deposição de ouro em pré-ouro, ouro e cor final. Os banhos de pré-ouro e cor final são de deposição rápida e fornecem a base de ancoragem para que camadas mais espessas de ouro sejam depositadas. Sua espessura não excede os $0,2 \text{ }\mu\text{m}$. O banho seguinte, chamado de banho de ouro, fornece camadas acima dos $0,2 \text{ }\mu\text{m}$. Os componentes básicos são os mesmos do banho de pré-ouro, variando na aditivação e na concentração. O último banho é o chamado banho de cor. Nesse banho entram sais de níquel, cobre, prata ou cobalto, que fornecem cores que vão do amarelo ao verde. Todos os banhos de ouro alcalino são baseados nos sais complexos de cianeto, ouro e potássio. Sua composição básica é de cianeto de ouro e potássio, por volta de $8 \text{ a } 20 \text{ g L}^{-1}$ e cianeto de potássio de $15 \text{ a } 100 \text{ g L}^{-1}$.

As soluções iniciais dos banhos apresentam uma elevada concentração de íons metálicos, das quais são geradas soluções muito mais diluídas. No entanto, esses valores, estão ainda muito acima dos limites legais de lançamento, indicando a necessidade de tratamento de efluentes deste setor industrial (Chepcanoff, 2001).

Os efluentes líquidos produzidos nessas indústrias provêm das operações de limpeza de peças brutas, das soluções perdidas ou arrastadas durante o processo, do eventual descarte dos banhos, das águas de lavagem do piso e, principalmente, do descarte das águas de enxágue das peças retiradas dos banhos eletroquímicos. A elevada carga tóxica dos efluentes líquidos gerados no processo de galvanoplastia é composta, principalmente, por sais de cianeto e metais pesados como cobre e níquel, entre outros, que podem estar presentes nas formas solúveis e insolúveis.

2.2 Tratamento de efluente contaminado com metais pesados

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

Devido aos problemas que esses metais podem causar ao ser humano e ao ambiente pode-se estabelecer uma problemática para a utilização desses componentes na indústria. No entanto, não se pode eliminar esses metais dos processos industriais e por essa razão, verifica-se a necessidade de estudos em processos de remoção desses metais pesados dos efluentes de descarte e procedimentos para manuseio e utilização dos mesmos (Silva, 2006).

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

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

Vários são os processos disponíveis para o tratamento de efluentes que contêm metais pesados: a precipitação química, a evaporação, a troca iônica (colunas ou resinas), as tecnologias com membrana (ultrafiltração e osmose inversa) e os processos de sorção (adsorção em carvão ativado, bioadsorção).

Segundo Bernardes *et al.* (2000), processos como troca iônica, evaporação, ultrafiltração e osmose inversa, permitem a reciclagem do efluente tratado ao processo industrial, assim como a recuperação dos insumos. Entretanto, a aplicação desses tratamentos por questões de condições de processo, de operação ou dos materiais utilizados torna-se economicamente inviável.

Entre os processos convencionais de tratamento de metais pesados de soluções, o processo de precipitação química é o mais utilizado pelas indústrias de tratamento de superfícies (aproximadamente 75%), uma vez que se apresenta como um método relativamente simples e econômico. Contudo possui o inconveniente de gerar grandes quantidades de lodo e muitas vezes não permite atingir níveis de concentração de metais pesados suficientemente reduzidos às concentrações de lançamento estabelecidas pela legislação vigente, sendo necessária a aplicação de um processo complementar para o polimento final do efluente. É indicado para efluentes contendo concentrações de metais maiores que 100 mg L^{-1} , pois em concentrações diluídas o precipitado apresenta cinética de sedimentação muito baixa.

Em complementação ao processo de precipitação, podem ser empregados os processos com membranas e os de sorção. Entretanto, pelo fato de o uso de membranas apresentar elevado custo para a maioria das empresas, os processos de sorção têm recebido maior atenção nos últimos tempos, principalmente no que diz respeito à busca de materiais alternativos (zeólitas, turfa, alguns resíduos industriais e biomassas diversas) de custo reduzido e capazes de remover metais pesados em baixas concentrações de meios aquosos.

Nesse sentido, o processo da bioadsorção tem se apresentado como uma tecnologia promissora e em atual expansão. Esse processo, segundo Kratochvil e Volesky (1998), apresenta vantagens em comparação aos tratamentos convencionais como: menor custo

operacional, minimização do volume de lodos químicos e/ou biológicos a serem dispostos e alta eficiência em destoxificação de efluentes muito diluídos.

2.3 Bioadsorção/dessorção de íons metálicos

O processo da bioadsorção é caracterizado pela remoção ativa e passiva de metais pesados de sistemas aquosos diluídos por materiais biológicos, consistindo de vários mecanismos que quantitativamente e qualitativamente diferem de acordo com as espécies usadas, a origem da biomassa e seu processamento. Esse processo segue mecanismos complexos, principalmente troca iônica, quelação, adsorção por forças físicas e o aprisionamento de íons em capilares inter e intrafibrilares e espaços da rede de polissacarídeos estruturais, como resultado do gradiente de concentração e difusão através da parede celular e membranas (Volesky e Holan, 1995). Pode ocorrer como um processo de reação rápida e reversível dos íons metálicos com os grupos poliméricos funcionais da parede celular (Volesky, 1990).

Segundo Volesky e Holan (1995), diferenças estereoquímicas nas estruturas polissacarídicas de paredes celulares podem influenciar significativamente na ligação de íons metálicos, e ainda comprometer o desempenho destes materiais naturais no processo da bioadsorção. Para os autores, alguns tipos de bioadsorventes apresentam capacidade de remover diversos metais pesados, enquanto outros podem ser específicos para certos tipos de metais.

O processo pode também ser afetado pela concentração da biomassa e dos metais pesados em solução, pré-tratamento físico ou químico da biomassa, e por outros fatores como, temperatura, pH, presença de cátions, ânions ou compostos orgânicos, que podem alterar a composição química da parede celular e de sítios ligantes do material bioadsorvente (Volesky, 1990).

Estudos de bioadsorção geralmente têm sido realizados enfocando o tratamento de soluções aquosas sintéticas contendo somente um íon metálico. Entretanto, o processo de remoção de um metal pode ser afetado pelos efeitos de interação, provenientes da multiplicidade de metais em uma mistura (Sãg e Kutsal, 1996). Volesky (2001) sugere que inicialmente seja feito um estudo completo de bioadsorção de equilíbrio em um sistema

mono-componente para o bioadsorvente selecionado, expandindo-se para o estudo de comportamento multicomponente.

Alguns trabalhos foram realizados com alga *Sargassum filipendula* brasileira, como o de Veit (2006), que estudou a bioadsorção competitiva dos íons cromo e níquel em coluna de leito fixo, o de Silva (2002), que estudou o efeito competitivo dos íons cromo e cobre pela alga marinha *Sargassum* sp. Para mistura cromo/níquel, o íon cromo exerceu uma grande competitividade com o íon níquel. Verificou-se pelas curvas de ruptura uma menor afinidade do material bioadsorvente pelo componente níquel, que saturou e deixou o leito antes do íon cromo. Para a mistura cromo/cobre foi também verificado o fenômeno de competição e a maior afinidade da alga pelo íon cromo em relação ao íon cobre.

Segundo Vijayaraghavan *et al.* (2005), a alta eficiência da biomassa, seu baixo custo e sua possível reutilização após vários ciclos de sorção/dessorção, faz do método de bioadsorção por algas marinhas uma técnica efetiva de tratamento de efluentes metálicos.

A possibilidade de regenerar o adsorvente utilizado constitui um parâmetro muito importante, de modo a limitar os custos do processo e recuperar os metais extraídos da fase fluida. Isso implica que a dessorção não deve causar danos ao adsorvente, quer seja ela de ordem física ou química.

A dessorção de metais pesados de bioadsorventes pode ser alcançada utilizando vários agentes efluentes. Este processo pode resultar em metais na forma concentrada, e restabelecer o bioadsorvente para sua reutilização num novo ciclo de bioadsorção, se a sua capacidade de bioadsorção não for afetada e grandes mudanças físicas ou danos à biomassa ocorrerem.

De acordo com Seolatto (2009), a presença de prótons na solução eluente representa um papel importante na dessorção. Os cátions amônio, sódio, cálcio e outros, se estiverem presentes em concentrações suficientes, interagem eletrostaticamente com a biomassa podendo substituir o metal ligado. Segundo Lodeiro *et al.* (2006), um dos melhores efluentes na dessorção de metais são os ácidos, uma vez que sua eficiência é baseada na competição entre seus prótons e os íons dos metais pesados ligados nos sítios ativos, os quais são liberados no eluente se a concentração do mesmo for elevada o bastante e se não houver nenhum impedimento estérico.

Vilar *et al.*, (2008) sugerem que a dessorção é baseada na troca iônica entre os íons metálicos, adsorvidos na biomassa, e os íons H^+ presentes nas soluções ácidas. Da mesma forma, podem ocorrer trocas iônicas entre os íons metálicos e íons de Ca^{2+} , Mg^{2+} , dentre outros, presentes nos sais.

Volesky (2003b) avaliou o desempenho da bioadsorção de cobre em coluna pela biomassa da alga marinha marrom *Sargassum filipendula* em dez ciclos consecutivos de adsorção/dessorção, utilizando $CaCl_2$ acidificado com HCl em pH 3,0 como efluente. Os resultados mostraram, após os 10 ciclos de operação, uma perda do peso inicial da biomassa em torno de 21,6 %, e uma permanência relativamente constante da capacidade de bioadsorção da biomassa em relação ao peso seco inicial em aproximadamente 38 mg Cu g^{-1} . A perda do desempenho de sorção da coluna foi avaliada pela redução do tempo de ruptura, que foi de 25,4 horas no primeiro ciclo para 12,7 horas no décimo ciclo, e pelo aumento da zona de transferência de massa de 54,1 horas no primeiro ciclo a 82,8 horas no décimo ciclo. Os autores observaram que a redução do tempo de ruptura não diminuiu, aparentemente, a capacidade de remoção de equilíbrio, mas ocasionou uma ligeira mudança na taxa de adsorção global da coluna, o que significa que os sítios sorventes da biomassa, embora ainda disponíveis, tornaram-se menos acessíveis. Para os autores, a perda do desempenho de sorção a longo prazo pode ter sido causada pelas mudanças químicas (algínatos e polissacarídeos sulfatados) e estruturais do bioadsorvente, assim como pelas mudanças das condições de fluxo e transporte de massa dentro da coluna.

A dessorção dos metais níquel, zinco e cromo da biomassa *Sargassum filipendula* foi estudada por Seolatto (2009) em experimentos realizados em batelada. Foram avaliadas quatro soluções eluentes (HCl, H_2SO_4 , $CaCl_2$, $MgSO_4$, os dois últimos em pH 3), tendo se verificado que os eluentes ácidos provocaram uma capacidade de dessorção em geral superior, porém apresentaram uma elevada perda de massa, em comparação aos eluentes salinos. Foi observado ainda que os efluentes utilizados na dessorção do níquel e do zinco da biomassa não foram efetivos na dessorção do cromo, apresentando resultados menores que 10% de dessorção. Nos ensaios de dessorção em coluna de leito fixo foram testados eluentes sintéticos compostos individualmente de níquel, zinco, cromo e da mistura binária (zinco e níquel) e ternária (níquel, zinco e cromo), foram submetidos a 11 ciclos consecutivos de bioadsorção-dessorção em colunas de leito fixo.

Embora tenha se verificado perdas na capacidade de bioadsorção dos íons níquel e zinco pela alga, a eficiência de operação da coluna foi de 75%, utilizando o efluente H₂SO₄ e 80% usando o MgSO₄ 3,5 % (pH 3) como eluente na regeneração da biomassa. O comportamento semelhante foi observado para o sistema binário. A eficiência na bioadsorção do cromo diminuiu mais acentuadamente ao passar dos ciclos, uma vez que a dessorção foi bem inferior (cerca de 60%) e o eluente utilizado apresentou-se muito mais agressivo. Seolatto (2009) não cita efeito competitivo entre os íons metálicos.

Segundo Seolatto (2009), a alga marinha apresentava uma capacidade elevada de bioadsorção de níquel e zinco após o décimo ciclo de bioadsorção-dessorção. Ao final dos ciclos realizados, verificou-se que a alga *Sargassum filipendula* continuava apresentando valores elevados de bioadsorção dos metais níquel e zinco da solução, embora a perda de massa nos primeiros ciclos de dessorção tenha apresentado valores elevados. Com a utilização do processo de dessorção, foi possível utilizar uma menor quantidade de biomassa gerando menor quantidade de resíduo, no caso desse vir a ser disposto em aterros industriais.

2.4 Bioadsorventes

A capacidade de alguns organismos de acumular íons metálicos mais do que outros é conhecida há várias décadas. Este fenômeno fez com que vários tipos de biomassa, tais como algas, fungos e bactérias, servissem como base para a produção de bioadsorventes (Volesky, 1990).

Em geral, maiores quantidades de íons metálicos são adsorvidos pela biomassa microbiana morta (em pó ou em grânulos) em comparação com a biomassa viva (Brady e Tobin, 1994; Sãg e Kutsal, 1996). A utilização da biomassa morta oferece vantagens como

- Conservação dos sítios ativos de bioadsorção;
- Independência das atividades metabólicas da célula. A biomassa viva pode ser significativamente afetada pela presença de íons metálicos (toxicidade do metal);
- Armazenamento por extensos períodos à temperatura ambiente;

- Recuperação de metais por métodos não destrutivos relativamente simples, permitindo sua regeneração.

Várias são as fontes de materiais bioadsorventes disponíveis para o emprego em processos de bioadsorção, entre elas, pode-se citar aquelas naturalmente abundantes (como as algas marinhas) e aquelas provenientes de resíduos de operações industriais (como resíduos de fermentação).

2.4.1 Algas Marinhas

As algas marinhas são um dos tipos de biomassa macroscópica conhecida por seu potencial sorvente-metal. Em diversos locais oceânicos, as macroalgas marinhas são abundantes e de crescimento muito rápido, o que permite facilmente a sua coleta em grandes quantidades (Volesky, 2001). Em algumas regiões, as algas marinhas ameaçam a indústria turística, pois deterioram ambientes primitivos e sujam as praias, como mostrado na Figura 2.2, no seu período de arribação.



Figura 2.2 – Alga Marinha *Sargassum sp.* arribada na Praia Itacimirim - Bahia, (04/06/2009)

No Brasil, em particular, a abundância e a diversificação das macroalgas comuns ao longo da costa tornam viável o emprego das macroalgas como bioadsorventes de íons metálicos.

As células das algas têm área superficial grande, com sítios capazes de promoverem ligações rápidas e reversíveis de cátions. A sua superfície celular consiste num mosaico de

sítios trocadores catiônicos e aniônicos nas paredes celulares. A superfície externa das algas é composta de proteínas e carboidratos com as quais as espécies metálicas podem reagir (Silva, 2001).

Na parede celular das algas, a celulose encontra-se associada com a pectina juntamente com outros constituintes tais como, alginato, fucoidana e ésteres de poligalactose-sulfato. A parede celular das algas vermelhas é composta por ágar ou carragena juntamente com xilanos, pectina e celulose, exceto para *Phorphyra*, que contém mananas e xilano, e ausência de celulose. Paredes celulares de algas desprovidas de celulose apresentam o retículo microfibrilar de algumas espécies formado por xilano e manana. Para a maioria das algas verdes, a parte externa de sua parede é constituída, principalmente, de substâncias pécticas e celulose (Volesky, 1990).

- ***Algas Marrons***

As algas marrons (*Phaeophyceae*) que contêm alginato são uma família diversificada de plantas e crescem em praias rochosas ou nas áreas do oceano com fundo límpido e rochoso. Algumas espécies são encontradas ao nível da maré alta; outras ocorrem em um cinturão ao longo da praia, a profundidade menor que 38 m (o limite para a penetração da luz solar), porém somente algumas espécies de algas marrons são utilizadas como fonte comercial de alginatos. A alga gigante *Macrocystis pyrifera*, que cresce abundantemente nas costas da América do Norte e do Sul, Nova Zelândia, Austrália e África, é a principal fonte de suprimento mundial de alginato, além destas são também utilizadas variedades de *Laminaria*, *Ecklonia* e *Aschophyllum nodosum*. Essas diferentes espécies de algas marrons produzem alginatos com diferentes proporções de ácido poligulurônico na estrutura, o que resulta em diferentes propriedades e funcionalidades destes compostos (Glicksman, 1983).

Além de fonte alternativa para as indústrias de alginato, como vem acontecendo na Índia (Thomas e Subbaramaiah, 1991), essa macroalga tem sido aproveitada também para fins medicinais (Masuda *et al.* 1993), como ração para animais domésticos (Trono Jr. & Lluisma 1990) e como meio de incrementar a produção de pescado em regiões costeiras (Ohno *et al.*, 1990). No entanto, até o momento, os bancos brasileiros de *Sargassum* não

são explorados. A Figura 2.3 apresenta uma distribuição dos tipos de espécies de *Sargassum* encontradas no litoral brasileiro, conforme Fortes-Xavier (2000).

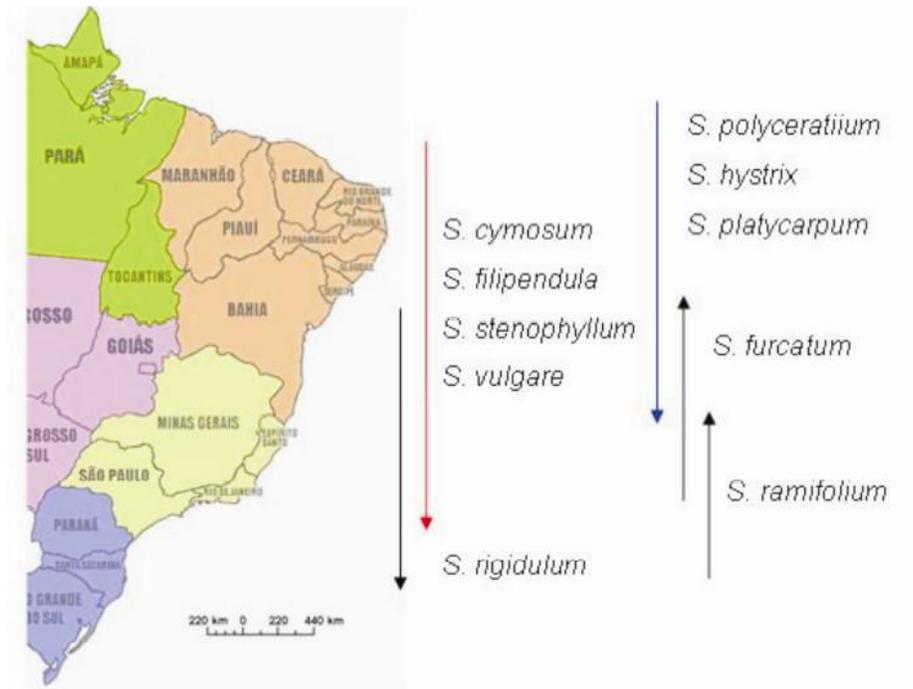


Figura 2.3 – Distribuição das espécies de *Sargassum* citados na costa Brasileira (fonte: Fortes-Xavier, 2000).

Estruturalmente, a parede celular das algas marrons é composta de pelo menos duas camadas diferentes, conforme mostrado na Figura 2.4. A camada mais interna consiste de uma estrutura microfibrosa (microfibras orientadas em paralelo ou estruturadas aleatoriamente) que confere rigidez à parede, enquanto a camada externa consiste em material amorfo (alginato e fucoidana) (Davis *et al.*, 2003c).

Estudos com estes bioadsorventes têm mostrado que os grupos carboxila e sulfato (presentes no ácido algínico e fucoidana) sejam ativos na troca iônica. Os grupos carboxílicos presentes na biomassa se constituem a maior porcentagem de sítios na alga seca (tipicamente cerca de 70%) e apresentam um importante papel na bioadsorção, sendo responsáveis por cerca de 90% da imobilização do metal no processo (Kratochvil e Volesky, 1998). A capacidade de bioadsorção da alga é diretamente proporcional à presença desses sítios no polímero alginato.

Grupos sulfatos fortemente ácidos na biomassa da alga *Sargassum* foram quantificados em 0,2 a 0,3 meq g⁻¹ de matéria seca, o que corresponde a cerca de 10% do

total de sítios de ligação desta espécie de alga, sendo o restante dos sítios fornecidos pela carboxila dos ácidos fracos (Fourest e Volesky, 1996).

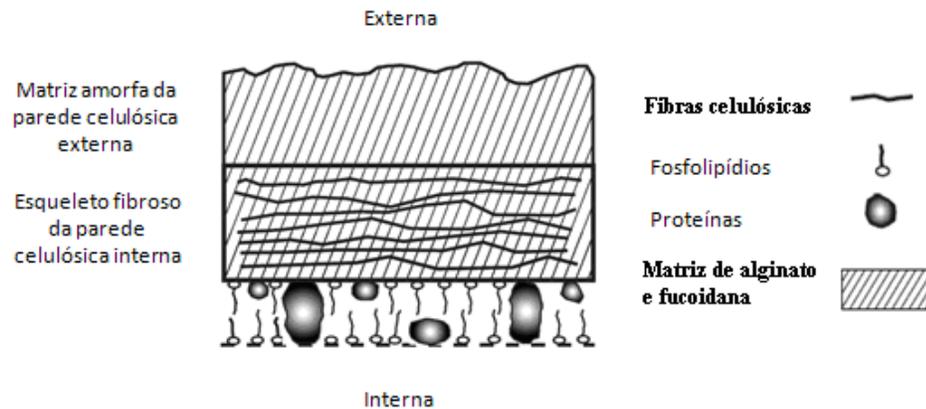


Figura 2.4 - Estrutura da parede celular na alga marrom (fonte: Davis *et al.*, 2003c).

2.4.2 Biopolímeros: Fuciodana e Alginato

Nas algas marinhas marrons (*Phaeophyta*) a capacidade de remover diversas espécies metálicas é atribuída aos constituintes bioquímicos de sua parede celular, basicamente composta por três tipos de biopolímeros: alginato, fucoídano e celulose, os quais podem fornecer vários grupos funcionais como sítios ligantes (amino, carboxila, sulfatos).

Fucoídano é um polissacarídeo ramificado de éster de sulfato com blocos L-fucose 4 – sulfato como componente principal (Figura 2.5). As ligações predominantes são: α (1→2) (Larsen, 1978).

Poucos trabalhos apresentam a capacidade da fucoídano na remoção de metais pesados. A seqüência de afinidade foi relatada por Paskins-Hurlburt *et al.* (1976), como sendo: $Pb^{2+} > Ba^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > Cr^{3+} > Ni^{2+} > Hg^{2+} > Ca^{2+}$.

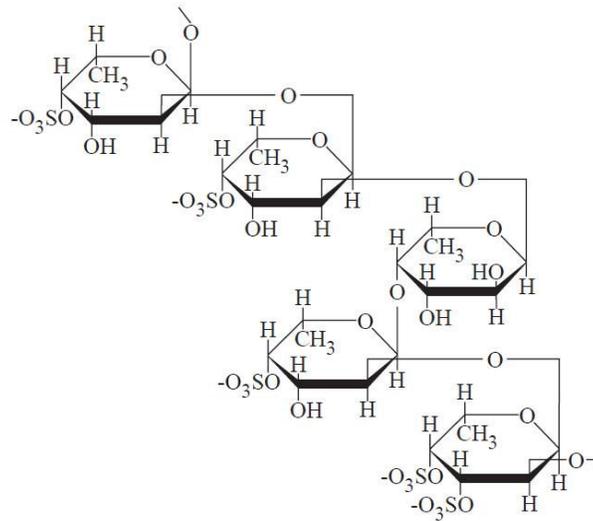


Figura 2.5 - Estrutura do biopolímero fucoidana presente nas algas marrons (fonte: Davis *et al.*, 2003c).

Alginato é um polímero de alto peso molecular, em termos moleculares é da família de copolímeros binários, composto por ligações 1-4 de ácido β -D-manurônico (M) e ácido α -L-galurônico (G) (Figura 2.6 a), de larga variação na composição e estrutura sequencial (Haug, 1967; King, 1983).

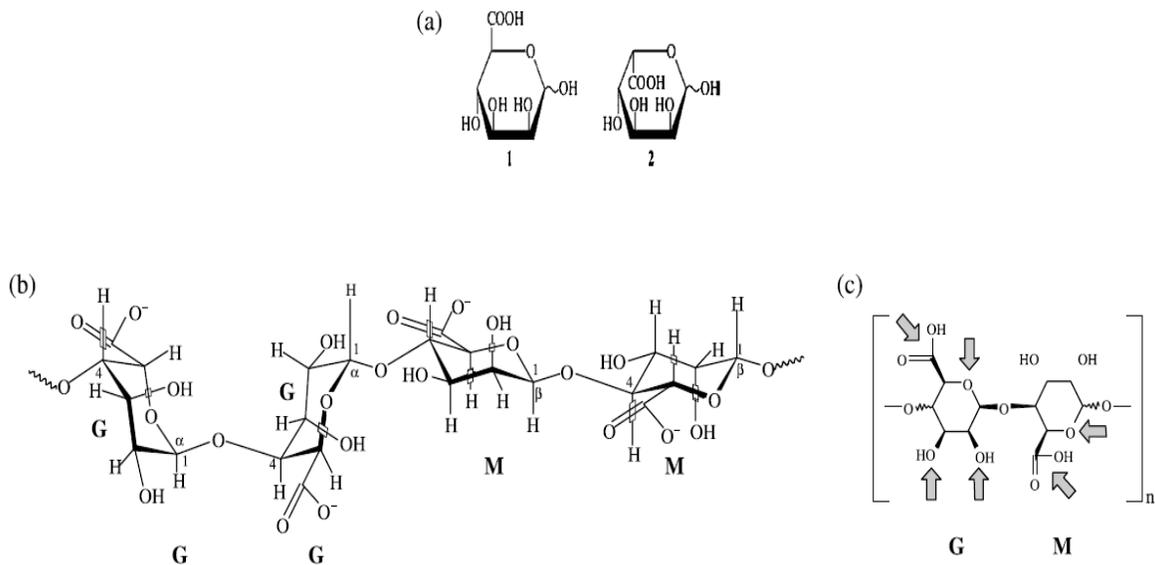


Figura 2.6 – Estrutura química: (1) manurônico (M), (2) galurônico (G) (a); seqüências da cadeia do biopolímero alginato (b); possíveis sítios de ligação de metais (c) (fonte: Fuks *et al.*, 2006).

Estes monômeros são organizados em blocos ao longo da cadeia, que podem ser compostos por blocos de homopolímeros (GG e MM) junto com blocos alternados (MG) na mesma molécula, como pode ser visto na Figura 2.6 (b) (Smidsrød, 1974; Smidsrød e Draget, 1996; Crescenzi, 1995).

Na molécula, a disposição espacial dos monômeros se dá segundo a posição energética mais favorável. Para blocos G - G esta é uma posição em forma de cadeira, 1C_4 , sendo os monômeros unidos por ligação glicosídica α (1 \rightarrow 4). Para M - M trata-se da posição 4C_1 , sendo a ligação glicosídica do tipo β (1 \rightarrow 4). O grupo carboxílico é responsável por uma ligação glicosídica equatorial/equatorial em M - M, uma ligação glicosídica axial/axial em G - G e uma ligação glicosídica equatorial/axial para M-G (Nussinovitch, 1997).

Essa diferença na conformação molecular é a principal responsável pela afinidade variável de alginatos por metais pesados. A forma das seqüências poli-L gulurônicas (G) resulta em um alinhamento de duas seções de cadeias apresentando uma série de sítios coordenados, estrutura “zigzag”, com cavidades apropriadas para acomodar cátions divalentes.

O alginato é encontrado em todas as algas marinhas marrons em quantidades que podem variar entre 10% e 40% do peso seco da alga, dependendo do gênero da alga e das condições ambientais que estimulam sua biossíntese (Davis *et al.*, 2003a). Para *Sargassum longifolium* foram encontrados 17% de ácido algínico; enquanto para *Sargassum tenerium*, estes valores variaram entre 30 e 35% (Chapman, 1980). Para *Sargassum fluitans* e *Sargassum oligocystum* foram observados valores de 45 e 37%, respectivamente, (Fourest e Volesky, 1996; Davis *et al.*, 2003c).

Embora as paredes celulares das algas marinhas marrons possuam muito em comum com as de plantas superiores, o ácido algínico encontrado em todas as espécies conhecidas de *Phaeophyceae* não está presente em outros tecidos vegetais. Entretanto, pode ser sintetizado por bactérias, como *Pseudomonas* spp. e *Azotobacter vinelandii*, como uma mucilagem extracelular (polissacarídeo capsular) e difere do ácido algínico presente nas algas apenas por ser mais acetilado.

A composição (relação M/G) e a estrutura seqüencial dos alginatos (MM, MG, GG), assim como as suas funcionalidades, variam de acordo com a estação de coleta da alga, idade da população, com a espécie de alga, com a localização geográfica em que a alga foi coletada e com metodologia aplicada na extração do alginato (Minghou et al., 1984; Larsen & Smidsrod, 1974; Indergaard e Skjak-Braek, 1987; Stockton *et al.*, 1980; Davis *et al.*, 2003c; Salomonsen *et al.*, 2008).

Em alginatos extraídos de *Sargassum miyabei* coletada em meses diferentes, foi observado na variação da relação M/G uma tendência decrescente de março a agosto, aumentando o teor de M/G gradualmente entre 0,62 e 1,10, sendo que o rendimento da extração do alginato variou entre 10,5 a 18,1 %. Para alginatos extraídos de *L. japonica*, os valores da relação M/G variaram entre 1,67 a 3,18 % e o rendimento entre 14,3 a 18,4 %. Em alginatos extraídos de *Undaria pinnatifida*, esta relação variou entre 1,45 a 1,93 % e seu rendimento entre 1,45 e 2,65 % (Minghou *et al.*, 1984).

Minghou *et al.*, (1984) estudaram ainda a relação M/G de alginatos extraídos de diferentes porções da alga *L. japonica*, como mostrado na Figura 2.7. O rendimento e a relação M/G encontrada para cada porção estão apresentados na Tabela 2.1. Pode-se observar relações distintas de M/G para as diferentes porções de *L. japonica*. Os valores seguiram a seguinte ordem: parte basal > parte do meio > ponta e a porção no centro > porção na margem > parte na ponta. Conforme os autores, isto provavelmente significa que a parte basal (inclusive o ponto de crescimento) da alga *L. japonica* sintetiza inicialmente os grupos M que são transformados gradualmente em grupos G, através de epimerização. Esta transformação ocorre com o envelhecimento e alongamento da lâmina na alga.

O ácido algínico ou alginato está normalmente presente na estrutura externa das algas marinhas *Phaeophyceae* como sais de cálcio, magnésio, sódio e potássio, provenientes da interação entre o alginato e os elementos alcalinos e alcalino-terrosos presentes nas águas marinhas (Antunes *et al.*, 2003). Estes elementos constituem eficientes trocadores iônicos para os metais pesados presente em solução (Costa *et al.*, 2001).

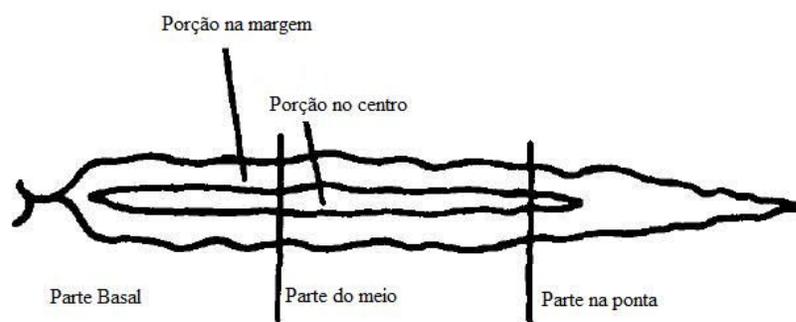


Figura 2.7 – Diferentes partes e porções da lâmina de *L. japonica* (fonte: Minghou *et al.*, 1984).

Tabela 2.1 – Rendimento e relação M/G para alginato de sódio extraído de diferentes porções de uma lâmina de *L. japonica* (como mostrado na Figura 2.7).

Porção	Rendimento (%)	Relação M/G
Parte da ponta	15,9	2,00
Porção no centro	12,8	2,99
Parte do meio	20,8	2,08
Porção na margem	15,3	3,88
Parte basal	16,3	2,98

Ácido algínico é o único polissacarídeo que contém, naturalmente, grupos carboxílicos em cada unidade constituinte, e possui várias habilidades funcionais (Ikeda *et al.*, 2000). A propriedade mais usada e única em alginatos é sua habilidade de reagir com cátions polivalentes, especialmente íons cálcio, para produzir géis fortes ou polímeros insolúveis (Grant *et al.*, 1973; King, 1983).

Segundo Davis *et al.* (2003c), a capacidade de remoção de metais pesados de meios aquosos pelas algas marrons é devida principalmente aos grupos carboxílicos presentes no biopolímero alginato e as diferenças percentuais na composição entre os dois blocos (M) e (G) são os principais responsáveis pela variação na afinidade dos alginatos pelos metais

pesados. De França *et al.* (2002), apresentam a mesma conclusão e indicam ainda que o processo ocorre por mecanismos de adsorção e troca iônica, principalmente devido ao alto teor de polissacarídeos presentes em suas estruturas.

O alginato de sódio pode ser caracterizado pela determinação da porcentagem de blocos M e G utilizando espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). Grasdalen *et al.* (1981) e Grasdalen (1983), foram os pioneiros no desenvolvimento das técnicas de espectroscopia ^1H e ^{13}C de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), para caracterizar a relação M/G de alginatos.

Segundo Indergaard e Skjak-Braek (1987) a diferença na sequência e no conteúdo dos blocos M e G determinará a flexibilidade da cadeia influenciando na solubilidade e estabilidade do gel que será formado. Blocos MG, por exemplo, formam cadeias mais flexíveis e mais solúveis em pHs baixos e a estabilidade do gel está diretamente relacionada ao conteúdo de blocos G (Ertesvåg e Valla, 1998).

A formação do gel resulta das ligações cruzadas que ocorrem com os cátions divalentes, de modo que estes se alojam entre as cadeias do polímero, levando à produção de uma estrutura em que há a formação de uma rede. A formação dessa estrutura pode ser observada na Figura 2.8, para o alginato em presença de íons cálcio.

Allen *et al.* (1963), classificaram o cloreto de cálcio como o agente gelificante mais efetivo, tendo a função de estabelecer a associação cooperativa dos segmentos poliméricos M e G, formando estruturas agregadas. A função desses íons é estabelecer ligação entre as cadeias de alginato através de interações iônicas, após terem ocorrido as ligações de hidrogênio entre as mesmas. Essa estrutura reticulada tridimensional formada tem uma grande capacidade de reter água, formando assim um gel muito estável.

A adição de íons cálcio a uma solução de alginato de sódio promove a gelificação instantânea na região de contato que prossegue quando os íons de cálcio se difundem através da interface gel-membrana (Glicksman, 1983) e o gel formado não pode mais ser manuseado.

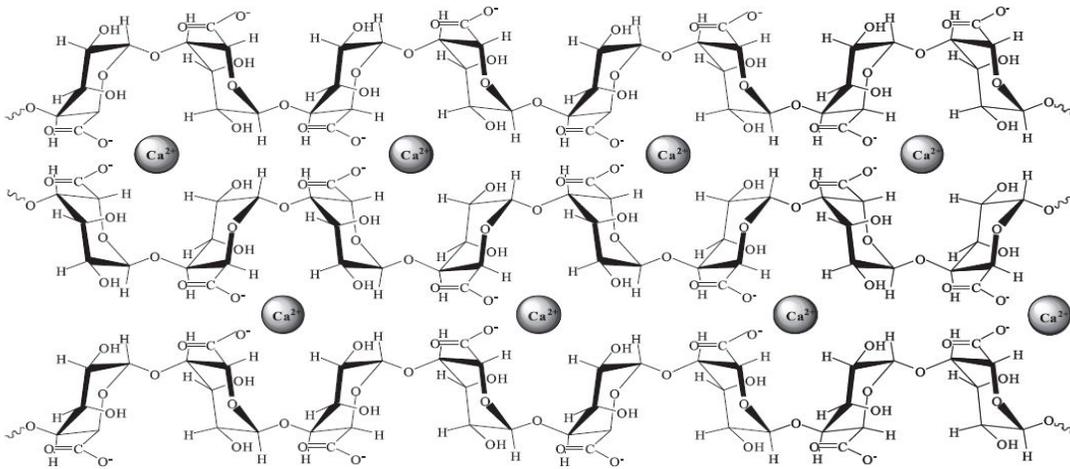


Figura 2.8 – Formação da rede de gel de alginato de cálcio.

No processo de gelificação de polissacarídeos, o solvente ocupa os interstícios de uma rede tridimensional ligada por “pontos de amarração”, que envolvem a associação cooperativa de regiões longas da cadeia do polímero. Essas regiões são conhecidas como zonas de junção e, nos segmentos de polissacarídeos, se apresentam na forma de ligações covalentes e existem em uma conformação ordenada.

O mecanismo de formação do gel de alginato pode ser explicado pelo modelo “caixa de ovos”, para as interações de segmentos G com íons de cálcio. As regiões de blocos G são alinhadas lado a lado, resultando na formação de uma cavidade, onde os íons de cálcio fazem a junção entre as cadeias, semelhante ao ovo em sua embalagem, formando uma rede tridimensional, conforme mostrado na Figura 2.9. A resistência do gel está diretamente relacionada com a quantidade de zonas de junção e a natureza das associações envolvidas nestas zonas.

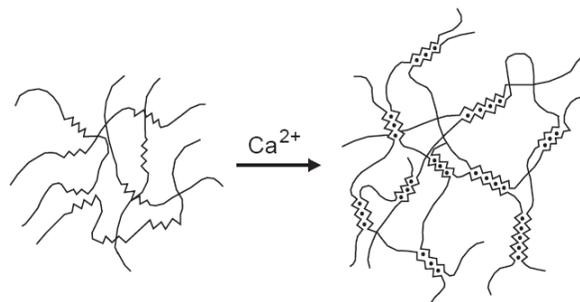


Figura 2.9 - Representação esquemática de acordo com a estrutura “caixa de ovos” (fonte: Davis *et al.*, 2003c).

Quatro tipos de ligações de íons metálicos divalentes (M^{2+}) e os grupos carboxílicos presentes no alginato são ilustrados na Figura 2.10 (Ishioka *et al.*, 1998; Mizuguchi *et al.*, 1997; Fuks *et al.*, 2006; Chen e Yang, 2006). Regiões do biopolímero alginato rico em resíduos G, apresentam maior seletividade por íons metálicos bivalentes, em função de um ambiente bi dentado para complexação dos íons. Em regiões ricas em ácido manurônico, a complexação será predominantemente mono dentada, e, portanto, mais fraca (Davis *et al.*, 2003c).

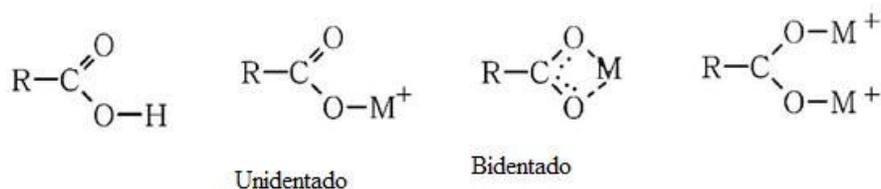


Figura 2.10 - Diferentes tipos de complexos carboxilatos que podem ser formados (fonte: Chen e Yang, 2006).

Haug (1974) estudou a liberação de íons presentes no ácido algínico extraído da alga *Laminaria digitata*, com a presença de diferentes metais pesados em solução. No trabalho foi observada a troca entre os íons existentes no alginato e os metais pesados presentes na solução e, ainda que a quantidade de prótons trocados variou de acordo com o metal pesado, na seguinte ordem: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Haug e Smidsrod (1970) observaram que a força associada aos metais alcalinos terrosos tanto para o ácido manurônico como gulurônico segue a seguinte ordem: $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$.

2.4.3 Aplicações do Alginato

Anualmente, a indústria produz cerca de 30 mil toneladas de alginatos, o que não chega a 10% do material biosintetizado anualmente pelas algas marinhas naturais. Essas macroalgas podem também ser cultivadas em verdadeiras fazendas marinhas, como é feito em grande parte da China.

Como já mencionado, os grupos carboxílicos dentro das unidades M e G trocam íons/ânions com facilidade e reagem com vários tipos de cátions. Por esta razão, os

algínatos têm numerosas aplicações comerciais, como: espessantes, agente gelificante, estabilizante de dispersão, anti-aglomerantes, encapsulantes, formadores de filmes, entre outras.

A principal aplicação comercial do alginato é na forma de sal, sendo largamente utilizado nas indústrias: farmacêutica, alimentícia, têxtil e de papel (Mancini *et al.*, 1996). Sais formados por íons monovalentes (sódio, potássio, amônio) formam alginatos solúveis em água e por íons multivalentes (cálcio, magnésio, cromo, bário, alumínio), insolúveis em água.

Alginato é um dos biopolímeros mais estudados na remoção de íons metálicos de soluções diluídas. A afinidade dos alginatos por cátions divalentes (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Ca^{2+}) aumenta com a presença de ácido gulurônico (Haug (1967); Davis *et al.*, (2003c); Papageorgiou *et al.*, (2006)).

Papageorgiou *et al.* (2006), estudaram a bioadsorção de cobre, cádmio e chumbo em alginatos extraído da alga *Laminaria digitata*. As relações M/G obtidas foram entre 1,5–1,7 (60 – 63 % manurônico). A ordem de capacidade máxima de bioadsorção encontrada foi de $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$. Os autores observaram que o aumento na capacidade de bioadsorção de íons metálicos pelo biopolímero alginato está relacionada à diferença na relação M/G dos alginatos estudados.

A remoção de níquel pelo biopolímero alginato foi estudado por Vijaya *et al.*, (2008). A capacidade máxima de bioadsorção obtida pelo ajuste do modelo de Langmuir foi de aproximadamente $5,3 \text{ mmol g}^{-1}$.

2.5 Parâmetros dos íons metálicos em solução que afetam a bioadsorção

Nos sistemas de bioadsorção um dos aspectos mais importantes a ser considerados é que a especiação metálica depende da concentração, do pH e da força iônica da solução e, ainda, dos efeitos de íons competidores. Estes aspectos influenciam largamente as propriedades de adsorção, além de contribuir para a protonação dos grupos funcionais do material bioadsorvente. Deste modo, o conhecimento de como estas espécies metálicas se

comportam em solução pode contribuir para o entendimento do mecanismo de adsorção (troca iônica, atração eletrostática, quelação etc) (Vieira, 2008; Guibal, 2004).

Os metais em solução não estão sempre presentes como íons livres. Alguns outros íons, chamados ligantes ou contra-íons, são capazes de interagir com os íons metálicos formando compostos complexos. Os ligantes mais importantes presentes em águas naturais e efluentes industriais são Cl^- , HS^- , H_2S e OH^- , mas NH_3 , F^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CN^- , SCN^- , e PO_4^{3-} e os ligantes orgânicos que podem ter influência sobre a complexação de metais (Volesky, 1990).

Para um sistema aquoso em equilíbrio contendo vários metais e ligantes, a concentração de cada metal é a soma das concentrações dos íons livres e complexos. A especiação de um metal ou de um ligante depende da concentração total de todos os componentes. A variação da concentração total de um componente influencia a concentração dos outros componentes. A concentração dos íons metálicos livres aumenta proporcionalmente com a concentração total do metal e diminui com o aumento da concentração de um ligante (Volesky, 1990).

Padilha *et al.*, (2005) verificaram em seus estudos de bioadsorção de cloreto, sulfato e nitrato de cobre empregando a alga marinha *Sargassum* sp. em sistema contínuo constituído de quatro colunas de leito fixo, a seguinte ordem iônica seletiva: $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^-$. O ânion mais hidratado, o sulfato, apresentou o menor potencial para bioadsorção devido à esfera de hidratação formada, o que afetou a interação entre o íon cobre e os grupos carboxílicos presentes na estrutura da biomassa *Sargassum* sp.. O ânion nitrato, por possuir menor esfera de hidratação, apresentou em decorrência um maior potencial para bioadsorção do íon cobre pela biomassa.

2.6 Estudo de equilíbrio – Isotermas de Bioadsorção

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração do adsorvato na fase fluida e a concentração do adsorvato nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. A capacidade de bioadsorção teórica de um bioadsorvente em relação a um soluto é determinada pelas isotermas de bioadsorção, que são geralmente representadas por

modelos ou equações matemáticas que relacionam as concentrações de equilíbrio entre as fases numa determinada temperatura (Kratochvil e Volesky, 1998).

A técnica utilizada para gerar os dados de equilíbrio de bioadsorção é, em princípio, bastante simples. Uma quantidade conhecida do soluto é adicionada ao sistema contendo uma quantidade conhecida de bioadsorvente, admite-se, então, que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície bioadsorvente (Alleoni *et al.*, 1998).

Existem diferentes formas em que as isotermas podem se apresentar e cada uma dessas pode fornecer informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. A Figura 2.12 mostra uma das formas mais comuns, conforme McCabe *et al.* (2001), onde a isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do adsorbato no fluido. As isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto, quando estas são muito favoráveis, apresentam-se como uma função constante e são consideradas irreversíveis. As isotermas côncavas são desfavoráveis, pois altas concentrações de fluido são necessárias para baixas concentrações de adsorbato no sólido. Assim como na adsorção, no caso da bioadsorção, a biomassa, o pH e a temperatura são parâmetros que influenciam significativamente na forma da isoterma.

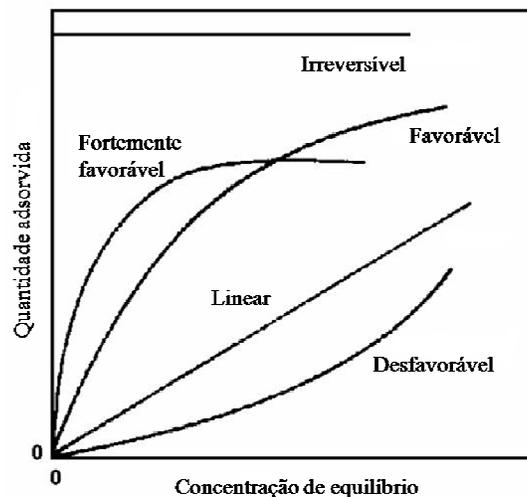


Figura 2.12 - Formas das isotermas de adsorção (fonte: McCabe *et al.*, 2001).

2.6.1 Isoterma de bioadsorção mono-componente

A isoterma de Langmuir é o modelo mais simples entre as isotermas de adsorção, e corresponde a um tipo de adsorção altamente idealizada, assumindo as seguintes hipóteses:

- As moléculas são adsorvidas em pontos discretos da superfície, denominados “sítios de adsorção”;
- Todas as espécies adsorvidas interagem com um único tipo de sítio;
- A quantidade máxima possível de adsorção é a que corresponde à monocamada, e
- A energia de uma espécie adsorvida é a mesma em qualquer ponto da superfície e é independente da presença ou ausência de moléculas adsorvidas na vizinhança, isto é, a superfície é completamente uniforme sob o ponto de vista energético.

A expressão do modelo de Langmuir para a adsorção de íons metálicos em sistema mono-componente é dada pela Equação 2.1:

$$q_j^* = \frac{q_m b_j C_j^*}{1 + b_j C_j^*} \quad (2.1)$$

em que:

q_j^* = quantidade de íon metálico adsorvido por unidade de massa adsorvente em equilíbrio, (mmol g⁻¹);

C_j^* = concentração do íon em solução não adsorvido em equilíbrio, (mmol L⁻¹);

q_m = quantidade máxima adsorvida de íon por unidade de massa do adsorvente para formar uma monocamada completa na superfície ($q = q_m$), (mmol g⁻¹);

b_j = constante relacionada com a energia de adsorção, (L mmol⁻¹).

As constantes da isoterma de Langmuir têm significado físico. O parâmetro b_j representa a razão entre a taxa de adsorção e dessorção, sendo que elevados valores deste parâmetro indicam forte afinidade do íon pelos sítios do material, enquanto que o parâmetro q_m representa o número total de sítios disponíveis no material adsorvente. Desta forma,

ambos os parâmetros refletem convenientemente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da bioadsorção.

Quando o modelo de Langmuir não se ajusta aos dados experimentais, considera-se geralmente que a adsorção ocorreu em multicamadas. Entretanto, essa não conformidade pode também indicar que a adsorção pode estar envolvendo mais de um tipo de ligação (iônica e covalente) (Avery e Tobin, 1993, citado por Cossich, 2000).

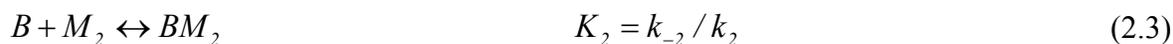
2.6.2 Isoterma de bioadsorção para mistura binária

Os efluentes industriais, em geral, são constituídos por uma complexa mistura de íons que no processo de bioadsorção competem entre si pelos sítios de ligação do material bioadsorvente. Desta forma é essencial a determinação da seletividade dos íons presentes em solução pelo material bioadsorvente. Este tipo de interação mais complexa entre os componentes dissolvidos e a superfície do bioadsorvente resulta em diferentes isotermas.

A compreensão do processo de bioadsorção dinâmico em colunas de leito fixo para o desenvolvimento dos processos de separação por bioadsorção é de fundamental importância para a análise e tratamento dos dados de equilíbrio em sistemas multicomponentes (Chong e Volesky, 1996).

2.6.2.1 Isoterma de Langmuir

O modelo da isoterma de Langmuir para uma mistura binária pode ser obtido a partir das seguintes equações cinéticas, 2.2 e 2.3 (Sánchez *et al.*, 1999):



em que:

M_1 = espécie metálica 1;

M_2 = espécie metálica 2;

B = representa os sítios livres.

Assumindo que o sistema de sorção está em equilíbrio, ou seja, não há variação das espécies químicas com o tempo $d[BM_1]/dt = 0$, $d[BM_2]/dt = 0$, então, a aplicação da lei da ação das massas resulta nas seguintes equações 2.4 e 2.5:

$$K_1 = \frac{[BM_1]}{[M_1][B]} \quad (2.4)$$

$$K_2 = \frac{[BM_2]}{[M_2][B]} \quad (2.5)$$

Fazendo um balanço dos sítios livres e ocupados, tem-se a equação 2.6:

$$[B_0] = [BM_1] + [BM_2] + [B] \quad (2.6)$$

O termo $[B_0]$ representa o número total de sítios por grama de material bioadsorvente.

Combinando as equações (2.4), (2.5) e (2.6), tem-se:

$$[B] = \frac{[B_0]}{K_1[M_1] + K_2[M_2] + 1} \quad (2.7)$$

Substituindo a equação (2.7) em (2.2) e (2.3), tem-se, respectivamente:

$$[BM_1] = \frac{[B_0]K_1[M_1]}{K_1[M_1] + K_2[M_2] + 1} \quad (2.8)$$

$$[BM_2] = \frac{[B_0]K_2[M_2]}{K_1[M_1] + K_2[M_2] + 1} \quad (2.9)$$

O termo $[BM_1]$ representa o número de sítios ocupados pela espécie M_1 por grama de material bioadsorvente.

Dividindo a equação (2.8) pela massa molar da espécie química M_1 , obtém-se a equação da isoterma binária de Langmuir com três parâmetros q_m , $b_1 = 1/K_1$ e $b_2 = 1/K_2$:

$$q_1^* = \frac{q_m C_1^* b_1}{1 + b_1 C_1^* + b_2 C_2^*} \quad (2.10)$$

2.7.2.2 Isoterma de Langmuir com Inibição

Este modelo considera a ocorrência das seguintes equações cinéticas:



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

$$[B_0] = [BM_1] + [BM_2] + [BM_1 M_2] + [B] \quad (2.15)$$

Aplicando a condição de equilíbrio nas equações cinéticas (2.11), (2.12), (2.13) e (2.14), e combinando com a equação (2.15), pode-se obter a seguinte expressão para a espécie $[M_1]$:

$$q_1^* = \frac{q_m C_1^* b_1 [1 + (K/b_1) C_2^*]}{1 + b_1 C_1^* + b_2 C_2^* + 2K C_1^* C_2^*} \quad (2.16)$$

em que:

q_m , $b_1 = 1/K_1$, $b_2 = 1/K_2$ e K são as constantes do modelo de Langmuir com inibição.

O parâmetro K está correlacionado com as constantes de equilíbrio por meio das expressões: $K = K_1 K_{12}$ e $K = K_2 K_{21}$.

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

2.6.2.3 Isoterma de Langmuir-Freundlich

Adicionando-se as constantes (k_1 , k_2) na forma de potência ao numerador e ao denominador da isoterma de Langmuir (Equação 2.10), obtém-se a isoterma do tipo Langmuir-Freundlich para mistura binária (Ruthven, 1984), representada pela expressão matemática:

$$q_1^* = \frac{q_m b_1 (C_1^*)^{k_1}}{1 + b_1 (C_1^*)^{k_1} + b_2 (C_2^*)^{k_2}} \quad (2.17)$$

2.6.2.4 Isoterma de Jain e Snowyink

No modelo original da isoterma de Langmuir, as espécies químicas M_1 e M_2 competem pela ocupação do mesmo sítio. Jain e Snowyink (1973), citados por Silva (2001), propuseram um modelo de adsorção para misturas binárias baseado na hipótese de que parte da adsorção ocorre sem competição quando $q_{m,1} \neq q_{m,2}$. Para $q_{m,1} > q_{m,2}$, o número de sítios na qual não existe competição é dada pela diferença ($q_{m,1} - q_{m,2}$). A representação matemática é dada pelas equações 2.18 e 2.19:

$$q_1^* = \frac{(q_{m,1} - q_{m,2}) b_1 C_1^*}{1 + b_1 C_1^*} + \frac{q_{m,2} b_1 C_1^*}{1 + b_1 C_1^* + b_2 C_2^*} \quad (2.18)$$

$$q_2^* = \frac{q_{m,2} b_2 C_2^*}{1 + b_1 C_1^* + b_2 C_2^*} \quad (2.19)$$

O primeiro termo do lado direito da equação (2.18) é a expressão da isoterma de Langmuir para o número de moléculas da espécie química M_1 que adsorve sem competição ($q_{m,1} - q_{m,2}$). O segundo termo representa o número de moléculas da espécie química 1 que adsorve sobre a superfície $q_{m,2}$ com competição da espécie M_2 , baseado no modelo de adsorção competitiva de Langmuir.

O número de moléculas da espécie M_2 que adsorve sobre a superfície $q_{m,2}$ com a competição da espécie M_1 , pode ser calculada pela equação (2.19).

2.7 Modelos Cinéticos de Bioadsorção

Para a compreensão adequada de um processo de adsorção é necessário se conhecer tanto suas propriedades de equilíbrio como sua cinética. Com isso é importante determinar como as taxas de adsorção dependem da concentração dos adsorvatos em solução e como essas taxas são afetadas pela capacidade de adsorção ou pelas características do adsorvente em relação à cinética. O termo cinética, em seu sentido literal, trata das mudanças nas propriedades químicas ou físicas do processo com o tempo.

A cinética de adsorção pode ser controlada por várias etapas, incluindo processos de difusão e interação. Três etapas podem ser enumeradas e aplicadas para a remoção de íons metálicos (Lee *et al.*, 2001):

- Difusão dos íons à superfície externa do adsorvente (podendo ser limitada por efeitos de filme na superfície do adsorvente);
- Difusão intraparticular, ou seja, a transferência dos íons metálicos da superfície aos sítios ativos, e
- Interação química (adsorção dos íons metálicos sobre os sítios ativos, via quelação, troca-iônica ou complexação).

Vários modelos têm sido usados para descrever os mecanismos de difusão de espécies metálicas. Estes mecanismos acontecem de duas formas principais: de um lado, a difusão da solução à camada limite do sólido (difusão externa) e de outro, a difusão no sólido, via transporte no poro ou na superfície (difusão intra-partícula). Cada um destes diferentes modelos consideram uma cinética de reação, controlada seja pela difusão intra-partícula, ou pela difusão externa, ou ainda uma combinação dos dois.

Alguns modelos que consideram que a cinética de adsorção seja principalmente controlada pela difusão externa como: o modelo de Lagergren (pseudo-primeira ordem) e o modelo de Ho e McKay (pseudo-segunda ordem). Estes assumem que a resistência à transferência de massa ocorre na camada externa do adsorvente.

Modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem serão detalhados para avaliar se a cinética de adsorção dos íons metálicos é prioritariamente controlada por

difusão externa, e o de Weber e Morris (1962), para avaliar se a cinética de adsorção é controlada por difusão intra-partícula.

2.7.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

Uma forma simples de analisar a cinética de adsorção de íons metálicos é utilizando a equação pseudo-primeira-ordem, ou relação de Lagergren, utilizando a Equação 2.20.

$$\frac{dq_t}{dt} = a_1(q_j^* - q_t) \quad (2.20)$$

onde:

a_1 = constante da taxa de adsorção pseudo-primeira ordem (h^{-1});

q_j^* = quantidade de íons metálicos adsorvidos no equilíbrio ($mmol L^{-1}$);

q_t = quantidade de íons metálicos adsorvidos em tempo t ($mmol L^{-1}$).

A solução da equação diferencial representado pela Equação (2.20), na condição inicial, $q(0) = 0$, é dada pela Equação (2.21):

$$q_t(t) = q_j^*(1 - e^{-a_1 t}) \quad (2.21)$$

2.7.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

Este modelo foi proposto por Ho e McKay (1999) e é baseado na capacidade de adsorção no equilíbrio, expresso na Equação 2.22.

$$\frac{dq_t}{dt} = a_2(q_j^* - q_t)^2 \quad (2.22)$$

em que:

a_2 = constante da taxa de adsorção pseudo-segunda ordem, ($g (mmol \text{ min})^{-1}$).

A solução da equação diferencial representada pela Equação (2.22) é dada pela Equação (2.23):

$$q(t) = q_j^* \frac{q_j^* a_2 t}{q_j^* (a_2 t) + 1} \quad (2.23)$$

2.7.3 Difusão intra-partícula

Dentre os modelos mais utilizados, e que consideram que a cinética de adsorção é controlada pela difusão intra-partícula está o de Weber e Morris (1962), descrito pela equação 2.24. Este considera que a taxa de agitação é suficientemente alta de modo que a difusão é somente controlada pela transferência de massa intra-particular.

Em estudos de difusão, muitas vezes a taxa do processo é expressa em termos da raiz quadrada do tempo, isto é, na forma da curva $q=f(t^{0.5})$. A forma global destas curvas está relacionada a vários fenômenos, embora a parte inicial linear seja atribuída à difusão intra-partícula. O gradiente da parte linear da curva é definido como um parâmetro a_3 ($\text{mmol (g}^{-1} \text{ min}^{-1/2})$), o qual é característico da taxa do processo de adsorção no início, embora não tenha uma dimensão usual de uma constante de taxa.

$$q_t = a_3 t^{0.5} \quad (2.24)$$

2.8 Remoção dinâmica por bioadsorção em coluna de leito fixo

O estudo de adsorção em sistemas dinâmicos reflete melhor o comportamento real do processo, pois estes envolvem fluxo líquido e transferência de massa complexa. O comportamento dinâmico envolve a saturação ao longo de uma coluna em relação ao tempo, espaço e comprimento da coluna de adsorção, simultaneamente (Volesky, 2001), enquanto que, nos experimentos em batelada, varia somente com o tempo (Sánchez *et al.*, 1999).

O projeto de colunas de adsorção ou troca iônica, apesar de serem ocorrências distintas, segue basicamente os mesmos procedimentos. O comportamento de troca iônica ou adsorção pode ser evidenciado de maneira dinâmica, e nestes casos, longe do equilíbrio, a troca ocorre de forma mais aproximada aos processos industriais. Os sistemas contínuos

mais comumente utilizados são os de leito fixo. Trata-se de uma operação de separação altamente seletiva que pode remover até mesmo traços de componentes iônicos de grandes volumes de soluções diluídas (Barros *et al.*, 2001).

O processo de adsorção em colunas de leito fixo é geralmente o mais empregado, pois oferece como vantagens o pequeno espaço, a operação simples, a possibilidade de tratamento de grandes volumes de efluentes de forma contínua, rendimento considerável e a capacidade de acomodar variações na concentração de metais na alimentação, além de favorecer a ampliação da escala de laboratório para a escala industrial (Costa, 1998; Valdman *et al.*, 2001).

O leito fixo é constituído por uma coluna preenchida com o sólido adsorvente para remoção da substância a ser removida diluída em um fluido. Utiliza-se leito com vazão de operação suficientemente baixa para não permitir que as partículas sólidas se movimentem dentro da coluna, ou seja, a força da gravidade sobre o sólido seja maior do que a força de arraste do fluido sobre as partículas, não ocorrendo expansão ou fluidização do leito.

Em um leito fixo o fluido geralmente escoar pela parte inferior até a parte superior, por onde deixa o leito. Em alguns sistemas, principalmente quando o adsorvente é frágil, utiliza-se o fluxo descendente porque o fluxo ascendente poderia movimentar as partículas, causar atrito destas com a parede do leito e arrastar o adsorvente.

A adsorção/troca iônica em sistemas multicomponentes é um fenômeno complexo que requer atenção para o projeto de colunas de remoção de metais de despejos industriais, haja vista a grande quantidade de espécies presentes em sua composição e as suas interações (Veit, 2006).

Em colunas de leito fixo a avaliação do desempenho dos adsorventes é realizada por meio das curvas de concentração de efluente versus tempo (curvas de ruptura). Estas são obtidas em função dos parâmetros de fluxo da coluna, equilíbrio de sorção e fatores de transporte de massa (Volesky, 2003a).

2.8.1 Curva de Ruptura

A representação cinética dos dados experimentais de ensaios de adsorção na forma de curva de ruptura é característica de sistemas que operam tanto em leito fixo como

fluidizado. O comportamento curvilíneo da curva de ruptura delinea uma região do leito na qual está ocorrendo a adsorção, conforme mostrado na Figura 2.13.

Essa região é definida como a zona de transferência de massa (ZTM), que é a área ativa do leito onde a adsorção ocorre. O acompanhamento da forma das ZTM é realizado por meio do monitoramento da concentração do efluente na saída da coluna de troca. A curva de ruptura é representada graficamente por C_{saida}/C_0 versus t , em que C_{saida}/C_0 corresponde à razão da concentração na saída da coluna e a concentração inicial, e t corresponde ao tempo de fluxo do fluido pela coluna.

A Figura 2.13 exemplifica um caso de escoamento de fluxo ascendente em leito fixo. No início do processo as partículas sólidas estão livres do soluto e o material adsorve rapidamente o adsorvato no primeiro contato (Figura 2.13 a). Com o decorrer do processo, a ZTM se desloca para as regiões superiores do leito, fazendo com que esta região diminua com o tempo. Em um determinado tempo, caracterizado pela Figura 2.13 (b), praticamente metade do leito está saturado com o soluto, porém a concentração do efluente é ainda praticamente igual a zero.

Quando a ZTM alcançar a parte superior do leito, e a concentração do soluto na saída da coluna aumentar sensivelmente, diz-se que o sistema iniciou a ruptura, atingindo o ponto PR (breakthrough), conforme mostrado na Figura 2.13 (c). Geralmente o ponto de ruptura é o tempo no qual a concentração de saída do soluto atinge 5% de sua concentração inicial.

O ponto de exaustão, PE, representado na Figura 2.13 (d) ocorre quando a ZTM atinge o topo do leito e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta rapidamente e então mais lentamente até igualar-se substancialmente ao valor da concentração inicial da solução.

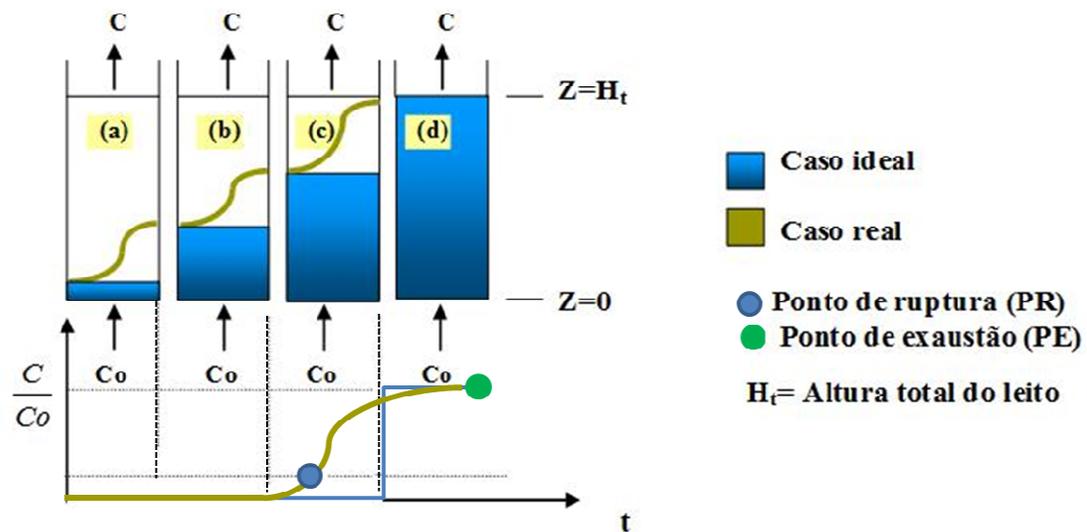


Figura 2.13 - Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de leito fixo (fonte: Barros *et al.*, 2001).

A ZTM se move de maneira homogênea e a velocidade constante quando a taxa de alimentação da carga no sistema é constante. Quanto menor for o comprimento da ZTM, mais próximo da idealidade (função degrau) o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de remoção.

A curva de ruptura e o ponto de ruptura dependem das propriedades do adsorvente (trocador iônico), da composição da solução alimentada e das condições de operação (Helfferich, 1995).

A faixa de tamanho das partículas e a densidade de empacotamento devem permitir que o sistema opere corretamente. Tamanho de partícula muito pequeno e densidade de empacotamento elevada resultam em excessiva perda de carga, bem como tamanho de grão muito pequeno em conjunto com densidade de empacotamento muito baixa resultam na formação de caminhos preferenciais (Pansini, 1996).

A ZTM depende da isoterma de equilíbrio, pois sofre influência da temperatura e da concentração dos componentes, da vazão volumétrica e das taxas de transferência de massa intra e interpartícula (McCABE *et al.*, 2001). Macroscopicamente, o aumento da vazão resulta em uma diminuição do tempo de residência do fluido no leito e, conseqüentemente, em uma baixa utilização da capacidade do leito. Microscopicamente, é esperado que o

aumento da vazão diminua a resistência à difusão no filme externo, sem alterar a difusão dos íons no interior da partícula.

Isotermas muito favoráveis (convexas) originam pequenos comprimentos de ZTM, quando a coluna é operada com mínima resistência difusional. Para esse tipo de isoterma, um comportamento de remoção quase como um degrau é esperado e ocorrem as seguintes etapas, sendo que nenhuma delas é a etapa controladora: difusão dos íons da fase líquida para a superfície do sólido; difusão dos íons da superfície para o interior do sólido até o sítio de troca; adsorção dos íons no sítio ativo; difusão dos íons substituídos do interior do sólido para sua superfície; difusão dos íons substituídos da superfície do sólido para o interior da fase líquida.

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Soluções de metais

Para realização deste estudo, soluções sintéticas de Cu^{2+} e Ni^{2+} foram preparadas a partir de sais nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), marca Vetec). As concentrações foram expressas em mmol L^{-1} . O pH da solução foi ajustado a 4,5 utilizando ácido nítrico HNO_3 (0,5 M). A concentração dos metais pesados foi determinada por Espectrometria de Emissão à Plasma Induzida por Alta Frequência (ICP-AES), utilizando o espectrômetro JY 2000 (Jobin-Yvon, Longjumeau, France) durante as atividades desenvolvidas na École des Mines d'Alès – França, e em Espectrofotômetro de Absorção Atômica – AA 100 – Perkin Elmer do Laboratório de Engenharia Ambiental – Unicamp.

3.2 Alginatos comerciais

Na alga marinha marrom utilizada como bioadsorvente o alginato é o principal biopolímero responsável pela bioadsorção dos íons metálicos. Visando uma melhor compreensão da participação deste biopolímero, optou-se por efetuar estudo com dois diferentes alginatos comerciais extraído de algas marrons, com diferentes relações M/G, na bioadsorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} .

Dois tipos diferentes de alginato comercial extraído de algas marrons foram estudados: alginato A (Fluka, Sigma-Aldrich, 71238-250g, lote 13807061) e alginato B (Acros Organics, 177775000, lote A0207320).

Foram caracterizados quanto a relação M/G e em seguida foi realizado estudo cinético e de equilíbrio (em batelada) destes íons utilizando esferas de alginato preparadas a partir destes materiais comerciais.

3.2.1 Caracterização dos alginatos comerciais: determinação da relação M/G

As amostras de alginato comerciais foram analisadas por Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear, ^1H RMN, e a composição dos ácidos manurônico (M) e gulurônico (G) determinada de acordo com Grasdalen *et al.*, (1979). Esta técnica é apropriada para caracterizar a composição e a seqüência da distribuição dos ácidos manurônico (M) e gulurônico (G) em amostras de alginato, particularmente quando quantias pequenas de amostras estão disponíveis (Grasdalen *et al.*, 1979; Larsen *et al.*, 2003).

Devido à elevada viscosidade do alginato quando dissolvido em água, as amostras foram hidrolisadas parcialmente com HCl (Larsen *et al.*, 2003; Torres *et al.*, 2007), antes de serem submetidas a análise de ^1H RMN. Em seguida foi utilizada a metodologia proposta por Davis *et al.*, (2004). As amostras são diluídas em D_2O e analisadas em um equipamento Bruker 250.

A fração do ácido gulurônico (F_G) para as amostras de Alginato comercial 1 e 2 foram calculadas utilizando valores da intensidade dos picos (Larsen *et al.*, 2003): I_A (G-1) em aproximadamente 5,06 ppm, I_B (G-5) em 4,4 ppm e I_C (M-1) em 4,7 ppm (Torres *et al.*, 2007).

De acordo com a equação 3.1.

$$F_G = \frac{I_A}{I_B + I_C} \quad (3.1)$$

A Fração de M foi determinada de acordo com a equação 3.2:

$$F_M = 1 - F_G \quad (3.2)$$

E a relação M/G dada pela equação 3.3:

$$\frac{M}{G} = \frac{(1 - F_G)}{F_G} \quad (3.3)$$

3.2.2 Preparação das esferas de alginato

Para utilização como adsorvente foram preparadas esferas de alginato de cálcio. Uma solução de alginato de sódio foi preparada dissolvendo 2 g de alginato em 100 mL de água deionizada sob alta agitação. A solução foi então gotejada em uma solução aquosa de cloreto de cálcio a 4% ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, marca Nuclear), como mostrado na Figura 3.1. As esferas de alginato formadas foram mantidas em contato com cloreto de cálcio por 24 horas. Em seguida foi realizada a lavagem com água deionizada e a secagem a temperatura ambiente. O mesmo procedimento foi realizado para os dois tipos de alginato comercial.

Após a secagem, as esferas de alginato obtidas foram separadas por peneiramento em diâmetro médio de 0,855 mm, cujo tamanho foi definido em estudos preliminares. A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para analisar a forma e a superfície das esferas obtidas.

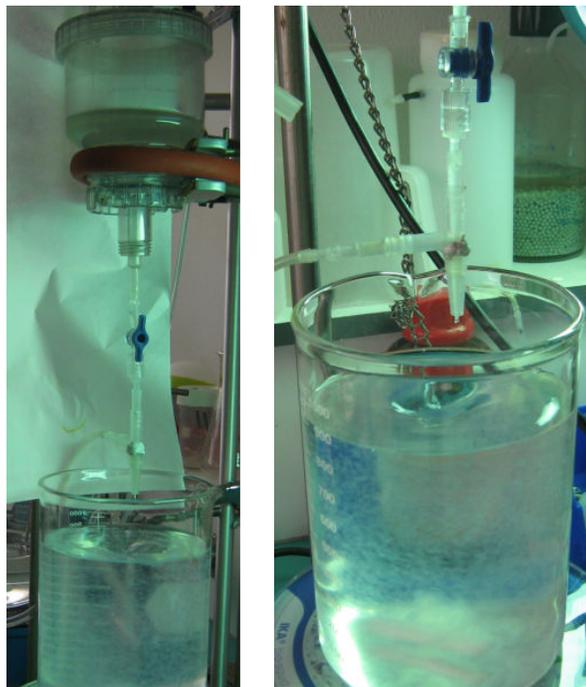


Figura 3.1 - Sistema de preparação de esferas de alginato (Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel - École des Mines d'Alès, França).

3.2.3 Cinética de adsorção dos íons Cu²⁺ e Ni²⁺ em esferas de alginato comercial

O comportamento da cinética de adsorção dos íons Cu²⁺ e Ni²⁺ (monocomponente) foi estudado utilizando como bioadsorvente as esferas obtidas dos dois alginatos comerciais, com o objetivo de avaliar a taxa de adsorção em função do tempo. Os ensaios foram realizados com esferas de alginato (1 g) adicionadas a 500 mL da solução metálica (pH 4,5 e agitação de 175 rpm) na concentrações iniciais dos íons de Cu²⁺ e Ni²⁺ de 4 mmol L⁻¹.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 2.20), pseudo-segunda ordem (Equação 2.22) e modelo difusão intra-partícula (Equação 2.23) foram ajustados aos dados experimentais obtidos. O ajuste foi realizado por regressão não linear utilizando o software Origin 6.0.

3.2.4 Equilíbrio de adsorção dos íons Cu²⁺ e Ni²⁺ em esferas de alginato

Para obtenção dos dados de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos foi utilizado o método estático, no qual uma série de soluções (100 mL) com diferentes concentrações dos íons metálicos, foram colocadas em contato com 0,2 g de bioadsorvente, a uma temperatura de 20 °C, sob agitação de 175 rpm e pH = 4,5, ajustado com ácido nítrico 0,05 M. O modelo de Isoterma de Langmuir ajustado foi utilizado para ajustar os dados de equilíbrio (Equação 2.1). O ajuste foi realizado por regressão não linear utilizando o software Origin 6.0.

A capacidade de adsorção para cobre e níquel pelas esferas de alginato foi calculada de acordo com o balanço de massa, equação 3.4.

$$q_j = \frac{(C_j^0 - C_f)V}{m_s} \quad (3.4)$$

em que:

q_j = capacidade de adsorção do íon metálico j (mmol g⁻¹);

C_j^0 = concentração inicial do íon metálico j na alimentação (mmol L⁻¹);

C_f = concentração final do íon metálico após o equilíbrio ter sido alcançado (mmol L⁻¹);

V = volume de solução (L);

m_s = massa seca de alginato (g).

3.3 Alga Marinha *Sargassum filipendula*

A alga marinha *Sargassum filipendula* mostrada na Figura 3.2 foi coletada no litoral norte de São Paulo (São Sebastião) pelo Centro de Biologia Marinha da Universidade de São Paulo (CebiMar), em agosto de 2007. O mesmo lote de alga foi utilizado em todo o estudo.

Após a coleta a alga foi lavada com água destilada e submetida à secagem a 60 °C por 24 horas e então armazenada. A biomassa foi triturada e separada por peneiramento no diâmetro médio de 0,855 mm. O diâmetro de partícula foi definido em estudos preliminares de fluidodinâmica no sistema de coluna de leito poroso.

A temperatura de secagem foi definida pelo estudo da cinética de secagem realizado por Cavalcante (2003), cujo resultado mostrou que essa temperatura é adequada para manutenção das condições de armazenagem sem que ocorra formação de fungos e alteração das cavidades (poros) com material celular.



Figura 3.2 – Amostra de alga *Sargassum filipendula* coletada em São Sebastião/SP/Brasil.

3.3.1 Extração e caracterização do alginato da alga marinha *Sargassum filipendula*

- **Extração**

Com a finalidade de determinar a relação M/G do alginato presente na alga foi feita a extração do alginato de acordo com o método proposto por Percival e MacDowell, (1967). Uma alíquota de 10 g de alga foi colocada em contato com formaldeído (2 %) por 24 horas, após este período a amostra foi lavada e misturada com uma solução de HCl 0,2M por mais 24 horas. O tratamento com formaldeído e HCl tem a função de retirar os compostos fenólicos e clarificar o material. Seguiu-se novamente lavagem com água destilada. A extração foi realizada com uma solução 2 % de carbonato de sódio.

A extração foi realizada com Na_2CO_3 , marca Ecibra. Na presença de excesso de Na_2CO_3 , o ácido algínico é convertido em alginato de sódio e solubilizado (Davis *et al.*, 2003b). A extração foi realizada a 80 °C (Torres *et al.*, 2007) durante 3 horas, o conteúdo foi então filtrado a vácuo para a eliminação dos resíduos de algas e impurezas. Em seguida adicionou-se etanol à solução para retirada de parte da água e precipitação do produto (Figura 3.3a). O alginato extraído apresentou textura similar a uma borracha e coloração amarela, como mostra a Figura 3.3(b). Aproximadamente 2,5 g de alginato foi extraído da amostra inicial, com um rendimento de aproximadamente 25 %.

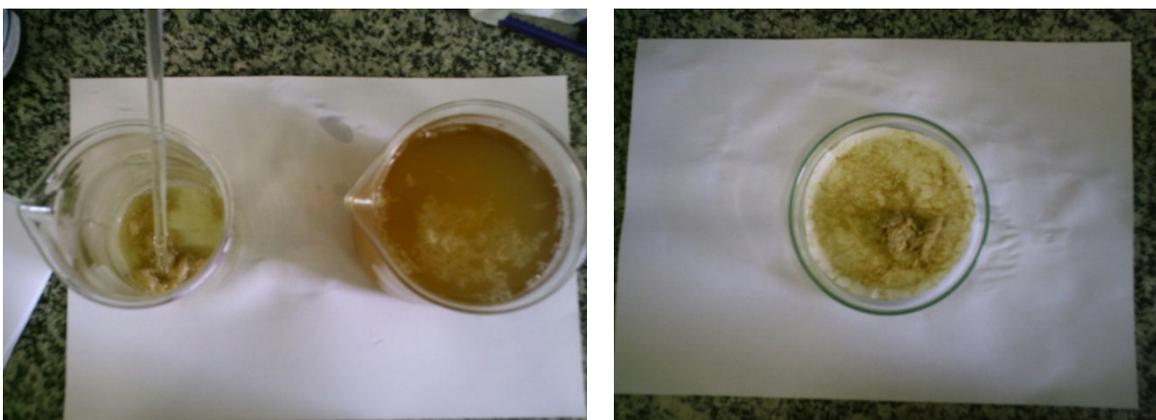


Figura 3.3 – (a) Precipitação do alginato após adição de etanol, (b) Alginato extraído.

- **Determinação da relação M/G**

Após a extração do biopolímero alginato da alga marinha, foi determinada a relação entre os ácidos manurônico (M) e gulurônico (G), através da técnica de Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear em estado sólido, MAS ^{13}C RMN, equipamento INOVA 500.

Esta técnica de ^{13}C RMN, tem como vantagem ser aplicável diretamente da amostra em estado sólido, sem a necessidade da hidrólise parcial da amostra. Normalmente a hidrólise parcial é usada para diminuir a viscosidade de soluções com peso molecular alto como em alginatos, antes da realização de análises de ^1H ou ^{13}C RMN em estado líquido. No entanto, esta hidrólise pode induzir a precipitação de certa quantidade de alginato e com isto mascarar os resultados (Llanes *et al.*, 1997).

3.3.2 Tratamento ácido da alga marinha em diferentes condições de pH

A biomassa (5 g) foi colocada em contato com soluções de HCl (500 mL), em diferentes pH: 5,0; 4,0; 3,0 e 2,0. Após o contato da biomassa com estas soluções, foi observado um ligeiro acréscimo do pH. Soluções de HCl (0,05, 0,5 e 1M) foram utilizadas para ajustar sistematicamente o pH da solução no valor desejado até que ocorresse sua estabilização. Cuidados foram tomados para que durante os constantes ajustes o pH não sofresse redução a valores abaixo do pH de estudo.

Analisou-se a perda de massa para cada condição de tratamento com solução de HCl (pH: 5,0; 4,0; 3,0 e 2,0), para tanto, pesou-se a alga antes e após o tratamento ácido.

Após a acidificação da biomassa, foi então avaliado o efeito do tratamento (em cada valor de pH) na capacidade de bioadsorção dos íons metálicos cobre e níquel pela biomassa.

Este estudo foi realizado em batelada, no qual uma amostra de 100 mL da solução metálica (sistema monocomponente), na concentração de 4 mmol L^{-1} (pH 4,5) foi posta em contato com 0,5 g de biomassa (*in natura* e acidificada em pH 5,0; 4,0; 3,0 e 2,0), sob agitação (175 rpm) e temperatura de 20°C por 6 horas. As amostras foram então filtradas e a concentração da fase fluida analisada.

3.3.3 Determinação do ponto de carga nula, pH_{ZPC} , da alga

O procedimento apresentado por Davranche *et al.* (2003), foi utilizado para determinar o pH de carga nula (pH_{zpc}) da biomassa natural e acidificada (pH 5,0). Como as unidades moleculares da biomassa são constituídas por diferentes grupos funcionais ionizáveis, como OH, COOH, SO₄ etc., a determinação do pH no qual o somatório das cargas superficiais destas moléculas se igualam a zero é uma propriedade importante, pois pode fornecer um aproximação da distribuição das cargas em função do pH.

Este modelo mostra que surgem cargas superficiais em sólidos, que são provenientes de reações entre a superfície e o ácido ou base. Com isso, de acordo com o pH da solução, a superfície dos sólidos é carregada diferentemente e pode se comportar como um trocador aniônico ou catiônico.

A metodologia utilizada para determinação da carga total da superfície da biomassa, q (mol/g), foi a titulação potenciométrica. Seguiu-se o modelo descrito por Stumm (1992), que mostra que as cargas de superfície do sólido resultam de uma reação ácido-base (Modelo de Complexação de Superfície).

O procedimento experimental consistiu na titulação de duas suspensões contendo 5 g da biomassa em 100 mL de CH₃COONH₄ (0,1 M) como eletrólito de suporte, uma com CH₃COOH (0,3 M) e outra com NH₄OH (0,25 M). Esta titulação foi realizada em uma ampla faixa de concentração do ácido e da base. Neste trabalho, para determinação do pH_{zpc} , foi utilizado eletrodo de vidro e um medidor de pH da marca OAKTON.

A carga superficial da biomassa, Q em unidade de mol g⁻¹, foi obtida pela equação 3.5:

$$Q = \frac{C_a - C_b + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{C_s} \quad (3.5)$$

onde C_a e C_b são as concentrações (mol L⁻¹) de ácido e base corrigidas respectivamente e C_s é a concentração de sólido em suspensão (g L⁻¹).

O valor do pH_{zpc} sólido corresponde ao pH onde a curva cruza o eixo x ($Q = 0$).

3.3.4 Análise da morfologia da superfície da alga exposta a diferentes condições

Para análise da superfície da alga, antes e após a acidificação da biomassa e em diferentes pH, foi utilizado o microscópio eletrônico *FEI Quanta 200* (*FEI Company* - França). As amostras, no diâmetro médio de partícula 0,855 mm, foram recobertas com uma fina camada de ouro (por ser bom condutor de elétrons) por um metalizador e fixada no porta-amostra por uma fita adesiva de carbono.

3.3.5 Distribuição das espécies metálicas na superfície da alga

A técnica de EDX (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X) acoplada a MEV foi utilizada para caracterizar as espécies presentes na alga e fazer um mapeamento da distribuição das espécies metálicas de Cu^{2+} e Ni^{2+} na superfície do bioadsorvente.

O mapeamento foi realizado utilizando microscópio eletrônico de varredura e o detector de raios-X acoplado ao *software* para tratamento dos dados (*Inca Energy Program 350*). As imagens foram feitas especialmente utilizando detector de elétrons retroespalhados, o qual pode ser utilizado para detectar contraste entre áreas com diferentes composições químicas. O tempo para mapeamento foi de 20 minutos.

É importante destacar que o objetivo desta análise é permitir a avaliação de dados qualitativo e não quantitativo.

3.3.6 Determinação dos grupos funcionais participantes da bioadsorção

A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). As frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra.

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise para determinar o espectro infravermelho mais rapidamente. Contudo, ao invés de se coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática,

a luz IV (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro. Depois de passar pela amostra o sinal medido é o interferograma. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal resulta-se em um espectro idêntico ao da espectroscopia IV convencional (dispersiva).

A fim de se fazer medidas em uma amostra, um raio monocromático de luz infravermelha é passado pela mesma, e a quantidade de energia transmitida é registrada. Repetindo-se essa operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse (normalmente 4000-400 cm^{-1}) um gráfico pode ser construído, com "número de onda" em cm^{-1} no eixo horizontal e transmitância em % no eixo vertical.

FTIR foi empregada para confirmar a presença dos grupos funcionais em amostras de alga marinha *Sargassum filipendula* e observar as mudanças destes grupos funcionais após o processo de bioadsorção dos íons metálicos Cu^{2+} e Ni^{2+} e após o tratamento ácido da biomassa (pH 5,0). Os espectros foram obtidos na faixa de 4000-650 cm^{-1} utilizando-se o instrumento FTIR da Nicolet Protegé 460, com acessório ATR de cristal de germânio.

3.3.7 Especiação Química

Diagramas de especiação da distribuição das espécies metálicas em função do pH, para soluções aquosas com as espécies de Cu^{2+} e Ni^{2+} , foram simulados usando o software HYDRA (Hydrochemical Equilibrium - Constant Database). Estes diagramas foram construídos para concentrações que correspondem às máximas utilizadas neste estudo, no caso, 4 mmol L^{-1} para Cu^{2+} e Ni^{2+} em sistemas isolados e 8 mmol L^{-1} , fração de 0,5 para sistema binário de $\text{Cu}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$.

A especiação foi efetuada considerando as razões estequiométricas dos sais de metal utilizados. Os diagramas de especiação foram feitos considerando somente as propriedades das soluções aquosas (concentração, pH, força iônica), embora as propriedades do sólido (forma, carga, massa, etc.) possam também influenciar na especiação metálica. Portanto, os diagramas de especiação simulados podem não refletir totalmente a situação real quando os íons metálicos estão em contato com o bioadsorvente.

3.4 Bioadsorção dos metais em sistema contínuo com alga acidificada

A alga particulada de diâmetro médio de 0,855 mm e acidificada a pH 5,0 foi utilizada nos ensaios experimentais em sistema monocomponente e binário em regime contínuo para a obtenção das curvas de ruptura e das isothermas dinâmicas.

3.4.1 Ensaios dinâmicos em coluna

Nos estudos em operação contínua utilizou-se uma coluna de acrílico, com 1,1 cm de diâmetro interno e 11 cm de altura, acoplada a uma bomba peristáltica e a um coletor de frações programável, como apresentado na Figura 3.4.



Figura 3.4 - Sistema experimental dinâmico (Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel - École des Mines d'Alès, França).

As condições operacionais foram a temperatura ambiente (20 – 25 °C), o pH da alimentação ajustado em 4,5 com ácido nítrico (0,05 M), 3 g da alga acidificada (pH 5,0) de diâmetro médio de 0,855 mm e vazão de alimentação de 5 mL min⁻¹.

A preparação da coluna consistiu no preenchimento da mesma com a biomassa algácea acidificada, mantida em contato com água deionizada por um período de 12 horas, para a sua hidratação e em seguida a solução metálica (cobre e/ou níquel) era alimentada ascendentemente por uma bomba peristáltica Masterflex.

Durante os ensaios experimentais, amostras foram coletadas no topo da coluna em intervalos de tempo pré-estabelecidos para se obter as respectivas curvas de ruptura ($C_{\text{Saída}}/C_0$ versus t). A coleta era efetuada até que o equilíbrio fosse alcançado no sistema, ou seja, até a exaustão da coluna. Os valores de pH eram monitorados nas amostras coletadas.

Para a obtenção dos dados de equilíbrio foram realizados experimentos de remoção dos íons metálicos Cu^{2+} e Ni^{2+} individualmente e em mistura em coluna de leito fixo. As concentrações da solução de alimentação e as composições utilizadas nos experimentos estão apresentadas na Tabela 3.1.

3.4.2 Equilíbrio dinâmico em sistemas monocomponente e binário

As isotermas foram obtidas com os dados experimentais das curvas de ruptura até a completa saturação do leito. Cada ponto da isoterma corresponde a um ensaio dinâmico realizado conforme item 3.4.1. Para cada condição de concentração da Tabela 3.1 foram obtidas as capacidades de bioadsorção nas mesmas condições de operação (quantidade de biomassa, vazão, densidade, porosidade, temperatura e pH da solução). Os modelos: Isoterma de Langmuir monocomponente (Equação 2.1), isoterma de Langmuir bicomponente (Equação 2.10), isoterma de Langmuir com inibição (bicomponente) (Equação 2.16), isoterma de Langmuir-Freundlich (bicomponente) (Equação 2.17) e Equação de Jain e Snowying (bicomponente) (Equação 2.17, 2.18), foram ajustados aos dados de equilíbrio.

3.4.3 Capacidade de bioadsorção em coluna

A quantidade do íon metálico removido no processo em coluna de leito fixo pela biomassa pré-tratada foi calculada utilizando a equação (3.6) considerando as curvas de ruptura obtidas experimentalmente.

Tabela 3.1 - Concentração da solução e composição da alimentação.

Concentração total dos íons em solução (C_T) (mmol L⁻¹)	Fração Equivalente de Cu²⁺ (x_{Cu})	Fração Equivalente de Ni²⁺ (x_{Ni})
4,18	1,00	0
4,01	0	1,00
4,08	0,47	0,53
3,00	1,00	0
3,00	0	1,00
3,11	0,45	0,55
3,06	0,24	0,76
2,98	0,74	0,26
2,12	1,00	0
2,15	0	1,00
2,10	0,49	0,51
1,93	0,25	0,75
1,95	0,755	0,25
1,51	1,00	0
1,50	0	1,00
1,45	0,49	0,51
1,44	0,24	0,76
1,47	0,74	0,26
0,97	1,00	0
1,08	0	1,00
1,01	0,48	0,52
1,02	0,23	0,77
0,95	0,74	0,26
0,50	1,00	0
0,50	0	1,00
0,48	0,50	0,50
0,50	0,25	0,75
0,49	0,74	0,26
0,29	1,00	0
0,30	0	1,00

$$q_j = \frac{C_j^0 \dot{Q}}{1000m_s} \int_0^t \left(1 - C_{saída,j} \Big|_{z=L} / C_j^0\right) dt \quad (3.6)$$

em que:

q_j = capacidade de bioadsorção do íon metálico j (mmol g⁻¹);

$C_{saída,j} \Big|_{z=L}$ = concentração do íon metálico j na saída da coluna (mmol L⁻¹);

C_j^0 = concentração inicial do íon metálico j na alimentação (mmol L⁻¹);

\dot{Q} = vazão volumétrica da solução metálica (cm³ min⁻¹);

t = tempo (min) e m_s = massa seca do material bioadsorvente (g).

A parte integral da equação 3.6 foi resolvida por integração numérica utilizando o programa computacional ORIGIN 7.0.

3.5 Determinação da porosidade do leito

A porosidade do leito (ε_L) foi determinada pela medida do volume de vazios. Para tanto, ao término de cada ensaio, a solução metálica contida na coluna foi escoada pela parte inferior da mesma por um período de 12 horas. Após o completo esgotamento da solução, com o auxílio de uma bomba peristáltica, água deionizada contida em um recipiente foi alimentada à coluna até o preenchimento do leito. A quantidade de água deionizada utilizada para preenchimento do leito (V_V) foi calculada pela diferença entre o volume inicial e final contido no recipiente, e a porosidade do leito (ε_L) determinada pela equação (3.7):

$$\varepsilon_L = \frac{V_V}{V_L} \quad (3.7)$$

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

3.6 Modelagem das curvas de ruptura dos sistemas simples e binários

O modelo matemático empregado para ajustar as curvas de ruptura obtidas experimentalmente foi o proposto por Silva (2001). Um balanço de massa foi realizado em um volume da coluna para a fase líquida e para a fase sólida (bioadsorvente). As seguintes hipóteses são consideradas no desenvolvimento do modelo:

- Processo isotérmico e isobárico;
- Porosidade do leito constante;
- Propriedades físicas constantes;
- Adsorção somente na superfície da partícula (isoterma de Langmuir);
- Resistência à transferência de massa radial desprezível e;
- Escoamento empistonado sem perda de carga.

Este modelo matemático partiu de um balanço de massa diferencial realizado na coluna para cada espécie j na fase fluida representado pela equação 3.8, na condição inicial dada pela equação 3.9 e condições de contorno, pelas equações 3.10 e 3.11:

$$\frac{\partial C_j}{\partial \tau} + \rho_L \frac{(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \frac{\partial q_j}{\partial \tau} = \frac{\partial C_j}{\partial \xi} + \frac{1}{Pe_L} \frac{\partial^2 C_j}{\partial \xi^2} \quad (3.8)$$

$$C_j(\xi, 0) = C_0 \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial \xi} = Pe_L (C_j(\tau, 0) - C_j^0) \quad \xi = 0 \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial \xi} = 0 \quad \xi = 1 \quad (3.11)$$

em que:

C_j = concentração da espécie j na fase fluida (mmol L^{-1});

C_j^0 = concentração da alimentação da espécie j na fase fluida (mmol L^{-1});

D_L = coeficiente de dispersão axial ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$);

L = comprimento do leito (cm);

q_j = concentração da espécie j na partícula bioadsorvente (mmol g^{-1});

t = tempo (min);

u = velocidade superficial (cm min^{-1});

z = coordenada espacial na direção da altura do leito (cm);

ε_L = fração de vazios do leito;

ρ_L = densidade do leito, massa do sólido em base seca por volume do leito (g L^{-1});

ξ = coordenada axial adimensional ($z L^{-1}$);

t = tempo adimensional ($tu L^{-1}$);

Pe_L = número de Peclet para o leito ($Lu D_L^{-1}$).

Para descrever a taxa de bioadsorção da espécie j na fase sólida, dois modelos podem ser utilizados: o modelo de resistência à difusão intra-partícula ou o modelo de resistência à difusão no filme externo. Em virtude do modelo baseado na resistência a transferência de massa no bioadsorvente *Sargassum filipendula* ter representado melhor a dinâmica da sorção dos íons cromo, cobre e sua mistura em coluna no estudo desenvolvido por Silva (2001) empregou-se também este modelo no presente trabalho.

Assumindo que a força propulsora para a transferência de massa é linear com a concentração no bioadsorvente, esta condição é representada pela equação (3.12) e pela condição inicial dada na equação 3.13:

$$\frac{\partial q_j}{\partial \tau} = -St_D (q_j - q_j^*) \quad (3.12)$$

$$q_j(\xi, 0) = q_0 \quad (3.13)$$

em que:

q_0 = concentração inicial da espécie j na partícula bioadsorvente (mmol g^{-1});

q_j^* = concentração de equilíbrio da espécie j no bioadsorvente (mmol g^{-1});

St_D = número de Stanton ($K.L u^{-1}$);

K = coeficiente global de transferência de massa da espécie j no bioadsorvente (min^{-1}).

A relação de equilíbrio entre as fases é representada pelo modelo de isoterma de Langmuir, para os ajustes monocomponentes. Para o sistema binário o modelo que melhor se ajustar aos dados experimentais será utilizado para representar a relação de equilíbrio. Os seguintes modelos serão testados: Isoterma de Langmuir monocomponente, isoterma de Langmuir bicomponente, Langmuir com inibição, Jain e Snowying e Langmuir-Freundlich.

Silva (2001) utilizou para a solução do sistema de equações parciais o método do volume finito descrito por Maliska (1995). Este método subdivide o problema em elementos de volumes e integra as equações diferenciais do modelo em cada elemento de volume no tempo e no espaço. A discretização deste sistema de equações em (n_e) elementos resultou em um sistema de equações ordinárias, o qual foi resolvido utilizando a sub-rotina DASSL (Petzold, 1982), cujo código fonte está na linguagem computacional FORTRAN.

Essa sub-rotina resolve sistemas de equações algébricas/diferenciais e utiliza fórmulas de diferenciação para trás. O coeficiente de dispersão axial (D_L) foi calculado e o coeficiente de transferência de massa global na fase sólida (K) foi estimado a partir dos dados experimentais das curvas de ruptura. Esses parâmetros foram obtidos pela minimização de uma função objetivo, representada pela equação (3.14), empregando o método SIMPLEX desenvolvido por Nelder e Mead (1965).

$$F = \sum_{i=1}^{np} (C_{saída}^{Exp} - C_{saída}^{Mod})^2 \quad (3.14)$$

em que:

$C_{saída}^{Exp}$ = concentração da espécie j na solução de saída da coluna medida experimentalmente (mmol L^{-1});

$C_{saída}^{Mod}$ = concentração da espécie j na saída da coluna determinada pela solução do modelo (mmol L^{-1});

np = número de pontos experimentais.

3.7 Ensaios dinâmicos dos ciclos de bioadsorção/dessorção em sistemas simples e binários

Estudo dos ciclos de bioadsorção/dessorção, considerando a capacidade de remoção dos íons metálicos em sistemas simples e binários, foi realizado em três ciclos de processo.

As seguintes condições de bioadsorção foram empregadas: a vazão de alimentação de 5 mL min^{-1} , massa de alga de 3 g para empacotar a coluna e concentração de alimentação de 4 mmol L^{-1} (pH 4,5) para os componentes puros. Para a mistura utilizou-se: concentração total de 8 mmol L^{-1} (pH 4,5), fração 0,5 ($4 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu} + 4 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ni}$), na vazão de 5 mL min^{-1} .

Os ensaios de dessorção utilizaram como eluente CaCl_2 ($0,5 \text{ M}$), acidificado com HCl (1 M) para pH 3,0, na vazão de 5 mL min^{-1} .

A massa de metal dessorvida, m_d , foi calculada pela Equação 3.15.

$$m_d = \dot{Q} \int C dt \quad (3.15)$$

em que \dot{Q} é a vazão volumétrica do eluente (mL min^{-1}) e C é a concentração de íon na solução eluente (mmol L^{-1}).

A eficiência na dessorção em porcentagem ($\%E$) foi obtida por meio da Equação 3.16:

$$E(\%) = \frac{m_d}{m_{ad}} 100 \quad (3.16)$$

em que m_d é a massa de íon dessorvida (g), e m_{ad} é a massa de íon bioadsorvida na biomassa no ciclo anterior de bioadsorção (g).

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Ensaio com alginatos comerciais

4.1.1 Caracterização das amostras preparadas com alginatos comerciais

4.1.1.1 Relação M/G

Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (^1H RMN) é uma ferramenta altamente eficaz na determinação da composição e análise estrutural de alginatos (Larsen *et al.*, 2003; Grasdalen, 1983; Grasdalen, Larsen & Smidsrød, 1981).

A intensidade dos picos, I_A (G-1) e I_B (G-5), correspondentes ao grupo gulurônico, e I_C (M-1), correspondente ao grupo manurônico, encontrados para os Alginatos comerciais 1 e 2 estão apresentados na Tabela 4.1.

As relações M/G encontradas foram de 0,92 e 1,17, para as amostras de alginato comercial 1 e 2, respectivamente.

Tabela 4.1 - Intensidade dos picos obtidos pela análise de ^1H RMN atribuídos aos resíduos ácidos α -L-gulurônico (G) e β -D-manurônico (M) nas amostras de alginato comercial 1 e 2

Amostra	I_A	I_B	I_C	F_G	F_M	M/G
Alginato comercial 1	7,23	8,73	5,18	0,52	0,48	0,92
Alginato comercial 2	6,12	9,23	4,13	0,46	0,54	1,17

A relação entre os ácidos manurônico (M) e gulurônico (G) é um parâmetro importante na seleção do alginato para aplicação como bioadsorvente de íons metálicos. Alginatos com maior quantidade do ácido gulurônico (preferencialmente com a estrutura sequencial GG) apresentam conformação mais adequada para aprisionar íons metálicos.

Nesse estudo, determinou-se apenas a quantidade dos ácidos manurônico e gulurônico (relação M/G), a forma como estes ácidos estão distribuídos no biopolímero (MM, MG ou GG) não foi determinada.

A gelificação e a interligação das cadeias do polímero são, principalmente, obtidas pela troca dos íons sódio do ácido gulurônico por cátions bivalentes (ligações cruzadas iônicas) e pelo empilhamento dos grupos gulurônicos para formar a estrutura característica (Gombotz e Wee, 1998). Dessa maneira, esferas de alginato de cálcio adsorvem, posteriormente, os íons cobre e níquel, através de um processo de troca iônica.

Pelos valores encontrados, espera-se que o alginato comercial 1, que apresenta maior quantidade do ácido gulurônico (relação M/G de 0,92), em comparação com o alginato comercial 2 (relação M/G de 1,17), retenha uma maior quantidade de íons cálcio durante o processo de gelificação, para formação das esferas de alginato de cálcio. Conseqüentemente, as esferas obtidas do alginato comercial 1, devem apresentar melhor comportamento como bioadsorvente, com maiores capacidades de remoção dos íons níquel e cobre de solução aquosa, pelo processo de troca iônica.

4.1.1.2 Caracterização das esferas

Na Figura 4.1 mostra-se as esferas, na forma de gel, obtidas a partir da gelificação de alginato de sódio (alginato comercial 1) em cloreto de cálcio, ainda úmidas, ou seja, antes do processo de secagem. São mostradas apenas as esferas obtidas para o alginato comercial 1, visto que as esferas obtidas para o alginato comercial 2 foram bastante semelhantes. Para aplicação como bioadsorventes utilizou-se as esferas secas.

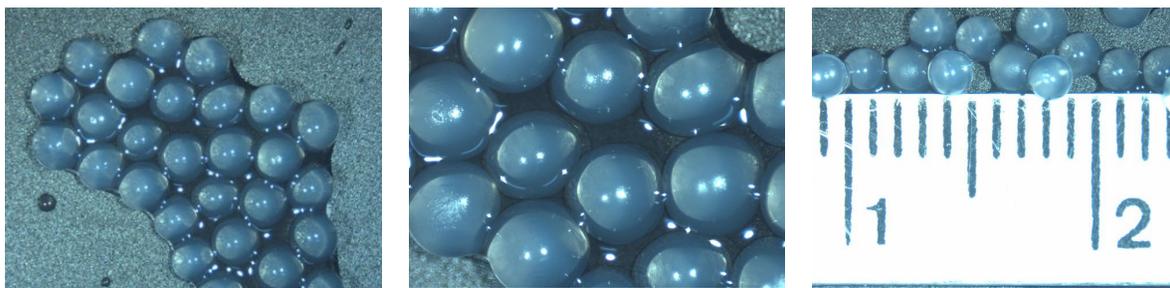


Figure 4.1 – Esferas de alginato obtidas pela gelificação do alginato comercial 1 em cloreto de cálcio (Stereo Microscopic, Model SZ40, Olympus).

A superfície das esferas de alginato obtidas após a secagem foram avaliadas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Pelas imagens mostradas na Figura 4.2 (a-f) observa-se que as esferas obtidas, com ambos os alginatos, apresentam tamanho e forma regulares, com superfície bastante rugosa e com poros de diferentes diâmetros.

Pela Figura 4.2 (e) e (f), em que o aumento é de 1000 vezes, diferenças na superfície das esferas podem ser detalhadamente observadas, principalmente com relação à porosidade. Verifica-se que a superfície das esferas obtidas a partir alginato comercial 1, (relação M/G de 0,92) apresenta poros mais profundos. Essa diferença pode estar relacionada à diferença na quantidade dos ácidos manurônico e gulurônico nesses alginatos.

Fatores como a estrutura química e o tamanho da molécula de alginato, assim como a cinética de formação do gel, aliada ao tipo de íon empregado são determinantes na obtenção de diversas propriedades dos géis de alginato, como a porosidade, a capacidade de intumescimento, a biodegradabilidade, a estabilidade, a resistência do gel, a biocompatibilidade, e as suas características imunológicas (George e Abraham, 2006).

O contato entre o alginato de sódio e íons metálicos divalentes como o Ca^{2+} promove ligações entre suas cadeias lineares, formando uma estrutura tridimensional gelatinosa insolúvel na forma de esferas (Gombotz e Wee, 1998; Min e Hering, 1998; Ertesvag e Valla, 1998). A ligação seletiva do íon Ca^{2+} na gelificação está diretamente relacionada ao conteúdo de blocos G, ou mais precisamente, ao comprimento desses blocos. O aumento das ligações iônicas e, portanto, da rigidez mecânica, é verificado em alginatos com alto conteúdo de blocos G (Smidsrod, 1974).

Nesse trabalho foi realizado ainda o mapeamento químico superficial das esferas de alginato de cálcio 1 e 2, após a bioadsorção dos íons Cu^{2+} (Figura 4.3 (a,c)) e Ni^{2+} (Figura 4.3 (b,d)), onde uma boa homogeneidade dos depósitos destes íons por toda a superfície das esferas foi verificada.

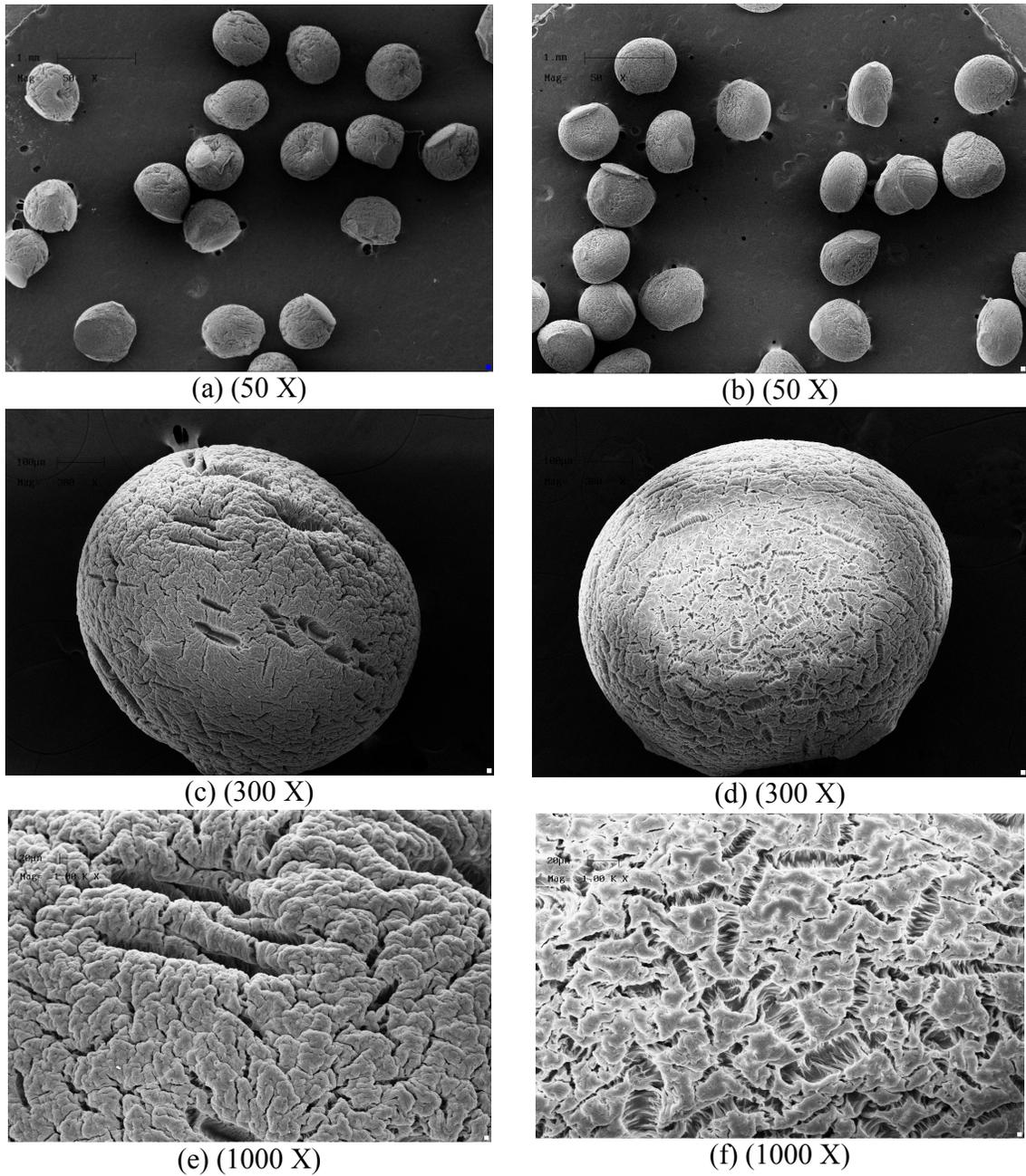


Figura 4.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para as esferas de alginato obtidas após a secagem: (a), (c) e (e) para o alginato comercial 1; (b), (d) e (f) para o alginato comercial 2

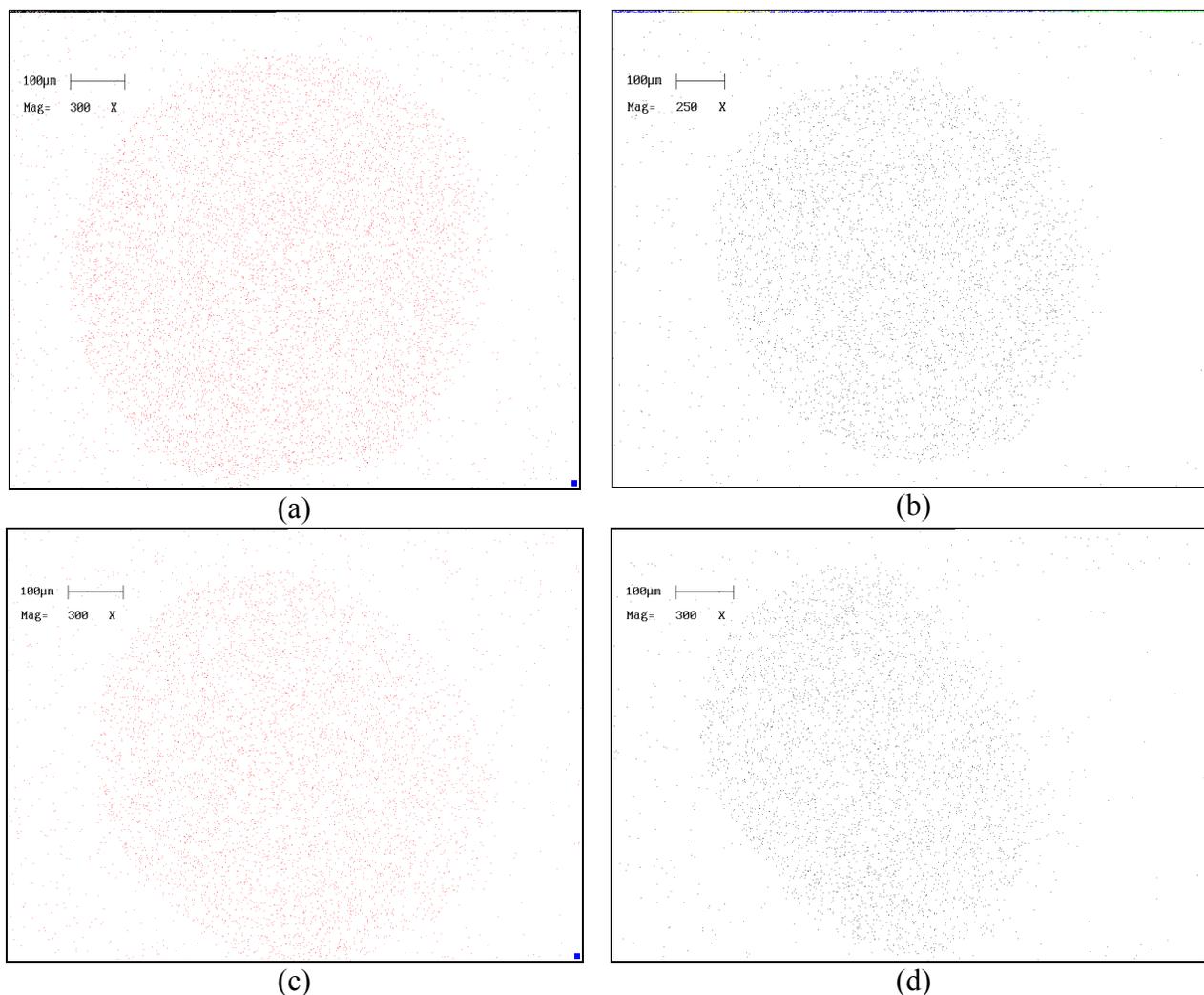


Figura 4.3 – Mapeamento por EDX dos íons: Cu^{2+} em esferas obtidas com alginato comercial 1 (a) e 2 (c); Ni^{2+} em esferas obtidas do alginato comercial 1 (b) e 2 (d).

4.1.2 Estudo de equilíbrio em esferas de alginato

O comportamento da bioadsorção para os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} (monocomponente) é descrito pelas isotermas de Langmuir. A Figura 4.4 mostra as isotermas de sorção de Cu^{2+} e Ni^{2+} em esferas de alginato de cálcio, ajustadas ao modelo de Langmuir, tanto para adsorventes obtidos do alginato comercial 1 (Fig. 4.4 a) quanto para o adsorvente proveniente do alginato comercial 2 (Figura 4.4 b). Os dados foram obtidos em banho finito. A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros obtidos destes ajustes.

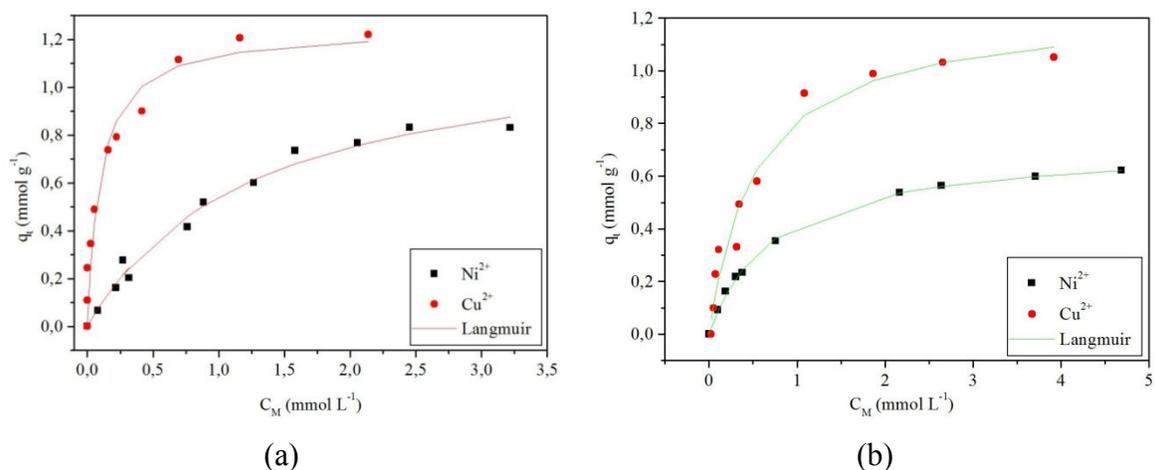


Figura 4.4 - Modelo de Langmuir ajustado as isotermas para: (a) alginato 1 e (b) alginato 2, obtidas em banho finito

Tabela 4.2 – Parâmetros dos íons Cu²⁺ e Ni²⁺ obtidos pelo ajuste do Modelo de Langmuir

Modelo de Langmuir						
Alginato de cálcio 1				Alginato de cálcio 2		
	q_m (mmol g ⁻¹)	b_j (L mmol ⁻¹)	R²	q_m (mmol g ⁻¹)	b_j (L mmol ⁻¹)	R²
Cu²⁺	1,25	10,02	0,946	1,13	3,45	0,984
Ni²⁺	1,21	0,80	0,986	0,71	1,40	0,997

A constante de equilíbrio (b_j) representa um coeficiente de partição, ou seja, a afinidade entre o soluto e o adsorvente. Seu valor aumenta com a força de interação e depende da temperatura. Deste modo, um baixo valor de b indica uma menor força de interação do adsorvente.

Pela Tabela 4.2, verifica-se valores de constantes de equilíbrio de 10,02 e 3,45 L mmol⁻¹ para Cu²⁺ e 0,80 e 1,40 L mmol⁻¹ para Ni²⁺, para as esferas obtidas dos alginatos comerciais 1 e 2, respectivamente. Nota-se maior força de interação para os íons Cu²⁺ com as esferas dos alginatos comercial 1 e 2, em comparação com o Ni²⁺, sendo que o valor encontrado para o alginato comercial 1 foi um pouco mais elevado.

Comparando a força de interação, para o Cu²⁺ com as esferas obtidas do alginato comercial 1 e 2, observa-se que o alginato comercial 1 ($b = 10,02$) demonstrou força de interação superior ao alginato comercial 2 ($b = 3,45$).

Comparando a força de interação, entre o Ni^{2+} e as esferas obtidas do alginato comercial 1 e 2, observa-se que o alginato comercial 1 ($b = 0,80$) demonstrou força de interação inferior ao alginato comercial 2 ($b = 1,40$).

Valores de capacidade máxima de bioadsorção, apresentados na Tabela 4.2, de 1,25 e 1,13 mmol g^{-1} foram observados para o íon Cu^{2+} , em esferas obtidas do alginato comercial 1 e 2, respectivamente. Para o Ni^{2+} , os valores encontrados foram de 1,21 e 0,71 mmol g^{-1} , respectivamente.

Observa-se que as esferas obtidas do alginato comercial 1, apresentam q_m aproximadamente 50 % superior ao das esferas obtidas do alginato comercial 2, apesar do alginato comercial 2 ter demonstrado maior afinidade pelo níquel. Deste modo, o fato do adsorvente apresentar uma maior capacidade de adsorção não implica que ele possua um maior fator de interação. Vieira (2008) observou o mesmo comportamento para quitosana reticulada com glutaraldeído na adsorção de cobre.

Papageorgiou *et al.* (2006), estudou a capacidade de bioadsorção de diferentes metais pesados em alginato extraído de *Laminaria digitata* com alta relação M/G (1,5–1,7). As capacidades encontradas foram de 1,79, 1,38 e 1,16 mmol g^{-1} , para Pb^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} , respectivamente. Outros estudos apresentaram capacidades de bioadsorção inferiores: 1,19 mmol g^{-1} para Cu^{2+} , 1,11 mmol g^{-1} para Pb^{2+} e 0,36 mmol g^{-1} para Cd^{2+} (Arica *et al.* 2003; Arica *et al.* 2004). Os valores encontrados por Bayramoglu e Arica (2009), para alginato comercial extraído de *Macrosytia pyrifera*, foram: 0,526, 0,340, 0,186 mmol g^{-1} para Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente.

Observa-se que a relação M/G está diretamente relacionada com a capacidade de bioadsorção desses metais. Alginato com maior relação M/G, no caso o alginato comercial 2 com valor de 1,17, conforme Tabela 4.1, apresentou menores valores de capacidade de bioadsorção, tanto para o Cu^{2+} como para o Ni^{2+} , em comparação com o alginato comercial 1 (relação M/G de 0,92) que apresentou melhor capacidade de bioadsorção para ambos os metais.

Os resultados obtidos neste trabalho estão compatíveis com os apresentados por Lai *et al.* 2008; Vijaya *et al.* 2008; Ashok *et al.* 2002; Ibáñez e Umetsu, 2002, 2004; Gotoh *et al.* 2004), nos quais foi demonstrado que os géis de alginato de cálcio podem ser usados na

sorção de íons de Cu, Mn, Co, Cd, Cr, Zn, Ni e Fe de solução aquosa. Pandey *et al.* (2002), usando esferas de alginato de cálcio, reduziram a concentração de vários metais em lixiviados de resíduos sólidos industriais. Ibáñez e Umetsu (2002, 2004) usaram esferas de alginato de cálcio e de bário na forma protonada para remover Cu, Co, Cr, Zn e Ni de soluções aquosas.

4.1.3 Cinética de adsorção de Cu^{2+} e Ni^{2+} em esferas de alginato

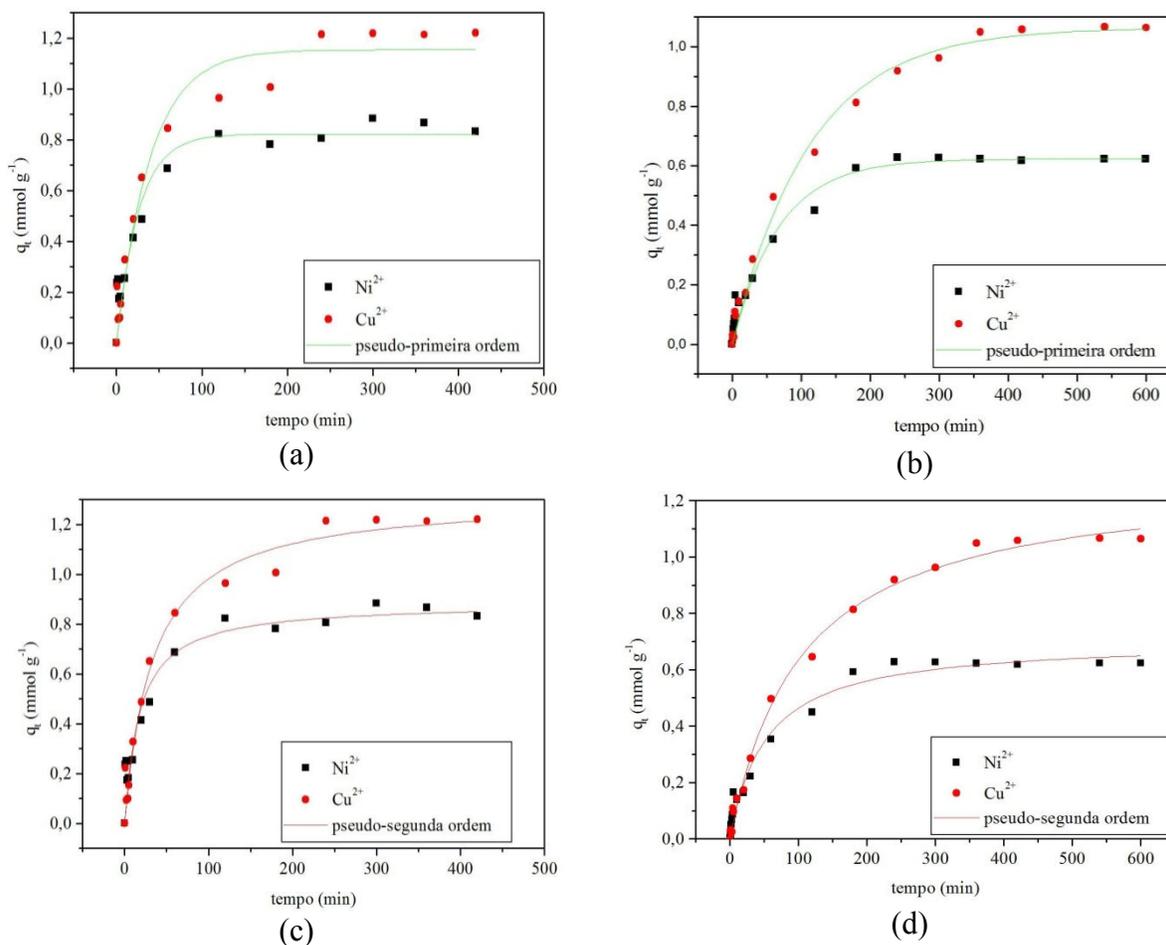
Foram realizados experimentos para avaliar o comportamento da cinética de remoção de Cu^{2+} e Ni^{2+} pelas esferas de alginato de cálcio, na concentração inicial de 4 mmol L⁻¹.

Os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intra partícula, como descrito pelas Equações 2.21, 2.23 e 2.24, respectivamente, foram ajustados aos dados experimentais da cinética de bioadsorção.

A Figura 4.5 apresenta curvas cinéticas relativas à capacidade de bioadsorção para os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} para as esferas do alginato comercial 1 (a,b) e para 2 (c,d), ajustadas ao modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente. O Modelo de difusão intra-partícula também foi ajustado aos dados experimentais, no entanto não apresentou bons resultados e as curvas não são apresentadas.

Os parâmetros obtidos dos ajustes dos modelos: pseudo-primeira ordem, a_1 , q^* e R^2 , pseudo-segunda ordem, a_2 , q^* e R^2 e difusão intra partícula, a_3 e R^2 ; estão apresentados nas Tabelas 4.3 para o Cu^{2+} e na Tabela 4.4 para o Ni^{2+} .

Pelos valores de R^2 apresentados na Tabela 4.3, observa-se que a cinética de bioadsorção de cobre para os alginatos comerciais 1 e 2 foram bem ajustadas tanto pelo modelo de pseudo-primeira ordem como pelo modelo de pseudo-segunda ordem, sendo que os melhores ajustes foram obtidos para o alginato comercial 2, para ambos os modelos.



Figuras 4.5 - Cinética de bioadsorção ajustadas ao modelo pseudo-primeira ordem: (a) alginato 1 e (b) alginato 2; modelo de pseudo-segunda ordem: (c) alginato 1 e (d) alginato 2.

Para o cobre, os valores de q^* encontrados para o alginato comercial 1 foram de 1,155 e 1,310 mmol g^{-1} para o modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente. A quantidade adsorvida no equilíbrio, ajustada pelo modelo de Langmuir, foi de 1,25 mmol g^{-1} . Assim o modelo de pseudo-segunda ordem demonstrou melhor concordância com o valor obtido pelo modelo de Langmuir.

Para o alginato comercial 2 (Tabela 4.3), os valores de q^* de 1,064 e 1,288 mmol g^{-1} , foram obtidos do modelo pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente. Comparando com quantidade adsorvida no equilíbrio de 1,13 mmol g^{-1} , verifica-se que o modelo de pseudo-primeira ordem demonstrou melhor concordância.

Tabela 4.3 – Constantes da taxa de bioadsorção para os íons Cu^{2+} e seus correspondentes coeficientes de correlação R^2 para os três modelos cinéticos de adsorção

Alginato	Modelo de pseudo-primeira-ordem			Modelo de pseudo-segunda-ordem			Modelo de difusão intra-partícula	
	q_{Cu}^* (mmol g ⁻¹)	a_1 (min ⁻¹)	R^2	q_{Cu}^* (mmol g ⁻¹)	a_2 (g mmol ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	a_3 (min ⁻¹)	R^2
1	1,155	0,025	0,985	1,310	0,0230	0,983	0,0720	0,900
2	1,064	0,009	0,993	1,288	0,0076	0,995	0,0513	0,963

Tabela 4.4 – Constantes da taxa de bioadsorção para os íons Ni^{2+} e seus correspondentes coeficientes de correlação R^2 para os três modelos cinéticos de adsorção

Alginato	Modelo de pseudo-primeira-ordem			Modelo de pseudo-segunda-ordem			Modelo de difusão intra-partícula	
	q_{Ni}^* (mmol g ⁻¹)	a_1 (min ⁻¹)	R^2	q_{Ni}^* (mmol g ⁻¹)	a_2 (g mmol ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	a_3 (min ⁻¹)	R^2
1	0,822	0,038	0,915	0,885	0,0640	0,937	0,0531	0,720
2	0,623	0,015	0,975	0,706	0,0272	0,980	0,0323	0,888

Para bioadsorção de níquel, observa-se pelos valores de R^2 (0,915, 0,937 e 0,720) apresentados na Tabela 4.4, que para o alginato comercial 1 nenhum dos modelos ajustou os dados experimentais de forma satisfatória. Observa-se ainda, pela comparação dos valores encontrados de q^* , (0,822 e 0,885 mmol g⁻¹), para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, com a quantidade adsorvida no equilíbrio, de 1,21 mmol g⁻¹, que nenhum dos modelos apresentou boa concordância.

Para o alginato comercial 2 (Tabela 4.4), os valores encontrados de q^* foram 0,623 e 0,706 mmol g⁻¹ e a quantidade adsorvida no equilíbrio foi de 0,71 mmol g⁻¹, verifica-se que o valor obtido do modelo de pseudo-segunda ordem apresentou melhor concordância com a quantidade adsorvida no equilíbrio. Observou-se ainda, pelo valor de R^2 que o

modelo de pseudo-segunda ordem ajusta melhor os dados experimentais em comparação com o modelo de pseudo-primeira ordem.

Em todos os casos o modelo de difusão intra partícula não ajustou adequadamente os dados experimentais, indicando que a difusão intra partícula não é o mecanismo determinante.

4.2 Ensaio com alga marinha *Sargassum filipendula*

4.2.1 Caracterização do alginato extraído da alga marinha *Sargassum filipendula*

O alginato presente na alga foi inicialmente extraído, e em seguida foi submetido à análise por técnica de espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear, com núcleo de ^{13}C em estado sólido, MAS ^{13}C RMN, para caracterização e determinação da relação M/G.

Os picos de ressonância atribuídos ao ácido gulurônico (G-4, G-2, G-3 e G-5) e ao ácido manurônico (M-4, M-5, M-3, e M-2) foram identificados de acordo com Gransdalen *et al.*, (1981) e estão apresentados na Tabela 4.5. A composição pode ser determinada usando a relação de área total dos picos correspondentes ao ácido gulurônico G-4 + G-2 + G-3 + G-5, dividido pela área total encontrada para os picos do ácido manurônico: M-4 + M-2 + M-3 + M-5 (Tabela 4.5). A relação M/G encontrada foi de 0,50.

Um modelo espectral complexo pode ser representado como uma soma de sinais simétricos individuais que correspondem aos átomos C(2) – C(5) de ambos os resíduos, α -1,4-L-gulurônico (G) e β -1,4-D-manurônico (M) (Gransdalen *et al.*, 1981) que torna possível estimar a relação M/G com uma precisão suficientemente alta (Llanes *et al.*, 1997). Assume-se que o pico mais forte é devido ao componente principal, o ácido α -L-gulurônico (G).

Tabela 4.5 - Intensidade dos picos obtidos por MAS ^{13}C RMN atribuídos aos resíduos ácidos α -L-gulurônico (G) e β -D-manurônico (M) em alginato extraído da alga marinha *S. filipendula*.

	Picos G				Picos M				M/G
	G-5	G-4	G-3	G-2	M-5	M-4	M-3	M-2	
Picos (ppm)	68,8	83,3	71,0	66,0	81,3	82,70	79,4	75,8	0,50
Intensidade	12,50	3,40	7,70	5,10	81,30	3,30	3,00	5,10	

Relações M/G obtidas por diversos trabalhos disponíveis na literatura, com a mesma alga e com diferentes espécies de *Sargassum* estão apresentadas na Tabela 4.6. Pode se verificar que valores bastante diferentes de relações M/G foram encontrados para uma mesma alga, no caso a *S. fluitans*: 0,19 (Davis *et al.*, 2003b), 0,52 (Davis *et al.*, 2004) e 1,18 (Fourest and Volesky, 1997). Para *S. filipendula* foram determinados valores: 0,19 (Davis *et al.*, 2003b) e 0,50 por este trabalho. Isto mostra que a mesma espécie de alga coletada em diferentes locais pode apresentar relações M/G muito distintas. Uma comparação detalhada entre a relação M/G de alginato presente em diferentes espécies de *Sargassum* brasileira não foi possível, visto que foi encontrado apenas um trabalho publicado por Torres *et al.* (2007) com a mesma espécie utilizada neste estudo.

Resultados de pesquisas publicados enfocando estudos de bioadsorção de diversos metais pesados em espécies iguais ou distintas de alga marinha *Sargassum* coletadas no Brasil, apontam capacidades de adsorção bastante diferentes para os mesmos metais (Cossich, 2000; Silva, 2001; Hayashi, 2001; Carneiro, 2002; Gaspar, 2003; Silva, 2006; Veit, 2006; Seolatto, 2009). Essa condição é normalmente justificada por serem trabalhos realizados em condições experimentais distintas ou com algas provenientes de diferentes locais e estações do ano que podem ter modificado algumas propriedades adsorptivas desse material. Nenhum desses estudos determinou a relação M/G do alginato presente na alga.

Tabela 4.6 – Relação M/G de alginato extraído de diferentes espécies de *Sargassum*.

Espécies <i>Sargassum</i>	Origem	M/G	Referência
<i>S. vulgare</i>	Brasil (Nordeste)	1,27	Torres <i>et al.</i> , (2007)
<i>S. fluitans</i>	Cuba	0,52	Davis <i>et al.</i> , (2004)
<i>S. oligocystum</i>	Austrália	0,62	
<i>S. multicum</i>	Inglaterra	0,31	Davis <i>et al.</i> , (2003a)
<i>S. oligocystum</i>	Austrália	0,77	
<i>S. thunbergii</i>	Coréia	0,53	
<i>S. polycystum</i>	Origem não informada	0,21	
<i>S. filipendula</i>	Origem não informada	0,19	
<i>S. dentifolium</i>	Egito	0,52	Larsen <i>et al.</i> , (2003)
<i>S. asperifolium</i>		0,69	
<i>S. latifolium</i>		0,82	
<i>S. fluitans</i>	EUA	1,18	Fourest and Volesky (1997)
<i>S. fluitans</i>	Cuba	0,19	Davis <i>et al.</i> , (2003b)
<i>S. siliquosum</i>		0,72	
<i>S. filipendula</i>	Brasil (Sudeste)	0,50	Este estudo

Pelos resultados obtidos para os alginatos comerciais pode se observar que a relação M/G influencia diretamente a capacidade de remoção de íons metálicos. Considerando que o principal responsável pela bioadsorção dos metais pelas espécies de algas marrons é o biopolímero alginato, a determinação da relação M/G neste biopolímero, pode ser um fator fundamental na seleção do material para aplicação como bioadsorvente no processo de bioadsorção de metais pesados.

Relações M/G baixas (< 1), indicam maior quantidade do ácido gulurônico, e são então consideradas altamente vantajosas para a implementação no processo de bioadsorção (Davis *et al.*, 2003a).

O valor da relação M/G encontrada para a alga marinha *Sargassum filipendula* neste estudo de 0,5 está entre os valores normalmente encontrados para essa espécie e pode ser considerado adequado para a aplicação dessa alga como bioadsorvente de metais pesados.

4.2.2 Influência da acidificação da biomassa na capacidade de bioadsorção de Cu^{2+} e Ni^{2+}

As algas marinhas apresentam uma grande quantidade de compostos orgânicos, como carboidratos, proteínas e pigmentos. Como resultado, estas podem ser dissolvidas na solução durante a operação de bioadsorção (Figueira e Volesky, (2000); Matheickal e Yu, (1999); Chen e Yang, (2006)). Após o processo de bioadsorção é comum observar mudança na coloração da água, para amarelada ou verde. A matéria orgânica lixiviada pode ocasionar aumento do pH, sendo esse efeito mais importante quando se trabalha em coluna, onde a quantidade de biomassa utilizada é maior.

Os bioadsorventes podem ser preparados em diferentes formas iônicas, semelhantemente às resinas sintéticas de troca iônica. Estes podem ser protonados (forma H^+), ou serem saturados com Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , etc., por lavagem com ácidos minerais, soluções de sais e/ou bases (Rehm *et al.*, 1999).

Aderhold *et al.* (1996) observaram em seus estudos de remoção de íons metálicos, em batelada que a lixiviação de compostos orgânicos das biomassas *in natura* de algas marinhas marrons para a solução resultaram em problemas operacionais na filtração das amostras e nas análises experimentais.

Chen e Yang (2005) estudaram treze métodos distintos de tratamento da biomassa *Sargassum* sp., incluindo, ácido, básico, aldeído e suas combinações e avaliaram a perda de massa em cada tratamento. Valores mais significativos foram observados quando ácidos ou bases foram usadas. O uso de 0,1 M HCl e 0,1 M NaOH levaram a perdas de biomassa de 33,8 % e 43,3 %, respectivamente. Com a lavagem com água da biomassa foi observada perda de 29,5 %.

Neste trabalho verificou-se em estudos preliminares de bioadsorção, realizados em coluna empacotada com 3 g da biomassa, grande elevação do pH nas primeiras horas do processo, chegando em algumas situações a valores de pH de 8.0. Pelo fato dos metais pesados precipitarem neste valor de pH optou-se pela acidificação da biomassa, antes desta ser submetida ao processo de bioadsorção dos íons metálicos

O tratamento ácido com pH controlado, foi efetuado visando a manutenção das características originais da biomassa quanto à capacidade de bioadsorção de metais pesados. Esses tratamentos foram realizados com soluções de HCl, para obtenção de diferentes pH's, no caso 5,0, 4,0, 3,0 e 2,0. Após a acidificação foi analisada a perda de massa na alga.

A avaliação da perda de massa por acidificação da biomassa é um fator importante para seleção do método de tratamento, pois perda de massa elevada significa redução da quantidade de material bioadsorvente e conseqüentemente queda de rendimento no processo. Neste trabalho foram observadas perdas de massa de 27 % e 26 % em pH 2,0 e 3,0 e de 23 % e 22 % em pH 5,0 e 4,0. Esses valores foram inferiores aos obtidos por Chen e Yang, (2005) para mesma alga.

Após a etapa de avaliação de perdas de massa foi realizado o estudo em batelada do efeito da acidificação da alga (em cada condição de pH) na capacidade de bioadsorção de cobre e níquel individualmente presentes em solução. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.7 e na Figura 4.6.

Tabela 4.7 – Influência da acidificação da biomassa em diferentes condições de pH na capacidade de remoção de cobre e níquel.

pH	C_{f,Cu} (mmol L ⁻¹)	q_{Cu} (mmol g ⁻¹)	C_{f,Ni} (mmol L ⁻¹)	q_{Ni} (mmol g ⁻¹)
<i>in natura</i>	0,43	0,676	1,54	0,472
5,0	0,48	0,666	1,58	0,464
4,0	0,61	0,640	1,64	0,452
3,0	1,57	0,448	2,63	0,254
2,0	1,86	0,390	2,87	0,206

Condições de concentração inicial : C_{0,Cu} = 3,81 mmol L⁻¹, C_{0,Ni} = 3,90 mmol L⁻¹

Observa-se que um tratamento ácido, com pH controlado, para pH de 5,0 e 4,0 a capacidade de bioadsorção se manteve praticamente inalterada, enquanto pH mais baixos (pH 3,0 e 2,0) reduziram em mais de 30 % a capacidade de adsorção de cobre e mais de 45% a capacidade de bioadsorção de níquel. Isto pode ser explicado, visto que em meios

mais ácidos os íons H^+ provocam dissolução de sólidos orgânicos, causando perda de biomassa e, conseqüentemente, afetando diretamente o rendimento da bioadsorção.

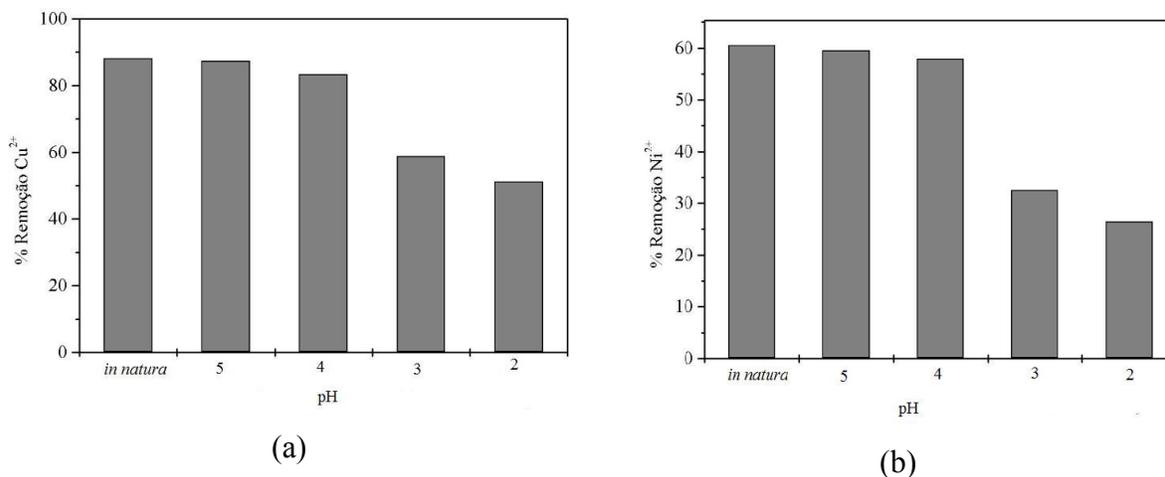


Figura 4.6 - Porcentagem de remoção de Cu^{2+} (a) e Ni^{2+} (b) pela alga marinha *S. filipendula* após acidificação da biomassa em diferentes pHs.

4.2.3 Determinação do ponto de carga nula, pH_{ZPC}

A determinação do pH no qual as cargas superficiais das moléculas se igualam a zero (pH_{zpc}) foi feita pela interseção da curva da carga total da superfície do sólido (q) em função do pH.

Um valor mais exato poderia também ser obtido através das constantes de acidez dos grupos presentes na superfície (pK_a), entretanto, a obtenção destas constantes para o caso da alga apresenta maior dificuldade, sendo necessário contabilizar a contribuição de cada uma das espécies iônicas ($-OH$, $COOH$, NH_3 , SO_4 , etc.) presentes na superfície da alga, consideradas para a concentração total das espécies na superfície. Dessa forma, a metodologia proposta por Davranche *et al.* (2003) foi utilizada para determinação do pH_{ZPC} e, a partir deste valor foi possível fazer uma comparação aproximada com o pK_a dos principais grupos presentes na alga.

A Figura 4.7 mostra a variação de carga em função de pH para a alga marinha *Sargassum filipendula in natura* e acidificada a pH 5,0. Observa-se que o valor do pH_{ZPC} para a alga *in natura* encontra-se entre pH 6.0 e 7.0, enquanto para a alga acidificada

encontra-se entre 4,5 e 5,0. Essa diferença é decorrente da lixiviação de compostos presentes na biomassa (com conseqüente elevação do pH) antes do tratamento ácido.

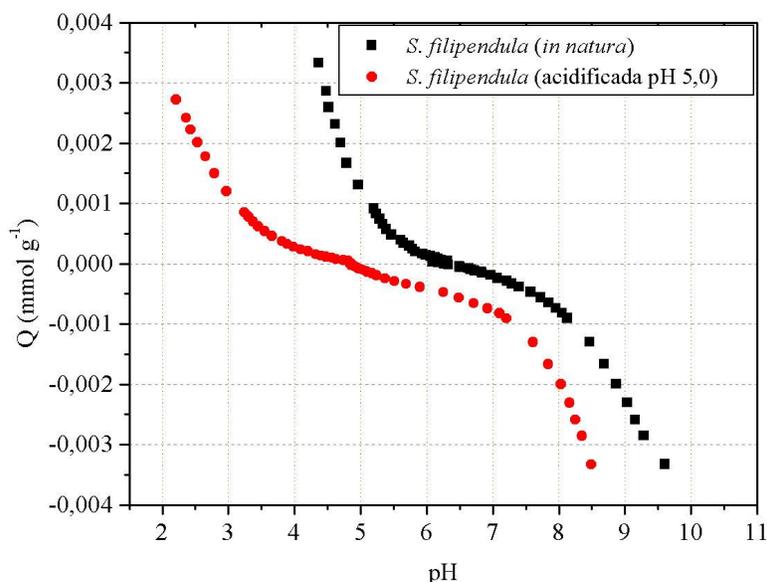


Figura 4.7 - Carga total da superfície da alga marinha *S. filipendula* (in natura e acidificada, pH 5,0) em função do pH.

Os grupos funcionais carboxilados (alginato) e sulfatados (fucoidana), constituintes dos principais polissacarídeos presentes na alga, conferem caráter aniônico às superfícies algáceas, tornando-as potenciais resinas trocadoras de cátions biológicas. Elementos divalentes dispersos nas macromoléculas orgânicas, como estabilizadores estruturais, também podem contribuir com o processo através da troca iônica.

Como os valores de pKa dos grupos carboxílicos R-COOH, presentes no biopolímero alginato, variam entre 3,5-5,5, (Buffle, 1988) mais grupos carboxílicos estarão não protonados nesta faixa de pH, gerando uma superfície negativamente carregada. As interações eletrostáticas entre espécies de cátions e a superfície podem ser responsáveis pela bioadsorção de íons metálicos (Schiewer e Volesky, 1995; Sheng *et al.*, 2007).

Os grupos sulfonatos, presentes no biopolímero fucoidana, normalmente só contribuem para ligação de metais em baixo valores de pH e os valores de pKa típicos deste grupo variam entre 1,0 - 2,5 (Sheng *et al.*, 2007)

Percival e McDowell (1967) observaram que as proteínas presentes nas algas também interagem com íons metálicos, particularmente entre pH 6-9 e que os grupos

aminos, presentes nas proteínas, apresentam valores de pKa próximos de 8 (Percival e McDowell 1967).

Grupos hidroxílicos também estão presentes nas algas, mas só se tornam carregados negativamente em $\text{pH} > 10$, assim, também desempenham um papel secundário na ligação de metais.

O objetivo desse trabalho foi maximizar a remoção dos íons de cobre e níquel a partir de uma solução aquosa, considerando que os íons comportem-se como cátions, com isso foi definido que o processo de bioadsorção seria realizado em uma faixa de $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$, neste caso, $> 5,0$. No entanto, tendo em vista o efeito de precipitação destas espécies em condições com valores de pH elevados foi efetuado um estudo de especiação química dos metais cobre e níquel em relação ao pH, cujos resultados serão apresentados no item 4.9. O pH para este estudo foi definido pelos resultados dos dois procedimentos, ou seja, pelo pH_{ZPC} e especiação química.

4.2.4 Análise morfológica da superfície e composição elementar

4.2.4.1 Morfologia da superfície da alga

Microscopia eletrônica de varredura com detector de elétrons foi utilizada para análise da morfologia da superfície da alga antes e após a acidificação da biomassa, nas diversas condições de pH. Os resultados estão mostrados na Figura 4.8.

Foram observadas estruturas de partículas porosas com grandes variações em tamanho e interconexões extensivas, com aparência de emaranhados. Na Figura 4.8(a), foi destacada a presença das diatomáceas na superfície das algas.

As diatomáceas fazem parte do grupo de protistas pertencentes à divisão *Bacillariophyta*, são organismos unicelulares, e possuem como característica uma carapaça ou parede silicosa chamada frústula, localizada externamente à membrana plasmática. Foi verificado também modificação da superfície da biomassa após o tratamento ácido, principalmente em pH 3,0 (Figura 4.8 (d)) e 2,0 (Figura 4.8 (e)), com diminuição dos entrelaçados, visto que em meios muito ácidos ocorre dissolução de compostos orgânicos presentes na alga, tendo como consequência mudanças na superfície da biomassa que se torna mais lisa.

4.2.4.2 Mapeamento da distribuição de Cu^{+2} e Ni^{+2} na superfície da alga

A avaliação e distribuição dos constituintes químicos presentes na superfície da alga, antes e após a bioadsorção, foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia por energia dispersiva de raio X (EDX). Nos resultados de todas as análises foi sistematicamente observada a presença de diatomáceas (em destaque na Figura 4.8 a) sobre a superfície da alga.

A Figura 4.9 apresenta as informações relativas às análises de MEV- EDX obtidas para região do espectro 2 e espectro 3, ou seja, região com e sem diatomáceas, respectivamente. Pode se verificar que nas regiões onde as diatomáceas se encontram presentes, a quantidade de silício é significativa quando comparada às outras regiões.

A Figura 4.10 apresenta as análises de MEV-EDX para biomassa saturada com Cu^{2+} (Figura 4.10 (a) e (b)) e com Ni^{2+} (Figura 4.10 (c) e (d)), para regiões com e sem diatomáceas, respectivamente. Esta etapa teve por finalidade avaliar a influência das diatomáceas no processo de bioadsorção dos íons metálicos. Analisando os picos de Cu^{2+} e Ni^{2+} , observa-se que a presença das diatomáceas não interfere na bioadsorção dos íons metálicos.

A Figura 4.11 apresenta o mapeamento das espécies de Cu^{2+} e Ni^{2+} adsorvidas sobre a superfície da alga. Inicialmente, foi efetuada a análise em MEV (Figuras 4.11 (a) e (c)) para obter imagens das superfícies e, em seguida foi realizada a técnica de EDX (Figuras 4.11 (c) e (d)) utilizando o detector de elétrons retroespalhados para apresentar o contraste entre áreas com diferentes composições químicas. Isso pode ser realizado quando os números atômicos das regiões analisadas são diferentes, onde se pode observar a distribuição homogênea dos íons Cu^{2+} na Figura 4.11 (b) e Ni^{2+} na Figura 4.11 (d) na alga marinha *Sargassum filipendula*.

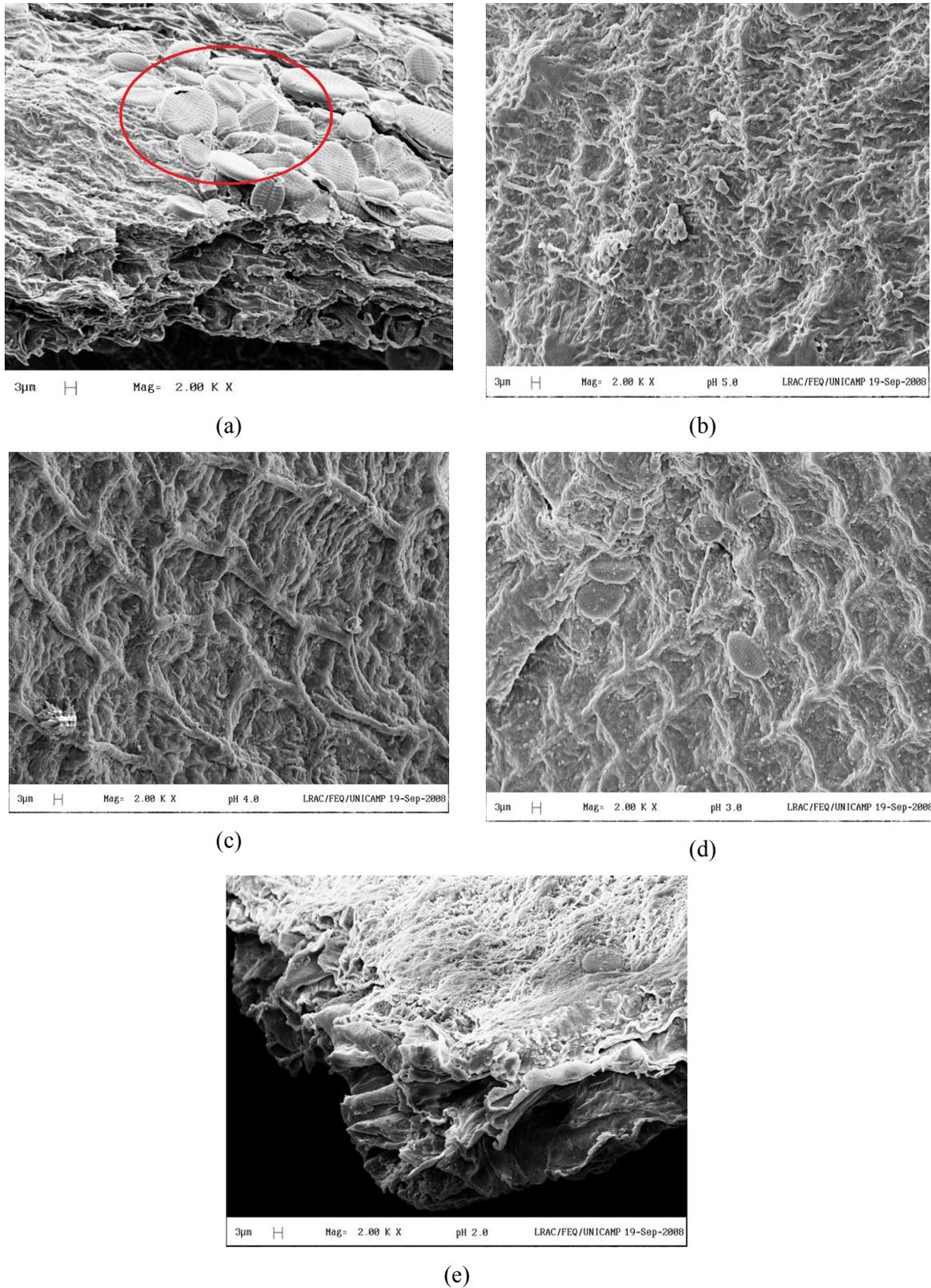


Figura 4.8 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (2000x) para *S. filipendula in natura* (a); *S. filipendula* acidificada: pH 5,0 (b), pH 4,0 (c), pH 3,0 (d) e pH 2,0 (e).

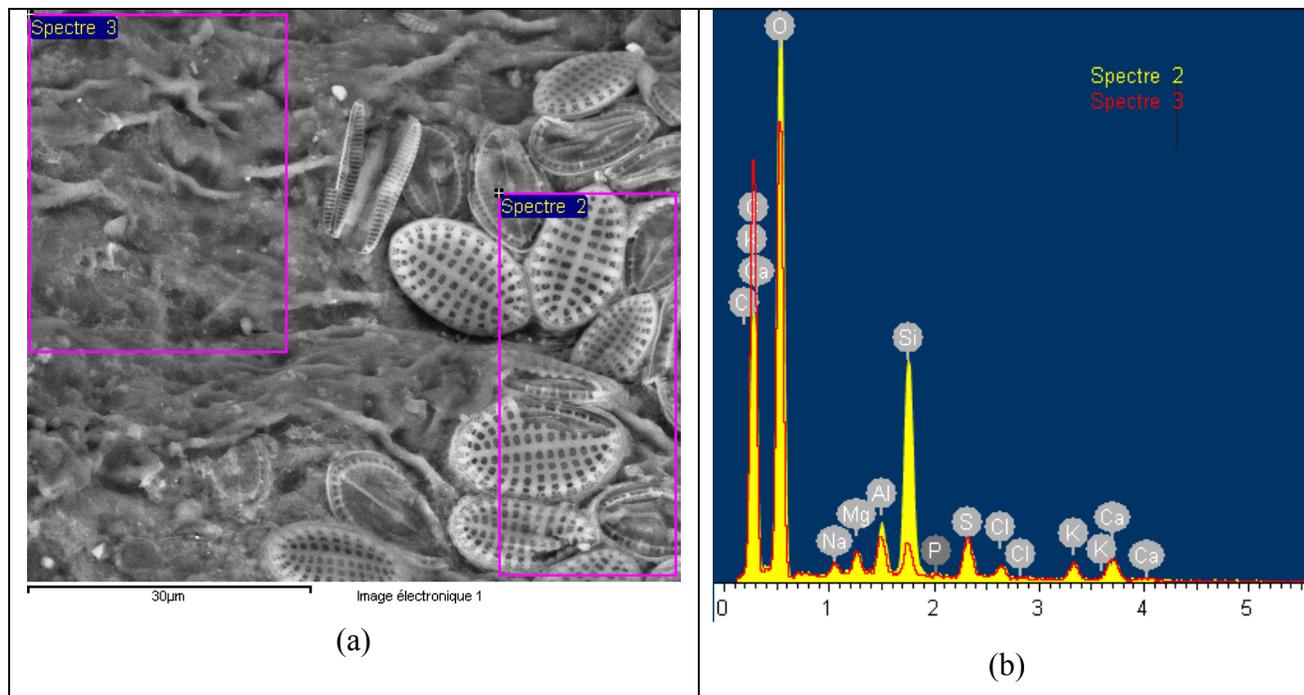
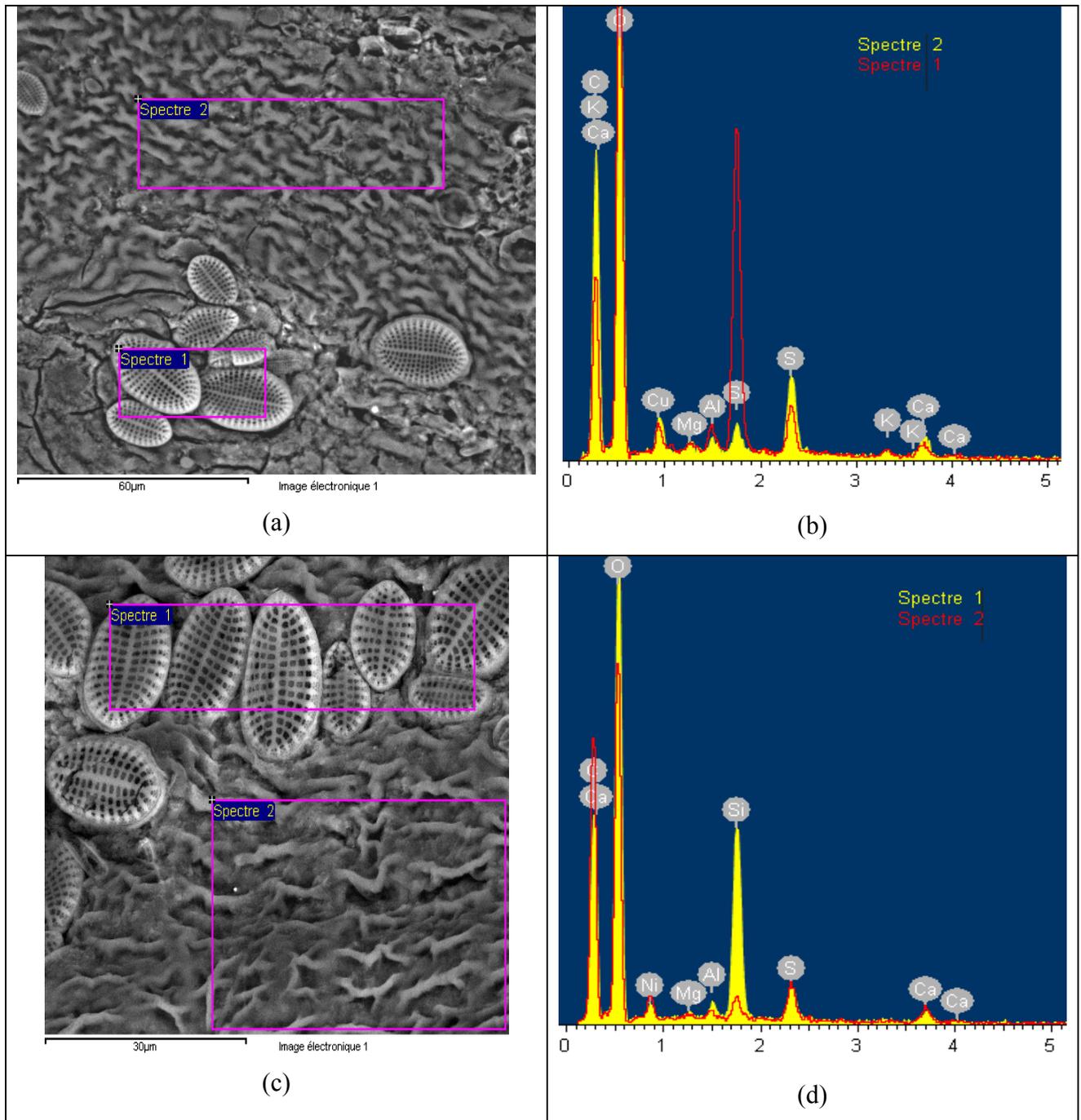


Figura 4.9 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para *S. filipendula*: (a) acidificada (pH 5.0) e (b) correspondente EDX nas regiões do espectro 2 e 3 do MEV.

A Figura 4.12 apresenta mostra a análise de um fragmento de rocha retido na superfície da biomassa, que pode corresponder à presença de alumínio nesse material indicando que o processo presente de lavagem não foi realizado de forma adequada.



($C_0 = 4 \text{ mmol L}^{-1}$, $Q_{\text{Cu}^{2+}} = 1,21 \text{ mmol g}^{-1}$ e $Q_{\text{Ni}^{2+}} = 1,00 \text{ mmol g}^{-1}$).

Figura 4.10 - (a) MEV para *S. filipendula* saturada com Cu^{2+} e (b) correspondente EDX nas regiões do espectro 1 e 2 do MEV; (c) MEV para *S. filipendula* saturada com Ni^{2+} e (d) correspondente EDX nas regiões do espectro 1 e 2 do MEV para alga acidificada a pH 5,0.

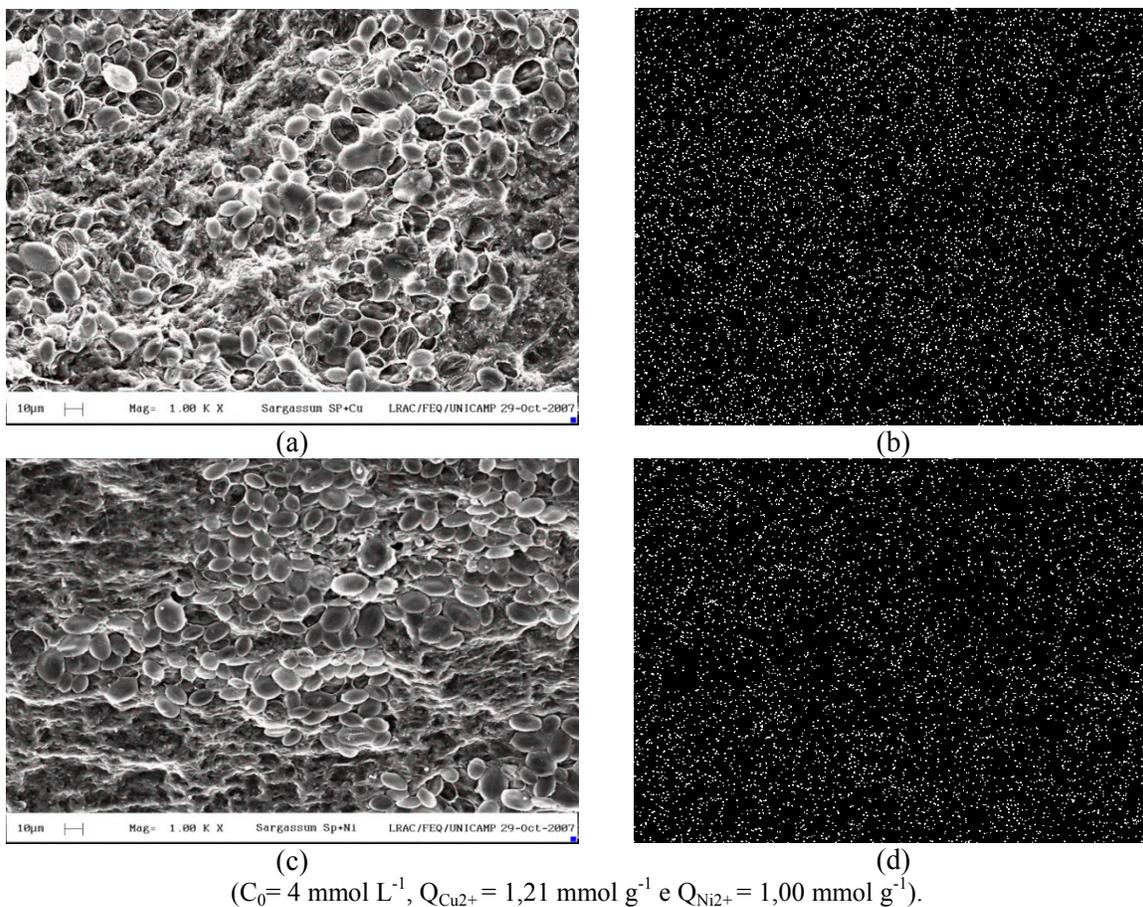


Figura 4.11 - (a,c) MEV e correspondente mapeamento por EDX para *S. filipendula* acidificada (pH 5,0) saturada com (b) Cu^{2+} e (d) Ni^{2+}

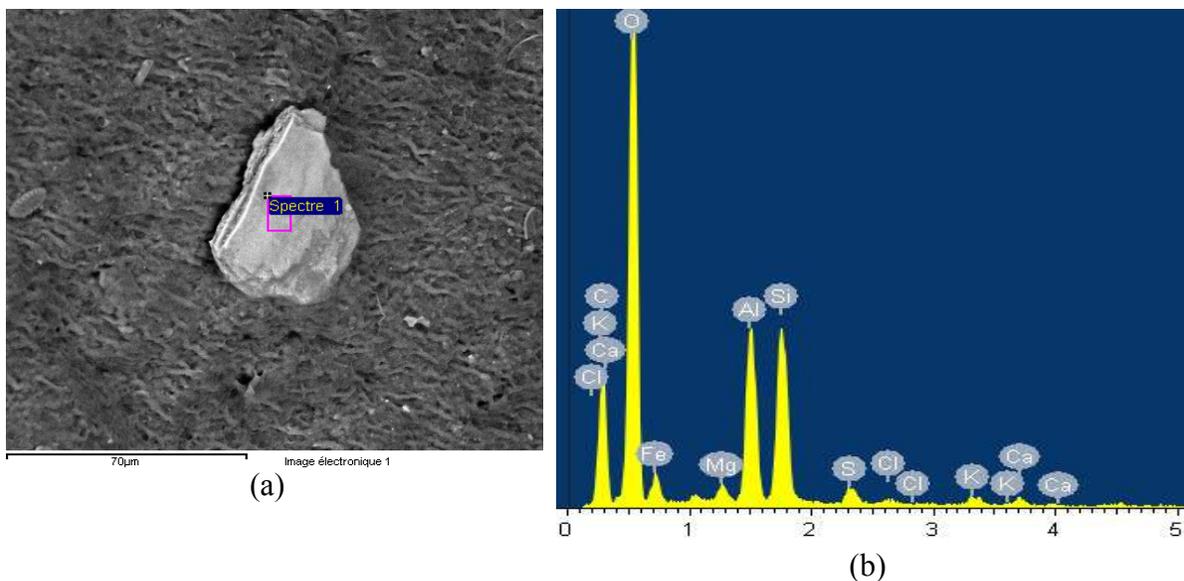


Figura 4.12 - (a) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e (b) correspondente EDX na região do espectro 1 do MEV, para *S. filipendula*.

4.2.5 Composição elementar da alga *in natura* e saturada com metal

A Tabela 4.8 apresenta a composição elementar da alga *Sargassum filipendula in natura* e após o tratamento ácido em diferentes pH. Pode se verificar nessa alga a presença natural de grande quantidade de íons Mg, Na, Al, Si, Ca. Como mencionado anteriormente, esses íons são provenientes da interação entre o alginato e os elementos alcalinos e alcalinos terrosos presentes nestas algas. Para a biomassa acidificada em valores mais elevados de pH (5,0 e 4,0) foi observado que ocorreu uma menor redução da maioria destes metais do que para a biomassa acidificada em menores valores de pH (3,0 e 2,0), e ainda que a acidificação em todos os pHs estudados levou ao desaparecimento do sódio. Provavelmente esta redução deve-se à solubilização do alginato presente na alga quando expostos a meios aquosos fortemente ácidos (agressivos), afetando a forma iônica da biomassa.

Tabela 4.8 - Composição elementar da alga marinha *S. filipendula* nas condições *in natura* e tratada em diferentes pHs.

Elementos	Composição elementar (% mássica)				
	<i>in natura</i>	pH 5,0	pH 4,0	pH 3,0	pH 2,0
Mg	13,07	17,56	10,31	8,52	5,09
Na	10,49	-	-	-	-
Al	13,02	6,49	11,44	9,19	4,38
Si	32,56	17,49	23,73	22,15	12,29
Cl	3,82	-	2,37	3,89	21,73
Fe	3,37	1,75	3,57	2,69	-
S	-	27,33	17,63	26,25	40,71
K	13,13	4,45	2,89	3,39	-
Ca	10,57	24,93	28,05	23,92	15,79
Total	100	100	100	100	100

A variação na quantidade de silício foi de 32,56 % para alga *in natura* até 12,29 % para a alga acidificada em pH 2,0. No entanto, observou-se pelos MEVs regiões com grandes concentrações de diatomáceas (colônias) e regiões em que estas não foram observadas. Como não é possível garantir que estes EDXs tenham sido realizados em locais

com a mesma quantidade de diatomáceas, não se pode afirmar que esta diferença na quantidade de silício seja decorrente exclusivamente da acidificação da biomassa.

A Tabela 4.9 apresenta a composição elementar da alga acidificada em pH 5,0, antes e após a saturação da biomassa com os íons cobre e níquel. Pode se observar uma redução na quantidade dos íons Mg, Ca, K, após a saturação com estes íons metálicos, mostrando que o mecanismo de troca iônica deverá estar ocorrendo.

Tabela 4.9 - Composição elementar da alga marinha *S. filipendula* acidificada em pH de 5,0 após bioadsorção de cobre e níquel

Elementos	Composição elementar (% mássica)		
	pH 5,0	Alga saturada com Cu ²⁺	Alga saturada com Ni ²⁺
Mg	17,56	1,19	1,84
Na	-	-	-
Al	6,49	5,52	4,48
Si	17,49	55,15	48,83
Cl	-	-	-
Fe	1,75	1,32	4,84
S	27,33	7,61	13,02
K	4,45	0,95	1,14
Ca	24,93	2,95	4,84
Cu	-	25,32	-
Ni	-	-	25,85
Total	100	100	100

4.2.6 Avaliação dos grupos funcionais da alga marinha, *in natura* e da acidificada, antes e após a bioadsorção de cobre e níquel

Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) vem sendo freqüentemente usada para verificar como as freqüências vibracionais (bandas) variam nas algas (Deng et al., 2007; Chen e Yang, 2006; Sheng *et al.*, 2004; Figueira *et al.*, 1999). Esta técnica oferece excelente informação sobre a natureza das bandas presentes e permite a

identificação de diferentes funcionalidades na superfície celular. O deslocamento das bandas fornece uma indicação da interação dos grupos funcionais com os íons metálicos.

4.2.6.1 Identificação dos grupos funcionais presentes na alga *in natura*

A Figura 4.13 apresenta os espectros de FTIR obtidos para alga marinha *Sargassum filipendula in natura*, antes (Figura 4.13 a) e após saturação com os íons metálicos Cu^{2+} (Figura 4.13 (b)) e Ni^{2+} (Figura 4.13 (c)).

Analisando o espectro obtido para a alga *Sargassum filipendula in natura* (Figura 4.13 (a)) as seguintes bandas e os respectivos grupos funcionais relacionados foram identificados:

- As bandas 1441 e 1640 cm^{-1} atribuídas aos grupos carboxílicos (COOH) presentes no biopolímero alginato (Mathlouthi e Koenig, (1986); Sheng *et al.*, (2004))
- A banda em 1235 cm^{-1} atribuída aos grupos sulfatos (SO_3) presentes no biopolímero fucoídano (Sheng *et al.*, (2004)).
- A banda em 1531 cm^{-1} atribuído aos grupos aminos presentes nas proteínas (Fourest e Volesky, (1996); Chen e Yang, (2006)).
- A banda em 1022 cm^{-1} atribuída aos grupos alcoóis (Sheng *et al.*, (2004)).

Além disso, segundo Mathlouthi e Koenig (1986) a frequência das bandas entre 3200 e 3500 cm^{-1} correspondem aos grupos aminos ($-\text{NH}_2$) e alcoóis ($-\text{OH}$). Neste caso, para a alga *in natura* foram observados picos em 3284 e 3430 cm^{-1} .

4.2.6.2 Alterações observadas após a acidificação da alga em pH 5,0.

A Figura 4.14 apresenta os espectros obtidos pela alga acidificada a pH 5,0 antes (Figura 4.14 a) e após a saturação com os íons metálicos Cu^{2+} , (Figura 4.14 (a)) e Ni^{2+} (Figura 4.14 (b)).

A Tabela 4.10 apresenta as alterações sofridas por estas bandas com a acidificação da biomassa em pH 5,0 (Figuras 4.13(a) e 4.14 (a)).

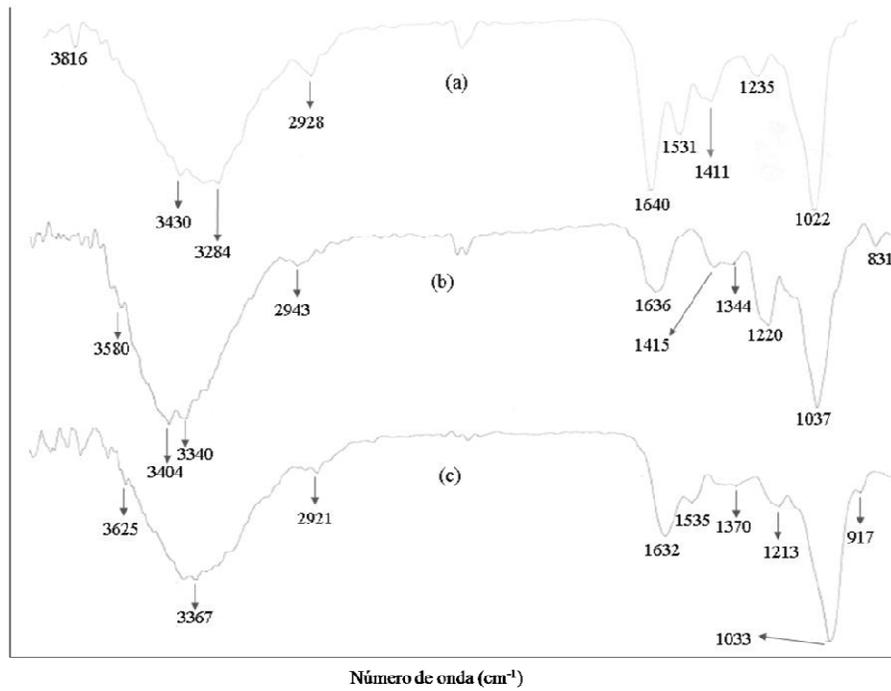


Figura 4.13 - Espectros de FTIR de: (a) alga *in natura* (b) alga *in natura* saturada com Cu^{2+} (c) alga *in natura* saturada com Ni^{2+} .

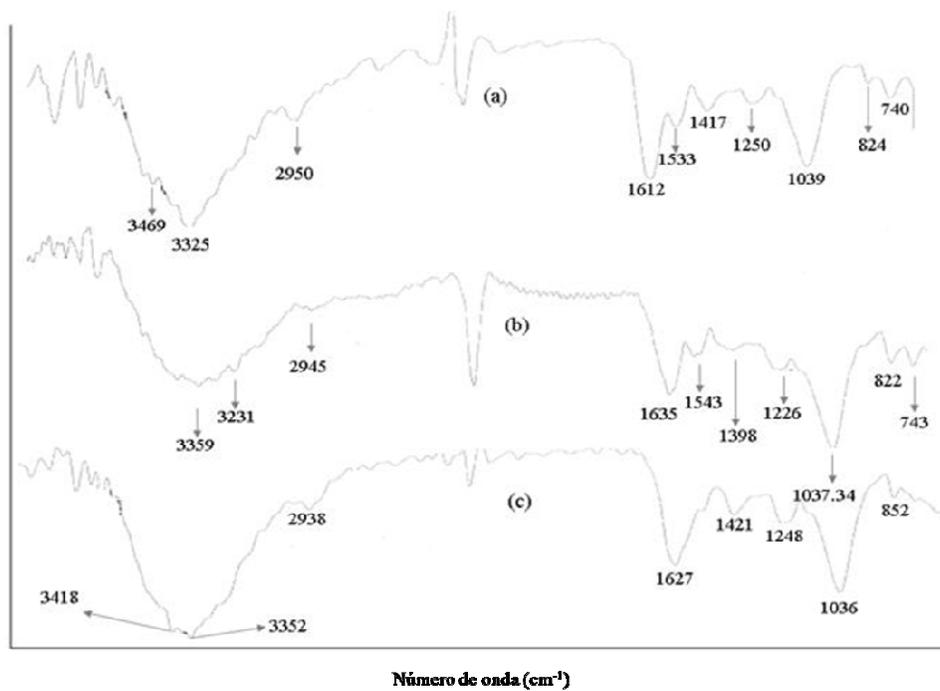


Figura 4.14 - Espectros de FTIR: (a) alga acidificada (pH 5,0) (b) alga acidificada saturada com Cu^{2+} (c) alga acidificada saturada com Ni^{2+} .

Pode-se destacar a alteração sofrida na banda 1640 cm^{-1} para 1612 cm^{-1} . Segundo Sheng *et al.*, (2004) esta banda é devido aos grupos carboxílicos COO-M, onde M pode ser Na^+ , K^+ , Ca^+ ou Mg^+ , naturalmente presentes nas algas marinhas marrons. Provavelmente a acidificação da biomassa pode ter ocasionado a troca dos metais naturalmente presentes na alga pelos íons de hidrogênio provenientes do ácido adicionado no processo.

Tabela 4.10 – Deslocamentos observados nas bandas com a acidificação da alga.

Alga <i>in natura</i>	Alga acidificada em pH 5,0
2928 cm^{-1}	2950 cm^{-1}
1640 cm^{-1}	1612 cm^{-1}
1531 cm^{-1}	1533 cm^{-1}
1411 cm^{-1}	1417 cm^{-1}
1235 cm^{-1}	1250 cm^{-1}
1022 cm^{-1}	1039 cm^{-1}

Pela Figura 4.14 (a) as bandas 3469 cm^{-1} e 3325 cm^{-1} foram observadas e correspondem a alteração das bandas dos grupos aminos ($-\text{NH}_2$) e alcoóis ($-\text{OH}$).

Com esses resultados pode se verificar que a acidificação modifica o posicionamento das bandas de todos os principais grupos funcionais da alga *in natura*.

4.2.6.3 Alterações observadas na alga *in natura* após bioadsorção de Cu^{2+} e Ni^{2+}

A Tabela 4.11 apresenta as alterações nas bandas para a alga marinha *in natura* após a bioadsorção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} (Figuras 4.13 (a,b,c)).

Após a bioadsorção dos íons metálicos, a banda 1640 cm^{-1} sofreu variação para 1636 cm^{-1} e 1632 cm^{-1} para Cu^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente. A banda atribuída ao mesmo grupo, 1411 cm^{-1} moveu-se para 1415 cm^{-1} e 1370 cm^{-1} após adsorção de Cu^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente. Este comportamento indica que os grupos carboxílicos presentes no biopolímero alginato estão participando da bioadsorção destes íons.

Além disso, alteração na banda 1640 cm^{-1} identificada para os grupos carboxílicos ligados aos íons naturalmente presentes nas algas (Na^+ , K^+ , Ca^+ ou Mg^+), mostra que o mecanismo de troca iônica esta ocorrendo. O mesmo foi observado pelas análises de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX) com a redução na presença dos íons K^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} após a saturação da biomassa com os íons metálicos.

Tabela 4.11 – Deslocamentos observados nas bandas após bioadsorção de Cu^{2+} e Ni^{2+} pela alga *in natura*.

Alga <i>in natura</i>	Alga <i>in natura</i> saturada com Cu^{2+}	Alga <i>in natura</i> saturada com Ni^{2+}
2928 cm^{-1}	2943 cm^{-1}	2921 cm^{-1}
1640 cm^{-1}	1636 cm^{-1}	1632 cm^{-1}
1531 cm^{-1}	-	1535 cm^{-1}
1411 cm^{-1}	1415 cm^{-1}	1370 cm^{-1}
1235 cm^{-1}	1220 cm^{-1}	1213 cm^{-1}
1022 cm^{-1}	1037 cm^{-1}	1033 cm^{-1}

O espectro correspondente a banda 1235 cm^{-1} representa os grupos SO_3 presentes no biopolímero fucoidana. Para alga *in natura*, esta banda moveu-se para 1220 cm^{-1} e 1213 cm^{-1} na presença de Cu^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente. Este fato mostra que o biopolímero fucoidana presente também esta participa do processo de bioadsorção dos metais.

Analisando as alterações na banda 1531 cm^{-1} observa-se o desaparecimento desta após adsorção de Cu^{2+} e o deslocamento para 1535 cm^{-1} após adsorção de Ni^{2+} . Isto indica que os grupos aminos, presentes nas proteínas, estão também envolvidos no processo de bioadsorção dos íons metálicos.

A banda 1022 cm^{-1} da alga *in natura* atribuída aos grupos alcoóis foi deslocada para 1037 cm^{-1} e 1033 cm^{-1} após bioadsorção de Cu^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente. Isto significa que este grupo também participa do processo remoção dos íons metálicos.

Portanto, praticamente todos os grupos principais presentes na biomassa *in natura* participam do processo de bioadsorção dos íons Cu^{+2} e Ni^{+2} .

4.2.6.4 Alterações observadas na alga acidificada em pH 5,0 após a bioadsorção de Cu^{2+} e Ni^{2+}

A Tabela 4.12 apresenta as alterações nas bandas para a alga marinha acidificada em pH 5,0, após a bioadsorção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} (Figuras 4.14 (a,b,c)). Pode se observar que os mesmos grupos funcionais identificados para a alga marinha *in natura* como participantes na bioadsorção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} , estão também participando da bioadsorção destes íons pela biomassa acidificada em pH 5,0. Indicando que o tratamento ácido da biomassa, não inibiu os grupos funcionais responsáveis pela bioadsorção de íons metálicos pela alga marinha *Sargassum filipendula*.

Tabela 4.12 – Deslocamentos observados nas bandas após bioadsorção de Cu^{2+} e Ni^{2+} pela alga acidificada em pH 5,0.

Alga acidificada	Alga acidificada saturada com Cu^{2+}	Alga acidificada saturada com Ni^{2+}
2950 cm^{-1}	2945 cm^{-1}	2938 cm^{-1}
1612 cm^{-1}	1635 cm^{-1}	1627 cm^{-1}
1533 cm^{-1}	1543 cm^{-1}	-
1417 cm^{-1}	1398 cm^{-1}	1421 cm^{-1}
1250 cm^{-1}	1226 cm^{-1}	1248 cm^{-1}
1039 cm^{-1}	1037 cm^{-1}	1036 cm^{-1}
824 cm^{-1}	822 cm^{-1}	852 cm^{-1}
740 cm^{-1}	743 cm^{-1}	-

Para a alga acidificada foi verificado o aparecimento de novos picos na região entre 852 e 740 cm^{-1} . De acordo com Mackie (1971), os alginatos apresentam em espectros de IR dois picos característicos, a banda a 808 e 787 cm^{-1} que correspondem aos grupos manurônico e gularônico, respectivamente. Leal *et al.*, (2008) observaram além destas bandas uma nova faixa em 822 cm^{-1} que também correspondem aos grupos manurônicos. Neste estudo, a banda identificada para o grupo manurônico em 824 cm^{-1} moveu-se para 822 e 852 cm^{-1} após adsorção de Cu^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente, o que indica que o grupo manurônico, presente no biopolímero alginato, está ligando íons metálicos.

4.2.7 Especificação química do Cu^{2+} e do Ni^{2+}

Em diversos trabalhos como os de Chen *et al.* (2002); Figueira *et al.* (1999); Matheickal e Yu (1999) foi observado que o pH da solução é um parâmetro importante na bioadsorção de íons metálicos por espécies de algas. Os grupos presentes na superfície das algas como os carboxílicos e os sulfatos exibem características ácidas fracas, assim o pH ótimo para captação de metal está relacionado com o pKa deste grupos. Porém, a química da solução dos complexos de metais envolvidas também deve ser considerada, como a especificação metálica em solução, que é dependente do pH.

Valores extremos de pH além danificar a estrutura do material bioadsorvente podem afetar a especificação dos íons metálicos. Valores muito altos do pH devem ser evitados, pois podem causar precipitação dos complexos metálicos e dificultar a distinção entre bioadsorção e precipitação como processo de remoção metálica. Esses fatores podem impor limitações na faixa de pH viável para o estudo da bioadsorção.

Como neste estudo foram realizados ensaios de bioadsorção tanto para os componentes puros dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} como para a mistura destes, a especificação química foi realizada nas condições extremas de concentração (a máxima concentração estudada), no caso, 4 mmol L^{-1} para os componentes puros e 8 mmol L^{-1} (fração 0,5) para a condição binária. Esta etapa teve como objetivo, apenas, avaliar se nas condições estudadas não estaria ocorrendo precipitação dos íons metálicos, garantindo assim o estudo do processo somente como bioadsorção.

A Figura 4.15 apresenta a especiação química em função do pH, para o Cu^{2+} (Figura 4.15 a) e Ni^{2+} (Figura 4.15 b), na concentração de 4 mmol L^{-1} . As soluções de estudo foram preparadas a partir de sais de nitrato.

A Figura 4.16 apresenta a especiação química do Cu^{2+} (4 mmol L^{-1} , preparada a partir de nitrato de cobre) quando a mesma quantidade de Ni^{2+} já se encontra em solução (Figura 4.16 (a)) e a especiação de Ni^{2+} (4 mmol L^{-1} , preparada a partir de nitrato de níquel), quando a mesma quantidade de cobre já se encontra presente na solução (Figura 4.16 (b)), em função do pH.

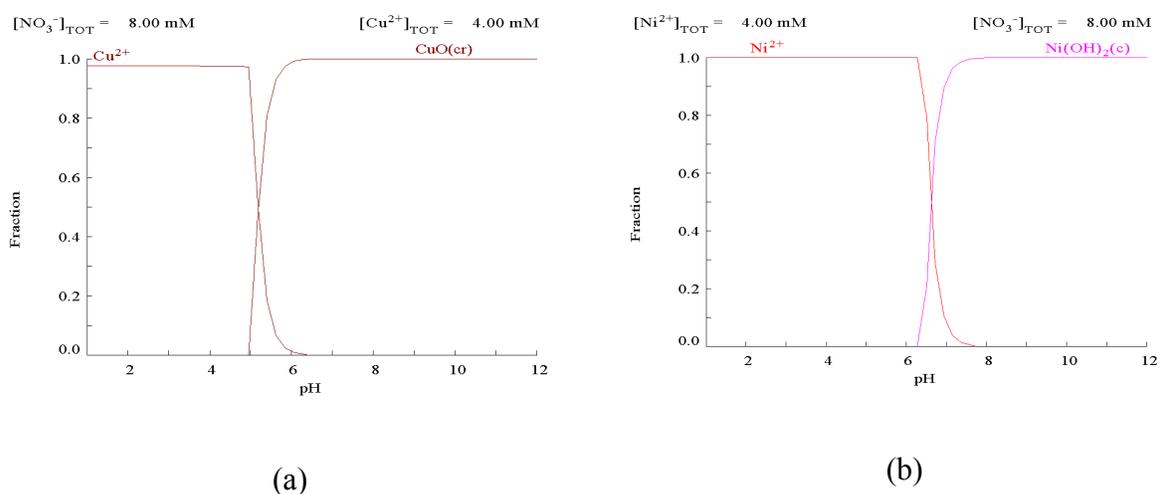


Figura 4.15 - Especiação de (a) Cu^{2+} e (b) Ni^{2+} , para os componentes puros.

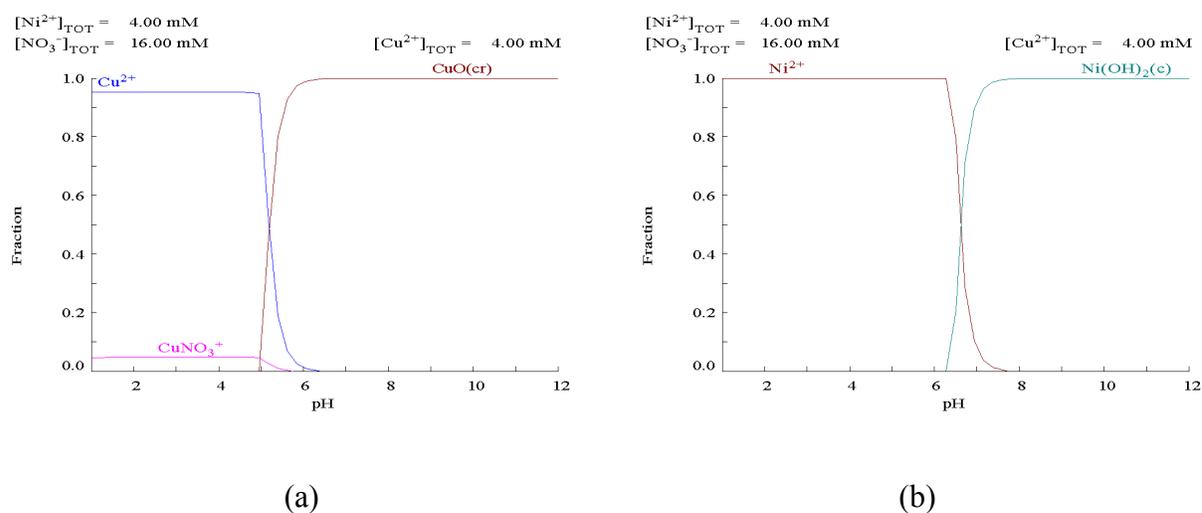


Figure 4.16 – Especiação binária: (a) especiação de Cu^{2+} na presença de níquel e (b) especiação de Ni^{2+} na presença de cobre, para a mistura dos metais.

Observa-se pela especiação química, que o metal Cu^{2+} precipita na forma de Cu(O) em pH acima de 5,0. O mesmo comportamento foi observado para especiação de Cu^{2+} quando misturado com Ni^{2+} (na mesma concentração), no entanto, neste caso, observa-se ainda a formação de CuNO_3^+ em quantidade muito pequena, devido à elevada concentração de nitrato (que aumenta de 8 mM para 16 mM) adicionado ao meio juntamente com o íon níquel.

Para o metal pesado Ni^{2+} , observa-se a formação de precipitado de Ni(OH)_2 em pH superior a 6,0. O mesmo comportamento é observado para a especiação de Ni^{2+} quando se adiciona Cu^{2+} ao meio.

Pela análise de pH_{ZPC} (Figura 4.7) deve-se proceder à adsorção em uma faixa de $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$, neste caso, $\text{pH} > 5,0$. No entanto pela especiação química, no pH de 5,0 inicia-se a precipitação de cobre, como demonstrado pelos gráficos de especiação. Assim para garantir o processo de bioadsorção, ficou definido o pH de estudo de 4,5 para ambos os metais em todas as condições estudadas neste trabalho.

4.2.8 Bioadsorção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} em alga em coluna de leito fixo

Para a obtenção dos dados de equilíbrio foram realizados experimentos de remoção individual e de mistura dos íons cobre e níquel em coluna de leito fixo, em diferentes concentrações da solução de alimentação e composição utilizando a alga acidificada. A Tabela 4.13 apresenta as condições de ensaios e os resultados obtidos da capacidade de bioadsorção.

4.2.8.1 – Equilíbrio de bioadsorção monocomponente e mistura

As isotermas de bioadsorção descrevem como os adsorbatos interagem com os bioadsorventes e permitem uma avaliação importante dos materiais adsorventes. A obtenção dos dados de equilíbrio é essencial para o desenvolvimento e operação dos sistemas de bioadsorção.

Tabela 4.13 - Capacidade de bioadsorção de Cu^{2+} e Ni^{2+} mono e bi metálico em diferentes condições experimentais em leito fixo

Ensaio	C_{Total} (mmol L^{-1})	Fração de Cu^{2+} X_{Cu}	Fração de Ni^{2+} X_{Ni}	q_{Cu} (mmol g^{-1})	q_{Ni} (mmol g^{-1})	q_t (mmol g^{-1})
1	4,18	1	0	1,214	-	1,214
2	4,01	0	1	-	1,00	1
3	4,08	0,47	0,53	1,032	0,21	1,242
4	3,00	1	0	1,246	-	1,246
5	3,00	0	1	-	0,981	0,981
6	3,11	0,45	0,55	0,945	0,232	1,18
7	3,06	0,24	0,76	0,758	0,21	0,97
8	2,98	0,74	0,26	1,123	0,095	1,227
9	2,12	1	0	1,238	-	1,238
10	2,15	0	1	-	0,967	0,967
11	2,11	0,49	0,51	0,998	0,142	1,139
12	1,93	0,25	0,75	0,737	0,399	1,136
13	1,96	0,76	0,24	1,073	0,085	1,141
14	1,51	1	0	1,218	-	1,218
15	1,50	0	1	-	0,914	0,914
16	1,45	0,49	0,51	0,846	0,145	0,990
17	1,44	0,24	0,76	0,634	0,342	0,977
18	1,47	0,75	0,25	1,098	0,083	1,181
19	0,97	1	0	1,048	-	1,048
20	1,08	0	1	-	0,884	0,884
21	1,02	0,48	0,52	0,764	0,117	0,880
22	1,02	0,23	0,77	0,597	0,200	0,800
23	0,95	0,74	0,26	0,993	0,076	1,070
24	0,50	1	0	0,870	-	0,870
25	0,50	0	1	-	0,715	0,715
26	0,48	0,50	0,50	0,7376	0,0038	0,775
27	0,50	0,25	0,75	0,584	0,111	0,696
28	0,49	0,74	0,26	0,763	0,0376	0,8
29	0,29	1	0	0,803	-	0,803
30	0,30	0	1	-	0,555	0,555

O modelo de Langmuir foi ajustado aos dados experimentais da Tabela 4.13, para descrever o comportamento das isotermas de bioadsorção monocomponente de Cu^{2+} e Ni^{2+} . A capacidade máxima de adsorção (q_m), a constante de adsorção de Langmuir (b) e o coeficiente de correlação (R^2), obtidos pelo método dos mínimos quadrados para este modelo estão mostrados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Parâmetros de Langmuir estimados para o sistema contínuo na remoção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} em alga marinha *Sargassum filipendula*.

Modelo de Langmuir					
Cobre			Níquel		
q_m (mmol g ⁻¹)	b_j (L mmol ⁻¹)	R^2	q_m (mmol g ⁻¹)	b_j (L mmol ⁻¹)	R^2
1,324 ± 0,0351	4,673 ± 0,707	0,989	1,07028 ± 0,0163	4,0654 ± 0,332	0,998

A Figura 4.17 mostra as isotermas correspondentes ajustadas ao modelo de Langmuir. Pode se observar que o modelo de isoterma representou adequadamente os dados de equilíbrio. O comportamento de isoterma é do tipo favorável, conforme McCabe *et al.* (2001), em que grandes quantidades de espécies metálicas podem ser adsorvidas em baixas concentrações de soluto, caso específico deste estudo, isto se verificou tanto para o cobre como para o níquel.

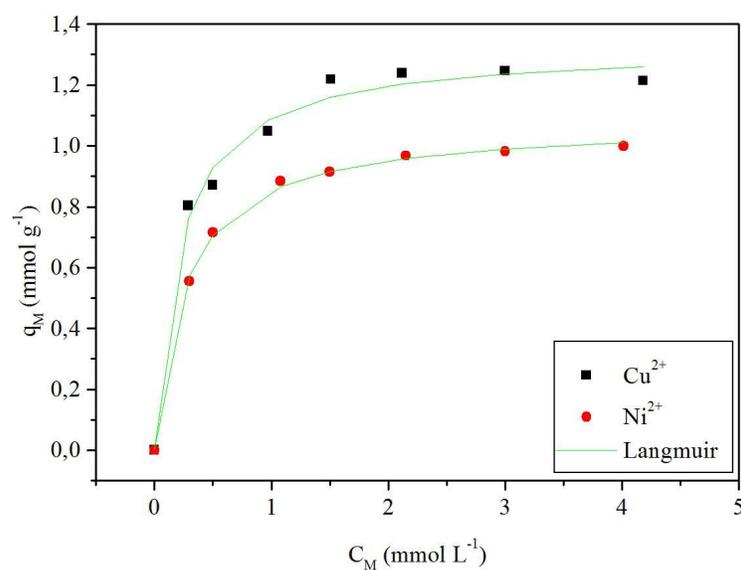


Figura 4.17 - Modelo de Langmuir ajustado às isotermas dinâmicas de bioadsorção de Cu^{2+} e Ni^{2+} pela alga acidificada.

A constante de equilíbrio b (Tabela 4.14) representa um coeficiente de partição, ou seja, a afinidade entre o soluto e o bioadsorvente. Seu valor aumenta com a força de interação e depende da temperatura. Deste modo, um baixo valor de b indica uma menor força de interação do bioadsorvente. Os valores encontrados foram de 4,673 e 4,0654 L mmol⁻¹ para Cu²⁺ e Ni²⁺, respectivamente, indicando uma maior afinidade de interação do íon cobre com a alga marinha *Sargassum filipendula*.

A Tabela 4.15 apresenta as capacidades de bioadsorção dos íons cobre e níquel obtidas em diversos trabalhos da literatura para diferentes tipos de algas marrons. Verifica-se para o cobre que a quantidade retida pelas biomassas variou de 0,60 para 1,59 mmol g⁻¹ na quantidade de cobre retido pelas biomassas, ou seja, uma diferença de 62,3 %. Para o níquel, esta diferença foi ainda mais significativa, variando entre 0,09 e 1,36 mmol g⁻¹, ou seja, 93,4 %.

O resultado obtido neste trabalho situa-se entre os valores mais elevados alcançados por outros pesquisadores, mostrando assim que a alga *S. filipendula* brasileira é promissora para uso como bioadsorvente. Este fato está diretamente relacionado com a relação M/G (Tabela 4.5) do alginato presente nessa alga, que é bastante elevada.

4.2.8.2 – Modelagem matemática para bioadsorção monocomponente

Para a modelagem matemática da bioadsorção de íons metálicos em uma coluna de leito fixo foi utilizado o modelo proposto por Silva (2001). Inicialmente, foram descritas as condições de equilíbrio do sistema, e para representar o equilíbrio entre as fases fluida e sólida foi adotado o modelo de isoterma de Langmuir.

Nas Figuras 4.18 e 4.19 são mostradas as curvas de ruptura e os dados experimentais para os íons Cu²⁺ e Ni²⁺, respectivamente e as simuladas pelo modelo de Silva (2001). Para o íon Cu²⁺ na concentração mais baixa, de 0,29 mmol L⁻¹ (Figura 4.18 g), observa-se que o modelo não se ajustou satisfatoriamente aos dados experimentais, e ainda que pela curva de ruptura nota-se que ocorre uma tendência à resistência à transferência de massa nesta condição, o que provavelmente explica a falta de ajuste pelo modelo. No entanto, de uma forma geral se verifica uma boa concordância entre os dados experimentais e simulados.

Tabela 4.15 - Capacidade de remoção dos metais Cu^{2+} e Ni^{2+} em diferentes algas marinhas marrons.

Metal	Algas Marrons	pH	q_m (Langmuir) (mmol g^{-1})	Referência
Cu^{2+}	<i>Laminaria japonica</i>	4,5	1,59	Fourest e Volesky, (1997)
	<i>Fucus vesiculosus</i>	4,5	1,18	Fourest e Volesky, (1997)
	<i>Sargassum vulgare</i>	4,5	0,93	Davis <i>et al.</i> , (2000)
	<i>Sargassum filipendula</i>	4,5	0,89	Davis <i>et al.</i> , (2000)
	<i>Sargassum fluitans</i>	4,5	0,80	Davis <i>et al.</i> , (2000)
	<i>Sargassum</i> sp.	3,5	1,08	Silva (2001)
	<i>Cymodocea nodosa</i>	4,5	0,81	Sánchez <i>et al.</i> , (1999)
	<i>Sargassum</i> sp.	5,0	0,99	Sheng <i>et al.</i> , (2007)
	<i>Sargassum filipendula</i>	5,0	0,60	Volesky <i>et al.</i> , (2003a)
	<i>Sargassum filipendula</i>	4,5	1,32	Este estudo
Ni^{2+}	<i>Sargassum fluitans</i>	3,5	0,75	Holan e Volesky (1994)
	<i>Ascophyllum nodosum</i>	3,5	0,68	Holan e Volesky (1994)
	<i>Sargassum natans</i>	3,5	0,41	Holan e Volesky (1994)
	<i>Fucus vesiculosus</i>	3,5	0,39	Holan e Volesky (1994)
	<i>Sargassum vulgare</i>	3,5	0,09	Holan e Volesky (1994)
	<i>Sargassum</i> sp.	4,5	1,36	Silva (2006)
	<i>Sargassum</i> sp.	5,0	0,61	Chen e Yang (2005)
	<i>Sargassum wightii</i>	4,5	0,32	Vijayaraghavan <i>et al.</i> , (2005)
	<i>Sargassum filipendula</i>	3,0	1,25	Veit (2006)
	<i>Sargassum filipendula</i>	4,5	1,07	Este estudo

Para o íon Ni^{2+} nas concentrações mais altas (4,015, 3,00 e 2,15 mmol L^{-1}) o modelo se ajustou bem aos dados experimentais, conforme mostrado na Figura 4.19. Nas demais concentrações observam-se pelas curvas de ruptura experimentais a formação de platôs quando a coluna atinge a relação C/C_0 de aproximadamente 0,7, ou seja, próximo da saída da coluna, e esse comportamento não foi previsto no desenvolvimento do modelo por Silva, (2001). No entanto, de uma forma geral se verifica uma boa concordância entre os dados experimentais e simulados.

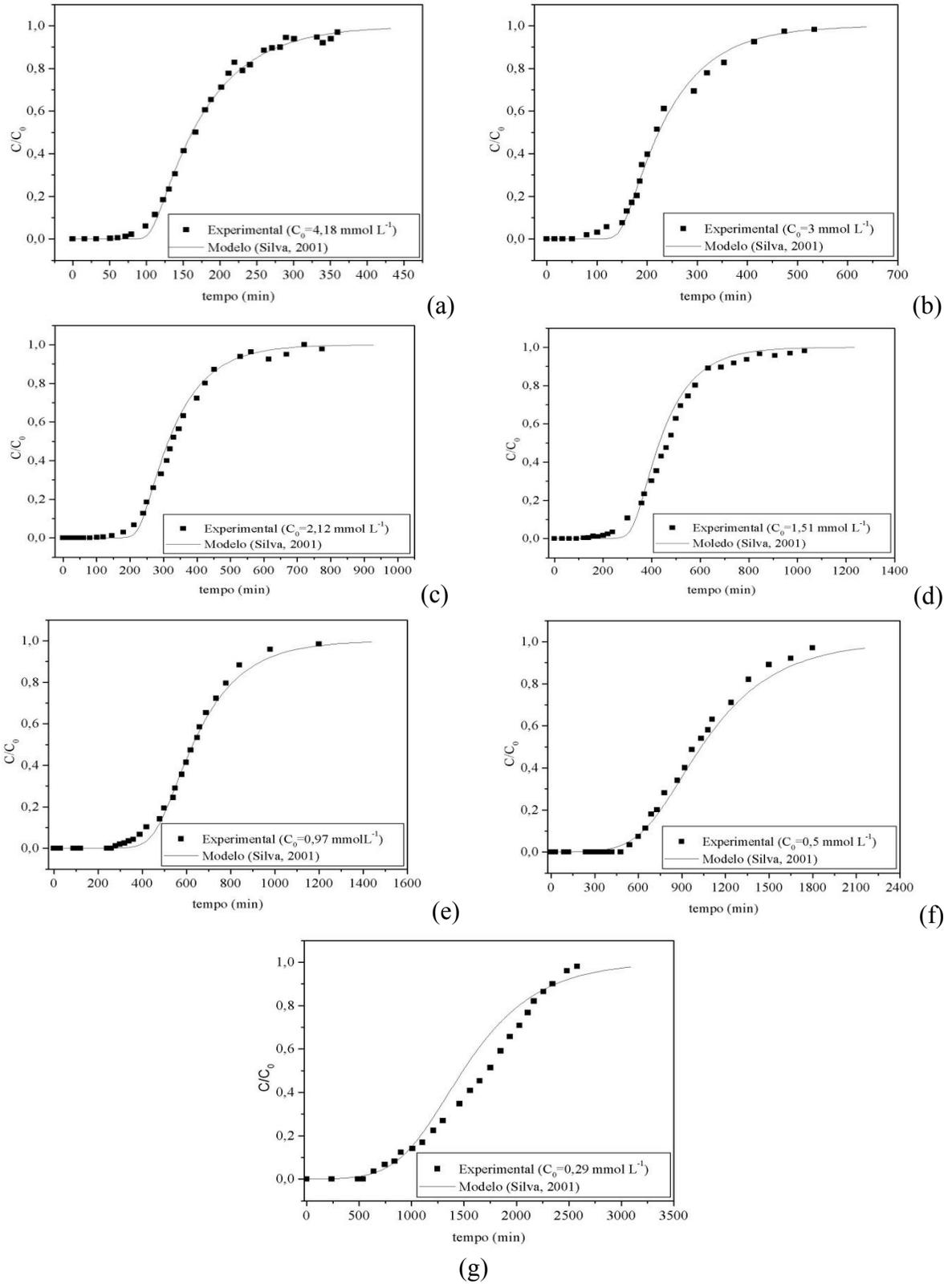


Figura 4.18 - Curvas de ruptura experimentais e simuladas para Cu^{2+} pelo modelo de Silva, (2001).

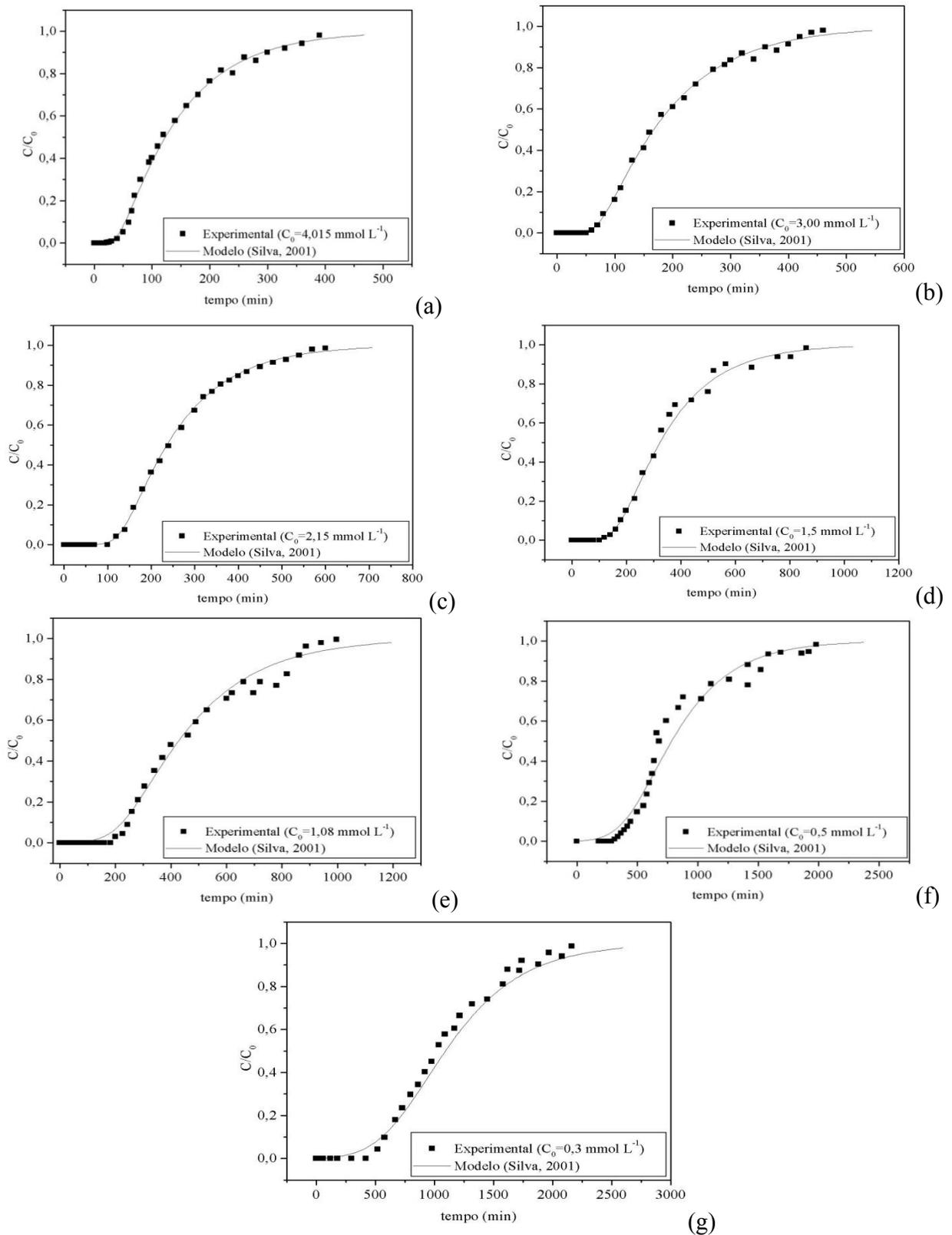


Figura 4.19 - Curvas de ruptura experimentais e simuladas para Ni^{2+} pelo modelo de Silva, (2001).

Os resultados mostram, pelos perfis das curvas de ruptura experimentais, que o bioadsorvente foi saturado mais rapidamente em elevadas concentrações iniciais de solução metálica. De acordo com Silva *et al.* (2002), a forma e a inclinação da curva de ruptura é resultado das relações da isoterma de sorção de equilíbrio e da transferência de massa dentro da coluna.

Na Tabela 4.16 são apresentados os coeficientes de transferência de massa (K) estimados com o modelo matemático para diferentes concentrações de alimentação de cobre e níquel.

Tabela 4.16 - Parâmetro estimado com o modelo matemático (Silva, 2001) para os dados de equilíbrio.

C_{Cu} (mmol L ⁻¹)	K_{Cu} (min ⁻¹)	Função Erro	C_{Ni} (mmol L ⁻¹)	K_{Ni} (min ⁻¹)	Função Erro
4,18	0,0146	0,014	4,015	0,0101	0,010
3,00	0,0116	0,030	3,00	0,0280	0,422
2,12	0,0107	0,034	2,15	0,0087	0,004
1,51	0,0093	0,084	1,50	0,0063	0,020
0,97	0,0067	0,019	1,08	0,0050	0,052
0,50	0,0036	0,048	0,50	0,0036	0,142
0,29	0,0032	0,149	0,30	0,0034	0,049

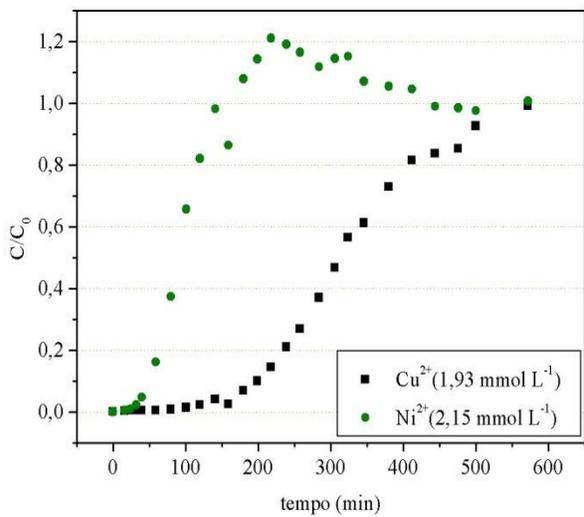
Os valores do coeficiente de transferência de massa (k_{metal}) na fase sólida variaram com a concentração inicial de metal, os valores de K aumentam com o aumento da concentração, com exceção da condição de concentração de 3 mmol L⁻¹ para o níquel. Uma relação linear entre o coeficiente de transferência de massa e a concentração do íon cromo também foi obtida por Silva (2001).

4.2.8.3 – Equilíbrio de bioadsorção bi-componente

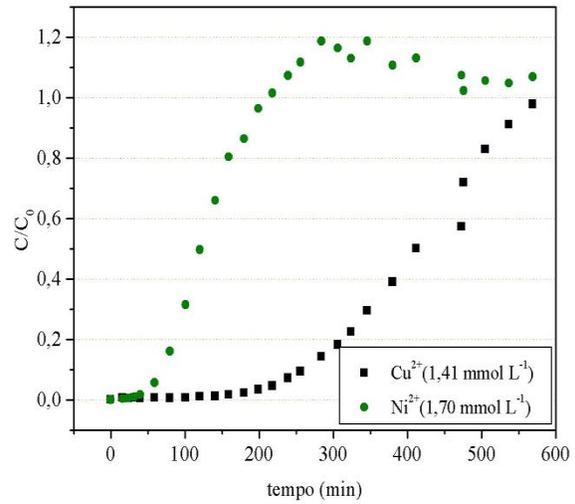
A adsorção/troca iônica em sistemas multicomponentes é um fenômeno complexo que requer atenção para o projeto de colunas de remoção de cátions de despejos industriais, haja visto a grande quantidade de espécies de íons presentes em sua composição e as suas interações.

Neste estudo de bioadsorção foram realizados 16 experimentos de sorção da mistura binária nas diferenciadas frações dos íons cobre e níquel em coluna de leito fixo, os resultados estão apresentados na Tabela 4.13.

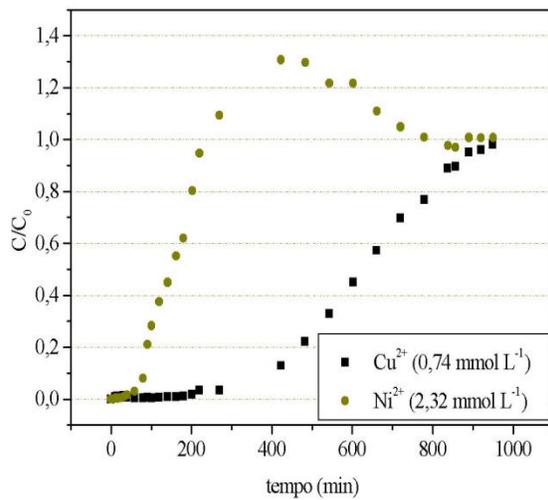
A partir dos dados experimentais das curvas de ruptura (Figuras 4.20 (a-p)) obtidos para as diferentes concentrações de alimentação, foram calculadas as quantidades removidas dos metais até a saturação da coluna.



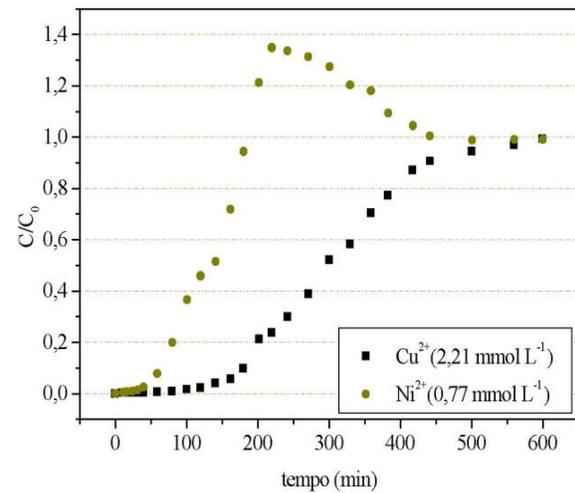
(a)



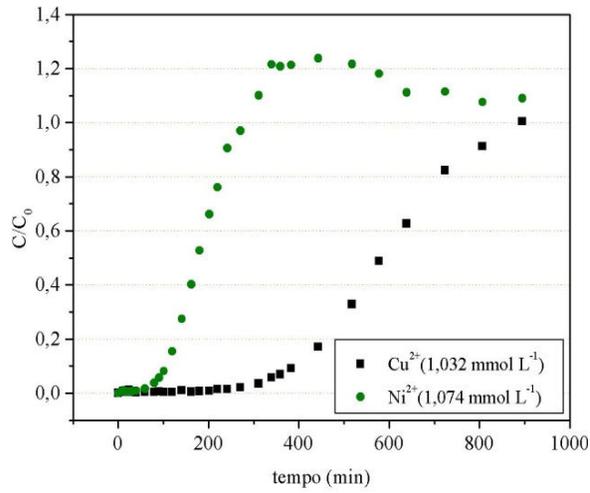
(b)



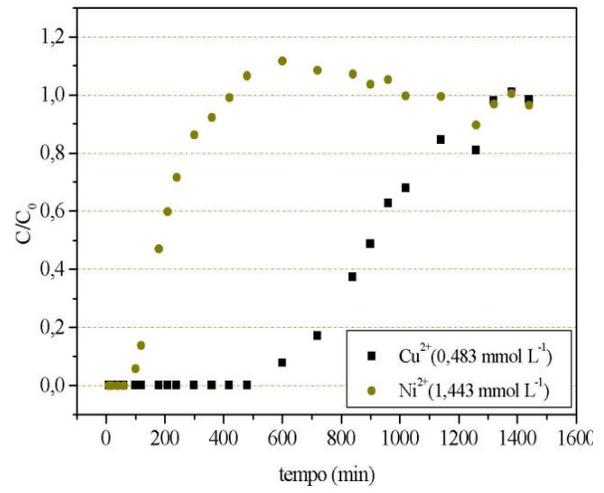
(c)



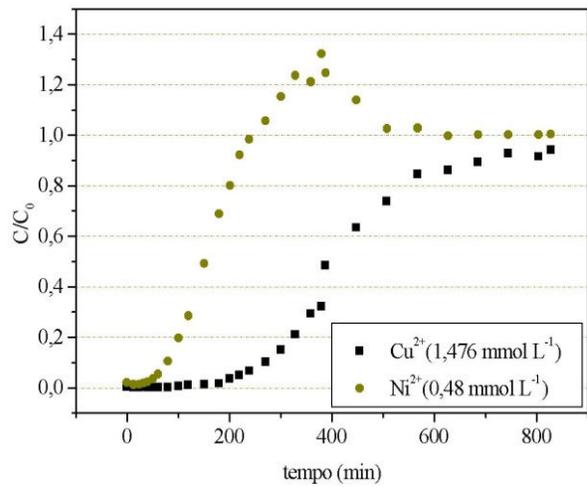
(d)



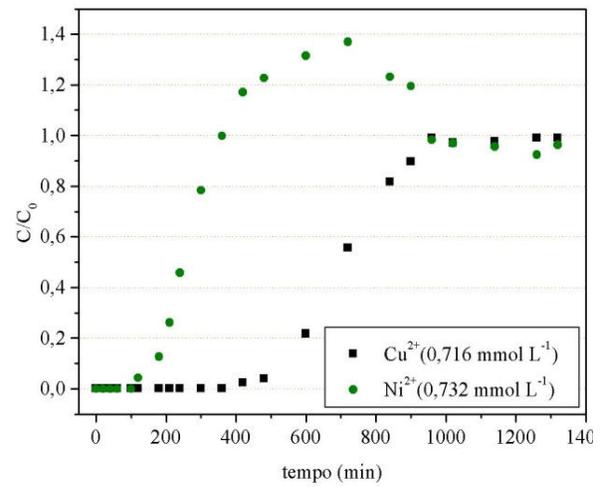
(e)



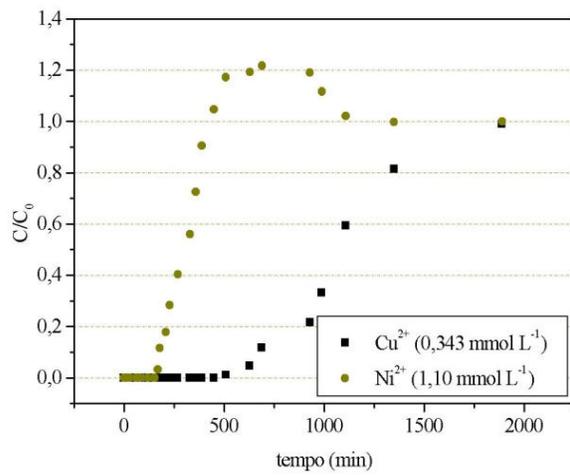
(f)



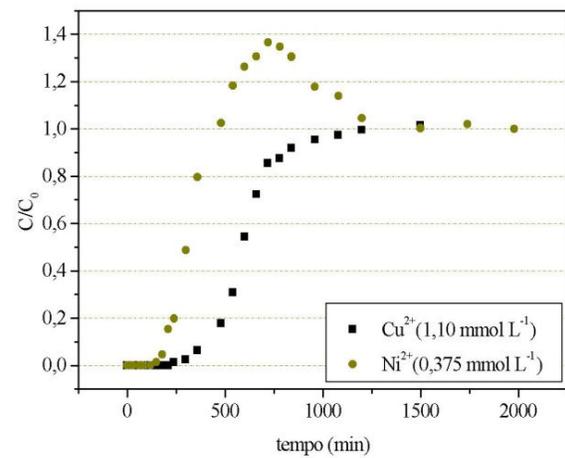
(g)



(h)



(i)



(j)

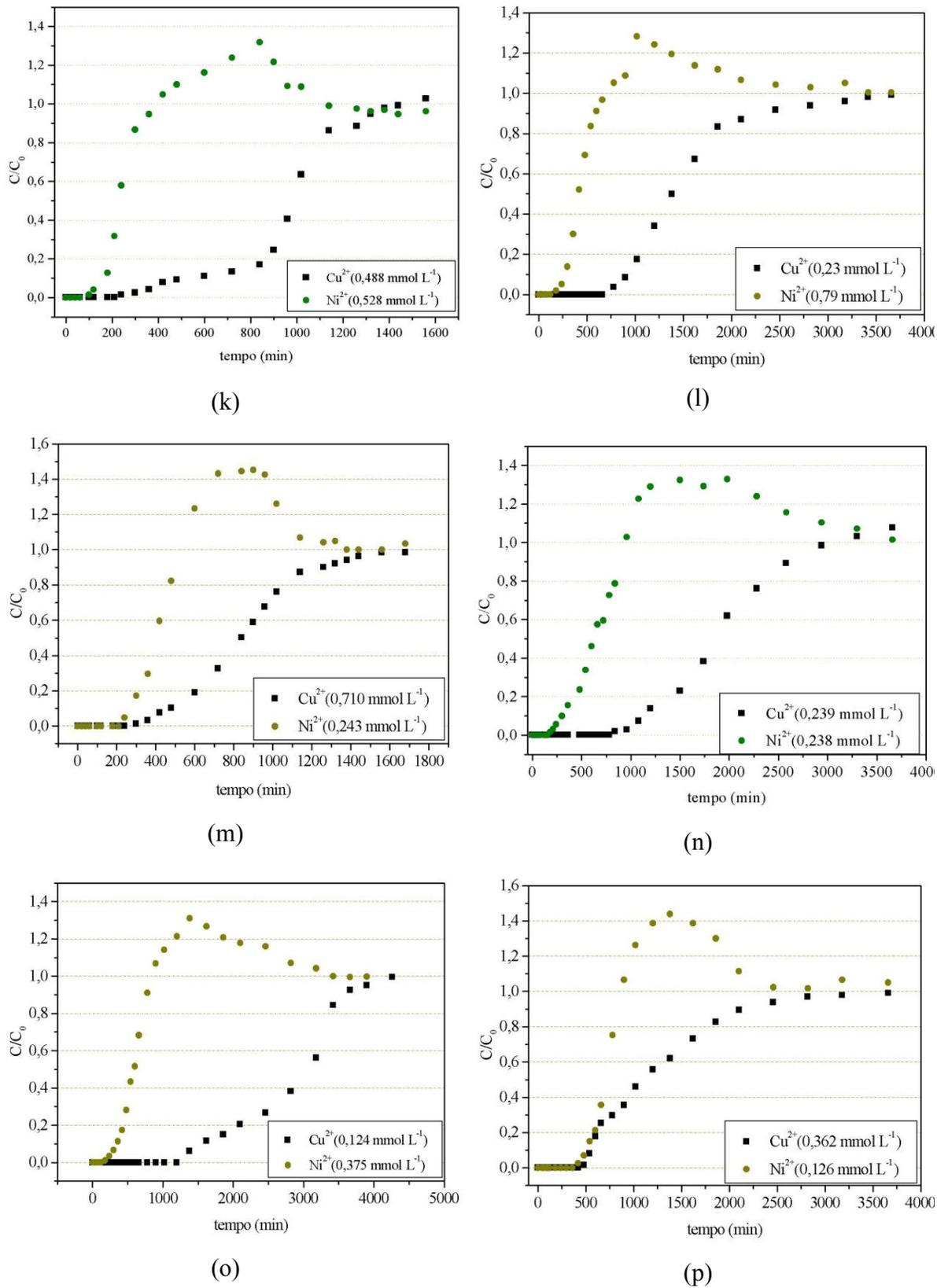


Figura 4.20 - Curvas de ruptura experimentais obtidas para os ensaios bi-metálicos ($\text{Cu}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$) nas diferentes concentrações estudadas.

Quatro modelos de isothermas multicomponentes foram ajustadas aos dados experimentais, no caso, Modelo de Langmuir, (resultados apresentados na Tabela 4.17 e Figura 4.21a, Langmuir com Inibição, Tabela 4.18 e Figura 4.21b, Jain & Snowyin, Tabela 4.19 e Figura 4.21c e Langmuir-Freundlich, Tabela 4.20 e Figura 4.21d).

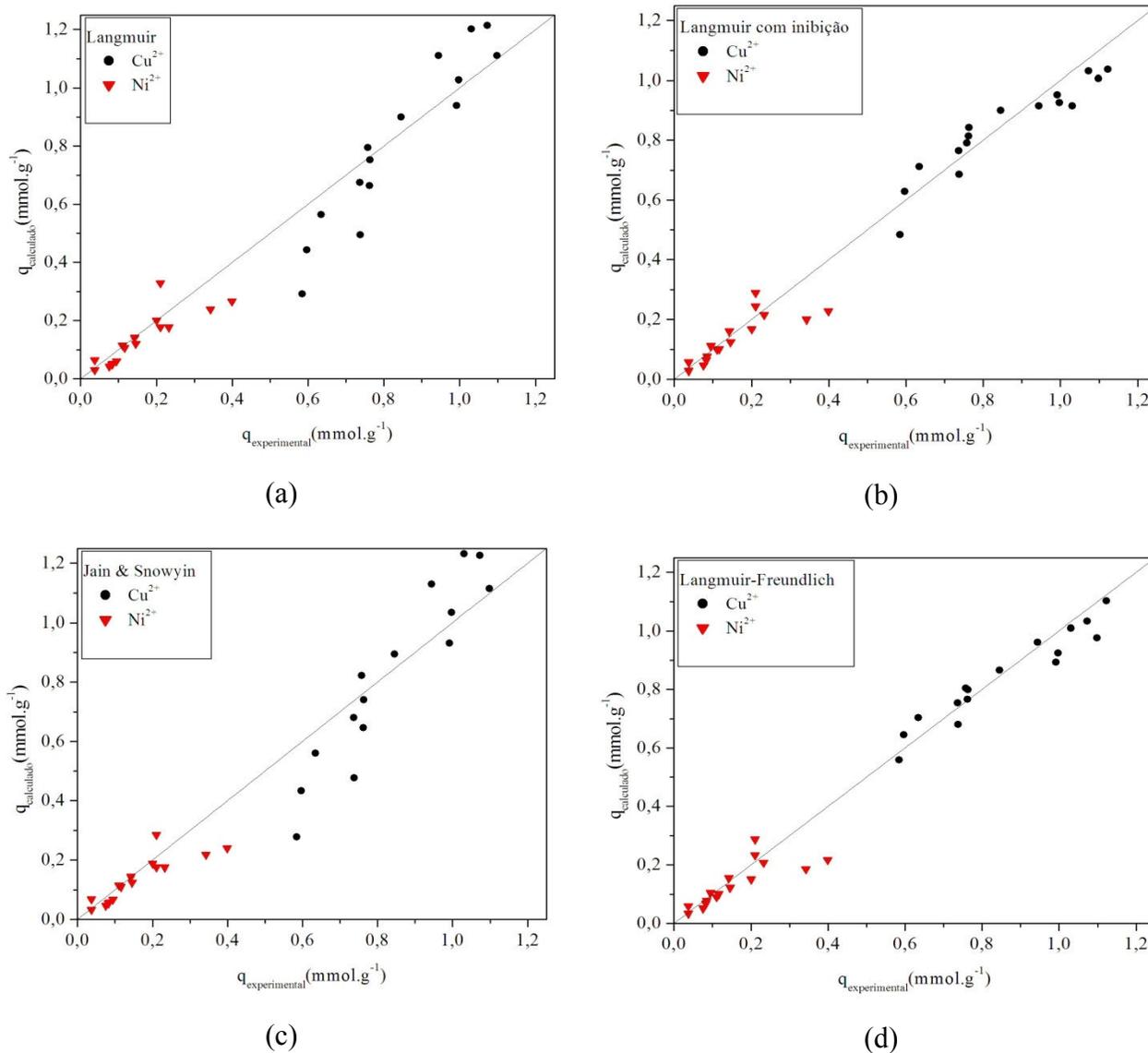


Figura 4.21 – Relação entre as capacidades de bioadsorção de equilíbrio e calculada empregando a isoterma binária de: (a) Langmuir, (b) Langmuir com inibição, (c) Jain & Snowyin, (d) Langmuir-Freundlich.

Pelas Figuras 4.21(a-d), observa-se que as menores dispersões dos dados ocorreram para os modelos de Langmuir com inibição e Langmuir-Freundlich, em concordância com os valores observados da função objetivo, de 1,2951 e 1,2703 (Tabela 4.21), respectivamente.

Tabela 4.17 – Capacidades de bioadsorção de cobre e níquel calculadas e ajustas pelo modelo de Langmuir (bi-componente).

C_{Cu} (mmol L ⁻¹)	C_{Ni} (mmol L ⁻¹)	q_{Cu} (exp) (mmol g ⁻¹)	q_{Cu} (mod) (mmol g ⁻¹)	desvios %	q_{Ni} (exp) (mmol g ⁻¹)	q_{Ni} (mod) (mmol g ⁻¹)	desvios %
1,9300	2,1500	1,0320	1,2016	16,5	0,2100	0,1764	16,0
1,4100	1,7000	0,9450	1,1103	17,5	0,2322	0,1761	24,2
0,7400	2,3200	0,7577	0,7953	5,0	0,2100	0,3284	56,4
2,2100	0,7700	1,1230	1,3295	18,4	0,0950	0,0610	35,8
1,0320	1,0740	0,9976	1,0275	3,0	0,1418	0,1408	0,7
0,4830	1,4430	0,7370	0,6754	8,4	0,3990	0,2658	33,4
1,4760	0,4790	1,0730	1,2141	13,1	0,0850	0,0519	39,0
0,7160	0,7324	0,8460	0,8998	6,4	0,1450	0,1212	16,4
0,3435	1,1000	0,6345	0,5646	11,0	0,3421	0,2381	30,4
1,1000	0,3747	1,0980	1,1106	1,1	0,0830	0,0498	40,0
0,4880	0,5280	0,7640	0,7527	1,5	0,1166	0,1073	8,0
0,2300	0,7880	0,5970	0,4432	25,8	0,2000	0,2000	0,0
0,7081	0,2430	0,9930	0,9393	5,4	0,0760	0,0425	44,1
0,2387	0,2384	0,7376	0,4950	32,9	0,0379	0,0651	71,9
0,1243	0,3750	0,5844	0,2915	50,1	0,1110	0,1158	4,3
0,3620	0,1257	0,7630	0,6644	12,9	0,0376	0,0304	19,2
Faixa de desvio				1 - 51	Faixa de desvio		0,02–72

Tabela 4.18 – Capacidades de bioadsorção de cobre e níquel calculadas e ajustas pelo modelo de Langmuir com Inibição (bi-componente).

C_{Cu} (mmol L ⁻¹)	C_{Ni} (mmol L ⁻¹)	q_{Cu} (exp) (mmol g ⁻¹)	q_{Cu} (mod) (mmol g ⁻¹)	desvios %	q_{Ni} (exp) (mmol g ⁻¹)	q_{Ni} (mod) (mmol g ⁻¹)	desvios %
1,9300	2,1500	1,0320	0,9146	11,4	0,2100	0,2432	15,8
1,4100	1,7000	0,9450	0,9152	3,2	0,2322	0,2151	7,4
0,7400	2,3200	0,7577	0,7915	4,5	0,2100	0,2888	37,5
2,2100	0,7700	1,1230	1,0363	7,7	0,0950	0,1120	17,9
1,0320	1,0740	0,9976	0,9263	7,2	0,1418	0,1600	12,8
0,4830	1,4430	0,7370	0,7649	3,8	0,3990	0,2274	43,0
1,4760	0,4790	1,0730	1,0310	3,9	0,0850	0,0776	8,7
0,7160	0,7324	0,8460	0,8998	6,4	0,1450	0,1246	14,1
0,3435	1,1000	0,6345	0,7110	12,1	0,3421	0,1994	41,7
1,1000	0,3747	1,0980	1,0070	8,3	0,0830	0,0647	22,0
0,4880	0,5280	0,7640	0,8430	10,3	0,1166	0,1013	13,1
0,2300	0,7880	0,5970	0,6288	5,3	0,2000	0,1669	16,6
0,7081	0,2430	0,9930	0,9513	4,2	0,0760	0,0466	38,7
0,2387	0,2384	0,7376	0,6857	7,0	0,0379	0,0575	51,7
0,1243	0,3750	0,5844	0,4841	17,2	0,1110	0,0999	10,0
0,3620	0,1257	0,7630	0,8135	6,6	0,0376	0,0285	24,3
Faixa de desvio				1 - 17	Faixa de desvio		7–52

Tabela 4.19 – Capacidades de bioadsorção de cobre e níquel calculadas e ajustas pelo modelo Jain & Snowyin (bi-componente).

C_{Cu} (mmol L ⁻¹)	C_{Ni} (mmol L ⁻¹)	q_{Cu} (exp) (mmol g ⁻¹)	q_{Cu} (mod) (mmol g ⁻¹)	desvios %	q_{Ni} (exp) (mmol g ⁻¹)	q_{Ni} (mod) (mmol g ⁻¹)	desvios %
1,9300	2,1500	1,0320	1,2313	19,3	0,2100	0,1758	16,3
1,4100	1,7000	0,9450	1,1298	19,6	0,2322	0,1746	24,8
0,7400	2,3200	0,7577	0,8227	8,6	0,2100	0,2844	35,4
2,2100	0,7700	1,1230	1,3550	20,7	0,0950	0,0679	28,5
1,0320	1,0740	0,9976	1,0336	3,6	0,1418	0,1432	1,0
0,4830	1,4430	0,7370	0,6799	7,7	0,3990	0,2397	39,9
1,4760	0,4790	1,0730	1,2269	14,3	0,0850	0,0578	32,0
0,7160	0,7324	0,8460	0,8950	5,8	0,1450	0,1244	14,2
0,3435	1,1000	0,6345	0,5602	11,7	0,3421	0,2180	36,3
1,1000	0,3747	1,0980	1,1143	1,5	0,0830	0,0552	33,5
0,4880	0,5280	0,7640	0,7401	3,1	0,1166	0,1104	5,3
0,2300	0,7880	0,5970	0,4326	27,5	0,2000	0,1873	6,3
0,7081	0,2430	0,9930	0,9313	6,2	0,0760	0,0469	38,3
0,2387	0,2384	0,7376	0,4770	35,3	0,0379	0,0685	80,8
0,1243	0,3750	0,5844	0,2782	52,4	0,1110	0,1152	3,8
0,3620	0,1257	0,7630	0,6465	15,3	0,0376	0,0333	11,4
Faixa de desvio				3 - 52	Faixa de desvio		1-80

Tabela 4.20 – Capacidades de bioadsorção de cobre e níquel calculadas e ajustas pelo modelo Langmuir-Freundlich (bi-componente).

C_{Cu} (mmol L ⁻¹)	C_{Ni} (mmol L ⁻¹)	q_{Cu} (exp) (mmol g ⁻¹)	q_{Cu} (mod) (mmol g ⁻¹)	desvios %	q_{Ni} (exp) (mmol g ⁻¹)	q_{Ni} (mod) (mmol g ⁻¹)	desvios %
1,9300	2,1500	1,0320	1,0097	2,2	0,2100	0,2331	11,0
1,4100	1,7000	0,9450	0,9618	1,8	0,2322	0,2073	10,7
0,7400	2,3200	0,7577	0,8042	6,1	0,2100	0,2866	36,5
2,2100	0,7700	1,1230	1,1026	1,8	0,0950	0,1051	10,6
1,0320	1,0740	0,9976	0,9243	7,3	0,1418	0,1551	9,4
0,4830	1,4430	0,7370	0,7542	2,3	0,3990	0,2160	45,9
1,4760	0,4790	1,0730	1,0327	3,8	0,0850	0,0784	7,8
0,7160	0,7324	0,8460	0,8658	2,3	0,1450	0,1228	15,3
0,3435	1,1000	0,6345	0,7038	10,9	0,3421	0,1846	46,0
1,1000	0,3747	1,0980	0,9765	11,1	0,0830	0,0681	18,0
0,4880	0,5280	0,7640	0,7995	4,6	0,1166	0,1010	13,4
0,2300	0,7880	0,5970	0,6445	7,9	0,2000	0,1508	24,6
0,7081	0,2430	0,9930	0,8928	10,1	0,0760	0,0520	31,6
0,2387	0,2384	0,7376	0,6796	7,9	0,0379	0,0595	57,1
0,1243	0,3750	0,5844	0,5591	4,3	0,1110	0,0910	18,0
0,3620	0,1257	0,7630	0,7661	0,4	0,0376	0,0340	9,7
Faixa de desvio				3 - 52	Faixa de desvio		1-80

Na Tabela 4.21 apresenta-se os valores das constantes para os modelos de isoterma de bioadsorção empregados para representar os dados de equilíbrio binários.

Como apresentado no Capítulo 2, as constantes de equilíbrio b_1 e b_2 (em que 1 representa o cobre e 2 representa o níquel) representam a afinidade entre o soluto e o bioadsorvente, um baixo valor de b indica uma menor força de interação entre o íon e o bioadsorvente. Pelos valores das constantes de equilíbrio, todos os modelos indicaram maior força de interação do cobre pela alga marinha *Sargassum filipendula* em comparação com o níquel.

Tabela 4.21 – Parâmetros ajustados para os modelos de equilíbrio bi-componentes.

Langmuir	$b_{Cu} = 1,7731 \text{ L mmol}^{-1}$ $b_{Ni} = 0,2335 \text{ L mmol}^{-1}$ $q_m = 1,730 \text{ mmol g}^{-1}$ Função objetivo = 2,4109
Langmuir com inibição	$b_{Cu} = 5,826 \text{ mmol}^{-1}$ $b_{Ni} = 0,3242 \text{ L mmol}^{-1}$ $k = 0,753 (\text{L mmol}^{-1})^2$ $q_m = 1,221 \text{ mmol g}^{-1}$ Função objetivo = 1,2951
Jain& Snowying	$q_{m,Cu} = 1,8114 \text{ mmol g}^{-1}$ $q_{m,Ni} = 0,7272 \text{ mmol g}^{-1}$ $b_{Cu} = 2,158 \text{ L mmol}^{-1}$ $b_{Ni} = 0,6002 \text{ L mmol}^{-1}$ Função objetivo = 2,316
Langmuir-Freundlich	$b_{Cu} = 0,3886 \text{ L mmol}^{-1}$ $b_{Ni} = 0,81026 \text{ L mmol}^{-1}$ $k_{Cu} = 0,802 \text{ (adimensional)}$ $k_{Ni} = 0,12853 \text{ (adimensional)}$ $q_m = 2,218 \text{ mmol g}^{-1}$ Função objetivo = 1,2703

Para o modelo de Langmuir com inibição, a constante k está relacionada com a razão entre as taxas de formação e consumo do complexo $BM_{Cu}M_{Ni}$. Verifica-se que para este modelo, o valor da constante k de $0,753 (\text{L mmol}^{-1})^2$ é inferior ao valor da constantes b_{Cu} ($5,826$) e superior ao valor da constante b_2 ($0,3242$), indicando que a formação do complexo BM_{Ni} é mais favorável do que a formação dos complexos $BM_{Ni}M_{Cu}$ e BM_{Cu} .

O modelo de isoterma de bioadsorção proposto por Jain e Snowyin considera que parte da adsorção é não competitiva. A fração do íon cobre que é adsorvida sem competição com o níquel é proporcional a diferença $(q_{m,Cu} - q_{m,Ni}) = 1,0842 \text{ mmol g}^{-1}$, enquanto que a fração da adsorção que ocorre com competição entre os íons é dada por $q_{m,Ni} = 0,7272$.

Os valores dos parâmetros deste modelo revelam que o íon cobre tem uma maior afinidade pelos sítios do material adsorvente do que o íon níquel, uma vez que em torno de 60 % da capacidade de sorção ocorre sem competição, isto é, cerca de 60 % do número de sítios são acessíveis exclusivamente aos íons cobre, enquanto que nos sítios restantes ocorre uma competição entre os íons cobre e níquel por sua ocupação.

4.2.8.4 – Modelagem matemática para bioadsorção bi-componente

Para simulação da dinâmica de bioadsorção no sistema binário, utilizou-se o modelo de Langmuir com inibição para representar o equilíbrio entre as fases. Duas condições foram retiradas para melhorar o valor da função objetivo e com isso o ajuste. As condições experimentais eliminadas foram: ($C_{Cu} = 0,2387$ e $C_{Ni} = 0,2384$, $C_{Cu} = 0,1243$ e $C_{Ni} = 0,3750$).

Com isso novos parâmetros foram obtidos para o modelo de Langmuir com inibição e utilizados na modelagem dinâmica: $b_{Cu} = 6,076 \text{ L mmol}^{-1}$, $b_{Ni} = 0,57804 \text{ mmol}^{-1}$, $k = 0,559 \text{ (L mmol}^{-1})^{-2}$ e $q_m = 1,2132 \text{ mmol g}^{-1}$, função objetivo = 0,7464. As faixas de desvio observadas, neste caso, ficaram entre 0,2349 – 11,26 % para o íon cobre e entre 2,54 – 51,8 % para o íon níquel, indicando que o modelo deve se ajustar melhor as curvas de ruptura obtidas para o cobre em comparação com o níquel.

As Figuras 4.22(a-f) apresentam as curvas de ruptura obtidas experimentalmente e simuladas pelo Modelo de Silva (2001) nas condições binárias, em que o modelo melhor se ajustou aos dados experimentais.

A Figura 4.23(a,b) apresenta duas condições em que o modelo ajustou satisfatoriamente apenas as curvas de ruptura para o íon cobre. Este comportamento já era esperado, visto que o ajuste do modelo (Langmuir com inibição) que representa o equilíbrio apresentou maiores desvios para o íon níquel.

Para a melhor compreensão da modelagem binária, a Figura 4.24 apresenta de forma esquemática o desenvolvimento do processo bioadsorativo da mistura binária Cu^{2+} e Ni^{2+} .

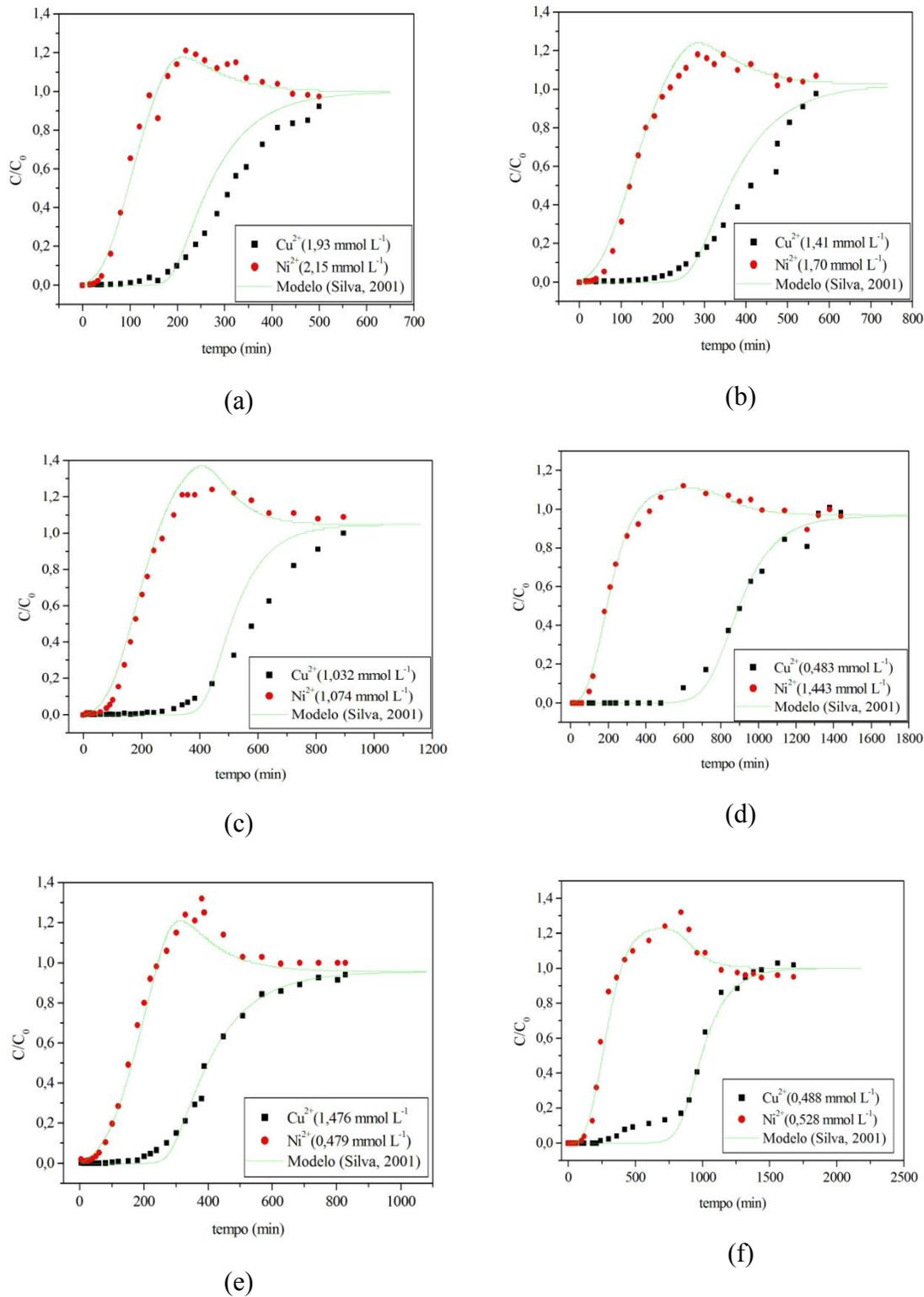


Figura 4.22 - Curvas de ruptura experimentais e simuladas nas condições binárias, pelo modelo de Silva (2001), nas condições: (a) $C_T = 4,08$; (b) $C_T = 3,11$; (c) $C_T = 2,106$; (d) $C_T = 1,93$; (e) $C_T = 2,27$; (f) $C_T = 1,016$.

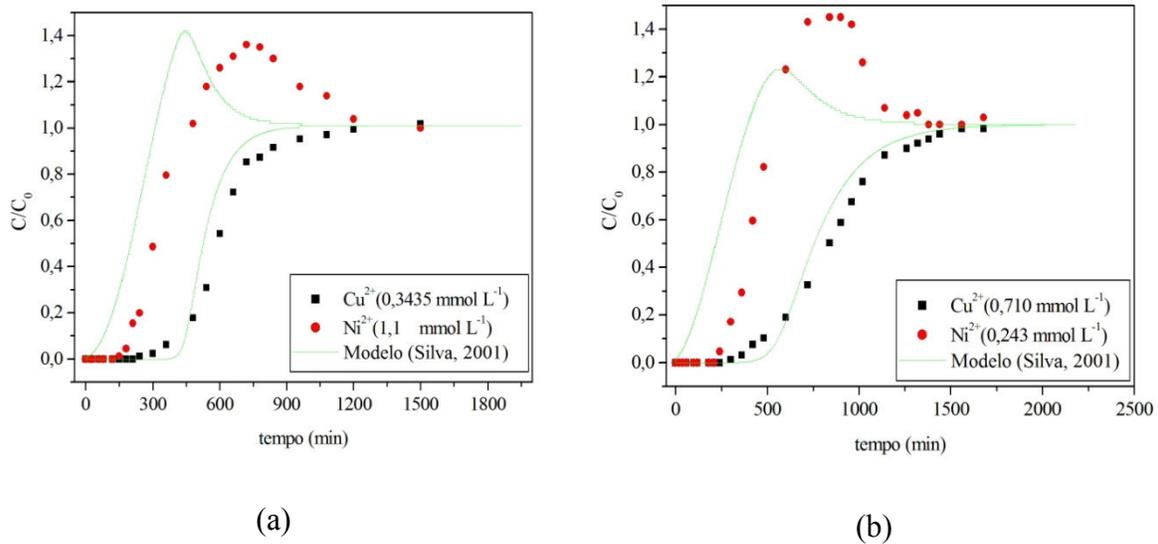


Figura 4.23 - Curvas de ruptura experimentais e simuladas nas condições binárias, pelo modelo de Silva (2001), nas condições: (a) $C_T = 1,4435$; (b) $C_T = 0,953$.

Na Figura 4.24, (a) representa o tempo zero do processo, no qual somente bioadsorvente está presente no leito. Em (b) foi iniciada a alimentação da solução binária (Cu^{2+} e Ni^{2+}) e como o cobre apresenta maior competitividade do que o níquel, este vai sendo, preferencialmente, retido em região mais baixa (b-I) do leito, com isso a solução ascendente torna-se mais concentrada em níquel que é bioadsorvido praticamente em condição monocomponente, ou sem competição, em região subsequente (c-II).

À medida que a região (I) é saturada, solução binária escoar através da região II e a maior parte do níquel, inicialmente bioadsorvido é deslocada pelo cobre e liberada para solução em função da maior competitividade deste último. Este comportamento caracteriza a bioadsorção competitiva. O níquel ascende em maior concentração e é novamente bioadsorvido em região posterior. A seqüência (c-h) do processo de bioadsorção competitiva (I) e monocomponente (II) prossegue até a saturação do leito de íons metálicos, sendo em maior concentração de cobre (i).

Como o modelo de equilíbrio (Langmuir com inibição) aplicado na modelagem dinâmica utiliza apenas dados binários, este não consegue prever o comportamento de bioadsorção monocomponente do íon níquel que ocorre na coluna. Conseqüentemente, maiores desvios na simulação das curvas de níquel foram observadas. Para o cobre, em que

Tabela 4.22 - Parâmetros estimados com o modelo matemático (Silva, 2001) para os dados binários.

$C_{Cu,b}$ (mmol L ⁻¹)	$C_{Ni,b}$ (mmol L ⁻¹)	$K_{Cu,b} 10^{-3}$ (min ⁻¹)	$K_{Ni,b} 10^{-3}$ (min ⁻¹)	Função Erro
1,93	2,15	13,74	17,95	0,086
1,41	1,70	11,9	15,97	0,065
2,21	0,77	11,97	19,21	0,090
1,032	1,074	13,15	17,88	0,090
0,483	1,443	10,95	18,20	0,020
1,476	0,479	9,09	15,44	0,025
0,488	0,528	9,59	24,85	0,043

4.2.8.5 – Efeito competitivo e seletividade da alga pelos íons metálicos

As curvas de ruptura, apresentadas nas Figuras 4.25 e 4.26 para as soluções multicomponentes mostram formato distinto daquelas observadas em ensaios monocomponente, fato atribuído à influência da interação dos cátions metálicos que competem por um número limitado de sítios de ligação na biomassa.

A condição experimental da concentração inicial do metal de $C_M = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para o sistema isolado e de $C_T = 2 \text{ mmol L}^{-1}$ (fração 0,5) para o sistema binário é mostrada na Figura 4.25 (a,b). Analisando as curvas de ruptura obtidas nestas condições, para o Cu^{2+} (Figura 4.25 (a)), praticamente o mesmo comportamento é encontrado, no entanto, para o Ni^{2+} (Figura 4.25 (b)), as curvas são muito diferentes, neste caso o íons Cu^{2+} deslocam dos sítios os íons Ni^{2+} anteriormente trocado, que são liberados para o meio líquido, por isso observa-se relações C/C_0 maiores do que 1.

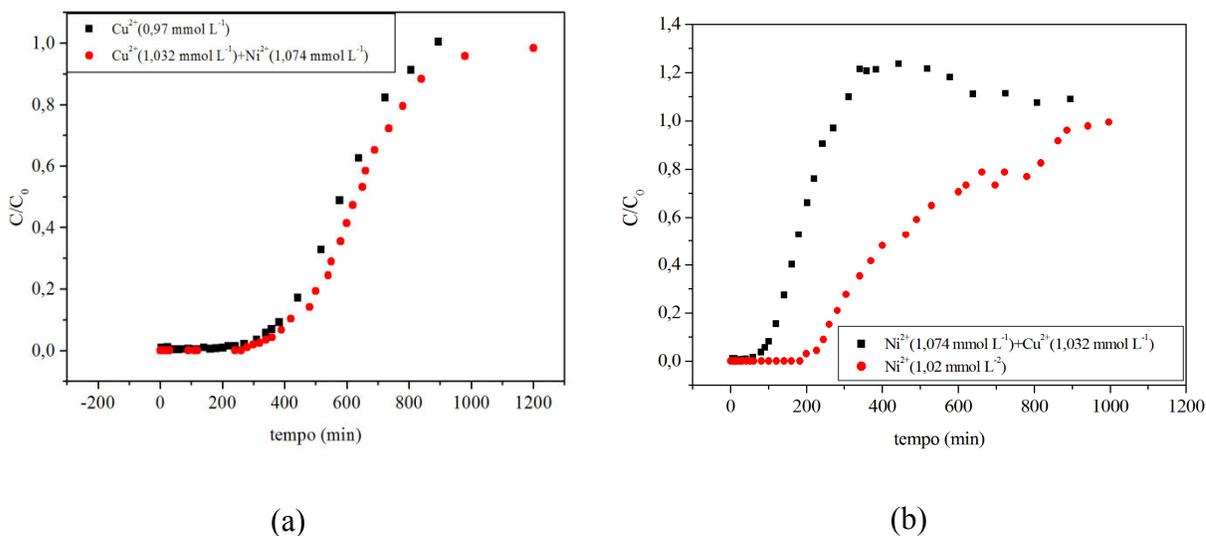


Figura 4.25 – Comparação entre as curvas de ruptura obtidas nas condições mono e bi metálicas ($C_M = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ para os sistemas isolados; e $C_T = 2 \text{ mmol L}^{-1}$ e fração $x = 0,5$ no sistema binário).

As capacidades de bioadsorção encontradas nas condições monocomponentes foram de 1,048 e 0,8844 mmol g^{-1} para os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente. Na condição bi metálica, a capacidade de bioadsorção encontrada foi de 0,998 e 0,142 mmol g^{-1} , para o Cu^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente. Estes resultados estão apresentados na Tabela 4.13. Uma redução de quase 5 % foi observada na capacidade de remoção de cobre, quando o Ni^{2+} já se encontrava presente (na mesma concentração), enquanto, para o íon níquel, foi observada uma redução de quase 84 %.

Na condição experimental de $C_M = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ para o sistema isolado e $C_T = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ (fração 0,5) para o sistema binário (Figura 4.26 a,b). As capacidades de bioadsorção encontradas nas condições mono-componentes foram de 0,87 e 0,715 mmol g^{-1} para os íons cobre e níquel, respectivamente. Na condição binária, a capacidade de bioadsorção encontrada foi de 0,764 e 0,117 mmol g^{-1} , para o cobre e níquel, respectivamente. Estes resultados estão apresentados na Tabela 4.13. Uma redução de aproximadamente 12 % foi observada na capacidade de remoção de cobre, quando o níquel se encontra presente (na mesma concentração), enquanto, para o íon níquel, foi observada uma redução de aproximadamente 84 %.

Analisando inicialmente as curvas de ruptura obtidas nestas condições, para o cobre (Figura 4.26 (a)). Observa-se que quando o íon Ni^{2+} se encontra presente em solução,

competindo com o Cu^{2+} pelos sítios de adsorção, a curva de ruptura rompe antes, em aproximadamente 500 minutos de operação, enquanto quando o íon Cu^{2+} se encontra isolado, sem a influência da competição o tempo de ruptura foi de aproximadamente 800 minutos. Além disso, verifica-se pela curva de ruptura do Cu^{2+} (na condição binária), que está ocorrendo resistência à transferência de massa na coluna. Estes fatores explicam a redução de 12 % na remoção de cobre na presença do íon Ni^{2+} .

Para o níquel (Figura 4.26 (b)), as curvas são muito diferentes, neste caso o íons cobre conseguem novamente deslocar dos sítios os íons níquel anteriormente trocado, que são liberados ao meio líquido, por isso observa-se relações C/C_0 maiores que 1.

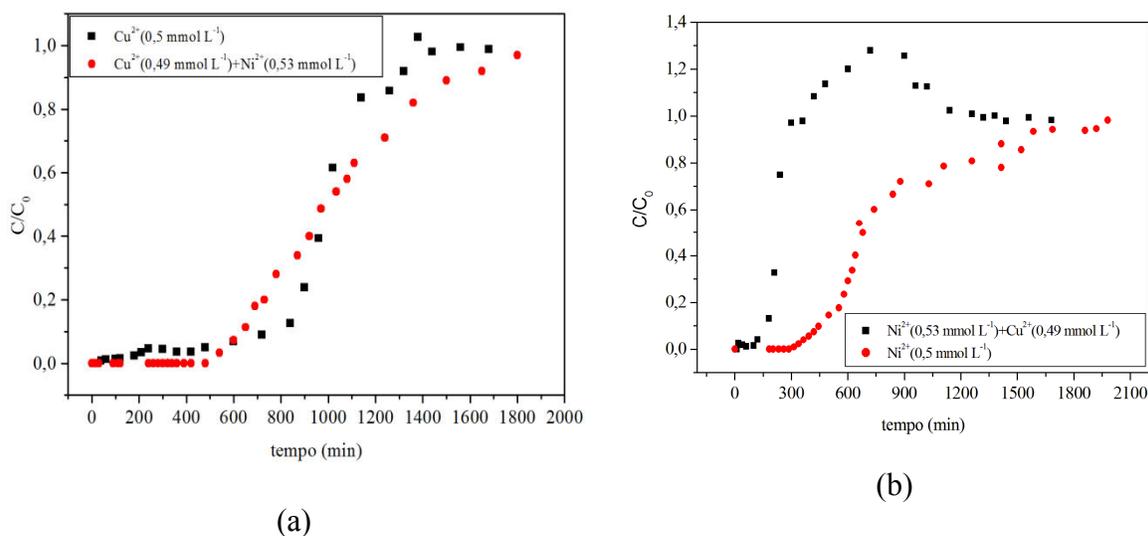


Figura 4.26 – Comparação entre as curvas de ruptura obtidas nas condições mono e bi metálicas ($C_M = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ para os sistemas isolados; e $C_T = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ e fração $x = 0,5$ no sistema binário).

Em relação à capacidade de bioadsorção, a interferência mútua dos dois metais é muito diferente. A remoção do íon Ni^{2+} é muito mais reduzida na presença do íon Cu^{2+} do que o contrário, como mostrado na Figura 4.26. O mesmo comportamento foi observado por Veit (2006) em que a remoção do íon níquel foi bem mais reduzida na presença do íon Cr^{3+} do que o contrário e, por Silva (2001) em que a remoção do íon Cu^{2+} foi muito mais reduzida na presença do íon cromo do que o contrário.

Chen e Yang, (2006), estudaram o efeito competitivo dos íons Cu^{2+} e Pb^{2+} pela alga marinha *Sargassum* sp. e observaram que a presença do íon Cu^{2+} afeta ligeiramente a

capacidade de bioadsorção do Pb^{2+} , enquanto a presença de chumbo dificultou significativamente a bioadsorção de cobre.

Portanto, quando os componentes se encontram puros em solução a alga marinha *Sargassum filipendula* apresenta capacidade de bioadsorção adequada tanto para o íon Cu^{2+} como para o Ni^{2+} . No entanto, quando ambos os íons se encontra presentes em solução observa-se bioadsorção seletiva do Cu^{2+} , ocorrendo separação dos metais, sendo o Cu^{2+} adsorvido e o íon Ni^{2+} liberado em solução.

Com objetivo de avaliar melhor a seletividade da alga pelo íon Cu^{2+} duas condições serão apresentados mais detalhadamente, os dados mostrados pelas curvas de ruptura serão disponibilizados também na forma de tabela.

A Tabela 4.23 apresenta os dados obtidos nas condições de mistura: $C_T = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$, fração de 0,5, mostrados na Figura 4.20 (h) e $C_T = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, fração de 0,5, mostrados na Figura 4.20 (n).

Para a primeira condição, observa-se que nos primeiros 100 minutos tanto o íon cobre como o níquel é completamente adsorvido pela biomassa. Após este período o cobre continua sendo adsorvido e o níquel liberado na solução, acontecendo a separação entre eles até 360 minutos. Para a segunda condição, nos primeiros 180 min ambos os íons são completamente bioadsorvidos, e nos próximos 660 minutos ocorre separação entre os íons.

4.2.9 Ciclos de bioadsorção/dessorção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} , mono e bi metálico, em alga marinha *Sargassum filipendula*

A Figura 4.27 e 4.28 apresentam os resultados obtidos para os ensaios de adsorção/dessorção em coluna de leito fixo, em três ciclos consecutivos. Inicialmente estudou-se os componentes puros, para Cu^{2+} (Figura 4.27 a,b) e para Ni^{2+} (Figura 4.27 c,d), em seguida a condição bi metálica de $Cu^{2+} + Ni^{2+}$ (Figura 4.28 a,b).

Após os três ciclos de bioadsorção/dessorção a biomassa foi seca e pesada, sendo obtida uma perda de massa de 4 e 3% para ensaios de Cu^{2+} e Ni^{2+} monocomponentes e 6% para $Cu^{2+} + Ni^{2+}$ bicomponente, respectivamente.

Tabela 4.23 – Dados experimentais obtidos em duas condições experimentais visando analisar a seletividade dos íons.

Condição binária: (Cu ²⁺ = 0,716 + Ni ²⁺ = 0,732 mmol L ⁻¹)			Condição binária: (Cu ²⁺ = 0,239 + Ni ²⁺ = 0,238 mmol L ⁻¹)		
tempo (min)	C/C ₀ (Cu)	C/C ₀ (Ni)	tempo (min)	C/C ₀ (Cu)	C/C ₀ (Ni)
0	0	0	5	0	0
20	0	0	20	0	0
40	0	0	30	0	0
60	0	0	60	0	0
100	0	0	80	0	0
120	0	0,043	120	0	0
180	0	0,127	150	0	0
210	0	0,261	180	0	0
240	0	0,457	210	0	0,008
300	0	0,783	240	0	0,050
360	0	1,000	300	0	0,099
420	0,023	1,171	360	0	0,155
480	0,039	1,225	480	0	0,236
600	0,217	1,315	540	0	0,338
720	0,557	1,370	600	0	0,461
840	0,817	1,231	660	0	0,574
900	0,896	1,195	720	0	0,576
960	0,990	0,982	780	0	0,595
1020	0,970	0,970	840	0	0,786
1140	0,976	0,956	960	0,006	1,027
1260	0,990	0,924	1080	0,012	1,230
1320	0,990	0,963	1200	0,041	1,300
1380	0,990	0,958	1500	0,114	1,324
1440	0,990	0,965	1740	0,167	1,292
1560	0,990	0,965	1980	0,291	1,330
1680	0,990	0,987	2280	0,549	1,240
-	-	-	2580	0,724	1,156
-	-	-	2940	0,879	1,103
-	-	-	3300	0,958	1,072

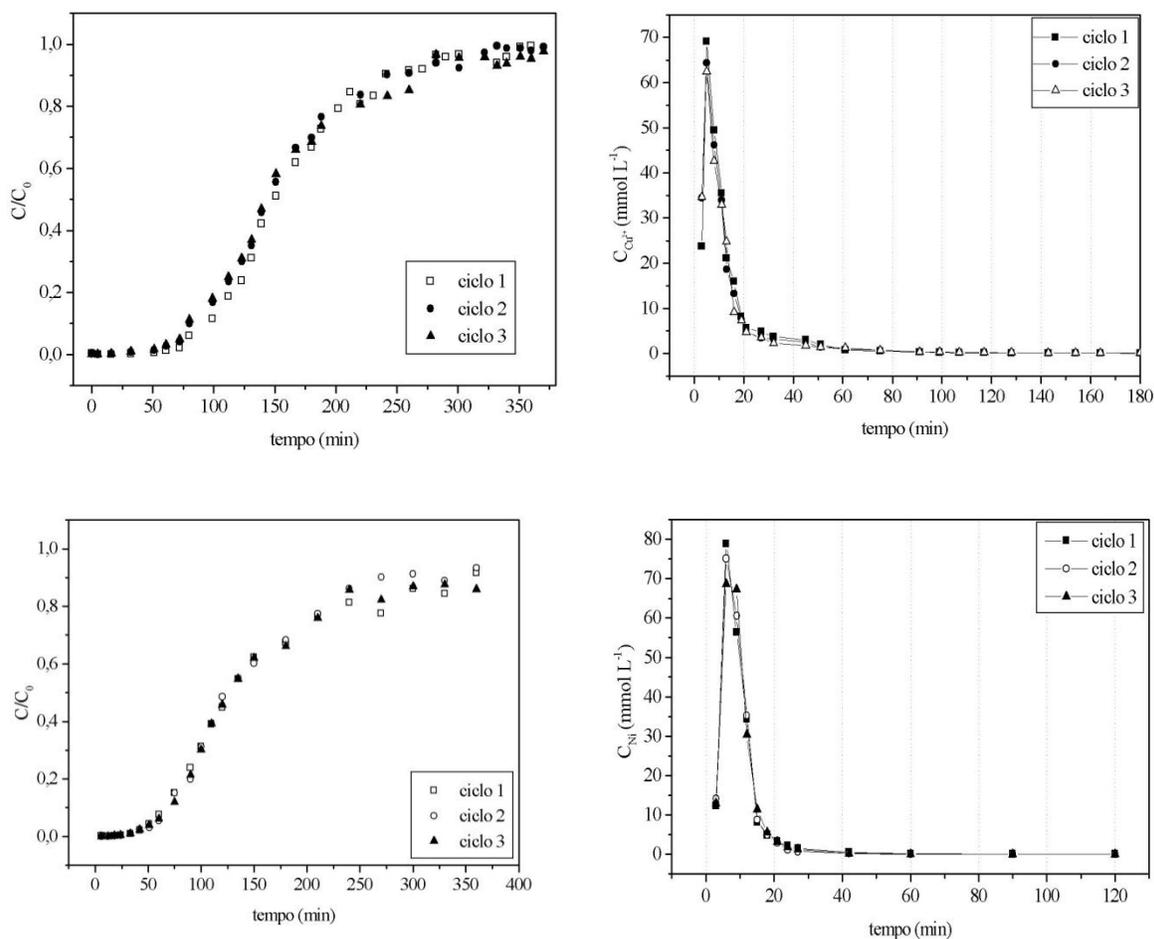


Figura 4.27 - Curvas de ruptura obtidas para três ciclos de bioadsorção: (a) Cu^{2+} ($C_{0,\text{Cu}} = 4,18 \text{ mmol L}^{-1}$), (c) Ni^{2+} ($C_{0,\text{Ni}} = 4,2 \text{ mmol L}^{-1}$); Curvas de dessorção correspondente, empregando CaCl_2 (0,5 M)/HCl-solução pH 3,0 como eluente: (b) Cu^{2+} , (d) Ni^{2+} .

A tabela 4.24 apresenta os parâmetros de bioadsorção/dessorção obtidos nos três ciclos, para as condições isoladas e binária. Pode se verificar que as porcentagens de eluição (% E) nos três ciclos estudados, para os sistemas isolados, apresentaram valores superiores a 96 % e 90 % para os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente. Para a condição binária, o íon Cu^{2+} apresentou capacidade de eluição superior a 93 %, enquanto o Ni^{2+} superior a 85 %.

Nos três ciclos, tanto para o Cu^{2+} como para o Ni^{2+} , as curvas de ruptura mostraram o mesmo comportamento. A capacidade de adsorção apresentou uma redução máxima de 8% para o Cu^{2+} e 6% para Ni^{2+} .

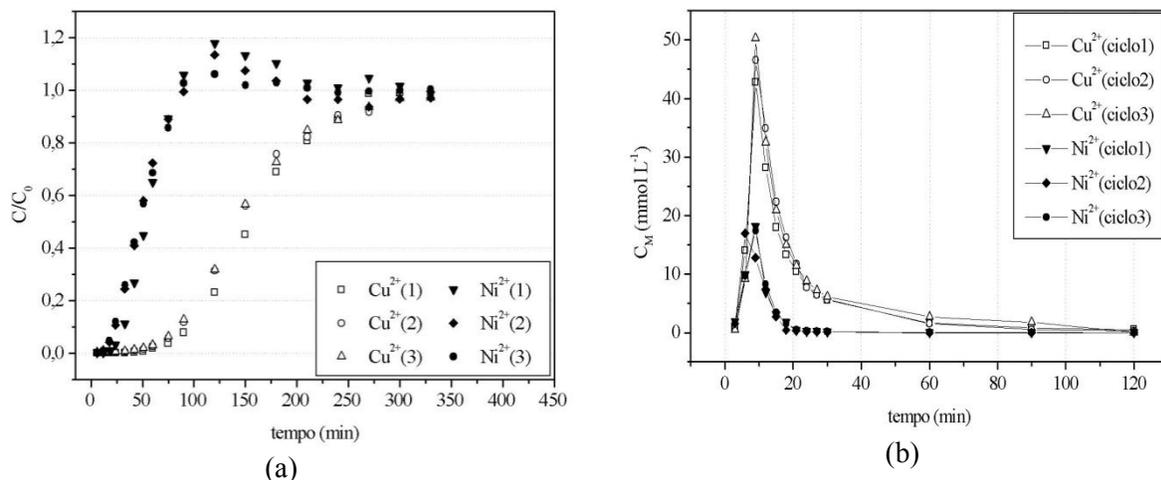


Figura 4.28 - Curvas de ruptura obtidas para três ciclos de bioadsorção na condição bi metálica: (a) de Cu^{2+} ($4,1 \text{ mmol L}^{-1}$) + Ni^{2+} ($4,17 \text{ mmol L}^{-1}$); Curvas de dessorção correspondentes, empregando $CaCl_2$ ($0,5 \text{ M}$)/HCl-solução pH 3,0 como eluente: (b) Cu^{2+} + Ni^{2+} .

Tabela 4.24 - Parâmetros de bioadsorção/dessorção obtidos em três ciclos: Cu^{2+} , Ni^{2+} e $Cu^{2+}+Ni^{2+}$ pela alga marinha *S. filipendula* acidificada (pH 5.0).

Ciclos	Cu^{2+} monocomponente		Ni^{2+} monocomponente		Cu^{2+}/Ni^{2+} bi componente			
	$q_{Cu,ad}$ (mmol g^{-1})	%E	$q_{Ni,ad}$ (mmol g^{-1})	%E	$q_{Cu,ad}$ (mmol g^{-1})	%E	$q_{Ni,ad}$ (mmol g^{-1})	%E
1	1,24	96	1,11	91	1,06	93	0,22	95
2	1,17	97	1,05	94	1,00	103	0,28	85
3	1,14	97	1,1	90	1,01	110	0,26	90

A concentração máxima para Cu^{2+} e Ni^{2+} nas curvas de dessorção ocorreram nos tempos de 5 e 6 minutos, respectivamente, para as soluções isoladas. Para ensaios binários estes valores foram em cerca de 9 minutos.

Os picos estreitos das curvas dessorção dificultam a determinação exata da área abaixo da curva. Por este motivo, alguns desvios podem ser encontrados nos cálculos da massa dessorvida, que poderão afetar os valores da eficiência da eluição (Lodeiro *et al.*, 2006). Neste trabalho, observa-se para a condição binária porcentagens de eluição (% E) de 103 e 110 %.

Para as condições mono metálicas, o tempo total necessário para saturação da coluna, em todos os casos, foi aproximadamente 360 minutos, enquanto o tempo de dessorção foi cerca de 60 minutos para o íon cobre, sendo que nos primeiros 20 minutos atingiu-se mais de 90 % de eficiência. Para o íon Ni^{2+} o tempo total de dessorção foi de

aproximadamente 30 minutos e assim, como para o Cu^{2+} , nos primeiros 20 minutos mais de 90 % de eficiência foi atingido.

Para a condição binária, o tempo total necessário para saturar a coluna foi também de aproximadamente 360 minutos, para ambos os metais. O tempo total de dessorção para o Cu^{2+} foi de aproximadamente 90 minutos, sendo que mais de 90 % de eficiência foi atingida nos 30 minutos iniciais, enquanto o tempo total de dessorção do íon Ni^{2+} foi de 20 minutos.

Observam-se mudanças nos tempos de dessorção entre as condições isoladas e a condição binária. Para o íon cobre, o tempo total de dessorção aumentou de 60 para 90 minutos, enquanto para o níquel, diminuiu de 30 para 20 minutos. Para a condição binária, a quantidade de Ni^{2+} adsorvido é aproximadamente 80 % inferior, assim menos íons são dessorvidos. Para o Cu^{2+} , mesmo com a redução na quantidade de íons adsorvidos, em aproximadamente 8 %, o tempo de dessorção aumentou cerca de 30 minutos, mostrando uma resistência à dessorção de cobre quando o íon níquel se encontra presente.

O efeito competitivo (para os ensaios bi metálicos) foi observado nos três ciclos de bioadsorção/dessorção. As três curvas de ruptura apresentaram o mesmo comportamento. Após o primeiro ciclo, uma redução máxima de 5,6 % foi observada na capacidade de bioadsorção de Cu^{2+} e um aumento de 21% na capacidade de bioadsorção de Ni^{2+} . A capacidade total de bioadsorção para os íons metálicos quando em mistura se mantiveram praticamente constantes nos três ciclos em $1,28 \text{ mmol g}^{-1}$.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES

O desenvolvimento das diferentes etapas desta pesquisa permitiu apresentar as seguintes conclusões:

- A partir dos estudos realizados com os alginatos comerciais, conclui-se que a relação M/G está diretamente relacionada com a capacidade de bioadsorção dos íons metálicos. Sendo que o alginato comercial com maior quantidade do ácido gulurônico apresentou maior capacidade de bioadsorção para ambos os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} .
- Os valores de capacidade máxima de bioadsorção em alginato encontrados para o íon Cu^{2+} foram de 1,246 e 1,13 mmol g^{-1} ; enquanto para o íon Ni^{2+} foram de 1,137 e 0,711 mmol g^{-1} para os alginatos comerciais 1 e 2, respectivamente. Esses valores são próximos aos encontrados para algas marinhas marrons, em que esse biopolímero é o principal responsável pela bioadsorção de íons metálicos;
- Pela análise qualitativa da composição elementar, verificou-se grande quantidade de íons Mg, Na, Al, e Ca, naturalmente presentes nas algas. Observou-se ainda uma redução destes íons após a bioadsorção dos íons metálicos, indicando que o mecanismo de troca iônica pode estar ocorrendo. Esse mesmo mecanismo foi observado pelos resultados do FTIR;
- Conclui-se que os grupos carboxílicos presentes no biopolímero alginato, os grupos sulfatos presentes no biopolímero fucoidana, e as aminas presentes nas proteínas (grupos naturalmente presentes nas algas marrons) participam da bioadsorção dos íons metálicos;
- Capacidades máximas de bioadsorção em alga pelos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} foram de 1,324 e 1,073 mmol g^{-1} , respectivamente. Estes valores estão diretamente relacionados com a relação M/G encontrada para o alginato extraído da alga de

0,50, e indica a adequada utilização desta biomassa como bioadsorvente para ambos os íons;

- Nas condições binárias ($\text{Cu}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$) de bioadsorção, observou-se comportamento distinto em comparação com as condições monocomponentes. Verificou-se que a capacidade de remoção do íon Ni^{2+} é bastante reduzida pela presença do íon Cu^{2+} do que o contrário, levando a ocorrência do fenômeno de troca sequencial, onde o íon Cu^{2+} desloca o Ni^{2+} , anteriormente bioadsorvido, para a solução, ocorrendo assim bioadsorção seletiva do íon Cu^{2+} com separação entre os íons;
- A alga marinha *Sargassum filipendula* é um bioadsorvente eficiente tanto do íon níquel como cobre, quando estes se encontram individualmente em solução, no entanto quando misturados, a alga será eficiente apenas na bioadsorção de cobre, não removendo níquel de forma satisfatória;
- O modelo matemático (Silva, 2001) baseado na resistência a transferência de massa no sólido como etapa controladora descreveu satisfatoriamente a dinâmica de sorção dos íons em sistema simples, utilizando o modelo de Langmuir para representar o equilíbrio entre as fases;
- Para o sistema binário, o modelo de Langmuir com inibição foi utilizado para ajustar o equilíbrio, apesar de grandes desvios serem observados na simulação das curvas de ruptura para o íon níquel, visto que maiores desvios foram observados para este íon no ajuste do modelo de equilíbrio, de uma forma geral o modelo de Silva (2001) conseguiu simular os dados experimentais obtidos;
- No estudo de ciclo de bioadsorção/dessorção, verificou-se que a alga manteve suas características de bioadsorção durante os três ciclos estudados, para as condições mono e bicomponente. Para a condição binária nos três ciclos observa-se o efeito competitivo entre os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} e a seletividade pelo íon Cu^{2+} ;

Finalmente, este trabalho contribui com informações importantes sobre a utilização de um bioadsorvente alternativo e promissor para remoção de metais pesados. Destacam-se os resultados relativos ao mecanismo de bioadsorção e a possibilidade de aplicação de modelos preditivos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando o estudo realizado, propõem-se como temas para futuros trabalhos:

- Avaliar as interferências dos íons (cátions e ânions), surfactantes, abrillantadores, óleos e graxas, entre outros, presentes no efluente real quanto à capacidade de remoção de íons metálicos cobre e níquel;
- Desenvolvimento de modelos matemáticos para melhor representar os dados de equilíbrio de sistemas multicomponente;
- Estudo da bioadsorção destes íons utilizando alginato extraído da alga como bioadsorvente;
- Extração e caracterização do biopolímero fucoídano presente na alga;
- Aplicação de outras técnicas de caracterização visando melhor compreensão dos mecanismos envolvidos na bioadsorção destes íons pelos diferentes grupos funcionais presentes na biomassa.

CAPÍTULO 6

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADERHOLD, D., WILLIAMS, C. J., EDYVEAN, R. G. J. The Removal of Heavy-Metal Ions by Seaweeds and Their Derivatives. *Bioresource Technology*, v. 58, p. 1-6, 1996.

AKSU, Z. Determination of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel ions onto *C. vulgaris*. *Process Biochemistry*. v. 38, p. 89–99, 2002.

ALLEN, L., NELSON, A I., STEINBERG, M. P., MCGILL, J. N. Edible corn carbohydrate food coatings. I. Development and physical testing of a starch-alginate coating. *Food Technology*, v.17, p. 1437, 1963.

ALLEONI, L. R. F., CAMARGO, O. A, CASAGRANDE, J. C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na Descrição da Adsorção de Boro em Solos Altamente Intemperizados. *Science Agriculture*, v. 55, n. 3, p. 1-12, 1998.

ANTUNES, W. M., LUNA, A.S., HENRIQUES, C.A., COSTA, A. C. A. Na Evaluation of Copper Biosorption by a Brown Seaweed under Optimized Conditions. *Electronic Journal of Biotechnology*, v. 6, n.3, p. 174-184, 2003.

ARICA, M. Y., ARPAB, C., ERGENEA, A., BAYRAMOGLUC, G., GENÇ, O. Ca-alginate as a support for Pb(II) and Zn(II) biosorption with immobilized *Phanerochaete chrysosporium*. *Carbohydrate Polymers*, v. 52, p.167–174, 2003.

ARICA, M. Y., BAYRAMOGLUC, G. Cr(VI) biosorption from aqueous solutions using free and immobilized biomass of *Lentinus sajor-caju*: preparation and kinetic characterization. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 253, p. 203–211, 2005.

- BARROS, M. A. S. D, ARROYO, P. A., SOUSA-AGUIAR, E. F., *et al.*, Problemas Ambientales cõn Soluciones Catalíticas. CYTED – Ciência y Tecnologia para El Desarrollo, 1º Edición, Madrid, España, 2001. 185p.
- BAYRAMOGLUC, G., ARICA, M. Y. Construction a hybrid biosorbent using *Scenedesmus quadricauda* and Ca-alginate for biosorption of Cu(II), Zn(II) and Ni(II): Kinetics and equilibrium studies. *Bioresource Technology*, v. 100, p.186–193, 2009.
- BERNARDES, A. M., NÍQUEL, C. L. V., SCHIANETZ, K., *et al.*, Manual de Orientações Básicas para a Minimização de Efluentes e Resíduos na Indústria Galvânica, SENAI, Porto Alegre-RS, Brasil, 2000, 63p..
- BRADY, J. M., TOBIN, J. M. Adsorption of Metal Ions by *Rhizopus arrhizus* biomass: Characterization Studies. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 16, pp. 671- 675, 1994.
- BUFFLE, J. Complexation reactions in aqueous systems: An analytical approach; Ellis Horwood, Ltd.: Chichester, U.K., 1988.
- CARNEIRO, K. R. A., 2002, Dessorção de Cromo(III) da Biomassa da Alga Marinha *Sargassum* sp.: Universidade Estadual de Maringá, 2002. 89p. Dissertação (Mestrado).
- CAVALCANTE, J. A. Analise experimental da cinetica de secagem da alga marinha *Sargassum* sp. Universidade Estadual de Campinas, 2003. 191p. Tese (Doutorado).
- CHAPMAN, V. J. Seaweeds and their uses, London, UK: Chapman & Hall, 1980, 334 p.
- CHEN, J. P. E YANG, L. Chemical Modification of *Sargassum* sp. for Prevention of Organic Leaching and Enhancement of Uptake during Metal Biosorption. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 9931-9942, 2005.
- CHEN, J. P., E YANG, L. Study of a heavy metal biosorption onto raw and chemically modified *Sargassum* sp. via spectroscopic and modeling analysis. *Langmuir*, v. 22, p. 8906-8914, 2006.

CHEN, J.P., HONG, L., WU, S., WANG, L. Elucidation of interactions between metal ions and Ca alginate-based ion exchange resin by spectroscopic analysis and modelling simulation, *Langmuir*, v. 18, p. 9413–9421, 2002.

CHEPCANOFF, V. Separação e Recuperação de Cromo e Outros Elementos de Valor em Soluções de Trabalho e Resíduos Industriais de Galvanoplastia por Troca Iônica. IPEN-Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. 2001. 58p. Dissertação (Mestrado).

CHONG, K. H., VOLESKY, B. Metal Biosorption Equilibria in a Ternary System, *Biotechnology Bioengineering*, v. 49, pp. 629-638, 1996.

COSSICH, E. S. Biossorção de Cromo(III) pela Biomassa da Alga Marinha *Sargassum* sp. Universidade Estadual de Campinas. 2000. 139p. Tese (Doutorado).

COSTA, A. C. A., TAVARES, A. P. M., FRANÇA, F. P. The Release of Light Metals from a Brown Seaweed (*Sargassum* sp.) During Zinc Biosorption in a Continuous System. *EJB Electronic Journal of Biotechnology*, v. 4, n. 3, pp. 125- 129, 2001.

COSTA, C. A. Sorção de Íons Cobre, Níquel e Zinco com o Rejeito do Beneficiamento de Carvões e Outros Materiais Alternativos. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1998. 64p. Dissertação (Mestrado).

CRESCENZI, V. Microbial polysaccharides of applied interest: ongoing research activities in Europe. *Biotechnology Progress* v. 11, p. 251-259, 1995.

DAVIS, T. A., LLANES, F., VOLESKY, B., MUCCI, A. Metal selectivity of *Sargassum* spp. and their alginates in relation to their α -L-Guluronic acid content and conformation. *Environmental Science and Technology*, v.37, p. 261-267, 2003a.

DAVIS, T. A., LLANES, F., VOLESKY, B., DIAZ-PULIDO, G., MCCOOK, L., MUCCI, A. $^1\text{H-NMR}$ Study of Na Alginates Extracted from *Sargassum* spp. in Relation to Metal Biosorption. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.110, p.75-90, 2003b.

- DAVIS, T. A., RAMIREZ, M., MUCCI, A., LARSEN, B. Extraction, isolation and cadmium binding of alginate from *Sargassum* spp.. *Journal of Applied Phycology*, v. 16, pp. 275-284, 2004.
- DAVIS, T. A., VOLESKY, B., MUCCI, A. A Review of the Biochemistry of Heavy Metal Biosorption by Brown Algae. *Water Research*, v. 37, p. 4311-4330, 2003c.
- DAVIS, T. A., VOLESKY, B., MUCCI, A. A Review of the Biochemistry of Heavy Metal Biosorption by Brown Algae. *Water Research*, v. 37, p. 4311-4330, 2003c.
- DAVIS, T. A., VOLESKY, B., VIEIRA, R. H. S. F. *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Research*, v. 34, p. 4270–8, 2000.
- DAVRANCHE, M.; LACOUR, S.; BORDAS, F.; BOLLINGER, J.C. An Easy Determination of the Surface Chemical Properties of Simple and Natural Solids. *Journal of Chemical Education*, v. 80, n.1, p. 76-78, 2003.
- DE FRANÇA, F.P., TAVARES, A. P. M., DA COSTA, A. C. A. Calcium Interference with Continuous Biosorption of Zinc by *Sargassum* sp. (Phaeophyceae) in Tubular Laboratory Reactors. *Bioresource Technology*, v. 83, pp. 159-163, 2002.
- DENG, L., ZHU, X., WANG, X., SU, Y., SU, H. Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by green alga *Cladophora fascicularis*. *Biodegradation*, v. 18, p. 393–402, 2007.
- ERTESVÁG, H., VALLA, S. Biosynthesis and applications of alginates. *Polymer Degradation and Stability*, v. 59, pp. 85-91, 1998.
- ERTESVAG, H., VALLA, S. Biosynthesis and applications of alginates. *Polymer Degradation and Stability*. v.59, p.85-91, 1998.
- FIGUEIRA, M. M., VOLESKEY, B., AZARIAN, K., CIMINELLI, S. T. Biosorption column performance with a mixed metal mixture. *Environmental Science and Technology* v. 34(20), p. 4320–6, 2000.

- FIGUEIRA, M. M., VOLESKY, B., MATHEUS, H. J., Instrumental analysis study of iron species biosorption by *Sargassum* biomass. *Environmental Science and Technology*, v. 33, p. 1840 – 1846, 1999.
- FORTES-XAVIER, A. C. M. O Gênero *Sargassum* C. Agardh (Phaeophyta, Fucales) no litoral brasileiro. Instituto de Biociência da Universidade Estadual de São Paulo, 2000. 135p. Tese (Doutorado).
- FOUREST, E., VOLESKY, B. Contribution of sulphonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*. *Environmental Science and Technology*, v. 30 n.1, p. 277–82, 1996.
- FOUREST, E., VOLESKY, B. Alginate properties and heavy metal biosorption by marine algae. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 67(1), p. 33–44, 1997.
- FUKS, L., FILIPIUK, D., MAJDAN, M. Transition metal complexes with alginate biosorbent. *Journal of Molecular Structure*, v. 792–793, p.104–109, 2006.
- GASPAR, A. T. F. S. Bioadsorção de Cromo em Algas Marinhas utilizando Coluna Extratora. Universidade Estadual de Campinas, 2003. 145p. Dissertação (Mestrado).
- GEORGE, M.; ABRAHAM, T. E. Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: Alginate and chitosan – a review. *Journal Controlled Release*, vol. 114, p. 1-14, 2006.
- GLICKSMAN, M., Red seaweed extracts, Food Hydrocolloids, Ed. M. Glicksman., CRC Press, Inc. Boca Raton, FL, v. 2, p.73, 1983.
- GOMBOTZ, W. R.; WEE, S. F. Protein release from alginate matrices. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 31, p. 267-285, 1998.
- GOTOH, T., MATSUSHIMA, K., KIKUCHI, K. Preparation of alginate-chitosan hybrid gel beads and adsorption of divalent ions. *Chemosphere*, v. 55, p. 135-140, 2004.

GRANT, G. T., MORRIS, E. R., REES, D. A., SMITH, P. J. C., THOM, D. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model, *Febs Letters*, v. 32, p. 195-198, 1973.

GRASDALEN, H. ¹H-n.m.r. spectroscopy of alginate: sequence structure and linkage conformations. *Carbohydrate Research*, v.118, p. 255–60, 1983.

GRASDALEN, H., LARSEN, B., SMIDSROD, O. ¹³C-NMR studies of monomeric composition and sequence in alginate. *Carbohydrate Research*, v. 89, p. 179–91, 1981.

GUIBAL, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: Review. *Separation Purification Technology*, v. 38, p. 43-74, 2004.

HAUG, A. The affinity of some divalent metals to different types of alginates. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 15(8), p. 1794-1795, 1961.

HAUG, A., LARSEN, B., SMIDSROD, O. A study of the constitution of alginic acid by partial acid hydrolysis. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 20, p.183–90, 1966.

HAUG, A., LARSEN, B., SMIDSROD, O. Uronic acid sequence in alginate from different sources. *Carbohydrate Research*, v. 32, p. 217–25, 1974.

HAUG, A., LARSEN, B., SMIDSROD, O. Correlation between chemical structure and physical properties of alginates. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 21, p. 691 – 704, 1967.

HAUG, A., SMIDSROD, O. Selectivity of some anionic polymers for divalent metal ions. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 24, p.843–54, 1970.

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

HELFFERICH, F. Ion exchange. New York: Dover Publications INC, 1995.

HO, Y. S., MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*, 34, 735-742, 2000.

- HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v. 34, p. 451-465, 1999.
- HOLAN, Z. R., VOLESKY, B. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering*, v, 43, p.1001–1009, 1994.
- IBÁÑEZ, J., UMETSU, Y. Potential of protonated alginate beads for heavy metals uptake, *Hydrometallurgy*, v. 64 (2), p. 89-99, 2002.
- IBÁÑEZ, J., UMETSU, Y. Uptake of trivalent chromium from aqueous solutions using protonated dry alginate beads. *Hydrometallurgy*, v. 72, p. 327-334, 2004.
- IKEDA, A., TAKEMURA, A., ONO, H. Preparation of low-molecular weight alginic acid by acid hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*, v. 42, p. 421-425, 2000.
- INDERGAARD, M., SKJAK-BRAEK, G. Characteristics of alginate from *Laminaria digitata* cultivated in a high phosphate environment. *Hydrobiologia*, v. 151/152, p. 541-549, 1987.
- ISHIOKA, T., SHIBATA, Y., TAKAHASHI, M., KANESAKA, I. Spectrochim. Acta A v. 54, p. 1811, 1988.
- KING, A. H. Brown seaweed extracts (Alginates). *Food Hydrocolloids*, v. 2, p. 115-188, 1983.
- KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B. Advances in the Biosorption of Heavy Metals. *TIBTECH*, v. 16, p. 291-300, 1998.
- LAI, Y. L., ANNADURAI, G., HUANG, F. C., LEE, J.F. Biosorption of Zn(II) on the different Ca-alginate beads from aqueous solution. *Bioresource Technology*. v. 99(14), p. 6480-6487, 2008.
- LARSEN B. Fucoidan. In: Hellebust JA, Craigie JS, editors. *Handb. of Phycol., Method: Physiol. and Biochem. Methods*. Cambridge: Cambridge University Press; 1978. p. 152–6.

LARSEN, B., GRASDALEN, H. Investigation by n.m.r. spectroscopy of the site of proton exchange catalysed by poly (mannuronic acid) C-5 epimerase. *Carbohydrate Research*, v.92, p.163-167, 1981.

LARSEN, B., SALEM, D. M. S. A., *et al.*, Characterization of the alginates from algae harvested at the Egyptian Red Sea coast. *Carbohydrate Research*, v. 338, p. 2325-2336, 2003.

LEAL, D., MATSUHIRO, B., ROSSI, M., CARUSO, F. FT-IR spectra of alginic acid block fractions in three species of brown seaweeds. *Carbohydrate Research*, v. 343, p.308–316, 2008.

LEE, S.T.; MI, F.L.; SHEN, Y.L.; SHYU, S.S. Equilibrium and Kinetic Studies of Copper(II) Ion Uptake by Chitosan-Tripolyphosphate Chelating Resin. *Polymer*, v. 42, p. 1879-1892, 2001.

LLANES, F., SAURIOL, F., MORIN, F. G., PERLIN, A. S. An examination of sodium alginate from Sargassum by RMN spectroscopy. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 75, p. 585-590, 1997.

LODEIRO, P., HERRERO, R., SASTRE DE VICENTE, M.E. Batch desorption studies and multiple sorption-regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd(II) elimination by protonated Sargassum muticum. *Journal of Hazardous Materials*, v. 127, p. 1649-1655, 2006.

MACKIE, W. Semi quantitative estimation of the composition of alginates by infra-res spectroscopy. *Carbohydrate Research*, v. 20, p. 413-425, 1971.

MALISKA, C. R. Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional. LTC – Livros Técnicos e Científicos. Editora S.A. Rio de Janeiro, 1995, 424p.

MANCINI, M., MORESI, M., SAPPINO, F. Rheological behaviour of aqueous dispersions of algal sodium alginates. *Journal of Food Engineering*, v. 28, p.283-295, 1996.

MASSUDA, M., TETSURO, S., KAWAGUCHI, H. Q., NANG, H. K., DINH, N. H. The use of *Sargassum mcclurei* as medical tea in Vietnam. *Japanese Journal of Phycology* (Sôru), v. 41, p. 39-42, 1993.

MATHEICKAL, J. T., YU, Q. Biosorption of lead(II) and copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of Australian marine algae. *Bioresource Technology*, v.69, p. 223-229, 1999.

MATHEICKAL, J.T., YU, Q. Biosorption of Lead (II) and Copper (II) from Aqueous Solutions by Pre-Treated Biomass of Australian Marine Algae. *Bioresource Technology*, v. 69, p. 223-229, 1999.

MATHLOUTHI, M., E KOENIG, J. L. Vibrational Spectra of Carbohydrates. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, v. 44, p.7 – 66, 1986.

MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOTT, P. Unit Operations of Chemical Engineering. Capítulo: 25, 6ª edição, Editora McGraw-Hill, 2001, 1114 p..

MINGHOU, J., YUJUN, W., ZUHONG, X., YUCUI, G. Studies on the M:G ratios in alginate. *Hydrobiologia*, v.116, p.554–6, 1984.

MIZUGUCHI, M., NARA, M., KAWANO, K., NITTA, K. FT-IR study of the Ca²⁺ binding to bovine α -lactalbumin: Relationships between the type of coordination and characteristics of the bands due to the Asp COO⁻ groups in the Ca²⁺ binding site. *FEBS Lett.* v. 417, p.153-156, 1997.

NELDER, J. A., e MEAD, R. A Simplex Method for Function Minimization. *The Computer Journal*, v. 7, p. 308, 1965.

NUSSINOVITCH, A. Em Hydrocolloid Applications: gum technology in the food and other industries; Nussinovitch, A., eds.; Blackie Academic & Professional: London, 1997.

OHNO, M., ARAI, S., WATANABE, M. Seaweed succession on artificial reefs on different bottom substrata. *Journal Applied Phycology*, v. 2, p. 327-330, 1990.

OKUBO. Propósito de Revestimento Metálico e Preparo de Superfície. Disponível em: <http://www.okubo.hpg.ig.com.br/galvanoplastia/proposito/proposito.html> Acesso em: 26 novembro 2007.

PACHECO, C. E. M., 2002^a. Compilação de Técnicas de Prevenção à Poluição para a Indústria de Galvanoplastia: Projeto Piloto de Prevenção à Poluição em Indústrias de Bijuterias no Município de Limeira, CETESB, 4.ed., São Paulo, Brasil, 37 p., Disponível em: <http://www.cetesb.br> Acesso em: 26 novembro 2008.

PACHECO, C. E. M., 2002^b. Projeto piloto de prevenção à poluição em indústrias de bijuterias no município de Limeira: casos de sucesso. CETESB, São Paulo, Brasil, 32 p., Disponível em: <http://www.cetesb.br> Acesso em: 26 novembro 2008.

PADILHA, F. P., FRANÇA, F.P., COSTA, A. C. A. The use of Waste Biomass of *Sargassum* sp. for the Biosorption of Copper from Simulated Semiconductor Effluents. *Bioresource Technology*, v.96, p.1511-1517, 2005.

PANDEY, A., SHRI D., VIRENDRA M. “Removal of toxic metals from leachates from hazardous solid wastes and reduction of toxicity to Microtox by the use of calcium alginate beads containing humic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 52 (2), p. 92-96, 2002.

PANSINI, M. Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection, *Mineralium Deposita*, v. 31, p. 563-575, 1996.

PAPAGEORGIOU, S. K., KATSAROS, F. K., KOUVELOU, E. P., NOLAN, J. W., DEIT, H. L. KANELLOPOULOS, N. K. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. *Journal of Hazardous Materials*, v. B137, p. 1765–1772, 2006.

PASKINS-HURLBURT, A. J., TANAKA, Y., SKORYNA, S. C. Carrageenan and the binding of lead. *Bot Mar*, v.19, p.327–8, 1976.

PERCIVAL, E., MCDOWELL, R. H. Chemistry and enzymology of marine algal polysaccharides. New York: Academic Press. 1967.

PETZOLD, L. R. A Description of DASSL: A Differential/Algebraic Equation System Solver. STR, SAND82-8637, 1982, Livermore.

PINO, G. H., MESQUITA, L. M. S., TOREM, M. L., PINTO, G. A. S., Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. *Minerals Engineering*, v. 19, p. 380–387, 2006.

REHM, H. J., REED, G., PUHLER, A., STANDLER, P. Biotechnology – Environmental Processes I – Wastewater Treatment, 2 ed., Vol. 11a, 1999, Weinheim, Germany, USA, VCH – Wiley Company.

RUTHVEN, D.M., WONG, F. Generalized Statistical Model for the Prediction of Binary Adsorption Equilibria in Zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v.24, P. 27-32, 1985.

SÃG , Y., e KUTSAL, T. The Selective Biosorption of Chromium (VI) and Copper (II) Ions from Binary Metal Mixtures by *Rhizopus arrhizus* Biomass. *Process Biochemistry*, v. 31, n. 6, p. 561-572, 1996.

SALOMONSEN, T., JENSEN, H. M., STENBÆK, D., ENGELSEN, S. B. Chemometric prediction of alginate monomer composition: A comparative spectroscopic study using IR, Raman, NIR and NMR. *Carbohydrate Polymers*, v. 72, p. 730–739, 2008.

SANCHEZ, A., BALLESTER, A., BLÁZQUEZ, M. A., GONZÁLEZ, F., MUNOZ, J., HAMMAINI, A. Biosorption of Copper and Zinc by *Cymodocea nodosa*. *FEMS Microbiology Reviews*, v. 23, p.527-536, 1999.

SANTOS, M. S., YAMANAKA, H. T., PACHECO, C. E. M. Bijuterias, CETESB, São Paulo, Brasil, 2005, 54 p., Disponível em: <http://www.cetesb.br> Acesso em: 26 agosto 2009.

SCHIEWER, S., VOLESKY, B. Biosorption by marine algae. In: Valdes JJ, editor. Remediation. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers. p. 139–169, 2000.

SEOLATTO, A. S. Dessorção de metais da alga marinha *Sargassum*. Universidade Estadual de Maringá, 2009. 144p. Tese (Doutorado).

SHENG, P. X., TING, Y.-P., CHEN, J. P., HONG, L. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanism. *Journal Colloid and Interface Science*, v. 275, p. 131-141, 2004.

SHENG, P. X., TING, Y. P., CHEN, J. P. Biosorption of Heavy Metal Ions (Pb, Cu, and Cd) from Aqueous Solutions by the Marine Alga *Sargassum* sp. in Single- and Multiple-Metal Systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. v.46, p. 2438-2444, 2007.

SILVA, J. F. Análise experimental e simulação do processo de bioadsorção de metais pesados (Pb, Zn e Ni) através da alga marinha *Sargassum* sp. Universidade Estadual de Campinas, 2006. 179p. Tese (Doutorado).

SILVA, E. A. Estudo da Remoção dos Íons Cromo(III) e Cobre(II) em Colunas de Leito Fixo pela Alga Marinha *Sargassum* sp. Universidade Estadual de Campinas, 2001. 165p. Tese (Doutorado).

SILVA, E. A., COSSICH, E. S., TAVARES, C. R. G., FILHO, L. C., GUIRARDELLO, R. Modeling of Copper(II) Biosorption by Marine Alga *Sargassum* sp. in Fixed-Bed Column. *Process Biochemistry*, v. 38, p.791, 2002.

SMIDSRØD, O., DRAGET, K.I. Chemistry and physical properties of alginates. *Carbohydrate Europe*, v.14, p.6–13, 1996.

SMIDSRØD, O. Molecular basis for some physical properties of alginates in the gel state. *Faraday Discuss. Chemical Society*, v. 57, p. 263-274, 1974.

STOCKTON, B., EVANS, L. V., MORRIS, E. R., POWELL, D. A., & REES, D. A. Alginate block structure in *Laminaria digitata*: Implications for holdfast attachment. *Botanica Marina*, 23, 563–567, 1980.

STUMM, W. *Chemistry of the Solid-Water Interface*”, John Wiley & Sons, Nova York, 1992.

- THOMAS, P. C., SUBBARAMAIAH, K. Seasonal variation in Growth, reproduction, alginic acid, mannitol, iodine and ash contents of Brown alga *Sargassum wightii*. *Indian Journal of Marine Sciences*, v. 20, p. 169-175, 1991.
- TORRES, M. R., SOUSA, A. P. A., *et al.*, Extraction and physicochemical characterization of *Sargassum vulgare* alginate from Brazil, *Carbohydrate Research*, v. 342, p. 2067-2074, 2007.
- TRONO JR., G.C., LLUISMA, A. O. Seasonality of standing crop of a *Sargassum* (Fucales, Phaeophyta) bed in Bolinao, Pangasinan, Philippines. *Hydrobiology*, v. 204/205, p. 331-338, 1990.
- TUNALI, S., AKAR, T., OZCAN, A.S., KIRAN, I., OZCAN, A. Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*. *Separation and Purification Technology*, v.47, p. 105–112, 2006.
- VALDMAN, E., ERIJMAN, L., PESSOA, F. L. 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.
- VEIT, M. T., 2006, Biossorção de Cromo e Níquel por Biomassa da Alga. Marinha *Sargassum* sp.. Universidade Estadual de Maringá, 2006, 190p. Tese (Doutorado).
- VERLAG, E. G. L., 1973, Galvanotécnica Prática, São Paulo, Editora Polígono S/A - Editora da Universidade de São Paulo, vol. 1, 356p..
- VIEIRA, R. S. Adsorção competitiva dos íons cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada. Universidade Estadual de Campinas, 2008. 162p. Brasil. Tese (Doutorado).
- VIJAYA, Y., POPURI, S. R., BODDU, V. M., KRISHNAIAH, A., Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption. *Carbohydrate Polymers*. v.72, p. 261–271, 2008.

VIJAYARAGHAVAN, K., JEGAN, J., PALANIVELU, K., VELAN, M. Biosorption of Copper, Cobalt and Nickel by Marine Green Alga *Ulva reticulata* in a Packed Column. *Chemosphere*, v. 60, p. 419-426, 2005.

VILAR, V.J.P., LOUREIRO, J.M., BOTELHO, C.M.S. Continuous biosorption of Pb/Cu and Pb/Cd in fixed-bed column using algae *Gelidium* and granulated Agar extraction algal waste. *Journal of Hazardous Materials*, v.154, pp.1173-1182, 2008.

VOLESKY, B. Biosorption of Heavy Metals, Boston, USA, CRC Press Inc, 1990, 396p..

VOLESKY, B. Biosorption Process Simulation Tools. *Hydrometallurgy*, v. 71, p. 179-190, 2003a.

VOLESKY, B. Continuous-flow Metal Biosorption in a Regenerable *Sargassum* Column. *Water Research*, v. 37, p. 297-306, 2003b.

VOLESKY, B. Detoxification of Metal-Bearing Effluents: Biosorption for the Next Century. *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 203-216, 2001.

VOLESKY, B., HOLAN, Z.R. Biosorption of Heavy Metals. *Biotechnology Progress*, v. 11, p. 235-250, 1995.

WEBER JR., W.J.; MORRIS, J.C. *Advances in Water Pollution Research*, Pergamon Press, NY, p. 231–266, 1962.

WU, F. C., TSENG, R. L., JUANG, R. S. Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 73, p. 63–75, 2000.