

FABÍOLA VIGNOLA HACKBARTH

**REMOÇÃO DE METAIS DE EFLUENTES PETROQUÍMICOS
UTILIZANDO BIOMASSA DE MACROALGA MARINHA
PELVETIA CANALICULATA COMO ADSORVENTE**

Florianópolis
2014

Fabíola Vignola Hackbarth

**REMOÇÃO DE METAIS DE EFLUENTES PETROQUÍMICOS
UTILIZANDO BIOMASSA DE MACROALGA MARINHA
PELVETIA CANALICULATA COMO ADSORVENTE**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química

Orientadora: Profa. Dra. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

Coorientadores: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza e Doutor Vítor Jorge Pais Vilar

Florianópolis
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Hackbarth, Fabíola Vignola

Remoção de metais de efluentes petroquímicos utilizando
biomassa de macroalga marinha *Pelvetia canaliculata* como
adsorvente / Fabíola Vignola Hackbarth ; orientadora,
Selene M. A. Guelli Ulson de Souza - Florianópolis, SC,
2014.

216 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Macroalgas. 3. Metais. 4.
Biossorção. 5. Coluna de leito fixo. I. Guelli Ulson de
Souza, Selene M. A. . II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
III. Título.

Fabiola Vignola Hackbarth

**REMOÇÃO DE METAIS DE EFLUENTES PETROQUÍMICOS
SINTÉTICOS UTILIZANDO BIOMASSA DE MACROALGA
MARINHA *PELVETIA CANALICULATA* COMO ADSORVENTE**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 17 de março de 2014.

Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado
Coordenador do Curso

Prof^a. Dr^a. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza
Orientadora

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza
Coorientador

Dr. Vítor Jorge Pais Vilar
Coorientador
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Tirzhá Lins Porto Dantas

Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle

Prof. Dr. Bruno Augusto Mattar Carciofi

Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

Prof. Dr. Ayres Ferreira Morgado

Este trabalho é dedicado ao amor da minha vida e companheiro de todas as horas, meu marido Jonathan, pela sua infinita paciência e apoio nas minhas escolhas e decisões, sem o qual a vida não teria sentido e eu não teria chegado até aqui...

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me acompanhou em todos os momentos difíceis, e me deu força para não desistir;

Aos professores Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza e Antônio Augusto Ulson de Souza pela orientação, apoio, confiança e oportunidade de realizar este trabalho;

Ao professor Vítor Jorge Pais Vilar, por estar sempre disposto em me ajudar com seus conhecimentos e valiosas sugestões, pelo apoio e oportunidade para o desenvolvimento deste trabalho;

Ao meu marido, Jonathan, pela compreensão, paciência, incentivo, ajuda, carinho e amor, por ser meu porto seguro, meu refúgio e minha fortaleza;

A minha mãe, Nilza, a minha irmã, Franciane, ao meu cunhado, Alex, ao meu sobrinho, Bruno, pelo amor, ajuda, apoio e incentivo nos momentos difíceis;

Aos amigos do grupo LABSIN/LABMASSA, em especial à Ingrid Dittert, Josilma Fontana, Danielle Maass, Diego Todescato, Leonardo de Oliveira pela amizade e alegrias divididas;

Aos colegas do Laboratório de Processos de Separação e Reação (LSRE), Laboratório Associado LSRE/LCM, da Universidade do Porto;

A Franciélle Girardi, pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho;

Aos grandes amigos do Laboratório de Espectrometria Atômica e Massa do Departamento de Química da UFSC, em especial à Tatiane e Daniel, que de alguma forma contribuíram para este dia;

Aos grandes amigos e companheiros Evelyn e Petrick, pela amizade, carinho e pelas alegrias divididas;

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFSC, pela oportunidade de realizar o Doutorado, em especial ao secretário Edevilson, pela paciência e simpatia mostrada em todas as ocasiões;

A CAPES, pelo apoio concedido através da bolsa de doutorado sanduíche vinculado ao Projeto CAPES/FCT n. 279/2010 - Cooperação Internacional;

A ANP-MME/MCT-PRH09, pela bolsa de doutorado e pelo apoio financeiro concedido para o desenvolvimento deste trabalho;

E a todos que, embora não citados, de uma forma ou outra contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais volta ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

RESUMO

A indústria petroquímica representa atualmente um setor preponderante na economia brasileira. A gestão sustentável dos recursos hídricos é uma preocupação crescente da indústria petroquímica, fazendo com que o desenvolvimento de tecnologias amigas do ambiente para tratamento de efluentes petroquímicos seja um mercado em crescimento. O objetivo deste trabalho consiste na valorização da macroalga marinha *Pelvetia canaliculata* (Linnaeus) através de seu uso como trocador de cátions para remoção e recuperação de íons de cádmio, chumbo, cobre e zinco em soluções aquosas, como um processo alternativo de remoção de metais pesados presente em efluentes petroquímicos. O mecanismo de biossorção dos cátions divalentes de chumbo, cádmio, cobre e zinco, usando a alga bruta, revelou-se um processo de troca iônica com os cátions presentes na superfície da alga, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , com uma estequiometria de 1:1 entre íons com a mesma carga (Ca^{2+} e Mg^{2+} com Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) e 2:1 entre íons de cargas diferentes (K^+ e Na^+ com Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}). Inicialmente, procedeu-se a um tratamento da alga de forma a converter todos os grupos funcionais na forma Na^+ . A partir dos resultados da digestão da alga na forma Na^+ foi possível obter a quantidade de íons sódio ligados aos grupos funcionais (2,5 mmol/g), o que sugere a presença de 2,5 mmol de grupos funcionais ácidos por grama de alga. Através das técnicas de FTIR e de titulação potenciométrica foi possível determinar que os principais grupos funcionais presentes na superfície da alga responsáveis pela ligação dos metais são os grupos funcionais ácidos (fracamente ácido (grupos carboxílicos) e fortemente ácidos (grupos sulfônicos)), representando no total 2,5 mmol/g. Foram realizadas experiências cinéticas em sistema fechado, a partir das quais se determinou o tempo de equilíbrio e o valor da difusividade homogênea do íon metálico no biossorvente. O equilíbrio de biossorção dos íons chumbo e cádmio em solução aquosa, usando a alga na forma Na^+ foi estudado a diferentes valores de pH, verificando-se um aumento significativo da capacidade de biossorção com o aumento do pH. A capacidade máxima de biossorção dos íons chumbo a pH 4,0 foi de 1,25 mmol/g (259 mg/g) e a de cádmio a pH 4,5 foi 1,25 mmol/g (140 mg/g), permitindo concluir que todos os grupos funcionais presentes na superfície da alga foram ocupados. O equilíbrio de biossorção usando a mistura $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ revelou que existe competitividade entre os íons metálicos para os sítios ativos presentes na superfície da biomassa, diminuindo a capacidade de biossorção de cada íon metálico, face ao sistema usando apenas um íon metálico. No

entanto, a capacidade total de bioadsorção da mistura $Pb^{2+}/Cd^{2+}/Cu^{2+}/Zn^{2+}$ é similar à obtida no sistema usando apenas um íon metálico. A esterificação da alga, bloqueando os grupos carboxílicos e os grupos sulfônicos, levou a uma redução de mais de 80% da capacidade de bioadsorção, indicando que estes grupos funcionais são os principais responsáveis pela remoção dos íons metálicos. Um modelo de equilíbrio de troca iônica, considerando os grupos funcionais carboxílicos e sulfônicos na forma Na^+ , foi capaz de prever os dados de equilíbrio nos diferentes sistemas estudados ($Pb^{2+}/Na^+/H^+$, $Cd^{2+}/Na^+/H^+$ e $Pb^{2+}/Cd^{2+}/Cu^{2+}/Zn^{2+}/Na^+/H^+$) em sistema fechado permitindo calcular as constantes de seletividade entre os íons. Um modelo de transferência de massa considerando uma resistência à difusão intrapartícula, foi capaz de descrever as cinéticas de bioadsorção a diferentes valores de pH iniciais da solução, nos diferentes sistemas estudados. Estudou-se também o processo de bioadsorção dos íons metálicos em sistema contínuo usando uma coluna de leito fixo, à escala laboratorial e piloto. As curvas de ruptura foram obtidas para os diferentes sistemas estudados ($Pb^{2+}/Na^+/H^+$, $Cd^{2+}/Na^+/H^+$, $Cu^{2+}/Na^+/H^+$, $Zn^{2+}/Na^+/H^+$ e $Pb^{2+}/Cd^{2+}/Cu^{2+}/Zn^{2+}/Na^+/H^+$). A dessorção dos íons metálicos foi estudada no sistema contínuo usando como eluente uma solução de HNO_3 (0,1 M).

Palavras-chave: Macroalgas. Metais. Bioadsorção. Troca iônica. Lei de Ação das massas. Modelo de transferência de massa. Coluna de leito fixo.

ABSTRACT

The petrochemical industry currently represents a major sector in the Brazilian economy. The sustainable management of water resources is a growing concern in the petrochemical industry, and consequently the development of environmentally friendly technologies for the treatment of petrochemical effluent is a growing market. The objective of this work is the valorisation of marine brown macroalgae *Pelvetia canaliculata* through its use as cation exchanger for removal and recovery of cadmium, lead, copper and zinc ions from aqueous solution, as an alternative process for heavy metals removal from petrochemical effluents. The mechanism of lead, cadmium, copper and zinc divalent cations biosorption using the raw algae, has been attributed to an ion exchange process between light metal present in the surface of algae, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} , and ions in aqueous solution, Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} , with a stoichiometry ratio of 1:1 between ions of the same charge (Ca^{2+} , Mg^{2+} with Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) and 2:1 between ions of different charge (K^+ and Na^+ with Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}). Initially, the raw alga was treated with a NaCl solution in order to convert all functional groups in the Na^+ form. From Na loaded algae digestion results it was possible to obtain the amount of sodium ions bound to the functional groups (2.5 mmol/g), suggesting the presence of 2.5 mmol of acid functional groups per gram of algae. Through FTIR and potentiometric titration techniques it was determined that the main functional groups present on the surface of the algae responsible for metal binding are acidic functional groups (weakly acidic (carboxylic groups) and strongly acidic (sulfonic groups)), representing a total of 2.5 mmol/g. Batch kinetic biosorption experiments were carried out to determine the equilibrium time and the homogeneous diffusion coefficient of each metal in the biosorbent. Batch equilibrium biosorption of lead and cadmium ions in aqueous solution using the Na loaded algae was studied at different pH values. A significant increase in the equilibrium biosorption capacity with increase of pH was observed. Maximum biosorption capacity of lead ions at pH 4.0 was 1.25 mmol/g (259 mg/g) and for cadmium ions at pH 4.5 was 1.25 mmol/g (140 mg/g), which means that all functional groups present on the surface of the algae were occupied. Batch equilibrium biosorption for the $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ system showed the competition between metals ions for the active binding sites presents in the surface of the biomass, decreasing the biosorption capacity of each metal ion when comparing with the single metal ion system. However, the total biosorption

capacity for the $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ mixture was similar to that obtained for the single metal ion system. Algae esterification, blocking carboxylic and sulfonic groups, led to a reduction of more than 80% of biosorption capacity, indicating that these functional groups are primarily responsible for metal ions removal. A mass transfer model, considering a resistance to the intraparticle diffusion, was able to describe the biosorption kinetics at different initial solution pHs, in single and quaternary metal systems. An ion exchange equilibrium model, considering carboxylic and sulfonic functional groups in the Na^+ form, was able to predict the equilibrium data in all the systems studied ($\text{Pb}^{2+}/\text{Na}^+/\text{H}^+$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Na}^+/\text{H}^+$ and $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Na}^+/\text{H}^+$), being able to calculate the selectivity coefficients among ions. The biosorption of the metal ions was also studied in a continuous system using a packed bed configuration, at lab and pilot scale. Biosorption breakthrough curves were also obtained for all the systems studied ($\text{Pb}^{2+}/\text{Na}^+/\text{H}^+$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Na}^+/\text{H}^+$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Na}^+/\text{H}^+$, $\text{Zn}^{2+}/\text{Na}^+/\text{H}^+$ e $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Na}^+/\text{H}^+$). Desorption of metal ions, in the continuous system, was also evaluated using HNO_3 solution (0.1 M) as eluent.

Keywords: Macroalgae. Metals. Biosorption. Ion Exchange. Mass Action Law. Mass Transfer Model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Processo de uma estação de tratamento de metais através da técnica de precipitação química.	54
Figura 2. Sistema de osmose inversa.....	57
Figura 3. Mecanismo de remoção simultânea de íons metálicos e cromatos da solução.	58
Figura 4. Tanque de mistura utilizado na coagulação.	60
Figura 5. Esquema da biossorção de metais pesados em solução aquosa por biomassa.....	64
Figura 6. Composição de alginatos: (a) cadeia de ácidos manurônicos; (b) cadeia de ácidos gulurônicos; (c) cadeia de ácidos manurônicos e ácidos gulurônicos alternados.	69
Figura 7. Curva de ruptura em coluna de leite fixo em condições ideais.	90
Figura 8. Curva de ruptura em coluna de leite fixo em condições reais.	91
Figura 9. Distribuição de Sips (f) para $m_H = 0,25; 0,5; 0,7$ e $1,0$, considerando $\log KH' = 0$	100
Figura 10. Alga <i>Pelvetia canaliculata</i> bruta.....	108
Figura 11. <i>Pelvetia canaliculata</i> após tratamento com NaCl 0,5 M. ..	108
Figura 12. Sistema digestor.	110
Figura 13. Titulador automático com módulo de agitação (Metrohm).	111
Figura 14. Conjunto de erlenmeyers sobre um agitador orbital (VWR advanced digital system) no interior de uma estufa refrigerada Lovibond.	112

Figura 15. Instalação experimental para realização dos ensaios em coluna de leito fixo.....	115
Figura 16. Esquema da instalação experimental dos experimentos em coluna de leito fixo.....	116
Figura 17. Instalação-piloto para realização dos ensaios em coluna de leito fixo.....	117
Figura 18. Diagrama do processo da Instalação Piloto.	118
Figura 19. Coletor de amostra da Instalação Piloto.	120
Figura 20. Espectro de FTIR para diferentes formas da alga <i>Pelvetia canaliculata</i> : (1) alga bruta, (2) alga-Na, (3) alga-Na após bioissorção de chumbo, (4) alga-Na após bioissorção de cádmio.....	126
Figura 21. Carga da partícula Q_H em função do pH para força iônica 0,1M. Pontos experimentais e ajuste do modelo contínuo para alga <i>Pelvetia canaliculata</i> - Na.....	129
Figura 22. Curva do modelo e dados experimentais da titulação potenciométrica do bioissorvente. Força iônica 0,1M. Δ Dados experimentais; — Modelo contínuo; — — Distribuição de Sips.	131
Figura 23. Bioissorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} em alga-Na e alga esterificada ($[Cd^{2+}]_0 = [Pb^{2+}]_0 = 320$ mg/L; concentração de biomassa: 0,5 g/L e 1,0 g/L para Pb^{2+} e Cd^{2+} , respectivamente.	132
Figura 24. Troca iônica entre íons de Cd^{2+} (a), (b) com metais leves durante a cinética de bioissorção com alga bruta. \blacksquare – Cd^{2+} , \ast – Ca^{2+} ; \blacklozenge – Mg^{2+} , \bullet – Na^+ , \blacktriangle – K^+ , $—$ – H^+ ; \bullet – soma dos metais leves.	135
Figura 25. Troca iônica entre íons de Pb^{2+} (a), (b) com metais leves durante a cinética de bioissorção com alga bruta. \blacksquare – Pb^{2+} , \ast – Ca^{2+} ; \blacklozenge – Mg^{2+} , \bullet – Na^+ , \blacktriangle – K^+ , $—$ – H^+ ; \bullet – soma dos metais leves.	136
Figura 26. Ajustados dados experimentais do equilíbrio de bioissorção para Cd^{2+} (a) e Pb^{2+} (b) para diferentes valores de pH utilizando a <i>Pelvetia canaliculata</i> saturada com sódio. \diamond – 2,0, Δ – pH 3,0, \circ – pH 4,5 (Cd^{2+})/4,0 (Pb^{2+}) e \blacksquare – Modelo.	139

Figura 27. Comparação da capacidade de adsorção para remoção de (a) Cd^{2+} e (b) Pb^{2+} a partir de solução aquosa utilizando diferentes adsorventes relatados na literatura.	142
Figura 28. (a) Diagrama de especiação e (b) diagrama de solubilidade de Cd^{2+} (b) ($T = 25^{\circ}C$; Força iônica = 0,1 M).	143
Figura 29. (a) Diagrama de especiação e (b) diagrama de solubilidade de Pb^{2+} ($T = 25^{\circ}C$; Força iônica = 0,1 M).	144
Figura 30. Concentrações experimentais (pontos) e estimadas (linhas) de espécies iônicas na fase líquida e sólida, para a biossorção de Cd^{2+} na alga-Na a diferentes valores de pH (a) 2,0, (b) 3,0 e (c) 4,5.	146
Figura 31. Concentrações experimentais (pontos) e estimadas (linhas) de espécies iônicas na fase líquida e sólida, para a biossorção de Pb^{2+} na alga-Na a diferentes valores de pH (a) 2,0, (b) 3,0 e (c) 4,0.	147
Figura 32. (a) Cinética de biossorção para o sistema $Cd^{2+}/Pb^{2+}/Cu^{2+}/Zn^{2+}$ pela alga <i>Pelvetia canaliculata</i> bruta a pH 4,0, (b) Resultados experimentais para troca iônica. \blacklozenge – Cd^{2+} , \square – Pb^{2+} , \blacktriangle – Cu^{2+} , \circ – Zn^{2+} , \blacksquare – Soma dos metais adsorvidos, \bullet – Soma dos metais leves liberados.	152
Figura 33. Equilíbrio de troca iônica para o sistema $Na^{+}/H^{+}/Pb^{2+}/Cd^{2+}/Cu^{2+}/Zn^{2+}$ pela alga <i>Pelvetia canaliculata</i> saturada com sódio. Dados experimentais e previsão do modelo lei de ação das massas.	155
Figura 34. (a) Cinéticas de biossorção para o sistema $Na^{+}/H^{+}/Pb^{2+}/Cd^{2+}/Cu^{2+}/Zn^{2+}$ usando a alga-Na a pH 4,0, (b) Resultados experimentais para troca iônica. \blacklozenge – Cd^{2+} , \square – Pb^{2+} , \blacktriangle – Cu^{2+} , \circ – Zn^{2+} , \blacksquare – Soma dos metais adsorvidos, \bullet – Na^{+} liberado.	157
Figura 35. Concentrações experimentais (pontos) e estimadas (linhas) de espécies iônicas na fase líquida (a) e sólida (b), para a biossorção multicomponente usando a alga-Na a pH 4,0. \blacksquare – Cd^{2+} , \bullet – Pb^{2+} , \blacktriangle – Cu^{2+} , \blacktriangledown – Zn^{2+} , \circ – Na^{+} , $*$ – pH.	158
Figura 36. Curvas de ruptura para as espécies iônicas (\blacklozenge - Cd^{2+} , \bullet - Na^{+}) e pH (\blacktriangle), para a biossorção de cádmio pela alga <i>Pelvetia</i>	

canaliculata saturada com sódio. Condições operacionais: Q = 20,5 mL/min; C_E = 20,6 mg/L; pH_{SE} = 4,4.160

Figura 37. Curvas de ruptura para as espécies iônicas (◆ - Pb²⁺, ● - Na⁺) e pH (▲), para a biossorção de chumbo pela alga *Pelvetia canaliculata* saturada com sódio. Condições operacionais: Q = 17,1 mL/min; C_E = 19,8 mg/L; pH_{SE} = 4,0.161

Figura 38. Curvas de ruptura para as espécies iônicas (◆ - Cu²⁺, ● - Na⁺) e pH (▲), para a biossorção de cobre pela alga *Pelvetia canaliculata* saturada com sódio. Condições operacionais: Q = 25,0 mL/min; C_E = 19,8mg/L; pH_{SE} = 4,4.161

Figura 39. Curvas de ruptura para as espécies iônicas (◆ - Zn²⁺, ● - Na⁺) e pH (▲), para a biossorção de zinco pela alga *Pelvetia canaliculata* saturada com sódio. Condições operacionais: Q = 24,6 mL/min; C_E = 20,3mg/L; pH_{SE} = 4,4.162

Figura 40. Eluição do cádmio por uma solução de 0,1 M HNO₃: (◆) Cd²⁺; (—) pH. Condições operacionais: Q = 18,0 mL/min; pH_{SE} = 1,1.166

Figura 41. Eluição do chumbo por uma solução de 0,1 M HNO₃: (◆) Pb²⁺; (—) pH. Condições operacionais: Q = 22,0 mL/min; pH_{SE} = 1,2.166

Figura 42. Eluição do cobre por uma solução de 0,1 M HNO₃: (◆) Cu²⁺; (—) pH. Condições operacionais: Q = 25,0 mL/min; pH_{SE} = 1,3.....167

Figura 43. Eluição do zinco por uma solução de 0,1 M HNO₃: (◆) Zn²⁺; (—) pH. Condições operacionais: Q = 19,0 mL/min; pH_{SE} = 1,1.....167

Figura 44. Curvas experimentais de ruptura para a biossorção de Cd²⁺/Pb²⁺/Cu²⁺/Zn²⁺ pela alga *Pelvetia canaliculata* saturada com sódio. (▲ - Cd²⁺, ■ - Pb²⁺, ▲ - Cu²⁺, ● - Zn²⁺, ● - pH, ● - Na⁺). Condições operacionais: Q = 20,6 mL/min; C_{ECd2+} = 20,5mg/L; C_{EPb2+} = 20,0mg/L; C_{ECu2+} = 21,3mg/L; C_{EZn2+} = 19,1mg/L; pH_{SE} = 3,1.....169

Figura 45. Eluição do cádmio, chumbo, cobre e zinco por uma solução de 0,1 M HNO₃: (□) Cd²⁺, (●) Pb²⁺, (◆) Cu²⁺, (Δ) Zn²⁺e (—) pH. Condições operacionais: Q = 22,5 mL/min; pH_{SE} = 1,2.172

Figura 46. Curvas experimentais de ruptura para biossorção de $Cd^{2+}/Pb^{2+}/Cu^{2+}/Zn^{2+}$ pela alga *Pelvetia canaliculata* bruta em uma instalação piloto. (▲ – Cd^{2+} , ■ – Pb^{2+} , ▲ – Cu^{2+} , ● – Zn^{2+} , ● – pH). Condições operacionais: $Q = 190$ mL/min; $C_{ECd^{2+}} = 20,6$ mg/L; $C_{EPb^{2+}} = 23,1$ mg/L; $C_{ECu^{2+}} = 20,9$ mg/L; $C_{EZn^{2+}} = 19,8$ mg/L; $pH_{CE} = 3,8$ 174

Figura 47. Eluição do cádmio, chumbo, cobre e zinco por uma solução de 0,1 M HNO_3 : ▲ – Cd^{2+} , ■ – Pb^{2+} , ▲ – Cu^{2+} , ● – Zn^{2+} , ● – pH. Condições operacionais: $Q = 190$ mL/min; $pH_{SE} = 1,3$ 174

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Derivados do petróleo e seus usos.....	43
Tabela 2. Compostos tóxicos normalmente encontrados nos efluentes das refinarias de petróleo.....	44
Tabela 3. Setores industriais geradores de efluentes contendo íons metálicos.	45
Tabela 4. Propriedades físicas e químicas dos íons metálicos de interesse.....	46
Tabela 5. Concentrações de cádmio em águas residuais.....	47
Tabela 6. Concentrações de chumbo em águas residuais.....	49
Tabela 7. Concentrações de cobre em águas residuais.....	50
Tabela 8. Concentrações de zinco em águas residuais.....	52
Tabela 9. Remoção de metais pesados utilizando precipitação química.	56
Tabela 10. Remoção de metais pesados utilizando osmose inversa.....	57
Tabela 11. Remoção de metais pesados utilizando troca iônica.....	59
Tabela 12. Remoção de metais pesados utilizando coagulação-floculação.	61
Tabela 13. Remoção de metais pesados utilizando biossorventes de baixo custo.	65
Tabela 14. Remoção de metais pesados utilizando como biossorvente algas marinhas.....	75
Tabela 15. Ácidos e bases duros e macios.	83
Tabela 16. Efluentes usados em diferentes sistemas de biossorção alga – metal.....	96

Tabela 17. Condições operacionais do EAA para a análise dos diferentes íons.	122
Tabela 18. Frequências de estiramento comumente observadas em espectros de FTIR de algas marinhas.	127
Tabela 19. Constante de protonação, parâmetros de distribuição da Equação 13 (valor \pm erro) para alga <i>Pelvetia canaliculata</i>	129
Tabela 20. Elementos metálicos presentes na alga <i>Pelvetia canaliculata</i> bruta e modificada obtidos por digestão.	133
Tabela 21. Parâmetros do modelo de equilíbrio de troca iônica.	140
Tabela 22. Parâmetros estimados para o modelo de transferência de massa ($C_o = 100$ mg/L; $T = 25^\circ\text{C}$)	150
Tabela 23. Valores da capacidade máxima de bio sorção obtida no estudo de equilíbrio monocomponente e multicomponente para os metais Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} pela alga <i>Pelvetia canaliculata</i> saturada com Na^+	153
Tabela 24. Parâmetros do modelo de equilíbrio de troca iônica para sistema $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$	156
Tabela 25. Parâmetros estimados para o modelo de transferência de massa para sistema $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ($C_o = 0,5$ mmol/L; $T = 25^\circ\text{C}$).	159
Tabela 26. Parâmetros obtidos nos experimentos de colunas de leito fixo para a bio sorção dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} pela alga <i>Pelvetia canaliculata</i> saturada com sódio.	165
Tabela 27. Dados obtidos nas curvas experimentais de ruptura para bio sorção monocomponente de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} pela alga <i>Pelvetia canaliculata</i> saturada com sódio.	165
Tabela 28. Parâmetros obtidos nos experimentos de colunas de leito fixo para a bio sorção da mistura dos metais $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ pela alga <i>Pelvetia canaliculata</i> saturada com sódio.	171

Tabela 29. Dados obtidos nas curvas experimentais de ruptura para bioissorção de $Cd^{2+}/Pb^{2+}/Cu^{2+}/Zn^{2+}$ pela alga *Pelvetia canaliculata* saturada com sódio..... 171

Tabela 30. Parâmetros obtidos nos experimentos de colunas de leito fixo na instalação piloto para a bioissorção da mistura dos metais $Cd^{2+}/Pb^{2+}/Cu^{2+}/Zn^{2+}$ pela alga *Pelvetia canaliculata* bruta..... 175

Tabela 31. Dados obtidos nas curvas experimentais de ruptura para bioissorção de $Cd^{2+}/Pb^{2+}/Cu^{2+}/Zn^{2+}$ pela alga *Pelvetia canaliculata* bruta na instalação piloto..... 175

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EAA	Espectrometria de Absorção Atômica
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry)
CERCLA	Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EPA	Environmental Protection Agency
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier)
GLP	Gás liquefeito do petróleo
LDF	Força motriz linear (<i>Linear Driving Force</i>)
LSRE	Laboratório de Processos de Separação e Reação
MTZ	Mass Transfer Zone (Zona de transferência de massa)
LUB	Length of Unused Bed (Comprimento de coluna não utilizada)
pH	Potencial Hidrogeniônico
rpm	Rotação por minuto

LISTA DE SÍMBOLOS

a_p	Área específica da partícula (1/cm)
C_{CI}	Concentração inicial de metal na coluna (mg/L ou mmol/L)
C_E	Concentração de íon metálico na fase líquida à entrada do adsorvedor (mg/L ou mmol/L)
C_{final}	Concentração final de metal após a etapa de adsorção ou dessorção (mg/L ou mmol/L)
C_H	Concentração de prótons na solução (mmol/L)
C_T	Concentração total de espécies j na fase líquida (mEq/L)
C_M	Concentração de espécies M (M : Cd^{2+} ou Pb^{2+}) na fase líquida (mmol/L)
C_{M_0}	Concentração inicial de espécies M (M : Cd^{2+} ou Pb^{2+}) na fase líquida (mmol/L)
C_j	Concentração de espécies j na fase fluída (mmol/L)
$D_{h,j}$	Coeficientes de difusividade homogênea no interior da partícula para cada espécie j (cm^2/s)
D_m	Difusividade molecular do íons metálico (cm^2/s)
$K'_{i,H}$	Valor médio da distribuição de afinidade para o próton ($i = 1$ grupos ácidos; $i = 2$ grupos básicos) (L/mol)
$K_{i,H}^{int}$	Constante de afinidade intrínseca do próton para os sítios de ligação i (L/mol)
$k_{p,j}$	Coeficiente de transferência de massa para difusão intrapartícula de espécies j (cm/s)
m_H	Medida da heterogeneidade global da ligação dos prótons aos sítios ativos
pH_{CE}	pH de equilíbrio na coluna
pH_{CI}	pH inicial na coluna
pH_{SE}	pH da solução de alimentação
q_M	Concentração de espécies M (M : Cd^{2+} ou Pb^{2+}) na fase sólida (mmol/g)
q_T	Concentração total de espécies M (M : Cd^{2+} ou Pb^{2+}) na fase sólida (mmol/g)
$\langle q_j \rangle$	Concentração de espécies j na fase sólida (mmol/g)
q_j^*	Concentração de equilíbrio de espécies j na fase sólida (mmol/g)

Q	Vazão de alimentação (mL/min)
Q_H	Carga da partícula na desprotonação (mmol/g)
Q_{max}	Capacidade máxima de adsorção (mmol/g)
$Q_{max,i}$	Concentração máxima de cada grupo funcional (mmol/g; $i = 1$ grupos ácidos; $i = 2$ grupos básicos)
r_{hyb}	Raio do íon hidratado (Å)
R^2	Coefficiente de correlação
R	Raio da partícula (cm)
t	Tempo (s, min ou h)
t_{BP}	Tempo de ruptura (min ou h)
t_{St}	Tempo estequiométrico (min ou h)
t_f	Tempo final (min ou h)
V	Volume da solução (L)
W	Massa de alga (g)
α	Constante de seletividade
$\tau_{d,j}$	Tempo de difusão das espécies iônicas na partícula (s)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	35
1.1 CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO	37
1.2 OBJETIVOS	38
1.2.1 <i>Objetivo Geral.....</i>	<i>38</i>
1.2.2 <i>Objetivos Específicos e Organização do Trabalho.....</i>	<i>38</i>
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	41
2.1 A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO	41
2.1.1 <i>A Indústria do Petróleo no Brasil.....</i>	<i>41</i>
2.1.2 <i>Efluentes Líquidos da Indústria Petroquímica</i>	<i>43</i>
2.2 METAIS	44
2.2.1 <i>Cádmio</i>	<i>46</i>
2.2.2 <i>Chumbo.....</i>	<i>48</i>
2.2.3 <i>Cobre</i>	<i>49</i>
2.2.4 <i>Zinco</i>	<i>51</i>
2.3 TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA	52
2.3.1 <i>Precipitação química.....</i>	<i>53</i>
2.3.2 <i>Osmose inversa.....</i>	<i>56</i>
2.3.3 <i>Troca iônica.....</i>	<i>57</i>
2.3.4 <i>Coagulação e floculação</i>	<i>60</i>
2.3.5 <i>Adsorção.....</i>	<i>61</i>
2.3.6 <i>Biossorção</i>	<i>62</i>
2.3.7 <i>Adsorção em coluna de leito fixo.....</i>	<i>89</i>
2.3.8 <i>Dessorção e reutilização do biossorvente</i>	<i>95</i>
3. MODELAGEM MATEMÁTICA.....	97
3.1 QUANTIFICAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS	97
3.2 MODELO DE EQUILÍBRIO (LEI DE AÇÃO DAS MASSAS)	
101	
3.2.1 <i>Sistema batelada monocomponente.....</i>	<i>101</i>
3.2.2 <i>Sistema batelada multicomponente</i>	<i>102</i>
3.3 MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA	104
3.3.1 <i>Sistema batelada monocomponente.....</i>	<i>104</i>
3.3.2 <i>Sistema batelada multicomponente</i>	<i>106</i>
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	107
4.1 PREPARAÇÃO DO BIOSSORVENTE.....	107

4.2	PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES E DO MATERIAL UTILIZADO	108
4.3	BLOQUEIO DOS GRUPOS CARBOXÍLICOS E SULFÔNICOS PRESENTES NA SUPERFÍCIE DA BIOMASSA	109
4.4	DIGESTÃO DA BIOMASSA	110
4.5	ESPECTROSCOPIA FTIR.....	110
4.6	TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA.....	111
4.7	ESTUDO CINÉTICO DOS SISTEMAS $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Cd}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}$ E $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+/\text{Cd}^{2+}$ EM BATELADA.....	112
4.8	ESTUDO CINÉTICO DO SISTEMA $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ou $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ EM BATELADA	113
4.9	ESTUDO DO EQUILÍBRIO DOS SISTEMAS $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}$ E $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Cd}^{2+}$ EM BATELADA.....	113
4.10	ESTUDO DO EQUILÍBRIO DO SISTEMA $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ EM BATELADA	114
4.11	ENSAIOS EM COLUNA DE LEITO FIXO	114
4.11.1	<i>Saturação</i>	115
4.11.2	<i>Eluição</i>	116
4.12	ENSAIOS EM COLUNA DE LEITO FIXO COM ALGA BRUTA – INSTALAÇÃO PILOTO	116
4.12.1	<i>Saturação</i>	121
4.12.2	<i>Eluição</i>	121
4.13	DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DOS METAIS.....	121
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	125
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO BIORSORVENTE.....	125
5.1.1	<i>Análise por espectroscopia de infravermelho (FTIR)</i>	125
5.1.2	<i>Titulação potenciométrica</i>	128
5.1.3	<i>Bloqueio dos grupos carboxílicos e sulfônicos presentes na superfície da biomassa</i>	131
5.2	BIOSSORÇÃO EM SISTEMA FECHADO.....	134
5.2.1	<i>Biossorção de Cd^{2+} e Pb^{2+}</i>	134
5.2.2	<i>Biossorção da mistura $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$</i>	151
5.3	BIOSSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	159
5.3.1	<i>Sistemas $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$</i>	160
5.3.2	<i>Sistema $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$</i>	168
5.4	BIOSSORÇÃO EM UMA INSTALAÇÃO PILOTO.....	172

6. CONCLUSÕES	177
6.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE.....	177
6.2 BIOSSORÇÃO EM SISTEMA FECHADO	177
6.3 BIOSSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	179
6.4 BIOSSORÇÃO EM UMA INSTALAÇÃO PILOTO	180
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	181
REFERÊNCIAS	183
APÊNDICE A	211
ANEXO A	215

1. INTRODUÇÃO

A água é uma “fonte de vida”, porém, está se tornando cada vez mais um bem escasso, e sua qualidade vem se deteriorando em ritmo acelerado.

Com a proliferação das indústrias, a quantidade de efluente gerado por estas é cada vez maior, tornando-se um dos problemas mais sérios que vem afetando o ecossistema aquático.

Em torno de 70 a 80% de todas as doenças nos países em desenvolvimento estão relacionadas à contaminação da água, particularmente suscetíveis para as mulheres e crianças. O despejo de poluentes tóxicos em águas residuais pode prejudicar a vida aquática e fazer com que as águas naturais tornem-se inaptas como fontes de água potável (BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010).

A descarga de metais no ecossistema é uma questão de preocupação, a contaminação por estes, deve-se em grande parte pelas industriais de mineração, incineração, processamento de materiais radioativos, fabricação de equipamentos elétricos, tintas, ligas, baterias, pesticidas, entre outros. A presença de metais pesados no ambiente tornou-se uma grande ameaça devido à sua tendência bioacumulativa e elevada toxicidade. Por isso, é necessário remover estes metais dos efluentes industriais antes de serem descartados ao meio ambiente (JOHNSON et al., 2008).

Os principais metais que têm recebido atenção devido a sua bioacumulação nos solos, plantas, rios e nas águas subterrâneas são chumbo (Pb), cádmio (Cd), cobre (Cu), zinco (Zn), níquel (Ni), cromo (Cr) e mercúrio (Hg). Tais elementos existem naturalmente no ambiente e são necessários em concentrações mínimas na manutenção da saúde dos seres vivos, sendo denominados oligoelementos ou micronutrientes (MOREIRA, 2008). Porém, quando ocorre o aumento destas concentrações, efeitos nocivos podem surgir.

O meio mais usual de contaminação por íons metálicos é através da descarga de efluentes não tratados em rios ou lagos. Assim, fez-se necessário o estabelecimento de normas para o lançamento de efluentes (AGUIAR; NOVAES; GUARIANO, 2002). No Brasil, segundo a Resolução nº 357 do CONAMA (BRASIL, 2005), o lançamento de despejos de efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderá ser feito, direta ou indiretamente nos corpos de água de classe 1 a 8, desde que atendam às condições dispostas na resolução e não venha a fazer com que os limites estabelecidos sejam ultrapassados.

Tendo em vista a importância do controle da poluição da água, um grande número de tecnologias tem vindo a ser desenvolvidas. Diversos processos podem ser aplicados no tratamento de efluentes contendo metais. Alguns deles são processos químicos como a oxidação química, precipitação química e redução química, as tecnologias de membrana (ultrafiltração, eletrodialise e osmose inversa), a troca iônica, os processos eletroquímicos e os de adsorção (VOLESKY, 2001; JOHNSON et al., 2008 ; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010).

Cada um desses processos apresenta vantagens e desvantagens; entretanto, o método de adsorção oferece um meio mais eficaz de purificar o efluente, permitindo obter concentrações residuais de metais de acordo com os limites de descarte no meio ambiente além de apresentar grande facilidade de operação e simplicidade do projeto (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010).

A biossorção é um exemplo específico de adsorção, que vem se destacando nos últimos anos (ADERHOLD; WILLIAMS; EDYVEAN, 1996). A vantagem da biossorção está na utilização de biomassa existente em quantidades abundantes, como por exemplo, algas ou resíduos de outras operações industriais (VOLESKY, 2001).

Comparando este processo com os métodos convencionais de remoção de metais tóxicos de efluentes industriais, o processo de biossorção oferece como vantagens: o baixo custo de operação, alta eficiência de remoção de íons metálicos em soluções diluídas, possibilidade de recuperação dos metais e regeneração do biossorvente, minimização do volume de lamas químicas (KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998).

Devido à ampla variedade de biomassa existente para utilização como biossorventes de baixo custo, com elevada afinidade para os íons metálicos, a biossorção constitui uma tecnologia viável para o controle da poluição (ADERHOLD; WILLIAMS; EDYVEAN, 1996). Entre estes biossorventes destacam-se as algas que são capazes de acumular 25% em excesso, relativamente ao seu peso seco, de metais tóxicos como Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , entre outros (VOLESKY, 2003).

A adsorção em coluna de leito fixo é a configuração mais eficiente de aplicação destes materiais em sistema contínuo. A recuperação dos metais retidos nos biossorventes pode ser feita passando uma solução ácida de lavagem na coluna, o que também regenera o biossorvente para posteriores utilizações. Este fato e o baixo custo dos biossorventes tornam o processo muito econômico e competitivo, particularmente para tratamento de efluentes, dessa forma, esse processo apresenta condições para aplicação à escala industrial.

1.1 CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO

Existem muitos estudos reportados na literatura sobre a aplicação de algas marinhas como bioissorventes para a remoção de metais de soluções aquosas. No entanto, a maioria dos estudos são realizados em sistema fechado monocomponente ou sistemas binários, sendo alguns estudos realizados em coluna de leito fixo. Os resultados desta pesquisa serão de grande relevância para determinar a viabilidade técnica do uso da alga marinha *Pelvetia canaliculata* como bioissorvente na remoção de metais através do processo de bioissorção, visando à descontaminação de efluentes aquosos petroquímicos.

Para a implementação de uma nova tecnologia de remoção de metais, deve ser estabelecida uma série de requisitos para competitividade técnica e econômica do processo como: a biomassa deve ter uma capacidade de remoção elevada, as etapas de adsorção e dessorção devem ser rápidas e eficientes, a biomassa deve ser natural e abundante na natureza e apresentar baixo custo, deve ser reutilizável, ser adaptável a diferentes configurações dos equipamentos e a separação do metal retido deve ser fácil e barata.

Com a descoberta de novos tipos de biomassa, com elevada capacidade para adsorver metais, há um potencial real para a introdução de novos bioissorventes, que apresentem competitividade e uma relação custo/benefício considerável na adsorção de íons metálicos em soluções diluídas. Estes materiais podem constituir a base de toda uma nova tecnologia para a remoção e recuperação de metais.

Segundo Volesky (1990), o uso de macroalgas marinhas tornou-se numa aplicação viável, tanto do ponto de vista técnico como econômico, uma vez que permite uma melhor operacionalidade de sistemas contínuos e o tratamento de grandes volumes de efluentes.

A principal contribuição desse trabalho é o estudo da capacidade de bioissorção da macroalga marinha *Pelvetia canaliculata* para os íons metálicos chumbo, cádmio, cobre e zinco presentes em solução aquosa. A bioissorção dos diferentes íons metálicos, considerando os sistemas metálicos mono- e multicomponente, será avaliada em batelada e em contínuo usando colunas de leito fixo em escala laboratorial e piloto. Modelos de equilíbrio de troca iônica e modelos de transferência de massa serão utilizados para descrever o equilíbrio e cinéticas de bioissorção, respectivamente. Ensaios de dessorção dos metais presentes na alga saturada serão realizados em colunas de leito fixo em escala laboratorial e piloto, com o objetivo de alcançar a regeneração do bioissorvente.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O principal objetivo deste trabalho é avaliar a capacidade de remoção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} em solução aquosa, utilizando como bioissorvente a macroalga marinha *Pelvetia canaliculata*, proveniente da região norte de Portugal, visando à aplicação do processo no tratamento de efluentes industriais petroquímicos, bem como estudar o mecanismo envolvido no processo.

1.2.2 Objetivos Específicos e Organização do Trabalho

O desenvolvimento do trabalho envolveu as seguintes etapas:

A) Caracterização do Adsorvente

- i. Preparar o bioissorvente (coleta, lavagem, secagem, moagem e peneiração para obter uma fração de tamanho definido);
- ii. Realizar um pré-tratamento na biomassa *Pelvetia canaliculata* bruta;
- iii. Caracterizar quimicamente a biomassa (espectroscopia de infravermelho e titulação potenciométrica);
- iv. Definir um modelo de heterogeneidade para os sítios ativos presentes na superfície da biomassa;
- v. Digerir a biomassa bruta e tratada com NaCl;
- vi. Bloquear os grupos carboxílicos e sulfônicos do bioissorvente;

B) Bioissorção em Sistema Fechado

- i. Avaliar as capacidades de bioissorção de Pb^{2+} , Cd^{2+} pela alga *Pelvetia canaliculata*;
- ii. Definir o mecanismo de bioissorção;
- iii. Estudar a cinética de bioissorção em diferentes valores de pH;
- iv. Estudar o equilíbrio de bioissorção em diferentes valores de pH;

- v. Estudar o processo de biossorção simultâneo dos metais Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , e Zn^{2+} ;
- vi. Modelar o comportamento do equilíbrio de biossorção e obter os coeficientes de seletividade dos diferentes íons metálicos;
- vii. Estabelecer um modelo cinético adequado que descreva o processo global de transferência de massa em soluções com um ou mais adsorbatos;

C) Biossorção em Coluna de Leito Fixo em Escala Laboratorial

- i. Avaliar a eficiência da biossorção dos diferentes íons metálicos (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) em ensaios em contínuo monocomponentes;
- ii. Estender o estudo de biossorção a uma solução contendo os quatro íons metálicos;
- iii. Avaliar a possibilidade de recuperação do biossorvente;

D) Biossorção em Coluna de Leito Fixo em Escala Piloto

- i. Avaliar a eficiência da biossorção simultânea dos quatro íons metálicos em ensaios em contínuo;
- ii. Avaliar a possibilidade de recuperação do biossorvente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presença de íons metálicos no meio ambiente tornou-se uma preocupação, devido à toxicidade que alguns desses compostos apresentam. A descarga desses compostos no ecossistema, proveniente de seu intenso uso na atividade industrial, tem gerado um aumento no número de estudos sobre a remoção de íons metálicos em efluentes industriais. Sendo assim, a busca por novas tecnologias visando à recuperação dos metais e utilização de materiais residuais de baixo custo para a remoção de íons metálicos em efluentes industriais aquosos tem se intensificado.

Nesta seção estão apresentados os aspectos teóricos que serviram de embasamento ao trabalho desenvolvido. Para melhor compreensão, estes aspectos estão divididos em subsessões: a indústria do petróleo, metais e tecnologias de remoção de íons metálicos em solução aquosa.

2.1 A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

A utilização do petróleo, remonta ao início de nossa civilização, constando referência de seu uso na bíblia (THOMAS, 2001). A importância do petróleo em nossa sociedade é extensa e fundamental (MARIANO, 2005). Ao longo do tempo e com o advento da indústria petroquímica, o petróleo foi se impondo como fonte de energia(Thomas, 2001).

2.1.1 A Indústria do Petróleo no Brasil

A indústria nacional do petróleo teve início com a descoberta do primeiro poço de petróleo em Lobato, na Bahia, em 1939. Depois da criação da PETROBRAS em 1953, desenvolveu-se uma importante estrutura de exploração, produção, refino e distribuição de petróleo e derivados.

Em 2012, as 16 refinarias nacionais, não incluindo a Unidade de Industrialização do Xisto (SIX), apresentavam capacidade de refino de 2,1 milhões de barris/dia. Destas refinarias, 12 pertenciam à Petrobras e responderam por 98% da capacidade total, sendo a Replan (SP) a refinaria com a maior capacidade instalada: 415,1 mil barris/dia ou 19,7% do total nacional. As quatro privadas eram Manguinhos (RJ), Riograndense (RS), Univen (SP) e Dax Oil (BA) (ANP, 2014).

A produção brasileira de petróleo diminuiu 1,8% em 2012, o que situou o Brasil na 13ª posição do ranking mundial de produtores de

petróleo em 2012. As reservas totais de petróleo foram contabilizadas em 28,6 bilhões de barris no final do ano de 2012, um decréscimo de 5,1% ante 2011. Já as reservas provadas aumentaram 1,8% e atingiram a marca de 15,3 bilhões de barris, volume que representou 53,6% das reservas totais. Em 2012, o Brasil ocupou a 14^a posição no ranking mundial de países com as maiores reservas provadas de petróleo. No ano de 2012, o Brasil se manteve em sétimo lugar, após acréscimo de 2,4% no consumo de petróleo, totalizando 2,8 milhões de barris/dia, 3,1% do total mundial (ANP, 2014).

Ponte entre a produção e a distribuição, o refino tem papel estratégico na sustentabilidade da autossuficiência brasileira em derivados. O refino do petróleo consiste em uma série de processos pelos quais passa o mineral bruto, para obtenção de uma grande diversidade de derivados, estes sim, produtos de grande interesse comercial. Os principais derivados do petróleo e seus usos são mostrados na Tabela 1 (NETO, 2009).

As refinarias diferem não apenas em complexidade tecnológica, mas também em relação às matérias-primas processadas e aos mercados aos quais atendem. As operações que são usadas em uma dada refinaria dependem das propriedades do petróleo que será refinado, assim como dos produtos desejados (MARIANO, 2005). Assim, petróleos mais leves dão maior quantidade de gasolina, GLP e naftas, que são produtos leves. Já os petróleos pesados resultam em maiores volumes de óleos combustíveis e asfaltos. No meio da cadeia encontram-se os derivados médios, como o óleo diesel e o querosene (MELLO, 2007; MELLO et al., 2010).

O principal objetivo dos processos de refino é a obtenção da maior quantidade possível de derivados do petróleo de alto valor comercial, ao menor custo operacional possível, com máxima qualidade, minimizando-se a geração de efluentes (LUZ, 2009). Sendo assim, a etapa de refino é o coração da indústria de petróleo; pois, sem a separação em seus diversos componentes, o petróleo em si não possui valor prático e comercial (MARIANO, 2005).

Tabela 1. Derivados do petróleo e seus usos.

Derivado	Uso Principal
	Combustível
Gasolina	Combustível Automotivo
Óleo Diesel	Combustível Automotivo
Óleo Combustível	Industrial, Naval, Geração de eletricidade
Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)	Cocção
Querosene de Aviação	Combustível Aeronáutico
Querosene Iluminante	Iluminação
	Insumo Petroquímico
Parafina	Velas, Indústria Alimentícia
Nafta	Matéria-prima Petroquímica
Propeno	Matéria-prima para plásticos e tintas
	Outros
Óleos Lubrificantes	Lubrificação de Óleos e Motores
Asfalto	Pavimentação

2.1.2 Efluentes Líquidos da Indústria Petroquímica

Do ponto de vista ambiental, as refinarias tornaram-se grandes geradoras de poluição, pois são grandes consumidoras de água e de energia. Um grande número de substâncias químicas é gerado neste local, sendo que muitas deixam as unidades de processamento sob a forma de emissões atmosféricas, efluentes líquidos ou resíduos sólidos de difícil tratamento e disposição (OLIVEIRA et al., 2009). Basicamente, quatro tipos de efluentes líquidos são produzidos em uma refinaria: águas contaminadas coletadas a céu aberto, águas de refrigeração, águas de processo e efluentes sanitários que, quando descartados sem prévio tratamento, podem gerar efeitos tóxicos ao meio ambiente (MARIANO, 2005).

A quantidade de efluentes líquidos gerado por uma refinaria é relativamente proporcional à quantidade de óleo refinado. No caso do Brasil, as 12 refinarias do sistema Petrobras geram entre 0,40 e 1,60 m³ efluente/m³ óleo refinado na planta, sendo que para as refinarias mais recentemente construídas este fator é menor. Na Tabela 2 são apresentados os compostos tóxicos normalmente encontrados nos efluentes das refinarias de petróleo (MARIANO, 2005).

Tabela 2. Compostos tóxicos normalmente encontrados nos efluentes das refinarias de petróleo.

Compostos tóxicos	Concentração (mg/L)
Cádmio	0,04
Cromo	0,28
Cobre	0,07
Chumbo	0,23
Níquel	0,11
Fenol	154
Sulfetos (como H ₂ S)	24
Zinco	0,17

O processo de refino apresenta diversos impactos ambientais, sociais e econômicos, tais como prejuízo ao abastecimento humano e a outros usos da água (industrial, irrigação, pesca, etc.), gastos com tratamento de água, desequilíbrios ecológicos e piora na qualidade de vida da população, dentre outros. Entretanto, apesar dos impactos ambientais, as refinarias também desempenham um papel importante na sociedade, sendo fonte geradora de empregos (MARIANO, 2005).

Apesar da grande quantidade de efluentes gerados por uma refinaria, e da presença de diversos tipos de poluentes nos mesmos, estas possuem sistemas específicos para o tratamento de seus efluentes. Após o tratamento, os efluentes são despejados em estações de tratamento públicas ou, se estiverem dentro dos padrões exigidos pela legislação ambiental, em corpos receptores (BARBOSA, 2007).

2.2 METAIS

Alguns metais são substâncias altamente tóxicas e não são removidos por processos biológicos. Dessa forma, efluentes contendo esses metais não devem ser descartados na rede pública, para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico (AGUIAR; NOVAES; GUARIANO, 2002).

Os metais diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos por não serem degradáveis biologicamente e nem quimicamente, podendo assim, acumular-se no solo ou em sedimentos (BAIRD, 2002). Estes elementos em níveis vestigiais podem ficar acumulados no solo, estando dessa forma biodisponíveis para plantas em níveis fitotóxicos, com a possibilidade de transferência para a cadeia alimentar e podendo ainda ocorrer a contaminação das águas, acarretando em um sério problema ambiental (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001).

Volesky (2001) afirma que o controle das emissões dos metais pesados deve ser feito diretamente na fonte poluidora, antes destes entrarem no ecossistema.

Na Tabela 3 são apresentados os principais setores industriais que têm problemas de descarga de efluentes contendo metais pesados. Estas indústrias mostram-se clientes potenciais para a remoção e recuperação de metais de suas águas residuais, principalmente, devido à progressiva implantação de regulamentos mais rigorosos com relação às descargas de efluentes contendo metais (VOLESKY, 2001).

Tabela 3. Setores industriais geradores de efluentes contendo íons metálicos.

Indústria	Metal
Mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se
Galvanoplastia	Cr, Ni, Cd, Zn
Processos metálicos	Cu, Zn, Mn
Geração de energia elétrica pela queima de carvão	Cu, Cd, Mn, Zn
Papel	Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn,
Fertilizantes	Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn
Processamento ou produção de petróleo	Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Sn, Zn
Petroquímica e produtos orgânicos	Cd, Cr, Hg, Pb, Sn, Zn

Fontes: (BRANDWEIN; BROOKMAN, 1982; CLARISSE; AMORIM; LUCAS, 1999; VOLESKY, 2001; SANTANA, 2008).

O conhecimento das propriedades físico-químicas de uma solução e dos elementos dissolvidos permite que se especifique qualquer metal em solução: desde um íon livre, até ligado a um ligante num complexo, adsorvido em uma superfície sólida ou um precipitado. Dos muitos compostos tóxicos dos despejos das refinarias de petróleo, alguns metais estão presentes em concentrações que podem causar danos ao ser humano, ao meio ambiente, à flora e à fauna. Desses metais, Cd, Pb, Cu e Zn já foram encontrados em efluentes derivados da indústria do petróleo; dessa forma esses íons metálicos foram selecionados para o presente estudo (BRAILE; CAVALCANTI, 1979; PEETERS; THEODOULOU, 2005; RAMALJO, 2008; OSSAI; DURU; ARUBI,

2009). Na Tabela 4 são apresentadas algumas propriedades físicas e químicas dos íons metálicos Cd, Pb, Cu e Zn e nas próximas seções (2.2.1 a 2.2.4) será abordada a importância, impacto humano e ambiental referentes a esses metais.

Tabela 4. Propriedades físicas e químicas dos íons metálicos de interesse.

Propriedade	Cd	Pb	Cu	Zn
Raio covalente (Å)	1,41	1,46	1,17	1,25
Estado de oxidação	+2	+2, +4	+1,+2,+3	+2
Eletronegatividade X_m	1,69	1,8	1,90	1,65
Massa volumétrica (g/cm ³)	8,65	11,34	8,95	7,14
1ª Energia de ionização (kJ/mol)	876	745	906,4	906,4
Potencial de redução padrão (V)	-0,40	0,34	-0,79	-0,79
Ponto de fusão (°C)	321	1083	1085	420
Ponto de ebulição (°C)	765	2570	2562	907

Fonte: (CLARISSE; AMORIM; LUCAS, 1999; LEE, 2000).

2.2.1 Cádmio

Cádmio é um elemento de reconhecida toxicidade ambiental e biológica. Não se conhece nenhuma função fisiológica para o cádmio no organismo humano, sendo assim, é considerado altamente tóxico mesmo em baixas concentrações (DA SILVA et al., 2003), podendo ser um agente carcinogênico e vir a causar perturbações a vários órgãos como os pulmões, rins e fígado (MARANHÃO et al., 2005). A exposição ao cádmio pode ser direta, como no caso dos trabalhadores de indústrias que estão sujeitos a inalar cádmio e/ou a retê-lo em contato com a pele. Podem ocorrer exposições indiretas por meio da ingestão de alimentos e de água (ROMAN et al., 2002).

Em 2001; o cádmio foi o 7º classificado na lista de “Substâncias mais Perigosas” da CERCLA (*Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act*), juntamente com a EPA (*Environmental Protection Agency*) e ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*), em que as substâncias são classificadas de acordo com sua toxicidade, potencial de risco à saúde e exposição destes aos organismos vivos.

A principal fonte de contaminação do meio ambiente pelo cádmio se deve a este metal ser um subproduto da exploração do zinco e do chumbo (BAIRD, 2002). As indústrias utilizam quantidades crescentes deste elemento, que tem aplicações na indústria elétrica e galvânica, devido a sua propriedade não corrosiva. Nas indústrias de plástico e vidro, o cádmio é utilizado como pigmento; e, na indústria de baterias de Ni-Cd, como material de cátodo. Além de fazer parte de várias ligas metálicas (BENAVIDES; GALLEGOS; TOMARO, 2005).

Na Tabela 5 apresentam-se concentrações de cádmio nos efluentes resultantes de processos industriais (PATTERSON, 1985).

Destacam-se as águas de recirculação e banhos do processo de galvanização e também os efluentes ácidos da drenagem de minas, podendo atingir concentrações da ordem dos milhares de mg/L. Dessa forma, a deposição de elevadas concentrações de Cd em ambientes terrestres e aquáticos vem crescendo continuamente, o que pode ocasionar sérios riscos para a saúde de seres humanos e animais (MARANHÃO et al., 2005).

Tabela 5. Concentrações de cádmio em águas residuais.

Processo Industrial	Concentração de Cd (mg/L)
Galvanização (águas de lavagem)	
▪ Indústria automóvel	14 – 22
▪ Grandes Instalações	15 – 50
▪ Lavagem total	158
▪ Águas de recirculação	1000 – 3330
Banhos de galvanização	2000 – 5000
Produção de metais não ferrosos	
▪ Fundição de cobre	0,09 - 1,08
▪ Fundição e refinação de zinco	0,02 - 33,0
▪ Fundição de cobre e zinco	15
Produção de tintas	0,0 - 0,81
Esmaltagem	0,0 - 9,6
Águas de drenagem de minas	400 – 1000

Segundo a Resolução do CONAMA nº 357 (Brasil, 2005), o limite máximo permissível de cádmio presente em um efluente industrial para descarte é de 0,2 mg/L.

2.2.2 Chumbo

O chumbo é um metal tóxico para os humanos, fauna e flora (VOLESKY, 1990). Trata-se de um elemento tóxico que se acumula no organismo. A toxicidade do chumbo gera desde efeitos claros ou clínicos, até efeitos sutis ou bioquímicos (MOREIRA; MOREIRA, 2004).

O chumbo prejudica vários órgãos e sistemas, sendo que as alterações subcelulares e os efeitos neurológicos sobre o desenvolvimento parecem ser os mais críticos. Esse metal produz efeitos sobre muitos processos bioquímicos; em particular, afeta a síntese da heme, o sistema hematopoiético e a homeostase do cálcio, interferindo em outros processos celulares. A encefalopatia é um dos mais sérios desvios tóxicos induzidos pelo chumbo em adultos e crianças, levando a disfunções psicológicas e neurocomportamentais (MOREIRA; MOREIRA, 2004).

As fábricas de pólvora e de corantes, as explorações de minérios de chumbo, a queima de combustíveis fósseis e o uso do chumbo como aditivo na gasolina são as principais fontes de poluição por este metal; entretanto, desde a introdução da gasolina sem chumbo, tem diminuído o teor deste metal na atmosfera. O chumbo e seus compostos também são utilizados em processos de eletrodeposição, em metalurgia, em materiais de construção, plásticos, tintas, etc, (WHO, 1995). Na Tabela 6 são apresentadas as quantidades desse metal liberadas para o ambiente por diversas atividades. Apesar da indústria produtora de baterias reciclar cerca de 80% das baterias, as águas residuais produzidas contêm níveis de chumbo elevados.

Segundo a Resolução nº 357 do CONAMA (BRASIL, 2005), o valor máximo admissível para o lançamento de efluentes contendo chumbo é 0,5 mg/L.

Tabela 6. Concentrações de chumbo em águas residuais.

Processo Industrial	Concentração de Pb (mg/L)
Produção de baterias	40,3 – 319,4
Revestimento	2 -140
Produção de cinescópios para televisão	380 - 400
Produção de cristal	0,43 - 100
Produção de munições	6,5
Produção de tetraetil-chumbo	
▪ Orgânico	126,7 – 144,8
▪ Inorgânico	66,1 – 84,9
Formulação de tintas	86
Produção de pigmentos	1 - 200
Fundição	29 - 170
Águas de drenagem de minas	1,4 – 4,6

2.2.3 Cobre

O cobre é essencial à vida, apresenta papel importantíssimo para um grande número de enzimas metabólicas (CHEN et al., 2012). Embora pequenas quantidades de cobre sejam essenciais aos seres humanos, em excesso pode ser uma substância tóxica (LEE, 2000).

O excesso de cobre no meio ambiente pode causar problemas à saúde humana; por exemplo, resultados mostraram que a ingestão excessiva de Cu causa sua acumulação no fígado, resultando em problemas gastrointestinais, danos nos rins e anemia (KOSASIH et al., 2010). A administração oral prolongada de quantidades excessivas de cobre pode ocasionar lesão hepática. No entanto, a água de consumo raramente contém cobre suficiente para tal. Concentrações de cobre superiores a 1 mg/L podem conferir um gosto desagradável à água (WHO, 1998). A absorção do cobre em excesso pelo homem pode ainda resultar na doença de Wilson, no qual o Cu é depositado no cérebro, ossos, pâncreas, miocárdio e fígado (VOLESKY, 1990).

Este metal possui propriedades que lhe confere caráter universal em diversas aplicações. Essas propriedades são a maleabilidade, a ductilidade e a resistência à corrosão (SILVA, 2001). Cobre é usado em joias, tintas, produtos farmacêuticos, conservantes de madeira,

pigmentos, refinarias de petróleo, acabamento e revestimento de aviões (HORSFALL; SPIFF; ABIA, 2004). As indústrias de mineração e de metalurgia são as que geram a maior quantidade de efluentes contendo cobre (PIETROBELLI, 2007).

Na Tabela 7 apresentam-se concentrações de cobre nos efluentes resultantes de alguns processos industriais (PATTERSON, 1985).

Tabela 7. Concentrações de cobre em águas residuais.

Processo Industrial	Concentração de Cu (mg/L)
Águas de lavagem de revestimento metálico	0 – 7,9; 6,2 – 88; 20 – 120
Águas de lavagem de revestimento metálico	
▪ Primeira lavagem	183
▪ Segunda lavagem	2,2
Revestimento de cobre do fio de solda	
▪ Banho de revestimento	3640
▪ Ácido utilizado	34
▪ Águas de lavagem	2 – 10
Revestimento de prata	
▪ Suporte de prata	3 – 900
▪ Resíduos ácidos	30 – 590
▪ Resíduos alcalinos	3,2 – 19
Resíduos de moagem de cobre	149 – 74
Extração do minério de cobre	0,28 – 0,33
Extração do minério de ouro	3,2; 20
Águas de drenagem de minas	0,12 – 3,9; 51,6 – 128
Produção e formulação de tintas	0 – 100
Produção de sulfato de cobre	221 – 433

A utilização de cobre pode representar um grande perigo para os seres humanos e para o meio ambiente, sendo assim, a remoção deste metal dos efluentes industriais é obrigatória.

Os efluentes de indústrias ou outras atividades somente poderão ser lançados em corpos de água desde que obedeçam ao valor máximo de 1 mgCu/L (BRASIL, 2005).

2.2.4 Zinco

Embora as consequências da deficiência de zinco tenham sido reconhecidas por muitos anos, só recentemente é que a atenção tem sido dirigida para as possíveis consequências da ingestão excessiva de zinco (FOSMIRE, 1990).

O zinco encontra-se no ranking de prioridade para remoção e/ou recuperação considerando a combinação de riscos ambientais e de esgotamento de reserva (VOLESKY, 2001).

A ingestão de concentrações extremamente altas desse metal pode provocar alguns sintomas de toxicidade evidentes como: náuseas, vômitos, dor epigástrica, letargia e fadiga.

As emissões antropogênicas desse metal são maiores que as naturais, provenientes das metalúrgicas, bacias de rejeitos da mineração, cinzas de processos de combustão, e o uso de produtos comerciais, tais como conservantes de madeira e fertilizantes a base de zinco (PIETROBELLI, 2007). Também é utilizado em tintas, corantes, pneus, ligas e para prevenir corrosão (HORSFALL; ABIA, 2003). Segundo Who (2001), o zinco é o quarto metal mais utilizado no mundo depois do ferro, alumínio e cobre.

Na Tabela 8 são apresentadas quantidades desse metal liberada para o ambiente por diversas atividades industriais (PATTERSON, 1985).

O zinco ocorre em ambientes aquáticos principalmente no estágio de oxidação +2. O efeito tóxico do zinco sobre os peixes é muito conhecido, assim como sobre as algas. Este metal é capaz de formar complexos com muitos ligantes orgânicos e inorgânicos (PIETROBELLI, 2007).

Segundo a Resolução n° 357 do CONAMA (BRASIL, 2005), o valor máximo admissível para o lançamento de efluentes contendo zinco é 5,0 mg/L.

Tabela 8. Concentrações de zinco em águas residuais.

Processo Industrial	Concentração de Zn (mg/L)
Processamento metálico	
▪ Resíduos do banho eletroquímico	0,2 - 37,0
▪ Resíduos da moagem de latão	40 – 1463
▪ Banhos de decapagem	4,3 - 4,4
▪ Decapagem de fios elétricos	36 – 374
▪ Banhos de ligas de zinco	1000 – 3000
Revestimento	
▪ Geral	2,4 - 13,8; 55 - 120; 440 – 930
▪ Cromo	245 – 1050
▪ Níquel	30
▪ Zinco	20 - 30; 70 - 350; 480
▪ Latão	10 – 60
Resíduo da fabricação de tintas	0,3 - 77,4
Produção de baterias de chumbo	54,5
Fundição primária de cobre e refinação	37 – 50
Produção secundária de cobre	3 – 2000
Fundição de zinco	
▪ Combinado	11 – 243
▪ Efluente de unidade ácida	25 – 1500
▪ Recuperação auxiliar de metal	1300 – 48000
▪ Drenagem de mina de metais básicos	138

2.3 TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA

Vários são os processos disponíveis para o tratamento de efluentes que contêm íons metálicos; entre eles, citam-se: precipitação química, troca iônica, redução eletroquímica, osmose inversa,

evaporação, coagulação e floculação, flotação, adsorção. A maioria destes métodos envolve elevados custos de investimento e energéticos, que não são adequados para as indústrias (AJMAL et al., 2000; YIPMANTIN et al., 2011). Estudos sobre o tratamento de efluentes contendo íons metálicos têm revelado a adsorção como um método altamente eficaz, barato e fácil entre os processos físicos de tratamento existentes. Devido ao elevado custo do carvão ativado e à dificuldade existente na sua aquisição, a procura de materiais adsorventes alternativos de baixo custo tem sido uma preocupação crescente (AJMAL et al., 2000).

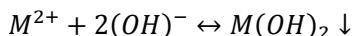
A procura por inovações tecnológicas envolvendo a remoção de metais tóxicos de águas residuais tem direcionado a atenção para a biossorção, processo que se baseia nas propriedades naturais de certos materiais biológicos (biomassa morta) para sequestrar, imobilizar e ligar diferentes íons metálicos (AHALYA; RAMACHANDRA; KANAMADI, 2003).

Nas próximas seções são abordados alguns dos métodos de remoção de íons metálicos, dando ênfase a biossorção.

2.3.1 Precipitação química

A precipitação química é um dos processos mais utilizados para remoção de metais presentes em efluentes líquidos. Este processo baseia-se no princípio de que alguns produtos químicos reagem com os metais formando precipitados insolúveis que podem ser separados da água por filtração ou sedimentação (FU; WANG, 2011). O ajuste do pH para condições básicas (pH 9-11) é o principal parâmetro que melhora significativamente a remoção de metais pesados por precipitação química (BARAKAT, 2011) (Figura 1).

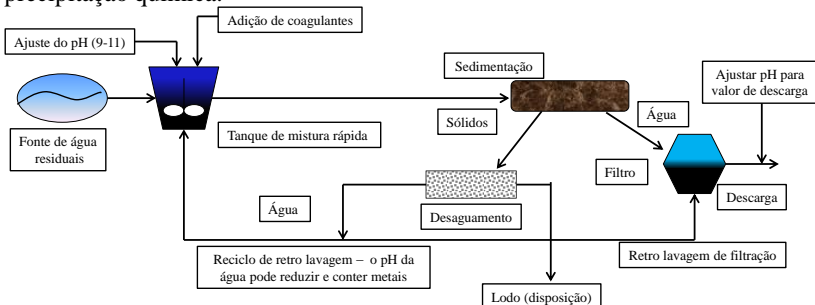
O mecanismo conceitual de remoção de íons metálicos por precipitação química é apresentado na reação abaixo (BARAKAT, 2011):



onde M^{2+} e OH^{-} representam os íons metálicos dissolvidos e o precipitante, respectivamente, enquanto $M(OH)_2$ é o hidróxido de metal insolúvel.

Este processo é muito utilizado pelas indústrias, pois se trata de uma técnica relativamente simples e seu custo operacional é barato (KU; JUG, 2001).

Figura 1. Processo de uma estação de tratamento de metais através da técnica de precipitação química.



Fonte: (BARAKAT, 2011).

O processo de precipitação química inclui precipitação com hidróxidos, sulfetos e carbonatos.

A remoção por precipitação sob a forma de hidróxidos de metais é uma técnica largamente utilizada devido a simplicidade, baixos custos e por apresentar facilidade no controle do pH (HUISMAN; SCHOUTEN; SCHULTZ, 2006). Diferentes tipos de bases são usadas para precipitar os metais a partir de águas residuais, entretanto, com base no baixo custo e facilidade de manuseamento, o produto químico mais utilizado industrialmente nesse processo é a cal (BALTPURVINS et al., 1997; FU; WANG, 2011). No processo de precipitação por hidróxidos, a adição de coagulantes tais como alumínio, sais de ferro e polímeros orgânicos pode melhorar a remoção de metais pesados presentes em águas residuais (FU; WANG, 2011).

Uma grande desvantagem desse processo é a exigência de grandes quantidades de reagentes para aumentar o pH para que ocorra a precipitação dos metais, pois muitos efluentes apresentam valores de pH baixos (MATLOCK; HOWERTON; ATWOOD, 2002). Além disso, o tratamento gera grandes quantidades de lama tóxica que requer tratamento, o que acaba gerando um problema ambiental em longo prazo devido à disposição final do lodo (BARAKAT, 2011).

Mirbagheri e Hosseini (2005) estudaram a aplicabilidade dos reagentes alcalinos $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (cal) e NaOH (soda cáustica) na remoção dos íons de cobre e cromo de efluentes petroquímicos. A redução de Cr (VI) para Cr (III) foi realizada utilizando sulfato ferroso. A precipitação máxima de Cr (III) ocorreu a um pH de 8,7 com a adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e a concentração foi reduzida de 30 mg/L a 0,01 mg/L. Para o cobre, o pH ótimo para precipitação foi de 12,0 e a concentração foi reduzida de

48,51 para 0,694 mg/L. Eficiências elevadas de remoção de metais utilizando a precipitação de hidróxidos no tratamento de águas residuais contendo cádmio, chumbo, cobre, cromo, magnésio, manganês, níquel, e zinco foram obtidas por outros autores (CHARERNTANYARAK, 1999; MEUNIER et al., 2006; CHEN et al., 2009).

O tratamento que usa o carbonato como agente de precipitação pode ser realizado tanto pela precipitação direta com carbonato de cálcio ou carbonato de sódio, como também pela conversão de hidróxidos em carbonatos utilizando CO_2 . Algumas vezes a precipitação com carbonatos gera efluentes com concentrações residuais de metais inferiores às obtidas no tratamento com hidróxidos. Entretanto, esse tratamento mostra-se ineficiente para a remoção de íons sulfato, quando estes fazem parte da composição da água residual a ser tratada. Apesar do longo tempo necessário para que os carbonatos dos íons metálicos se formem (45 minutos) e da baixa solubilidade dos agentes de precipitação (20% em peso), a capacidade tampão dos carbonatos e o baixo custo dos reagentes, quando comparados com os hidróxidos, apresentam-se como grandes vantagens para o emprego desta tecnologia (VILAR, 2006).

A precipitação de metais utilizando sulfetos também é um processo eficaz. Uma das principais vantagens da utilização de sulfetos é que para a maioria dos metais pesados os sulfetos precipitados possuem solubilidades inferiores, em solução aquosa, quando comparado com os precipitados de hidróxidos ou carbonatos. Além disso, o processo de precipitação de sulfeto pode atingir um elevado grau de remoção de metal ao longo de um intervalo grande de pH em relação à precipitação de hidróxido (FU; WANG, 2011). A precipitação de sulfetos pode ser efetuada usando sólido (FeS , CaS), aquosa (Na_2S , NaHS , NH_4S) ou fontes de sulfeto gasoso (H_2S). Há também a possibilidade de usar a reação de degeneração de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) como fonte de sulfeto para a precipitação de metal (LEWIS, 2010).

No entanto, existem alguns perigos para a utilização do processo de precipitação de sulfetos devido a sua toxicidade e corrosividade com a liberação de gás sulfídrico para a atmosfera (LEWIS, 2010; FU; WANG, 2011). Além disso, a precipitação de sulfeto de metal tende a formar precipitados coloidais que provocam alguns problemas de separação ou sedimentação ou em processos de filtração (FU; WANG, 2011).

O desempenho de alguns precipitantes na remoção de metais pesados é apresentado na Tabela 9.

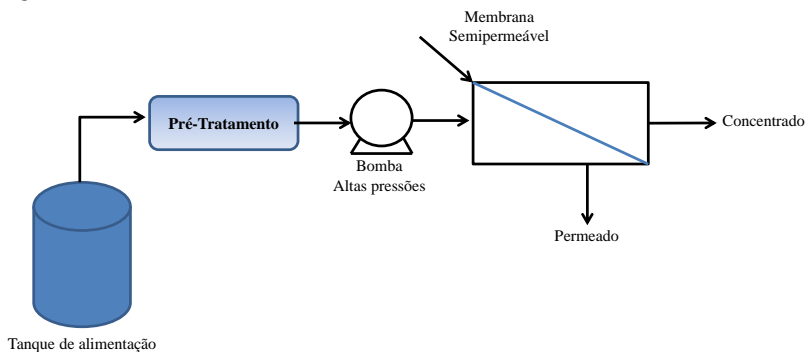
Tabela 9. Remoção de metais pesados utilizando precipitação química.

Metal	Concentração inicial (mg/L)	Precipitante	pH ideal	% de remoção	Referência
Zn ²⁺	32	CaO	9-10	99-99,3	(GHOSH; SAMANTA ; RAY, 2011)
Cu ²⁺ Zn ²⁺ Pb ²⁺	100	CaO	7-11	>99	(CHEN et al., 2009)
Cu ²⁺ Zn ²⁺	1,14 88	H ₂ S	3	100 94	(ALVARES ; CRESPO; MATTIASSON, 2007)
Pb ²⁺ Zn ²⁺	477 450			92	(CHARER NTANYARAK, 1999)
Cd ²⁺	150	Ca(OH) ₂	11	>99	(TUNAY; KABDASLI, 1994)
Cd ²⁺	37	Fe(OH) ₃	11	96	
Cu ²⁺	16	Mg(OH) ₂	9,5	80	

2.3.2 Osmose inversa

A osmose inversa utiliza uma membrana semipermeável, permitindo que o fluido que está a ser purificado passe através dela, enquanto rejeita os contaminantes. Esse processo necessita de pressões elevadas e é capaz de remover uma grande variedade de espécies dissolvidas na água (FU; WANG, 2011). As membranas utilizadas permitem um maior fluxo do permeado e apresentam alta seletividade, sendo assim, essa técnica é responsável por mais de 20% da capacidade de dessalinização no mundo (SHAHALAM; AL-HARTHY; AL-ZAWHRY, 2002; BAKER, 2004). A Figura 2 apresenta um sistema convencional de osmose inversa. Alguns sistemas de osmose inversa para remover metais pesados foram investigados e alguns resultados são apresentados na Tabela 10.

Figura 2. Sistema de osmose inversa.



Fonte: Adaptado de Shahalam, Al-Harthy e Al-Zawhry (2002) e Mohsen-Nia, Montazeri e Modarress (2007).

Tabela 10. Remoção de metais pesados utilizando osmose inversa.

Metal	Concentração inicial mg/L	% de remoção	Referência
Cu ²⁺	500	98,6	(MOHSEN-NIA;
Ni ²⁺			MONTAZERI;
Cu ²⁺	20-100	70-95	(ZHANG et al., 2009)
Ni ²⁺	44-169	99,3	(IPEK, 2005)
Zn ²⁺	64-170	98,9	
Cd ²⁺	25-200	98	(QDAIS; MOUSSA, 2004)
Cu ²⁺		99	

Fatores como o pH da solução, a temperatura e a presença de outros íons poderão afetar as características da superfície da membrana, podendo prejudicar dessa forma a qualidade do permeado, ou mesmo na ocorrência de uma ruptura antecipada da membrana (OZAKI; SHARMA; SAKTAYWIN, 2002). A principal desvantagem da osmose inversa é o elevado consumo de energia devido às pressões de bombeamento e na regeneração das membranas (DIALYNAS; DIAMADOPOULOS, 2009).

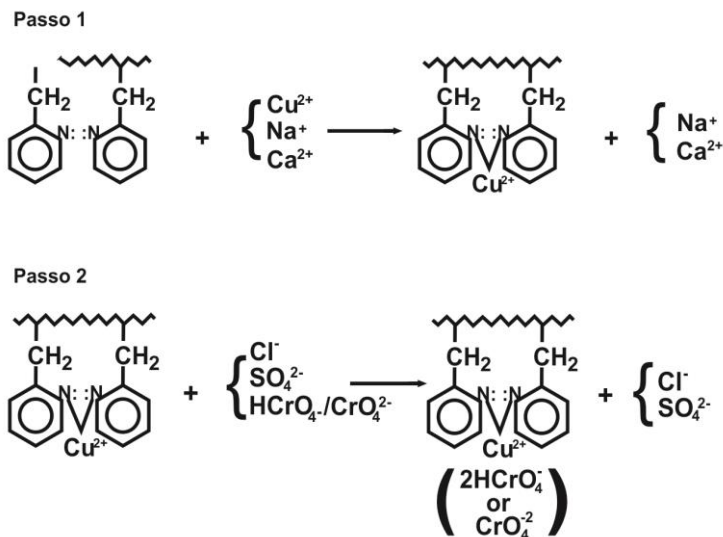
2.3.3 Troca iônica

Processos de troca iônica têm sido amplamente utilizados para remover os metais pesados de águas residuais, devido às suas vantagens,

tais como elevada capacidade de tratamento, alta eficiência de remoção e cinética rápida (KANG et al., 2004).

Na técnica de troca iônica, um intercâmbio reversível de íons entre as fases sólida e líquida ocorre (KURNIWAN et al., 2006). Os íons metálicos ligam-se às resinas por troca com ânions hidróxidos, prótons e/ou cátions metálicos (Ca^{2+} , K^+ , Na^+), que são liberados para solução (Figura 3) (DABROWSKI et al., 2004). As resinas removem os íons da solução e liberam outros íons de carga igual e em quantidades quimicamente equivalente, sem qualquer alteração estrutural da resina (RENGARAJ; YEON; MOON, 2001; INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006; KURNIWAN et al., 2006).

Figura 3. Mecanismo de remoção simultânea de íons metálicos e cromatos da solução.



Fonte: (DABROWSKI et al., 2004).

Tanto as resina de troca iônica natural ou sintética tem capacidade específica de trocar seus cátions pelos metais presentes nas águas residuais, entretanto, as resinas sintéticas são comumente mais utilizadas, pois geralmente são mais eficazes (ALYUZ; VELI, 2009).

A remoção de metais pesados por resinas de troca iônica é afetada por variáveis como pH, temperatura, concentração inicial do metal e tempo de contato (GODE; PEHLIVAN, 2006).

Vários autores têm testado diferentes resinas (Tabela 11), mostrando que estas são bastante eficientes para remoção de íons metálicos presentes em solução aquosa.

Tabela 11. Remoção de metais pesados utilizando troca iônica.

Metal	Íon trocador	Concentração inicial mg/L	% de remoção	Referência
Zn ²⁺	Resina			
Ni ²⁺	Dowex HCR S/S	100	99	(ALYUZ; VELI, 2009)
Co ²⁺	Amberlite			
Ni ²⁺	IRN-77	100	>90	(KANG et al., 2004)
Cr ³⁺				
Pb ²⁺	Clinoptilolita	1036	55	(INGLEZAKIS et al., 2007)
Zn ²⁺				(ALVAREZ-AYUSO; GARCIA-SANCHEZ; QUEROL, 2003)
Cd ²⁺	Clinoptilolita	100	90	(ALVAREZ-AYUSO; GARCIA-SANCHEZ; QUEROL, 2003)
Cu ²⁺				(ALVAREZ-AYUSO; GARCIA-SANCHEZ; QUEROL, 2003)
Zn ²⁺	Zeólita sintética (NaP1)	100	100	(ATHANASIADIS; HELMREICH, 2005)
Cd ²⁺				(ATHANASIADIS; HELMREICH, 2005)
Cu ²⁺				(ATHANASIADIS; HELMREICH, 2005)
Zn ²⁺	Clinoptilolita	65,4-654	100	(ATHANASIADIS; HELMREICH, 2005)
Zn ²⁺	Amberlite IR-120	5,43	100	(SAPARI; IDRIS; HAMID, 1996)

Ao contrário da precipitação química, o processo de troca iônica não gera lodo (DOBREVSKY; DIMOVA-TODOROVA; PANAYOTOVA, 1997). Além disso, as resinas utilizadas são seletivas e apresentam facilidade de regeneração. Apesar dessas vantagens, o preço das resinas é alto; e, os custos de operação tornam-se inviáveis para aplicação industrial (KURNIAWAN et al., 2006).

Em geral a troca iônica é eficaz para o tratamento de efluentes inorgânicos com uma concentração de metal na faixa de 10-100 mg/L. Dependendo das características da resina, a remoção de metais pesados

por troca iônica funciona eficazmente em condições ácidas com um pH variando de 2 a 6 (KURNIAWAN et al., 2006).

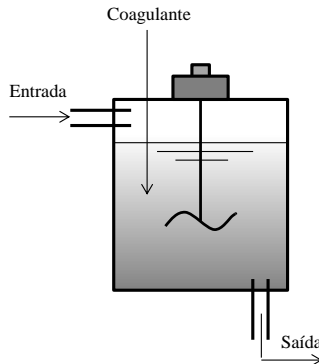
2.3.4 Coagulação e floculação

Coagulação e floculação seguida de sedimentação e de filtração é um processo que também vem sendo empregado para remover metais pesados de águas residuais (FU; WANG, 2011).

O processo de coagulação desestabiliza partículas coloidais por adição de um agente coagulante o que resulta na sedimentação das partículas. Para aumentar a dimensão das partículas, a coagulação é seguida pela floculação das partículas instáveis em flocos volumosos. Uma vez que as partículas suspensas são floculadas em partículas maiores, normalmente podem ser removidas por filtração.

A Figura 4 apresenta um tanque de mistura rápida mecanizado utilizado em processos de coagulação. A mistura do coagulante é feita através de misturadores mecânicos ou hidráulicos que fazem a dispersão do reagente na massa líquida e com energia específica suficiente para dispersão total, dada pelo gradiente de velocidade. Esses tanques ficam situados à montante da unidade de floculação (NUNES, 2001).

Figura 4. Tanque de mistura utilizado na coagulação.



Fonte: (NUNES, 2001).

Muitos agentes coagulantes são amplamente utilizados nos processos de tratamento de efluentes convencionais, entretanto, o alumínio e sais de ferro têm sido relatados como eficazes coagulantes no tratamento de metais pesados a partir de águas residuais. O cloreto de

magnésio, em comparação com os sais de alumínio ou de ferro, é o coagulante menos utilizado (PANG et al., 2009; FU; WANG, 2011).

Floculantes como sulfato poli-férrico e poliacrilamida são amplamente utilizados no tratamento de águas residuais (KURNIAWAN et al., 2006).

Em geral essa técnica inclui o ajuste do pH e envolve a adição de agentes coagulantes para ultrapassar as forças de repulsão entre as partículas (LICSKÓ, 1997).

Na maioria das vezes o processo de coagulação-floculação não consegue remover os metais pesados completamente dos efluentes; portanto, deve ser seguida por outra técnica de tratamento (CHANG; WANG, 2007).

A coagulação-floculação tem limitações, tais como: custo operacional elevado devido ao consumo de produtos químicos e aumento do volume de lodo gerado o que pode dificultar a sua utilização como uma estratégia de tratamento de águas residuais. Isto pode ser atribuído ao fato de que as lamas tóxicas geradas devem ser convertidas para um produto estabilizado para evitar que os metais pesados vazem para o ambiente (AYOUB et al., 2001; KURNIAWAN et al., 2006).

Alguns trabalhos utilizando coagulação-floculação para remover metais pesados foram investigados e alguns resultados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Remoção de metais pesados utilizando coagulação-floculação.

Metal	C ₀ (mg/L)	Coagulante	pH ideal	% de remoção	Referência
Zn ²⁺	450	Na ₂ S	11	99,91	(CHARE RNTANY
Cd ²⁺	150	Na ₂ S	11	99,73	ARAK, 1999)
Cu ²⁺	20	Sulfato poli- férrico	10- 11,5	99,6	(LI et al., 2003)
Cu ²⁺	20	Poliacrilamida	10- 11,5	95	
Pb ²⁺	7	Alumínio	6,5-7,8	99	(PANG et al., 2009)

2.3.5 Adsorção

A adsorção é um fenômeno bastante difundido no meio científico e industrial; trata da adesão de um soluto (adsorbato) na superfície de

um sólido (adsorvente). A ligação do adsorbato ao adsorvente pode ocorrer por interações físicas ou químicas. Esse processo apresenta diversas aplicações, especialmente na purificação de matérias-primas, purificação e recuperação de produtos primários, além da remoção de poluentes em efluentes industriais (SILVA et al., 2005; BARAKAT, 2011).

A adsorção oferece flexibilidade de operação e geralmente produz efluentes tratados de excelente qualidade e é reconhecida como um método eficaz e econômico para tratamento de águas residuais contendo metais pesados. Além disso; a adsorção é muitas vezes reversível, os adsorventes podem ser regenerados por processos de dessorção adequados (FU; WANG, 2011).

Sendo a adsorção um fenômeno essencialmente de superfície, para que um adsorvente tenha uma capacidade de adsorção significativa, deve apresentar uma área superficial específica elevada, o que implica uma estrutura altamente porosa. A capacidade de adsorção dos adsorventes depende do tamanho dos poros, da distribuição do tamanho dos poros e da natureza da superfície sólida. Um adsorvente com grande área superficial possui maior capacidade de adsorção, pois permite um maior contato das moléculas do adsorbato com os sítios ativos do adsorvente; já o tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorbato ao interior do adsorvente (STANDEKER; NOVAK; KNEZ, 2009).

Um dos primeiros adsorventes utilizados em escala industrial foi o carvão ativado, que é do tipo microporo carbonáceo e sua história pode ser traçada desde 1600 a.C. Nos dias atuais o carvão ativado continua sendo o adsorvente mais utilizado. A origem do carvão ativado e as condições de ativação determinam as suas propriedades. Um carvão é dito ativo, quando materiais como ossos, carvão, casca de amendoim, casca de coco ou madeira são carbonizados à temperatura em torno de 600°C.

Entretanto, devido ao elevado custo do carvão ativado, a busca por novos adsorventes e que apresentem capacidades de adsorção comparáveis ao carvão ativado tem motivado pesquisadores, objetivando melhorar as condições ambientais com um menor custo (FU; WANG, 2011).

2.3.6 Biossorção

O interesse envolvendo a remoção de metais tóxicos de águas residuais tem direcionado a atenção para a biossorção, processo que se

baseia na capacidade natural de biomassa morta para ligar, sequestrar e imobilizar diferentes íons metálicos (BARAKAT, 2011) (Figura 5). Biossorção de metais pesados a partir de soluções aquosas é um processo relativamente novo que provou ser muito promissor na remoção de contaminantes a partir de efluentes aquosos (FU; WANG, 2011).

O processo de biossorção consiste na ligação do adsorbato (íons metálicos) presente na fase líquida (solvente, normalmente água) a uma fase sólida – biomassa (materiais sólidos de origem natural e seus derivados), consistindo de vários mecanismos que quantitativamente e qualitativamente diferem de acordo com as espécies usadas, a origem da biomassa e seu processamento. O grau de afinidade do adsorbente pelo adsorbato determina sua distribuição entre a fase sólida e a fase líquida (KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998a; AHALYA; RAMACHANDRA; KANAMADI, 2003).

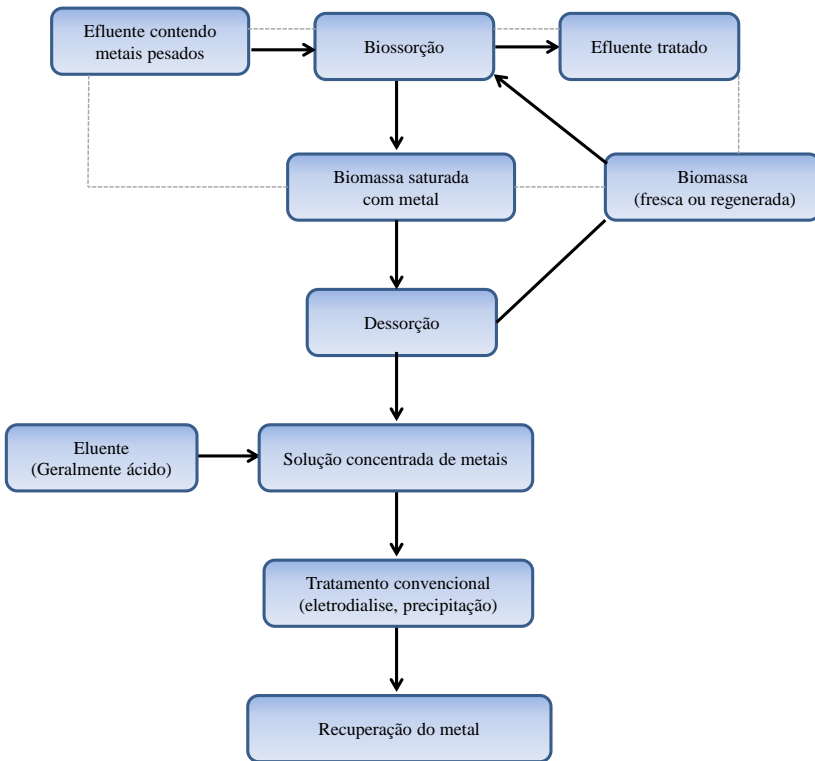
A investigação na área da biossorção foca-se em três pontos (WANG; CHEN, 2006): (1) biossorventes: procura e seleção de materiais promissores que apresentem uma elevada disponibilidade e fácil obtenção a baixo custo; (2) mecanismo de biossorção: identificação do mecanismo envolvido na biossorção e compreensão das interações biomassa-metal; (3) experiências em escala real.

A biossorção aliada ao estudo de diferentes biossorventes apresenta-se como uma técnica alternativa e economicamente atrativa, de fácil disponibilidade, baixos custos operacionais, minimização do volume de lodos químicos e/ou biológicos a ser dispostos, alta eficiência e desintoxicação de efluentes muito diluídos (CRIST et al., 1990; KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998a).

Na Tabela 13 são apresentados alguns dados de remoção dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} utilizando diferentes biossorventes de baixo custo.

O processo de biossorção, portanto, que emprega como adsorbente materiais alternativos de origem natural surge como uma tecnologia promissora e que vem sendo muito investigada nos últimos anos (IBRAHIM, 2011).

Figura 5. Esquema da bioissorção de metais pesados em solução aquosa por biomassa.



Fonte: (CHOJNACKA, 2010).

Tabela 13. Remoção de metais pesados utilizando biossorventes de baixo custo.

Biossorvente	Capacidade de biossorção				Referência
	(mmol/g)				
	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	
Bagaço de cana de açúcar	0,602	0,388	-	-	(PETERNELE; WINKLER-HECHENLEITNER; GÓMEZ PINEDA, 1999)
Bagaço de cana de açúcar modificado	1,95	1,58	2,91	2,40	(HOMAGAI; GHIMIRE; INOUE, 2010)
Bagaço de cana	0,132	-	-	-	(GARG et al., 2008)
Sabugo de milho	0,161	-	-	-	(GARG et al., 2008)
Jatropha	0,130	-	-	-	(GARG et al., 2008)
Farelo de milho	-	0,689	-	-	(SINGH; TALAT; HASAN, 2006)
Escória de alto-forno	-	-	2,1	1,58	(DIMITROVA, 1996)
Casca mandioca	0,127	-	0,241	0,170	(ABIA; HORSFALL; DIDI, 2003)
Casca de mandioca modificada	0,398	-	1,44	0,515	(ABIA; HORSFALL; DIDI, 2003)
Casca de mandioca modificada	1,06	-	2,00	-	(HORSFALL; SPIFF; ABIA, 2004)
Casca de uva	0,374	-	-	-	(TORAB-MOSTAEDI et al., 2013)
Serragem da <i>Mangifera Indica</i>	-	-	0,211	-	(AJMAL et al., 1998)

Turfa	0,200	-	0,401	-	(MA; TOBIN, 2003)
Fungo <i>Trichoderma reesei</i>	-	0,399	1,27	1,13	(GHAEDI et al., 2013)
Fungo <i>Aspergillus niger</i>	0,018	0,018	0,033		(KAPOOR; VIRARAGHAVAN; CULLIMORE, 1999)
Fungo <i>Rhizopus arrhizus</i>	0,24	0,27	-	0,21	(FOUREST; ROUX, 1992)
Bactéria <i>Geobacillus toebii</i> sub.sp. <i>decanicus</i>	0,260	-	0,763	0,323	(ÖZDEMIR et al., 2009)
Bactéria <i>Geobacillus thermoleovorans</i> sub.sp. <i>stromboliensis</i>	0,341	-	0,653	0,444	(ÖZDEMIR et al., 2009)
Bactéria <i>Sphaerotilus natans</i>	-	0,39	-	0,31	(PAGNANELLI et al., 2003)
Bactéria <i>B. licheniformis</i>	1,27	-	-	-	(ZOUBOULIS; LOUKIDOU; MATIS, 2004)
Bactéria <i>B. laterosporus</i>	1,42	-	-	-	(ZOUBOULIS; LOUKIDOU; MATIS, 2004)
Bactéria <i>Phanerochaete chrysosporium</i> mobilizada em esponja de fibras	-	0,653	1,62	0,778	(IQBAL; EDYVEAN, 2004)
Pó de pinha modificado	-	0,156	0,414	-	(OFOMAJA; NAIDOO; MODISE, 2010)
<i>Gossypium hirsutum</i> (algodão)	-	0,946	-	-	(RIAZ et al., 2009)
Farelo de grama preta	-	-	1,69	-	(NADEEM et al., 2009)
Casca de caranguejo	-	0,09	0,608	-	(DAHIYA; TRIPATHI; HEGDE, 2008)

Quitosana	0,076	0,079	0,265	-	(HUANG; CHUNG; LIU, 1996)
Quitosana reticulada	0,745	0,806	2,06	-	(LAUS et al., 2010)
Resíduos de lodo industrial	-	-	-	1,25	(KARGI; CIKLA, 2006)
Carvão ativado de bagaço de resíduos agrícolas	0,338	-	-	0,476	(MOHAN; SINGH, 2002)
Cinzas	3,33	2,54	5,28	-	(APAK et al., 1998)
Lama vermelha	1,01	0,767	1,42	-	(APAK et al., 1998)
Casca de amêndoa	-	0,128	0,148	-	(RONDA et al., 2013)
Árvore de oliveira	-	0,131	-	-	(CALERO et al., 2013)

2.3.6.1 Algas marinhas

Alga marinha é um tipo de biomassa macroscópica conhecida pelo seu potencial em sequestrar e imobilizar íons metálicos. Estes bioissorventes apresentam macroestrutura rígida e própria e, em alguns casos, tem revelado excelentes propriedades de adsorção de espécies metálicas (COSTA et al., 2010). Várias vantagens têm sido atribuídas, como ampla disponibilidade, baixo custo e elevada capacidade de adsorção de metais (KURNIAWAN et al., 2006).

As algas constituem um grupo extremamente diversificado de organismos bastante primitivos e que habitam predominantemente a água doce e salgada, bem como todos os meios com graus intermediários de salinidade e o hipersalino (CALADO et al., 2003).

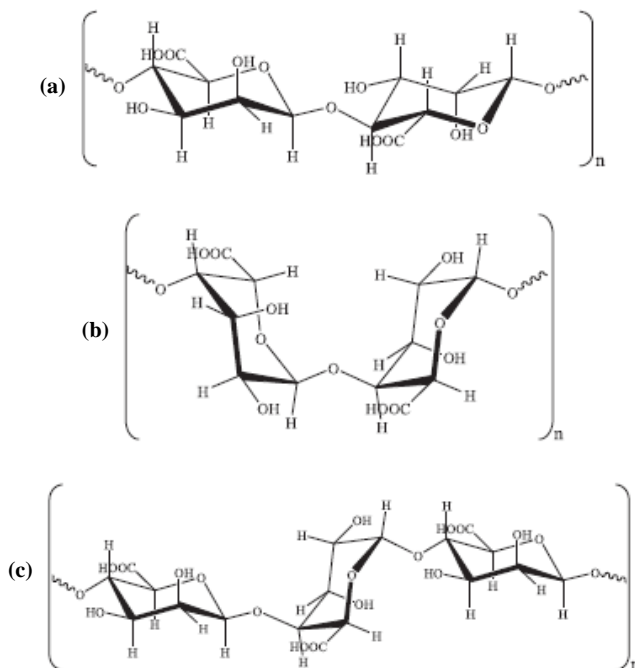
Com base no tipo de pigmento, suas estruturas internas e externas, as algas são divididas por cores: verdes, marrons e vermelhas (BONEY, 1996).

Entre os diferentes tipos de algas, a alga marrom tem provado ser um ótimo bioissorvente para remoção de metais pesados, apresentando muitas vezes capacidades de adsorção semelhantes às resinas de troca iônica (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003; BHATNAGAR et al., 2012). As algas marrons são um conjunto importante de plantas que são classificadas em cerca de 265 gêneros com mais de 1500 espécies (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003).

As algas marrons apresentam uma elevada afinidade pelos íons metálicos, associada principalmente ao elevado conteúdo de alginato na parede celular. O alginato é um polímero estrutural presente nas numerosas espécies de algas marrons, constituído por ácidos manurônico e gularônico (Figura 6), apresentando como grupos funcionais os ácidos carboxílicos. Este polissacarídeo constitui entre 10% e 40% do peso seco das algas marrons (BHATNAGAR et al., 2012; CAZÓN et al., 2012).

A remoção de metais de efluentes líquidos utilizando algas marinhas como bioissorventes ocorre principalmente por troca iônica. Os sítios ativos presentes na superfície das algas marinhas encontram-se ocupados por cátions que existem em maior concentração no meio ambiente, como K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Porém, quando em contato com íons como Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , os metais alcalinos e alcalinos terrosos são trocados pelos metais de transição (KUYUCAK; VOLESKY, 1989).

Figura 6. Composição de alginatos: (a) cadeia de ácidos manurônicos; (b) cadeia de ácidos gulurônicos; (c) cadeia de ácidos manurônicos e ácidos gulurônicos alternados.



Fonte: (KAWAGUTI; SATO, 2008).

Vários tipos de grupos químicos presentes nas algas têm sido referidos como os sítios ativos responsáveis pela ligação de metais (Crist et al., 1981), principalmente grupos hidroxila (-OH), carbonila (-C=O), ácidos carboxílicos (-COOH), aminas (-NH₂), amidas (NH₂-C=O), iminas (-NH), sulfidrilo (-SH), sulfonatos (três ligações -S=O) e fosfonatos (OH-P=O, duas ligações P-OH e uma P=O). Cada um destes grupos funcionais pode contribuir para a biossorção de um dado metal, dependendo dos seguintes fatores:

- quantidade de sítios no material biossorvente;
- acessibilidade dos sítios;
- estado químico do sítio (disponibilidade);
- afinidade entre o sítio e o metal (força de ligação).

Para melhorar a eficiência de remoção dos íons metálicos por algas, diferentes pré-tratamentos têm sido relatados na literatura (LIU et

al., 2009; BHATNAGAR et al., 2012). O pré-tratamento pode ser, em termos de endurecimento da estrutura da parede celular através de uma reação de reticulação com epicloridrina (KIM et al., 1999) ou o aumento da carga negativa na superfície da célula por tratamento com NaOH (GURISIK et al., 2004), ou a abertura dos sítios disponíveis para a adsorção por tratamento ácido (YANG; VOLESKY, 1999; BHATNAGAR et al., 2012), ou ainda saturar inicialmente a biomassa com íons facilmente substituíveis, tais como Ca ou Na para facilitar a biossorção dos metais (COSTA et al., 2010; BHATNAGAR et al., 2012).

Muitas vezes nos litorais as algas são abundantes e seu crescimento é rápido, o que acaba gerando um grave problema para a indústria do turismo; portanto, a utilização de algas como biossorvente pode ser bastante benéfico para algumas economias locais (COSTA et al., 2010; DITTERT et al., 2012).

2.3.6.1.1 *Aplicações das algas marinhas no processo de biossorção de íons metálicos*

As algas marinhas têm sido usadas há muito tempo como indicadores de equilíbrios ecológicos e alterações nas condições nutricionais naturais, bem como dos efeitos tóxicos de substâncias de origem antropogênica. As populações naturais de algas podem responder imediatamente a qualquer alteração do ambiente e têm sido usadas para monitorar o grau de poluição em sistemas aquáticos. Sobre este aspecto, a interação algas-metais tem sido muito estudada nos últimos anos (VILAR, 2006).

Bhatnagar et al. (2012) estudaram a biossorção de Ni^{2+} utilizando a alga *Pelvetia canaliculata*. Esta biomassa foi modificada quimicamente com o objetivo de obter a melhor forma possível que apresentasse uma maior capacidade de biossorção de níquel. A capacidade de biossorção de Ni reduziu em 65% para alga protonada. Esta redução pode ter ocorrido devido à destruição após tratamento ácido de alguns sítios de ligação responsáveis pela biossorção do metal. Além disso, a capacidade de biossorção também diminuiu para algas em suas formas iônicas que foram preparadas a partir da alga protonada em comparação com a alga bruta. Por outro lado, a biossorção de níquel aumentou entre 10-20% em todas as formas iônicas da alga, sendo a alga tratada com NaCl, a que apresentou um maior aumento na capacidade de biossorção. O mecanismo de biossorção atribuído foi o de troca iônica entre o metal e sódio, com uma estequiometria de 2:1

(Na:Ni). A titulação potenciométrica revelou que os grupos carboxílicos foram os mais abundantes em comparação com os grupos hidroxílicos sobre a superfície do biossorvente.

Jalali et al. (2002) estudaram a remoção de Pb^{2+} por 8 diferentes algas marinhas, verdes, vermelhas e marrons. A biossorção do chumbo ocorreu rapidamente, a maior parte nos primeiros 30 minutos. As algas marrom (*S. hystrix*, *S. natans* e *P. pavonia*) apresentaram uma maior eficiência na remoção de chumbo a partir de soluções aquosas concentradas. O aumento do pH da solução aumentou a capacidade de adsorção do chumbo. A dessorção do chumbo foi conseguida pela eluição da biomassa com 0,1 M HNO_3 durante 15 minutos, obtendo-se uma porcentagem de recuperação de metal de 95%. A regeneração do biossorvente, após a dessorção por lavagem com uma solução de $CaCl_2$, fez com que a capacidade de adsorção do chumbo, pela alga *Sargassumhystrix*, não se alterasse significativamente durante 10 ciclos de adsorção dessorção.

Calado et al. (2003) coletaram algas (*Sargassum spp.* e algas “*Arribadas*”) na praia de Jaguaribe, Itamaracá-Pernambuco, e estudaram o equilíbrio e cinética química para avaliar a capacidade de biossorção de Pb^{2+} em meio aquoso. Os resultados obtidos mostraram que as algas “*Arribadas*” possuem uma capacidade de biossorção de Pb^{2+} 50% inferior à obtida usando a alga *Sargassum spp.* a pH 4. A capacidade máxima do chumbo foi de 294,1 mg/g para *Sargassum spp.* (pH 4) e 138,9 e 95,2 mg/g para algas “*Arribadas*” (pH 4 e 3) respectivamente. Os experimentos cinéticos realizados demonstraram que 85% do metal foi biossorvido em cerca de 30 minutos. Durante o processo de biossorção foram detectados os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em solução proveniente do processo de troca iônica com o íon chumbo. A quantidade total de íons H^+ e Pb^{2+} removidos da solução, foi aproximadamente igual ao total de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} liberados em solução a pH 4. A pH 3, constatou-se uma liberação um pouco maior de Ca^{2+} e Mg^{2+} em relação ao Pb^{2+} adsorvido pelos sítios livres do biossorvente, devido à competição com o íon H^+ .

Costa et al. (2010) estudaram a biossorção de Pb^{2+} utilizando a alga *Pelvetia canaliculata* saturada com Ca^{2+} em sistema fechado e contínuo. A caracterização físico-química da alga por titulação potenciométrica e análise de FTIR revelou uma estrutura de gel com uma quantidade maior de grupos carboxílicos (2,8 mmol/g) que a de grupos hidroxílicos (0,8 mmol/g). O mecanismo de biossorção foi atribuído como sendo o de troca iônica entre os íons de chumbo, cálcio e hidrogênio com uma estequiometria 1:1 (Ca:Pb) e 1:2 (Ca:H e Pb:H). A

capacidade de bioadsorção de chumbo diminuiu com o decréscimo do pH, o que sugere que há uma competição entre os íons de Pb^{2+} e H^+ pelos sítios de ligação. Uma lei de ação de massa para mistura ternária foi capaz de prever os dados de equilíbrio, com coeficientes de seletividade $\alpha_{Ca}^H = 9 \pm 1$ e $\alpha_{Ca}^{Pb} = 44 \pm 5$, revelando uma maior afinidade da biomassa pelos íons chumbo. Um modelo de transferência de massa foi utilizado para descrever os resultados experimentais cinéticos obtidos em sistema fechado e em coluna de leito fixo o que permitiu determinar as constantes de difusão intrapartícula. A dessorção foi completa e rápida utilizando como eluente uma solução de HNO_3 0,1 M.

Holan, Volesky e Prasetyo (1993) verificaram que a biomassa morta das algas *Sargassum natans*, *Fucus vesiculosus* e *Ascophyllum nodosum* apresentavam uma elevada capacidade de bioadsorção de cádmio em solução aquosa. A biomassa *Ascophyllum nodosum* acumulou a maior quantidade de cádmio, apresentando uma capacidade de bioadsorção superior a 0,89 mmolCd²⁺/g, ultrapassando a resina comercial de permuta iônica DUOLITE GT-73. Foi preparado um novo material bioadsorvente baseado na alga *Ascophyllum nodosum*, reforçando a biomassa por “cross-linking” com formaldeído. O adsorvente preparado possuía boas propriedades mecânicas, estabilidade química dos polissacarídeos da parede celular e um volume de inchamento pequeno. A dessorção do cádmio depositado no bioadsorvente por HCl 0,1-0,5 M não danificou nem alterou as propriedades de adsorção durante 5 ciclos de adsorção-dessorção consecutivos.

Areco et al. (2012) utilizaram a alga marinha verde *Ulva lactuca* como bioadsorvente para estudar a remoção de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em soluções aquosas. Ensaios de adsorção foram realizados em colunas de leito fixo e em batelada, utilizando a alga suspensa ou fixada em uma matriz de ágar. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram aplicados aos dados de equilíbrio, sendo o modelo que Langmuir que descreveu melhor as isotermas de adsorção em todos os casos analisados. A capacidade de adsorção aumentou com o aumento do pH. Os estudos cinéticos demonstraram que na maioria dos casos, a adsorção segue um modelo de pseudo-segunda-ordem. A capacidade de bioadsorção diminuiu quando a alga estava fixada em ágar do que a biomassa em suspensão, isso pode ter ocorrido devido à diminuição de sítios de ligação que podem ter sido bloqueados pela matriz de ágar. A capacidade de adsorção obtida em coluna de leito fixo foi muito próxima às obtidas em sistema fechado. Quando a mistura binária de

Cd^{2+} e Pb^{2+} foi estudada em coluna de leito fixo, a capacidade de bioadsorção de ambos os metais diminuíram, devido à competitividade entre os sítios de ligação.

Yu et al. (1999) estudaram a bioadsorção de Cd^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} por 9 tipos diferentes de algas marrons. Foram obtidas isotermas de equilíbrio de adsorção em sistema fechado. As capacidades de bioadsorção máximas variaram entre 0,8 a 1,6 mmol/g. Os resultados indicam que as algas marinhas constituem bioadsorventes eficientes para a remoção e recuperação de íons metálicos de águas residuais.

Davis, Volesky e Vieira (2000) compararam seis espécies diferentes de biomassa morta (*Sargassum*) com base na capacidade de bioadsorção de Cd^{2+} e Cu^{2+} . As capacidades de bioadsorção de Cd^{2+} , ao pH ótimo de 4,5, variaram desde 0,90 mmol/g para *Sargassum sp.* até 0,66 mmol/g para a alga *Sargassum vulgare*, representando uma diferença de 36%. Foram avaliadas três espécies na bioadsorção de Cu^{2+} , obtendo-se os seguintes resultados: 0,93, 0,90 e 0,80 mmol/g, respectivamente para as espécies *S. vulgare*, *S. filipendula* e *S. fluitans*. Foram realizadas titulações potenciométricas das algas *S. vulgare*, *S. fluitans* e *S. filipendula*, obtendo-se uma concentração de grupos com carácter de ácido fraco de 1,5 mmol/g para a *S. vulgare* e *S. fluitans* e 1,6 mmol/g para a espécie *S. filipendula*. Foram estimados valores da concentração de grupos com carácter de ácido forte de 0,3 mmol/g para as espécies *S. fluitans* e *S. filipendula* e 0,5 mmol/g para a espécie *S. vulgare*. A eficiência de dessorção do Cu^{2+} , fixado na alga *S. filipendula*, foi estudada usando várias razões de concentração sólido/líquido (S/L) e, como eluentes, soluções de CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e HCl . A eficiência de eluição foi superior a 95% com todos os eluentes para $\text{S/L} = 1 \text{ g/L}$ diminuiu para os dois sais de cálcio com o aumento da razão S/L. O eluente CaCl_2 foi escolhido como o mais apropriado para a dessorção dos metais estudados.

Dekhil et al. (2011) avaliaram a capacidade de bioadsorção da macroalga marinha verde *Caulerpa racemosa* dos metais Pb^{2+} e Cd^{2+} em batelada. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram aplicados para descrever as isotermas de bioadsorção dos íons metálicos. Os resultados demonstraram que os dados de bioadsorção podem ser descritos pela isoterma de Langmuir. A capacidade de bioadsorção para o Pb^{2+} e Cd^{2+} foi de 0,17 mmol/g e 0,26 mmol/g, respectivamente. Um modelo de pseudo-segunda-ordem ajustou bem os resultados experimentais cinéticos e estudos termodinâmicos indicaram que o processo de bioadsorção é exotérmico. A análise de FTIR indicou que os possíveis

grupos funcionais envolvidos na bioissorção dos metais por essa alga foram O-H, N-H, C-N alongamento, C-O e S=O alongamento.

Freitas (2007) avaliou a capacidade de bioissorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em solução aquosa usando as espécies de macroalgas marinhas abundantes na costa Portuguesa (*Ascophyllum nodosum* e *Pelvetia canaliculata*). As capacidades de bioissorção máximas obtidas para *Ascophyllum nodosum* a pH 5,0 foram de 0,62 (cádmio), 1,0 (chumbo) e 1,23 (cobre) mmol/g e para *Pelvetia canaliculata* foram de 0,79 (cádmio), 0,96 (chumbo) e 1,24 (cobre) mmol/g. Um modelo de pseudo-segunda-ordem ajustou bem os dados experimentais cinéticos e a contribuição da difusão interna foi significativa apenas para a fase inicial da bioissorção.

Além de pesquisas em escala de bancada, há alguns bioissorventes comerciais disponíveis no mercado: AlgaSORB[®], AMT-BIOCLAIM[®] e Bio-Fix.

A companhia Bio-recovery Systems Inc. produz o bioissorvente AlgaSORBTM, que é baseado em *Chlorella* imobilizada em géis de sílica ou poliacrilamida. Esse bioissorvente é capaz de remover concentrações de metal de 100 mg/L até abaixo de 1 mg/L e pode ser utilizado em mais de 100 ciclos de bioissorção/dessorção. O bioissorvente AMT-BIOCLAIM[®] desenvolvido pela Advanced Mineral Technologies Inc., utiliza a bactéria *Bacillus subtilis* como subproduto de um processo de fermentação. Esse bioissorvente mostrou ser eficiente na remoção de Ag, Cd, Cu, Pb e Zn. O bioissorvente desenvolvido para sistemas industriais chamado de Bio-fix foi criado no antigo U.S. Bureau of Mines. Trata-se de um bioissorvente granulado composto por uma variedade de biomassas, incluindo algas imobilizadas em esferas de polipropileno. Esse bioissorvente pode ser empregado na remoção de metais alcalino-terrosos e tem sido usado no tratamento de drenagem ácida de minas (CALFA; TOREM, 2007; CHOJNACKA, 2009).

Com a finalidade de tornar cada vez mais eficaz a tecnologia de bioissorção, alguns trabalhos adicionais são requeridos. Em particular é necessário construir mais instalações piloto, com o objetivo de que as indústrias petroquímicas e de outros setores venham a utilizar esse processo no tratamento de seus efluentes, contribuindo dessa forma cada vez mais para uma melhor gestão do meio ambiente.

A Tabela 14 apresenta as capacidades de bioissorção para os metais Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} usando diferentes tipos de algas marrons, vermelhas e verdes.

Tabela 14. Remoção de metais pesados utilizando como bioissorvente algas marinhas.

Bioissorvente	Metal	pH	Capacidade de bioissorção (mmol/g)	Referência
<i>Laminaria hyperborea</i> ^a (brown)	Cd ²⁺	5,0	0,82	(YU et al., 1999)
<i>Ecklonia radiata</i> ^a (marrom)	Cd ²⁺	5,0	1,04	(YU et al., 1999)
<i>Sargassum natans</i> (marrom)	Cd ²⁺	3,5	1,17	(HOLAN; VOLESKY; PRASETYO, 1993)
<i>Fucus vesiculosus</i> (marrom)	Cd ²⁺	3,5	0,65	(HOLAN; VOLESKY; PRASETYO, 1993)
<i>Ascophyllum nodosum</i> (marrom)	Cd ²⁺	3,5	1,18	(HOLAN; VOLESKY; PRASETYO, 1993)
<i>Sargassum</i> sp.(marrom)	Cd ²⁺	5,5	1,07	(CRUZ et al., 2004)
<i>Sargassum wightii</i> (marrom)	Cd ²⁺	5,0	0,34	(TAMILSELVAN; SAURAV; KANNABIRAN, 2012)
<i>Padina</i> sp.(marrom)	Cd ²⁺	5,5	0,75	(SHENG et al., 2004)
<i>Sargassum</i> sp.(marrom)	Cd ²⁺	5,5	0,76	(SHENG et al., 2004)
<i>Laminaria hyperborea</i> (marrom)	Cd ²⁺	5,0	0,28	(FREITAS et al., 2008)
<i>Sargassum muticum</i> (marrom)	Cd ²⁺	5,0	0,34	(FREITAS et al., 2008)

<i>Fucus spiralis</i> (marrom)	Cd ²⁺	5,0	0,37	(FREITAS et al., 2008)
<i>Bifurcaria bifurcata</i> (marrom)	Cd ²⁺	5,0	0,27	(FREITAS et al., 2008)
<i>Ulva lactuca</i> (verde)	Cd ²⁺	5,5	0,41	(ARECO et al., 2012)
<i>Ulva lactuca</i> (verde)	Cd ²⁺	4,5-5,0	1,13	(ZAKHAMA; DHAOUADI; M'HENNI, 2011)
<i>Ulva</i> sp.(verde)	Cd ²⁺	5,5	0,58	(SHENG et al., 2004)
<i>Caulerpa racemosa</i> (verde)	Cd ²⁺	5,0	0,09	(TAMILSELVAN; SAURAV; KANNABIRAN, 2012)
<i>Chondracanthus chamosoi</i> (vermelha)	Cd ²⁺	4,0	0,76	(YIPMANTIN et al., 2011)
<i>Gracilaria</i> sp. (vermelha)	Cd ²⁺	5,0	0,30	(SHENG et al., 2004)
<i>Gracilaria fisheri</i> (vermelha)	Cd ²⁺	4,0	0,63	(CHAIKUKSANT, 2003)
<i>Jania Rubens</i> (vermelha)	Cd ²⁺	5,0	0,27	(IBRAHIM, 2011)
<i>Ptredocladia capillacea</i> (vermelha)	Cd ²⁺	5,0	0,30	(IBRAHIM, 2011)
<i>Corallina mediterrânea</i> (vermelha)	Cd ²⁺	5,0	0,57	(IBRAHIM, 2011)
<i>Galaxaura oblongata</i> (vermelha)	Cd ²⁺	5,0	0,76	(IBRAHIM, 2011)
<i>Pelvetia canaliculata</i> ^a (marrom)	Pb ²⁺	5,0	1,45	(COSTA et al., 2010)

<i>Laminaria hyperbola</i> ^a (marrom)	Pb ²⁺	5,0	1,35	(YU et al., 1999)
<i>Ecklonia radiata</i> ^a (marrom)	Pb ²⁺	5,0	1,26	(YU et al., 1999)
<i>Sargassum natans</i> (marrom)	Pb ²⁺	3,5	1,22	(HOLAN; VOLESKY, 1994)
<i>Fucus vesiculosus</i> (marrom)	Pb ²⁺	3,5	1,11	(HOLAN; VOLESKY, 1994)
<i>Ascophyllum nodosum</i> (marrom)	Pb ²⁺	3,5	1,31	(HOLAN; VOLESKY, 1994)
<i>Sargassum vulgare</i> (marrom)	Pb ²⁺	3,5	1,10	(HOLAN; VOLESKY, 1994)
<i>Sargassum wightii</i> (marrom)	Pb ²⁺	5,0	0,82	(TAMILSELVAN; SAURAV; KANNABIRAN, 2012)
<i>Padina</i> sp.(marrom)	Pb ²⁺	5,0	1,25	(SHENG et al., 2004)
<i>Sargassum</i> sp.(marrom)	Pb ²⁺	5,0	1,16	(SHENG et al., 2004)
<i>Laminaria hyperborea</i> (marrom)	Pb ²⁺	5,0	0,24	(FREITAS et al., 2008)
<i>Sargassum muticum</i> (marrom)	Pb ²⁺	5,0	0,18	(FREITAS et al., 2008)
<i>Fucus spiralis</i> (marrom)	Pb ²⁺	5,0	0,21	(FREITAS et al., 2008)
<i>Bifurcaria bifurcata</i> (marrom)	Pb ²⁺	5,0	0,25	(FREITAS et al., 2008)
<i>Ulva lactuca</i> (verde)	Pb ²⁺	5,5	1,55	(ARECO et al., 2012)
<i>Ulva lactuca</i> (verde)	Pb ²⁺	4,5-5,0	1,11	(ZAKHAMA; DHAOUADI; M'HENNI, 2011)
<i>Ulva</i> sp.(verde)	Pb ²⁺	5,0	1,46	(SHENG et al., 2004)

<i>Spirogyra</i> sp.(verde)	Pb ²⁺	5,0	0,68	(GUPTA; RASTOGI, 2008)
<i>Caulerpa racemosa</i> (verde)	Pb ²⁺	5,0	0,19	(TAMILSELVAN; SAURAV; KANNABIRAN, 2012)
<i>Chondracanthus chamissoi</i> (vermelha)	Pb ²⁺	4,0-5,0	1,35	(YIPMANTIN et al., 2011)
<i>Gracilaria</i> sp.(vermelha)	Pb ²⁺	5,0	0,45	(SHENG et al., 2004)
<i>Jania Rubens</i> (vermelha)	Pb ²⁺	5,0	0,15	(IBRAHIM, 2011)
<i>Ptredocladia capillacea</i> (vermelha)	Pb ²⁺	5,0	0,16	(IBRAHIM, 2011)
<i>Corallina mediterrânea</i> (vermelha)	Pb ²⁺	5,0	0,31	(IBRAHIM, 2011)
<i>Galaxaura oblongata</i> (vermelha)	Pb ²⁺	5,0	0,43	(IBRAHIM, 2011)
<i>Laminaria</i> <i>hyperbola</i> ^a (marrom)	Cu ²⁺	5,0	1,22	(YU et al., 1999)
<i>Ecklonia radiata</i> ^a (marrom)	Cu ²⁺	5,0	1,11	(YU et al., 1999)
<i>Ecklonia maxima</i> (marrom)	Cu ²⁺	5,0	1,42	(FENG; ALDRICH, 2004)
<i>Padina</i> sp.(marrom)	Cu ²⁺	5,0	1,14	(SHENG et al., 2004)
<i>Sargassum</i> sp.(marrom)	Cu ²⁺	5,0	0,99	(SHENG et al., 2004)
<i>Sargassum</i> <i>filipendula</i> (marrom)	Cu ²⁺	4,5	1,32	(KLEINUBING et al., 2011)

<i>Ecklonia radiata</i> ^a (marrom)	Cu ²⁺	4,0	1,06	(MATHEICKAL; YU, 1999)
<i>Durvillaea potatorum</i> ^a (marrom)	Cu ²⁺	4,0	1,21	(MATHEICKAL; YU, 1999)
<i>Ulva lactuca</i> (verde)	Cu ²⁺	5,5	0,85	(ARECO et al., 2012)
<i>Ulva</i> sp.(verde)	Cu ²⁺	5,0	0,75	(SHENG et al., 2004)
<i>Ulva fasciata</i> sp.(verde)	Cu ²⁺	5,0	0,42	(KUMAR; KING; PRASAD, 2006)
<i>Gracilaria</i> sp. (vermelha)	Cu ²⁺	5,0	0,59	(SHENG et al., 2004)
<i>Padina</i> sp.(marrom)	Zn ²⁺	5,5	0,81	(SHENG et al., 2004)
<i>Sargassum</i> sp.(marrom)	Zn ²⁺	5,5	0,50	(SHENG et al., 2004)
<i>Sargassum muticum</i> (marrom)	Zn ²⁺	5,0	0,52	(FREITAS et al., 2008)
<i>Laminaria hyperborean</i> (marrom)	Zn ²⁺	5,0	0,29	(FREITAS et al., 2008)
<i>Fucus spiralis</i> (marrom)	Zn ²⁺	5,0	0,52	(FREITAS et al., 2008)
<i>Bifurcaria bifurcate</i> (marrom)	Zn ²⁺	5,0	0,46	(FREITAS et al., 2008)
<i>Ulva</i> sp.(verde)	Zn ²⁺	5,5	0,54	(SHENG et al., 2004)
<i>Ulva lactuca</i> (verde)	Zn ²⁺	5,5	0,35	(ARECO et al., 2012)
<i>Gracilaria</i> sp.(vermelha)	Zn ²⁺	5,5	0,40	(SHENG et al., 2004)

^aCa-loaded algae

2.3.6.1.2 Mecanismo da bioissorção

A ligação dos metais na superfície da biomassa tem sido atribuída a diferentes mecanismos como a complexação, coordenação, quelação, troca iônica, adsorção e microprecipitação (VOLESKY, 1990; DEMIRBAS, 2008). Este processo apresenta uma reação rápida e reversível dos íons metálicos com os grupos poliméricos funcionais da parede celular dos bioissorventes (VOLESKY, 1990).

Para compreender como os metais ligam-se à biomassa é essencial identificar os grupos funcionais responsáveis pela ligação do metal. A maioria dos grupos funcionais envolvidos no processo de ligação encontra-se na parede celular do bioissorvente (DEMIRBAS, 2008).

2.3.6.1.3 Principais grupos funcionais

Os grupos carboxílicos são geralmente o grupo funcional ácido mais abundante nas algas marrons. Eles constituem a maior percentagem de sítios tituláveis (tipicamente superior a 70%) por peso seco da biomassa (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003). A capacidade de bioissorção das algas está diretamente relacionada com a presença destes grupos no polímero de alginato, que pode constituir 40% do peso seco das algas marrons (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003; COSTA et al., 2010). Além disso, a capacidade máxima de bioissorção para os metais Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} , ocorre a valores de pH próximos da constante de dissociação aparente de ácidos carboxílicos observada em algas marrons ($3 < pK_a < 5$) (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003).

O papel dos grupos carboxílicos no processo de bioissorção foi claramente demonstrado por uma redução na capacidade de bioissorção de cobre e alumínio por diferentes espécies de algas após o bloqueio desses grupos (GARDEA-TORRESDEY et al., 1990). Segundo Fourrest e Volesky (1995), a capacidade de bioissorção de cádmio e chumbo diminui 80% após a esterificação parcial ou completa dos grupos carboxílicos presentes na biomassa de algas *Sargassum fluitans*.

O segundo grupo funcional ácido mais abundante em algas marrons é o ácido sulfônico presente no fucoidan. Grupos sulfônicos normalmente desempenham um papel secundário, exceto quando a ligação do metal ocorre a pH baixos. Os grupos hidroxílicos também presentes em todos os polissacarídeos só se tornam carregados negativamente para valores de pH > 10 e, deste modo, estes grupos

funcionais desempenham um papel secundário na ligação de metais a um pH baixo (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003).

2.3.6.1.4 *Adsorção e troca iônica*

A adsorção física consiste na ligação dos íons metálicos aos sítios ativos livres da superfície da parede celular do biossorvente através de forças físicas relativamente fracas de Van der Waals. Na adsorção física não há troca de elétrons, observa-se, ao contrário, atrações intermoleculares entre os sítios de energia favoráveis, sendo assim o processo é independente das propriedades eletrônicas das moléculas envolvidas (INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006).

A adsorção química é caracterizada por energias de interação entre adsorvente e adsorbato comparável à força das ligações químicas, conseqüentemente, muito mais forte e mais estável do que na adsorção física. Na adsorção química ocorre troca de elétrons entre a molécula do adsorbato e a superfície do adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície (INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006).

Se os sítios estão inicialmente ocupados por outro íon (ligação covalente ou eletrostática) e se este é trocado com o íon metálico, então se usa o termo troca iônica (VILAR, 2006).

Crist et al., (1988) realizaram experiências em sistema fechado sem realizar ajuste do pH e revelaram que a adsorção de metais pesados sobre biomassa tratada com ácido levou a uma diminuição do pH da solução. Com base nessa experiência, a hipótese de troca iônica entre prótons e metais foi formulada. Mais tarde, Fourest, Canal e Roux (1994) demonstraram que algumas biomassas pré-tratadas com soluções de Ca^{2+} e Na^+ liberaram esses metais leves para solução aquosa enquanto adsorviam os metais Zn^{2+} e Pb^{2+} . Além disso, as quantidades relativas dos metais pesados adsorvidos pela biomassa e os metais leves liberados no líquido demonstraram ser aproximadamente igual em termos equivalentes. Resultados semelhantes foram obtidos com algas de água doce (CRIST ET AL., 1994) e biomassa de algas (CRIST et al., 1992; KRATOCHVIL; FOUREST; VOLESKY, 1995; CHOJNACKA; GÓRECKA, 2005; COSTA et al., 2010; BHATNAGAR et al., 2012). Está bem estabelecido que os metais pesados no processo de biossorção são adsorvidos de soluções aquosas, predominantemente, pela troca de contra-íons presentes na biomassa.

As interações entre o soluto (metal) e o solvente (normalmente água) desempenham um papel importante na troca iônica, pois as

moléculas hidrofóbicas têm menor afinidade para a fase líquida e são mais facilmente adsorvidas. Sendo assim, durante o processo de biossorção, há liberação de íons naturais do biossorvente (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+) e/ou de outros íons, no caso de ter havido pré-tratamento (como a protonação ou tratamento com NaCl), sendo a quantidade de íons liberados para a solução igual à quantidade de íons metálicos adsorvidos pelo biossorvente (SCHIEWER; VOLESKY, 1995; YANG; VOLESKY, 1999).

2.3.6.1.5 *Complexação*

Os grupos funcionais presentes na biomassa, como grupos carboxílicos, podem formar complexos (ou compostos de coordenação) com os íons metálicos. A coordenação ou a formação de complexos podem ser eletrostáticas ou de caráter covalente. Além disso, pode ocorrer a formação de complexos com ligantes multidentados, denominada de quelação (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003).

A natureza dos íons libertados fornece informações importantes sobre o tipo de ligação envolvida do processo de biossorção. Íons que se ligam eletrostaticamente não podem trocar com íons ligados covalentemente (VILAR, 2006).

O tipo de ligação envolvida na biossorção pode ser explicado pela teoria de ácidos e bases duros e macios (Teoria HSAB) introduzidos por Pearson (1963). Os metais podem ser classificados de acordo com sua eletronegatividade e polarizabilidade como ácidos duros ou macios (PEARSON, 1963) (Tabela 15).

De acordo com a Teoria HSAB, ácidos duros preferem se relacionar com bases duras, e ácidos macios preferem se ligar a bases macias (ALFARRA; FRACKWIAK; BÉGUIN, 2004). Quando um ácido duro reage com uma base dura a ligação formada é de caráter iônico e quando um ácido macio reage com uma base macia, a ligação formada possui caráter covalente (PEARSON, 1990).

É a partir do princípio de ácidos e bases duros e macios que o Pb^{2+} ou Cu^{2+} conseguem estabelecer ligações com um caráter covalente maior e, portanto, mais forte que os ácidos duros Na^+ ou Ca^{2+} (SCHIEWER, 1996).

Tabela 15. Ácidos e bases duros e macios.

Ácidos duros	H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , BF_3 , $AlCl_3$, CO_2 , HX
Bases duras	H_2O , OH^- , F^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , RO^- , RNH_2 , ROH , R_2O
Ácidos intermediários	Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{2+} , Bi^{3+}
Bases intermediárias	$ArNH_2$, piridina, NO_2^-
Ácidos macios	Cu^+ , Ag^+ , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , I_2
Bases macias	R_2S , RSH , RS^- , I^- , $(RO)_3P$, CO , C_2H_4 , C_6H_6 , H^- , R^-

Fonte: (ALFARRA; FRACKOWIAK; BÉGUIN, 2004).

Kiefer, Sigg e Schosseler (1997) demonstraram que a complexação de cobre com superfícies de algas verdes e diatomáceas não ocorre em grupos carboxílicos quando o metal está presente em baixas concentrações, mas sim em grupos contendo nitrogênio, provenientes de histidina e lisina, que apresentam mais afinidade pelo metal. Estes sítios são, entretanto, rapidamente saturados, pois estão presentes em pequenas quantidades, de modo que apenas regulam a concentração livre de metal se este estiver em baixas concentrações. Em pH acima de 7, a hidrólise dos metais pesados e a consequente formação de hidróxidos insolúveis passa a ser o fator de maior importância para sua remoção da fase aquosa.

O desempenho das algas *Sargassum sp.*, *Padina sp.*, *Ulva sp.* e *Gracilaria sp.* na remoção dos metais Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} a partir de soluções aquosas foi investigado. Análises de XPS e FTIR das algas *Sargassum sp.* e *Padina sp.* revelaram o caráter quelante de íons de coordenação com grupos carboxílicos. Os autores confirmaram que os grupos carboxílicos, éter, alcoólico e amino são responsáveis pela ligação dos íons metálicos pelas biomassas (SHENG et al., 2004).

Fourest e Volesky (1995) investigaram o mecanismo de complexação de Cd^{2+} e Pb^{2+} pela biomassa seca da alga marrom *Sargassum fluitans* a nível molecular utilizando diferentes técnicas. Titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas forneceram algumas informações sobre a quantidade de grupos funcionais ácidos fortes e fracos na biomassa ($0,25 \pm 0,05$ meq/g e $2,00 \pm 0,05$ meq/g, respectivamente). Estes resultados foram confirmados pela identificação química de grupos sulfônicos ($0,27$ meq/g \pm $0,03$) e

alginate (45% do peso seco) correspondendo a 2,25 mmol de grupos carboxílicos/g de biomassa. A modificação desses grupos funcionais por hidrocloreto metanólico ou óxido de propileno demonstrou o papel predominante do alginato na bioadsorção de cádmio e chumbo. No entanto, os grupos sulfônicos podem também contribuir, porém em menor extensão, na ligação dos metais pesados, em particular a um pH baixo. A técnica de FTIR realizada no alginato protonado ou carregado com cádmio e na biomassa *S. fluitans* demonstrou que o mecanismo de ligação do cádmio inclui a formação de um complexo quelato (bidentado) com os grupos carboxílicos do alginato.

2.3.6.1.6 Microprecipitação

A precipitação de metais, muitas vezes em forma cristalina (principalmente os sulfuretos e fosfatos) é resultado de interações entre o metal e a superfície celular da biomassa (SLABA; DLUGONSKI, 2011). Ocorre quando se atinge o limite de solubilidade dos metais e pode resultar das próprias características do adsorvente e não necessariamente das condições da solução. A precipitação pode ocorrer quando houver uma variação do pH ou presença de produtos metabólicos da própria biomassa que podem formar agregados insolúveis, como por exemplo, carbonatos, sulfatos, óxidos, oxalatos e fosfatos (VOLESKY, 1990).

Quando se pretende estudar apenas a bioadsorção, deve-se cuidar para não extrapolar os limites de solubilidade, porque isso levaria à remoção do metal da solução por precipitação. Entretanto, a microprecipitação pode ser importante para eficiência de remoção global de metais em solução. Em sistemas contínuos de coluna de leito fixo, a precipitação seguida de filtração pode ser um importante aliado na remoção dos íons metálicos (VILAR, 2006).

Slaba e Dlugonski (2011) estudaram a bioadsorção de Zn^{2+} e Pb^{2+} pela biomassa de fungo *Paecilomyces marquandii*. A bioadsorção dos metais foi dependente do pH e atingiu uma capacidade de bioadsorção de 4,7 mmol/g de Zn^{2+} e 2,4 mmol/g de Pb^{2+} a um pH de 7,5 causada pela microprecipitação dos metais na solução ligeiramente alcalina.

Sar, Kazy e Singh (2001) observaram que a deposição de níquel em biomassa de bactérias *Pseudomonas aeruginosa* ocorreu pela precipitação de cristais de fosfatos e carbonatos de níquel na região envelope da célula.

2.3.6.2 Fatores que afetam o processo de biossorção

A eficiência do processo de biossorção pode ser fortemente influenciada por fatores físico-químicos como (i) concentração inicial de íons metálicos, (ii) pH, (iii) temperatura, (iv) força iônica, (v) área superficial específica, (vi) velocidade de agitação e (vii) concentração de biomassa na solução. Sendo assim, esse processo não depende unicamente do tipo de biossorvente utilizado.

2.3.6.2.1 *Natureza da biomassa*

Vários materiais biológicos com ou sem tratamento como algas (MATHEICKAL; YU, 1999; MATHEICKAL; YU; WOODBURN, 1999; JALALI et al., 2002; GUPTA; RASTOGI, 2008; COSTA et al., 2010; IBRAHIM, 2011; YIPMANTIN et al., 2011; DITTERT et al., 2012), fungos (KAPOOR; VIRARAGHAVAN; CULLIMORE, 1999), bactérias (HARRIS; RAMELOW, 1990; LEUNG et al., 2000; PAGNANELLI et al., 2003; OZDEMIR et al., 2009), casca de mandioca (HORSFALL; ABIA, 2003; HORSFALL; ABIA; SPIFF, 2003; HORSFALL; ABIA; SPIFF, 2004; KOSASIH et al., 2010; KURNIAWAN et al., 2011), casca de laranja (AJMAL et al., 2000), casca de cebola polimerizada (KUMAR; DARA, 1981), farelo de milho (SINGH; TALAT; HASAN, 2006), esponja natural (*Luffa cylindrica*) (TARLEY; ARRUDA, 2003), bagaço de cana (PETERNELE; WINKLER-HECHENLEITNER; GÓMEZ PINEDA, 1999; KARNITZ et al., 2007; GURGEL; FREITAS; GIL, 2008; HOMAGAI; GHIMIRE; INOUE, 2010), entre outros, vem sendo testados como adsorventes nos processos de biossorção e estes apresentam grandes potenciais para remoção de metais em solução aquosa oferecendo dessa forma uma alternativa de baixo custo aos adsorventes convencionais. Esses estudos têm mostrado que as biomassas vivas ou mortas tem capacidade de bioacumular ou biossorver íons metálicos, respectivamente. Entretanto; células vivas apresentam algumas dificuldades em sua utilização, pois podem morrer devido à toxicidade dos íons metálicos. Além disso, a sua utilização requer a adição de nutrientes o que acaba gerando um custo maior. Por esta razão, a biossorção por material morto tem apresentado vantagens, pois requer menos manutenção tornando-se mais baratos. Além do mais, tem provado ser mais eficiente que a bioacumulação por materiais vivos (MOFFAT, 1995; WASE; FORSTER, 1997; DAS; VIMALA; KARTHIKA, 2008).

2.3.6.2.2 Temperatura

A temperatura é um fator que pode influenciar o processo de bioadsorção de íons metálicos, dependendo do tipo de bioadsorvente utilizado.

Aksu, Sag e Kutsal (1992), relataram que a temperatura na faixa de 20 -35 °C não influencia o processo de bioadsorção de íons de Cu^{2+} pelas biomassas mortas *Chlorella vulgaris* e *Zoogloea ramigera*. Resultados semelhantes foram obtidos por Tüzün et al. (2005), onde a temperatura na faixa de 5 – 38°C não afetou a capacidade de bioadsorção de Hg^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} utilizando como biomassa a alga *Chlamydomonas reinhardtii*.

A bioadsorção de Cr^{3+} pela alga *Laminaria digitata* foi estudada em diferentes temperaturas por Dittert et al. (2012). Eles observaram que a temperatura influencia ligeiramente a capacidade de bioadsorção de Cr^{3+} . O aumento da temperatura provocou um aumento na taxa inicial de adsorção.

A bioadsorção de Pb^{2+} pelo resíduo de extração do agar-agar e pela alga *Gelidium* foi estudo por Vilar, Botelho e Boaventura (2005) a diferentes temperaturas. Verificou-se que o aumento da temperatura na faixa de 10 – 35°C promoveu um aumento pouco significativo na capacidade de bioadsorção de íons de chumbo pelas duas biomassas testadas, indicando que se trata de um processo endotérmico.

Gupta e Rastogi (2008) relataram que a mudança de temperatura afetou a capacidade de adsorção de íons chumbo pela alga verde *Spirogyra sp.* O estudo foi realizado na faixa de 20 – 40°C e a capacidade de bioadsorção para Pb^{2+} variou de 0,45 para 0,50 mmol/g, tratando-se de um processo endotérmico.

O aumento na capacidade de bioadsorção de íons metálicos com a temperatura pode ser explicado pela dissociação de espécies químicas presentes no bioadsorvente e alargamento dos poros resultando num aumento da superfície disponível para bioadsorção, o que faz com que haja mais sítios livres para a fixação dos íons metálicos, ou pela diminuição do calor de adsorção, o que facilita a remoção dos íons ligados aos sítios ativos dos bioadsorventes, os quais são depois ocupados pelo íon metálico (KRISHNAN; ANIRUDHAN, 2003; ZAKHAMA; DHAOUADI; M'HENNI, 2011).

Entretanto, alguns autores relataram que o aumento da temperatura diminui a capacidade de bioadsorção de íons metálicos (SARI; TUZEN, 2008; SARI; ULUOZLU; TUZEN, 2011). Segundo Dekhil et al. (2011), para valores de temperatura entre 20 – 40°C, o

aumento da temperatura origina um decréscimo da capacidade de bioadsorção de 96 para 71% para íons de Pb^{2+} e de 91 para 68% de íons de Cd^{2+} , indicando a natureza exotérmica do processo.

Em aplicações práticas do processo de bioadsorção, não deverá aumentar-se significativamente a temperatura, tanto por razões econômicas, como pelo fato de poder ocorrer mudanças na estrutura do bioadsorvente (WANG; CHEN, 2006).

2.3.6.2.3 pH

O pH parece ser o parâmetro mais importante nos processos de bioadsorção. O pH afeta a solução química dos metais, a atividade dos grupos funcionais contidos na biomassa e a competição do íon metálico com os prótons (DAS; VIMALA; KARTHIKA, 2008). A otimização do pH, tendo em conta as características da biomassa e do efluente, é uma etapa preliminar muito importante nos processos de bioadsorção de íons metálicos (YIPMANTIN et al., 2011).

Quando os grupos funcionais responsáveis pela bioadsorção dos íons metálicos são ligeiramente ácidos ou alcalinos, a disponibilidade dos sítios livres é dependente do pH. Para valores de pH baixos, pode ocorrer competitividade dos prótons com os íons metálicos pelo sítio ativo da biomassa, com isso pode ocorrer uma diminuição na capacidade de bioadsorção (YANG; VOLESKY, 1999). A superfície de espécies de algas marinhas contém grupos carboxílicos e sulfônicos que são fracamente ácidos, desta forma, o pH ótimo para a remoção de metais está relacionado com o pK_a desses grupos funcionais (DEKHIL et al., 2011).

O pH da solução pode influenciar significativamente a especiação iônica de alguns tipos de metais. Quando ocorre um aumento no pH, há uma diminuição da solubilidade dos complexos metálicos, o que impõe limitações ao intervalo de pH viável para o estudo da bioadsorção. Sendo assim, valores muito elevados de pH podem levar à precipitação dos complexos metálicos e devem ser evitados durante experiências de bioadsorção, pois a distinção entre adsorção e precipitação na remoção de metais é difícil. Conforme o pH, diferentes espécies metálicas podem ocorrer em solução, com diferentes afinidades para os centros ativos. Com base em diagramas de especiação é possível saber quais as espécies predominantes a cada valor de pH e sugerir um mecanismo de adsorção (VILAR, 2006).

Yipmantin et al. (2011) estudaram a influência do pH na bioadsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} na alga marinha vermelha *Chondracanthus*

chamissoi para valores de pH entre 2,0 e 6,5. Segundo os autores, abaixo de pH 2,0 a capacidade de biossorção permaneceu insignificante e aumentou progressivamente até pH 5,0. Acima de pH 5,0, a capacidade de biossorção permaneceu constante. Com base nos resultados obtidos, o valor ótimo de pH foi ajustado para 4,0 para os ensaios cinéticos e de equilíbrio.

Influência do pH da solução na capacidade de biossorção da alga marinha *Ulva lactuca* foi estudada por Areco et al. (2012) para valores de pH 2,0, 3,0, 4,0 e 5,5. A capacidade de biossorção de Pb^{2+} exibiu uma ligeira dependência do pH, enquanto Zn^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} apresentaram um perfil idêntico e com uma maior dependência do pH. Em condições ácidas, os grupos funcionais da parede da célula estão protonados, o que significa que a maioria dos locais de ligação estão ocupados por prótons, portanto, diminuindo a capacidade de biossorção.

Dekhil et al. (2011) avaliaram o efeito do pH sobre a biossorção de íons de Pb^{2+} e Cd^{2+} pela alga marinha verde *Caulerpa racemosa*, alterando os valores de pH na faixa de 2 a 8. A capacidade máxima de biossorção foi de 97% para o Pb^{2+} e 91 % para o Cd^{2+} , a pH 5. Portanto, todos os experimentos de biossorção foram realizados a pH 5. Para valores de pH muito ácidos, a capacidade de biossorção diminuiu drasticamente. O aumento da carga positiva (prótons) na superfície da biomassa em baixos valores de pH, bloqueia a abordagem dos cátions metálicos, como resultado da força repulsiva. Em contraste, quando o valor do pH aumenta, a superfície da biomassa fica carregada negativamente e a biossorção dos íons metálicos com cargas positiva (Pb^{2+} e Cd^{2+}) é mais elevada. A diminuição da capacidade de biossorção para valores de pH superiores a 5,0, segundo os autores, foi devido à formação de complexos de íons metálicos.

Portanto, é importante avaliar o impacto do pH sobre a capacidade de biossorção. De fato, frequentemente as propriedades ácido-base do biossorvente podem induzir a ligação de prótons, ou a liberação de prótons, causando variação substancial do pH. Uma mudança substancial no pH da solução durante o processo pode afetar fortemente o desempenho da capacidade de biossorção, a comparação e a interpretação dos mecanismos de adsorção (YIPMANTIN et al., 2011).

2.3.6.2.4 Concentração da biomassa

A concentração de biomassa é outra variável importante que pode afetar o processo de biossorção de íons metálicos (DEKHIL et al.,

2011). Em geral, a capacidade de bioadsorção diminui para concentrações de biomassa elevadas (GUPTA; RASTOGI, 2008; SARI; TUZEN, 2008; IBRAHIM, 2011).

Em uma dada concentração de equilíbrio, a biomassa vai adsorver mais íons metálicos, quanto maior for a distância entre as células (MEHTA; GAUR, 2005). Tem sido sugerido que interações eletrostáticas entre as células podem ser um fator significativo na relação entre a concentração de biomassa e adsorção de metal. Concentrações muito elevadas de biomassa podem exercer um efeito de escudo, protegendo os sítios ativos que seriam ocupados pelo metal, como resultado, uma menor quantidade de captação de metal por unidade de biomassa seria obtida (ITOH; YUASA; KOBAYASHI, 1975; DEKHIL et al., 2011).

Karthikeyan, Balasubramanian e Iyer (2007) estudaram o efeito da concentração das algas *Ulva fasciata* e *Sargassum sp.* entre 0,25 e 5,0 g/L na remoção de cobre. A capacidade máxima de bioadsorção foi obtida para a razão entre massa de alga e o volume de solução de 1 g/L. Em concentrações mais elevadas de biomassa poderá haver a formação de agregados de biomassa, reduzindo a área superficial disponível para bioadsorção do metal.

Dekhil et al. (2011) avaliaram a influência da razão sólido/líquido na bioadsorção dos metais cádmio e chumbo pela alga *Caulerpa racemosa*. A concentração de biomassa utilizada variou entre 2 – 40 g/L.

Tamilselvan, Saurav e Kannabiran (2012) verificaram que a capacidade de bioadsorção dos metais Cr^{6+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} é altamente dependente da concentração da biomassa *Sargassum wightii* e *Caulerpa racemosa*.

2.3.7 Adsorção em coluna de leito fixo

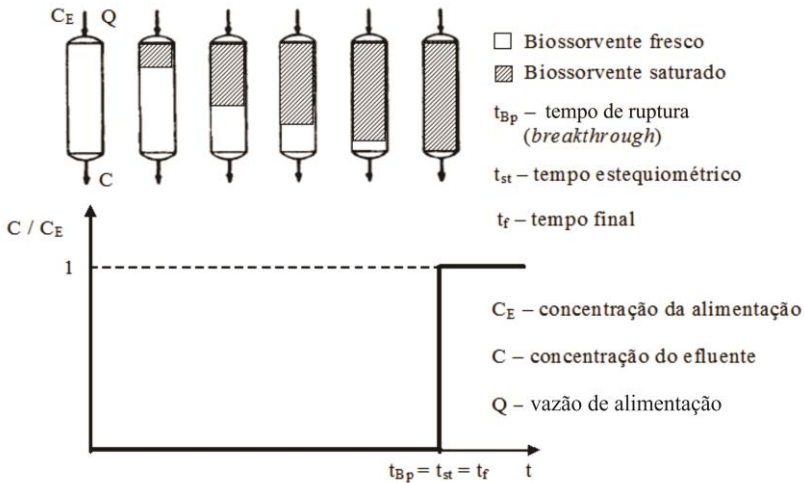
Numerosos estudos de bioadsorção de metais em regime descontínuo têm sido relatados na literatura. No entanto, em aplicações práticas a maioria dos processos de separação e purificação, que utilizam a tecnologia de adsorção envolvem operações em fluxo contínuo. Este tipo de sistema permite tratar grandes volumes de solução, embora limitado pela capacidade de retenção do bioadsorvente (Vilar, 2006).

A eficácia de um bioadsorvente pode ser avaliada a partir das curvas de concentração versus tempo, chamadas de curvas de ruptura e tem sido considerada a base mais comum para avaliação do

comportamento de bioissorvente (PARK; KNAEBEL, 1992; CHU, 2004; MUHAMAD; DOAN; LOHI, 2010). As curvas de ruptura dependem da geometria da coluna, condições operacionais, propriedades de transporte, efeitos de calor e isoterma (s) de equilíbrio de adsorção (PARK; KNAEBEL, 1992).

Em condições ideais (temperatura constante, sem efeitos dispersivos, escoamento pistão do fluido e equilíbrio favorável) o processo de adsorção (na saturação de um leito fixo) pode ser esquematizado conforme ilustrado na Figura 7.

Figura 7. Curva de ruptura em coluna de leito fixo em condições ideais.



Fonte: (VILAR, 2006).

Em casos reais, devido a diversos tipos de interferências, tais como os efeitos cinéticos dispersivos, o processo de adsorção não se desenvolve como uma frente abrupta, mas segundo uma onda de concentração com frente dispersiva que define uma zona de transferência de massa em forma de *S* como se pode verificar na Figura 8. Para um dado tempo *t*, existem na coluna de leito fixo três regiões diferentes. Na região próxima da entrada, o bioissorvente está saturado. Na região próxima do fundo da coluna, o bioissorvente está fresco e na região intermediária, definida como a região de transferência de massa (MTZ – Mass Transfer Zone), a concentração apresenta um perfil em forma de *S* (VILAR, 2006).

O comprimento da MTZ é definido por:

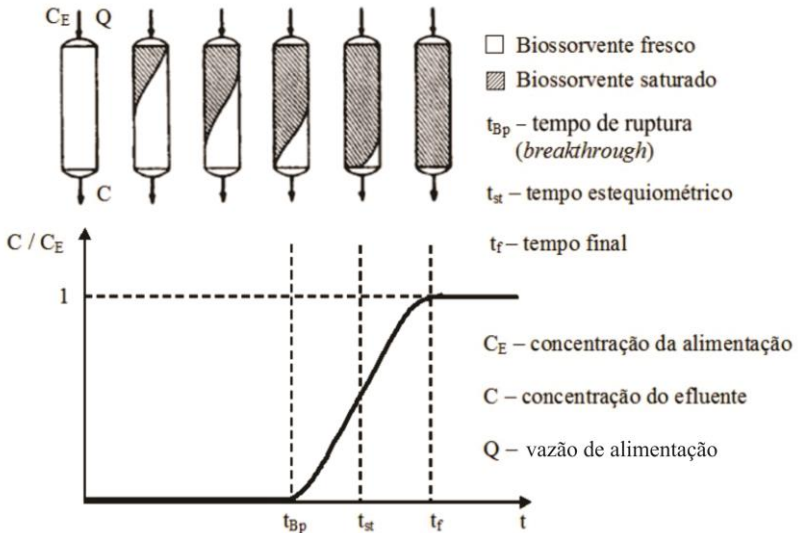
$$MTZ = 2 L' \frac{t_{st} - t_{Bp}}{t_{st}} \quad (1)$$

em que L' é o comprimento da coluna.

A fração de leito não utilizado (LUB-*Length of Unused Bed*) é definida como a razão entre a diferença ($t_{st} - t_{Bp}$) e t_{st} , e é descrita pela equação seguinte:

$$LUB = 1 - \frac{t_{Bp}}{t_{st}} \quad (2)$$

Figura 8. Curva de ruptura em coluna de leito fixo em condições reais.



Fonte: (VILAR, 2006).

Segundo Cooney (1999), quando a concentração de ruptura é alcançada, ou seja, atinge-se um nível de concentração de contaminante máximo, então a operação desse sistema é encerrada. É muito comum industrialmente operar esses sistemas com duas colunas de adsorção ligadas em paralelo, pois quando se chega à concentração máxima na primeira coluna, o fluxo é redirecionado para a outra coluna, evitando

assim, interrupções do processo e contaminação dos corpos de água.

2.3.7.1 Estudos de biossorção em colunas de leito fixo

Os trabalhos apresentados a seguir elucidam a grande diversidade de aplicação do processo de biossorção na remoção de metais em colunas de leito fixo.

A biossorção de cádmio numa coluna de leito fixo, usando a alga marinha *Ascophyllum nodosum*, foi apresentada por Volesky e Prasetyo (1994). A coluna utilizada, em escala laboratorial, possuía as dimensões de 70,5 cm de comprimento e 0,4 cm de diâmetro interno. A solução de alimentação continha uma concentração de cádmio de 10 mg/L. Curvas de ruptura foram obtidas para quatro diferentes velocidades de vazão, na faixa 24-96 m/h. As curvas de ruptura de eluição obtidas mostraram um deslocamento para a origem com o aumento da velocidade. O aumento da velocidade de 24 m/h para 96 m/h originou uma diminuição do tempo necessário para a completa saturação da coluna, de 100 h para cerca de 50 h. Segundo os autores, a utilização de vazões elevadas reduz o tempo de contato entre o cádmio em solução com a biomassa, permitindo assim menos tempo para a biossorção ocorrer, conduzindo a uma ruptura precoce de cádmio. No entanto, o uso de baixas taxas de fluxo resultou em longos tempos do processamento global, o que pode não ser desejável na prática, quando grandes volumes de águas residuais de metal têm de ser processadas.

Vilar et al. (2008) utilizaram a alga marinha *Gelidium* e resíduos da indústria de extração de ágar que foi imobilizado num polímero orgânico formando grânulos para remoção contínua de Cu^{2+} a partir de soluções aquosas em uma coluna de leito fixo. O efeito da concentração inicial de metal, temperatura e força iônica foi avaliado. Para uma mesma vazão obteve-se que com o aumento da concentração de alimentação de cobre o tempo de ruptura diminuiu. Com soluções de alimentação de 50 e 25 mg/L de Cu^{2+} , a um pH 5,3 a capacidade de biossorção obtida foi de 0,2 e 0,05 mmol/g respectivamente, para alga *Gelidium* para os grânulos. O pH do efluente diminuiu ao longo do tempo de ruptura dos íons de cobre, o que indica que a troca iônica é um dos mecanismos envolvidos no processo de biossorção. A temperatura teve pouca influência sobre a capacidade de biossorção do metal e o aumento da força iônica reduz a capacidade de biossorção. A regeneração dos biossorventes foi 100% eficiente e rápida, utilizando uma solução de HNO_3 0,1 M.

Muhamad, Doan e Lohi (2010) avaliaram a biossorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} pela palha de trigo (*Triticum sativum*) em coluna de leito fixo. Experimentos foram realizados variando-se a vazão de entrada de $1,10 \times 10^{-3}$ a $3,67 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ e a altura do leito de 0,5 a 2,0 cm. Os autores observaram que a forma e inclinação das curvas de ruptura mudam significativamente com a altura do leito. A inclinação da curva com um leito de 2,0 m é menor do que a de um leito menor, especialmente com taxas de fluxo de líquido inferiores. Para um leito mais alto, um maior volume de solução de metal poderia ser tratado e uma maior porcentagem de remoção foi obtida, no entanto, a imobilização de metal por unidade de massa de palha de trigo permaneceu relativamente constante para diferentes alturas de leito. Quando a vazão aumentou de $1,10 \times 10^{-3}$ para $3,67 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ as curvas de ruptura se deslocaram para uma escala de tempo menor. Para uma altura de leito de 2,0 m, a porcentagem de remoção de Cd^{2+} diminuiu cerca de 30% quando a vazão da solução de alimentação aumentou cerca de 2,7 vezes. A mesma tendência foi observada para o Cu^{2+} . Quando a taxa de fluxo aumentou, o tempo de residência da solução aquosa na coluna diminuiu, resultando em menos íons metálicos adsorvidos pela biomassa e, portanto, a porcentagem de remoção de metal diminuiu.

A biossorção de Pb^{2+} e Cd^{2+} a partir de soluções aquosas, pela alga marinha protonada *Sargassum glaucescens* foi estudada por Naddafi et al. (2007) em uma coluna de leito fixo. A biossorção seletiva de Pb^{2+} e Cd^{2+} , foi investigada em um sistema binário com a concentração inicial de 1 mM para cada íon metálico. As capacidades de biossorção seletiva de Pb^{2+} e Cd^{2+} foram 1,18 e 0,22 mmol/g, respectivamente. Portanto, o biossorvente mostrou uma maior afinidade para os íons de Pb^{2+} do que para os íons de Cd^{2+} . O tempo de contato ótimo foi de 5-10 minutos. O biossorvente foi regenerado com uma solução de HCl 0,1 M e foi alcançada uma eficiência de regeneração cerca de 60%, sendo obtida uma capacidade de biossorção de Pb^{2+} pela biomassa regenerada de 0,75 mmol/g, enquanto que para a biomassa inicial foi de 1,24 mmol/g. O monitoramento do pH do efluente da coluna apresentou a liberação simultânea de H^+ , com a captação de metais pesados, indicando um processo de troca iônica.

Borba et al. (2006) investigaram a biossorção de Ni^{2+} pelas algas marinhas *Sargassum Filipendula* em uma coluna de leito fixo sob as seguintes condições experimentais: temperatura de 30 °C e pH 3,0. As curvas de ruptura experimentais foram obtidas variando a vazão na faixa de 2-8 mL/min. Um modelo matemático foi desenvolvido para descrever

a adsorção de íons de níquel na coluna de leito fixo. O efeito da vazão da solução de alimentação nas curvas de ruptura foi considerado significativo, onde maiores taxas de fluxo resultaram em curvas de ruptura mais inclinadas e tempos mais baixos de saturação. Com uma vazão de 8mL/min obteve-se uma capacidade de biossorção para níquel de 0,634 mmol/g.

Vilar et al. (2008) utilizaram algas marinhas *Gelidium* e resíduos da indústria de extração de ágar imobilizado num polímero orgânico formando grânulos para remoção contínua de Pb^{2+}/Cu^{2+} e Pb^{2+}/Cd^{2+} a partir de soluções aquosas em uma coluna de leito fixo. Os autores utilizaram a equação de Langmuir para descrever o equilíbrio de biossorção do sistema binário. Os resultados obtidos pelos autores demonstraram que o tempo de ruptura do cobre e cádmio é inferior ao do chumbo nos dois biossorbentes, devido à menor afinidade dos metais Cu^{2+} e Cd^{2+} pelos grupos presentes na superfície do biossorbente. No sistema Pb^{2+}/Cu^{2+} a concentração de alimentação foi de aproximadamente 0,787 mmol/L de Cu^{2+} e 0,241 mmol/L de Pb^{2+} . As capacidades de biossorção no final dos experimentos foram de 0,171 mmol/g e 0,043 mmol/g para o Cu^{2+} e 0,067 mmol/g e 0,014 mmol/g para o Pb^{2+} , respectivamente para a alga *Gelidium* e para os grânulos, a pH 3,6. O Cu^{2+} foi adsorvido em maior quantidade porque a sua concentração molar a entrada da coluna era cerca de 3,3 vezes superior. No sistema Pb^{2+}/Cd^{2+} foi determinado uma concentração de íons cádmio à saída da coluna superior à da alimentação, isso se deve a competitividade entre íons de Pb^{2+} e Cd^{2+} , sendo que o Pb^{2+} tem uma maior afinidade pelos sítios da biomassa, fazendo com que os íons de Cd^{2+} sejam expulsos dos sítios ativos. Entretanto, esse efeito foi menor no sistema Pb^{2+}/Cu^{2+} . A dessorção dos íons Cd^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} ocorreu de forma rápida e 100% eficaz utilizando como eluente uma solução de HNO_3 0,1M. De acordo com os resultados obtidos o mecanismo envolvido no processo de biossorção foi o de troca iônica entre prótons e íons metálicos.

Aguayo-Villarreal et al. (2011) utilizaram penas de galinha para estudar a biossorção de íons de Zn^{2+} em coluna de leito fixo. A coluna de vidro utilizada nas experiências possui as dimensões de 2,5 cm de diâmetro interno e 13 cm de altura. Curvas de ruptura foram obtidas para diferentes condições de vazão da solução de alimentação, pH e concentração inicial de metal. Os autores concluíram que as características destas curvas de ruptura são dependentes das condições de operação da coluna, especialmente do pH e vazão de

alimentação. Em geral, o avanço das curvas obtidas representaram uma curva tipicamente observada em processos de bioissorção, com forma em S.

2.3.8 Dessorção e reutilização do bioissorvente

Para a utilização do processo de bioissorção como tratamento alternativo de efluentes industriais, a regeneração do bioissorvente pode ser decisiva para manter os custos de operação baixos e abrir a possibilidade de recuperar os metais extraídos da solução.

No processo de dessorção os metais são removidos do bioissorvente com uma solução apropriada, de forma a obter um pequeno volume de solução concentrada em metais. No geral, as espécies catiônicas são facilmente libertadas do bioissorvente para a solução, por uma simples lavagem com uma solução ácida (VOLESKY, 2003).

Na Tabela 16 encontram-se diferentes tipos de eluentes utilizados para dessorção de metais em diferentes bioissorventes.

Deng et al. (2007) analisaram a eficiência dos eluentes HNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, EDTA (0,10 e 0,01 M) e H_2O na dessorção de chumbo da alga verde *Cladophora fascicularis*. Os pesquisadores verificaram que os eluentes EDTA e HNO_3 eram mais eficientes do que os outros eluentes. A dessorção utilizando água destilada foi quase insignificante. A recuperação com 0,1 mol/L de HNO_3 foi de 85 %, entretanto, o HNO_3 pode nitrificar o bioissorvente, o que não é desejável. A solução de 0,01 mol/L de Na_2EDTA pode recuperar 82% de Pb^{2+} mostrando-se como um ótimo eluente para a recuperação dos metais adsorvidos na biomassa.

Aldor, Fourest e Volesky (1995) estudaram a eficiência de diferentes eluentes (K_2CO_3 , NaHCO_3 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , NH_4Cl , EDTA, NaCl , CaCl_2 e H_2O) na dessorção de cádmio da alga *Sargassum fluitans*. Verificaram que a solução de HCl 0,1 M era o eluente mais apropriado, não havendo destruição da biomassa, nem perda de afinidade do bioissorvente pelo cádmio em três ciclos consecutivos de adsorção/dessorção.

Sari, Uluozlu e Tuzen (2011) investigaram a bioissorção de arsênio por algas verdes *Maugeotia genuflexa*. Segundo os autores o bioissorvente pode ser regenerado utilizando uma solução de 0,5 M HCl , com recuperação de até 96 % e obteve-se uma ligeira diminuição de cerca de 20 % de recuperação de íons As^{3+} , após 10 ciclos consecutivos de adsorção - dessorção.

Um processo alternativo à dessorção e reutilização é a incineração do biossorvente saturado com metal, produzindo uma cinza com uma concentração elevada de metal. Este processo também pode ser usado como método final de eliminação da biomassa carregada com metal. Se o processo envolver espécies metálicas tóxicas e radioativas, a biomassa pode ser esterilizada por micro-ondas e posteriormente encapsulada num material inerte para deposição final. A esterilização da biomassa é necessária para prevenir a libertação de qualquer tipo de contaminação (WASE; FOUREST, 1997).

Tabela 16. Eluentes usados em diferentes sistemas de biossorção alga - metal (WASE; FOUREST, 1997; CHOJNACKA; CHOJNACKI; GÓRECKA, 2005; DENG et al., 2007; COSTA et al., 2010).

Biossorvente	Metal	Eluente
<i>Sargassum natans</i>	Ouro	0,1 M tioureia
		0,02 M sulfato férrico Amoniacal
<i>Ascophyllum nodosum</i>	Cobalto	0,01 M CaCl ₂
	Ouro	0,1 M tioureia, Mercaptoetanol
<i>Chlorella vulgaris</i>	Mercúrio	Mercaptoetanol
	Cobre, Prata	0,075 M acetato de sódio
<i>Chlorella salina</i>	Cobalto, Zinco, Manganês	0,1 M ácido mineral ou 0,5 M NaCl
<i>Green microalgal sp.</i>	Urânio	0,1 M EDTA
<i>Pelvetia canaliculata</i>	Chumbo	0,1 HNO ₃
<i>Spirulina sp.</i>	Cromo, Cádmiio, Cobre	0,1 M HNO ₃ e EDTA
<i>Clodophora fascicularis</i>	Chumbo, Cobre	0,01 M Na ₂ EDTA

3. MODELAGEM MATEMÁTICA

A modelagem matemática no processo de biossorção é uma ferramenta útil se esta for capaz de representar a variação da concentração dos íons metálicos em função do tempo de contato. Os modelos são ferramentas importantes a partir do momento que queremos transferir a tecnologia em escala de bancada para escala industrial. Modelos adequados ajudam na análise e interpretação dos dados experimentais, identificação dos fenômenos (mecanismos) do processo, previsão de respostas a mudanças de condições de operação e otimização dos processos. No desenvolvimento dos modelos matemáticos assume-se hipóteses que reduzem a sua complexidade matemática e tempo de processamento dos dados, tentando-se simultaneamente otimizar a precisão das previsões teóricas em comparação com os dados experimentais.

O mecanismo de biossorção presente neste estudo envolve basicamente três processos consecutivos. Inicialmente, os íons metálicos difundem-se através do filme em torno da superfície do biossorvente. Em seguida, têm de se difundir através da camada de gel do biossorvente (poros) para os sítios ativos. Finalmente, ligam-se aos grupos funcionais do biossorvente (VILAR, 2006).

3.1 QUANTIFICAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS

Considerando a superfície da alga *Pelvetia canaliculata* como polifuncional, cada sítio ativo, i , de uma dada classe de grupo funcional, L , reage com íons hidrogênio, segundo a reação:



Esta reação é caracterizada pela constante de equilíbrio intrínseca do próton para os sítios ativos i , $K_{i,H}^{int}$. Considerando que os coeficientes de atividade na fase sólida são iguais $f_{L_i} = f_{L_iH}$ obtém-se:

$$K_{i,H}^{int} = \frac{c_{L_iH}}{c_{L_i}c_{H_s}} \quad (4)$$

Onde

$$C_{H_s} = C_H \exp\left(-\frac{F\Psi_S}{RT}\right) \quad (5)$$

em que C_{L_i} é a concentração total do sítio ativo L_i , C_{L_iH} é a concentração dos sítios ativos protonados, C_{H_s} e C_H representam a concentração do próton na superfície e na solução, F é a constante de Faraday, $\exp(-F\Psi_S/RT)$ é o fator Boltzmann que expressa a interação coulombiana a que o próton está sujeito devido ao campo elétrico e Ψ_S é o potencial local do grupo funcional no polieletrólito em relação ao potencial no interior da solução. Esta definição é uma aproximação, pois admite que todos os grupos estão sujeitos ao mesmo potencial, Ψ_S .

Pode definir-se o grau de protonação, $\theta_{i,H}$, para um grupo do tipo i como:

$$\theta_{i,H} = \frac{C_{L_iH}}{C_{L_iH} + C_{H_s}} \quad (6)$$

Combinando a Equação (4) com a Equação (6) obtém-se uma equação que é matematicamente equivalente à isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{K_{i,H}^{int} C_{H_s}}{1 + K_{i,H}^{int} C_{H_s}} \quad (7)$$

Em um ligante heterogêneo a equação anterior representa a ligação a um tipo específico de grupo e designa-se por isoterma local. Uma alternativa é definir uma constante de afinidade aparente:

$$K_{i,H} = K_{i,H}^{int} \exp\left(-\frac{F\Psi_S}{RT}\right) \quad (8)$$

que conduz a:

$$\theta_{i,H} = \frac{K_{i,H} C_H}{1 + K_{i,H} C_H} \quad (9)$$

Esta equação tem a vantagem de C_H ser experimentalmente acessível e a desvantagem de $K_{i,H}$ ser uma constante condicional, dependente da força iônica do meio e do pH. Para adsorventes heterogêneos, com uma distribuição contínua de afinidades, o grau de protonação total, $\theta_{T,H}$, dado pela integral do grau de protonação dos diferentes grupos na ausência de metais é:

$$\theta_{T,H} = \int_{\Delta \log K_{i,H}^{int}} \theta_{i,H}(K_{i,H}^{int}, C_{H_S}) f_i(\log K_{i,H}^{int}) d(\log K_{i,H}^{int}) \quad (10)$$

em que $f_i(\log K_{i,H}^{int})$ é a função de distribuição contínua das constantes de afinidade intrínsecas do próton, $\theta_{i,H}(K_{i,H}^{int}, C_{H_S})$ é a isoterma local e $\Delta \log K_{i,H}^{int}$ é o intervalo de $\log K_{i,H}^{int}$ considerado. Esta equação pode ser resolvida analiticamente, assumindo que a isoterma local do próton é dada pela Equação (7) e que a função de distribuição contínua das constantes de afinidade aparente é dada por uma distribuição quase-Gaussiana sugerida por Sips (1948), representada pela equação seguinte:

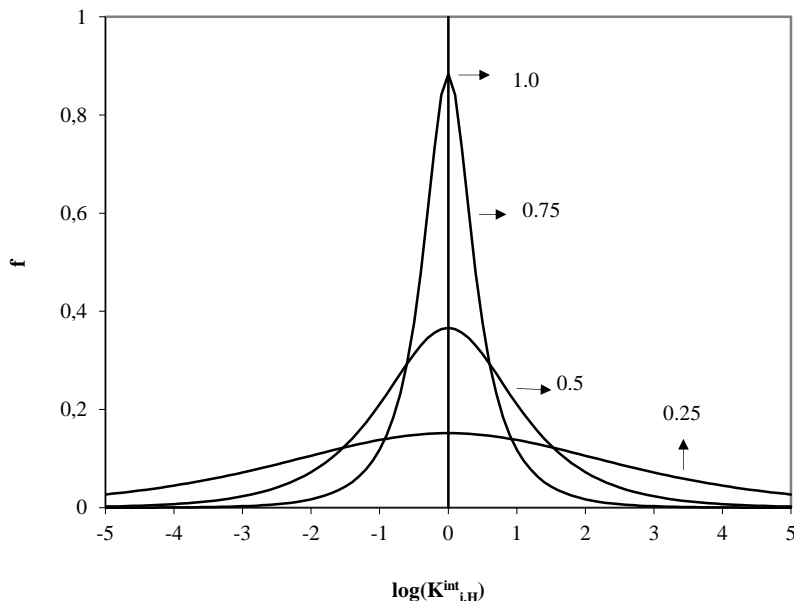
$$f_i(\log K_{i,H}^{int}) = \frac{\ln(10) \sin(m_H \pi)}{\left\{ \pi \left[\left(\frac{K_{i,H}^{int}}{K'_H} \right)^{-m_H} + 2 \cos(m_H \pi) + \left(\frac{K_{i,H}^{int}}{K'_H} \right)^{m_H} \right] \right\}} \quad (11)$$

O resultado da integração é conhecido como isoterma de Langmuir-Freundlich:

$$\theta_{T,H} = \frac{(K'_H C_H)^{m_H}}{1 + (K'_H C_H)^{m_H}} \quad (12)$$

onde K'_H é o valor médio da distribuição de afinidades do próton e m_H está relacionado com a largura da distribuição de Sips, podendo ter valores entre 0 e 1, que representam, respectivamente, uma largura infinita e uma largura nula. É importante notar que o parâmetro m_H é uma medida da heterogeneidade global, em que se inclui a heterogeneidade química e as repulsões eletrostáticas. A Figura 9 apresenta um exemplo do efeito da variação de m_H sobre a distribuição de Sips. Pode-se verificar que à medida que aumenta o valor de m_H a heterogeneidade diminui, isto é, os sítios ativos apresentam constantes de afinidade intrínsecas muito próximas, o que nos permite identificá-los como um grupo homogêneo. Já à medida que m_H diminui, a distribuição de constante de afinidades intrínsecas é mais alargada, o que caracteriza o biossorvente como um conjunto de grupos heterogêneos.

Figura 9. Distribuição de Sips (f) para $m_H = 0,25; 0,5; 0,7$ e $1,0$, considerando $\log K'_H = 0$.



A medida experimental que se tem acesso é a quantidade de grupos desprotonados, Q_H , que por sua vez depende do grau de protonação, através da equação seguinte:

$$Q_H = Q_T \sum_j \gamma_j \left(1 - (\theta_{T,H})_j\right) = \sum_j Q_{\max,j} \left(1 - (\theta_{T,H})_j\right) \quad (13)$$

onde γ_j é a fração da classe de sítios ativos j , Q_T é a quantidade total de centros ativos (mmol/g) e $Q_{\max,j}$ é a carga total da classe de sítios ativos j . Nesse trabalho foram considerados dois tipos de grupos funcionais diferentes, os ácidos ($j=1$) e os básicos ($j=2$). Sendo assim, a equação é dado por:

$$Q_H = Q_{\max,1} \left(1 - \frac{(K'_{1,H} C_H)^{m_{H,1}}}{1 + (K'_{1,H} C_H)^{m_{H,1}}}\right) + Q_{\max,2} \left(1 - \frac{(K'_{2,H} C_H)^{m_{H,2}}}{1 + (K'_{2,H} C_H)^{m_{H,2}}}\right) \quad (14)$$

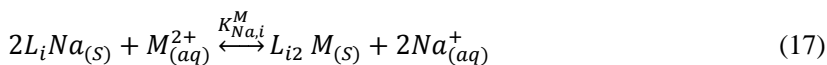
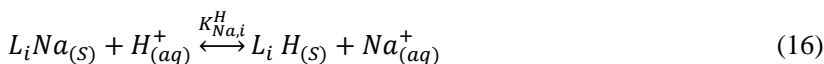
Rearranjando a equação 14 obtém-se:

$$Q_H = \frac{Q_{max,1}}{1+(K'_{1,H}C_H)^{m_{H,1}}} + \frac{Q_{max,2}}{1+(K'_{2,H}C_H)^{m_{H,2}}} \quad (15)$$

3.2 MODELO DE EQUILÍBRIO (LEI DE AÇÃO DAS MASSAS)

3.2.1 Sistema batelada monocomponente

Considerando tanto os grupos carboxílicos (L_1) monovalentes como os grupos sulfônicos (L_2), como os responsáveis pela adsorção dos metais e inicialmente saturados com sódio, o sistema de troca iônica pode ser descrito pelas seguintes reações (HELFFERICH, 1995):



onde M pode ser o metal Cd^{2+} ou Pb^{2+} .

A normalidade total permanece constante durante a reação e é expressa por:

$$C_T = 2C_{M_0} + C_{H_0} + C_{Na_0} = 2C_M + C_H + C_{Na} \text{ (mEquiv/L)} \quad (18)$$

A concentração de sítios de ligação permutáveis é a soma das concentrações dos elementos envolvidos na fase sólida e é dada por:

$$q_{T,i} = 2q_{M_i} + q_{H_i} + q_{Na_i} \text{ (mEquiv/g)} \quad (19)$$

onde $i = 1$ (grupos carboxílicos), $i = 2$ (grupos sulfônicos) e, $q_T = q_{T,1} + q_{T,2}$.

Os coeficientes de seletividade correspondentes podem ser definidos como:

$$\alpha_{Na,i}^H = \frac{q_{H,i} C_{Na}}{q_{Na,i} C_H} \quad (20)$$

$$\alpha_{Na,i}^M = \frac{q_{M,i} C_{Na}^2 q_{T,i}}{q_{Na,i}^2 C_M C_T} \quad (21)$$

Considerando as Equações (18 – 21), a seguinte expressão pode ser obtida:

$$q_{H,i} = \frac{-\left(1 + \frac{C_{Na}}{\alpha_{Na,i}^H C_H}\right) + \sqrt{\left(1 + \frac{C_{Na}}{\alpha_{Na,i}^H C_H}\right)^2 + 8 \frac{\alpha_{Na,i}^M C_M C_T}{(\alpha_{Na,i}^H)^2 C_H^2}}}{4 \frac{\alpha_{Na,i}^M C_M C_T}{(\alpha_{Na,i}^H)^2 C_H^2 q_{T,i}}} \quad (22)$$

$$q_{M,i} = \frac{\alpha_{Na,i}^M C_M C_T}{(\alpha_{Na,i}^H)^2 C_H^2 q_{T,i}} \left\{ \frac{-\left(1 + \frac{C_{Na}}{\alpha_{Na,i}^H C_H}\right) + \sqrt{\left(1 + \frac{C_{Na}}{\alpha_{Na,i}^H C_H}\right)^2 + 8 \frac{\alpha_{Na,i}^M C_M C_T}{(\alpha_{Na,i}^H)^2 C_H^2}}}{4 \frac{\alpha_{Na,i}^M C_M C_T}{(\alpha_{Na,i}^H)^2 C_H^2 q_{T,i}}} \right\}^2 \quad (23)$$

Para todos os casos, a quantidade de contaminante adsorvido no equilíbrio, q , em cada sistema, é calculada pela Equação 24 através de um balanço de massa ao sistema fechado, considerando que o contaminante que não se encontra na solução está adsorvido na fase sólida.

$$V \frac{dc_j}{dt} + W \frac{d\langle q_j \rangle}{dt} = 0 \quad (24)$$

em que V é o volume da fase líquida no reator (L), C_j é o concentração de espécies j na fase fluida (mmol/L), t é o tempo (min), W é a massa de alga (g) e $\langle q_j \rangle$ é a concentração total de espécies j na fase adsorvida (mmol/g).

3.2.2 Sistema batelada multicomponente

Considerando tanto os grupos carboxílicos (L_1) monovalentes como os grupos sulfônicos (L_2), como os responsáveis pela adsorção dos

metais e inicialmente saturados com sódio, o sistema de troca iônica pode ser descrito pelas reações 16 e 17 (HELFFERICH, 1995), onde M pode ser o metal Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ou Zn^{2+} .

A normalidade total permanece constante durante a reação e é expressa pela Equação 18.

A concentração de sítios de ligação permutáveis é a soma das concentrações dos elementos envolvidos na fase sólida e é dada por:

$$q_{T,i} = 2q_{Cd,i} + 2q_{Pb,i} + 2q_{Cu,i} + 2q_{Zn,i} + q_{H,i} + q_{Na,i} \quad (\text{mEquiv/g}) \quad (25)$$

onde $i = 1$ (grupos carboxílicos), $i = 2$ (grupos sulfônicos) e, $q_T = q_{T,1} + q_{T,2}$.

Os coeficientes de seletividade correspondentes podem ser definidos pelas Equações 20 e 21.

Considerando as Equações (18, 20, 21 e 25), a seguinte expressão pode ser obtida:

$$q_{H,i} = \frac{-\left(1 + \frac{C_{Na}}{\alpha_{Na,i}^H C_H}\right) + \sqrt{\left(1 + \frac{C_{Na}}{\alpha_{Na,i}^H C_H}\right)^2 + 8 \frac{C_T}{(\alpha_{Na,i}^H)^2 C_H^2} (\alpha_{Na}^{Cd} C_{Cd} + \alpha_{Na}^{Pb} C_{Pb} + \alpha_{Na}^{Cu} C_{Cu} + \alpha_{Na}^{Zn} C_{Zn})}}{4 \frac{C_T}{(\alpha_{Na,i}^H)^2 C_H^2 q_T} (\alpha_{Na}^{Cd} C_{Cd} + \alpha_{Na}^{Pb} C_{Pb} + \alpha_{Na}^{Cu} C_{Cu} + \alpha_{Na}^{Zn} C_{Zn})} \quad (26)$$

$$q_{Cd,i} = \frac{\alpha_{Na,i}^{Cd}}{(\alpha_{Na,i}^H)^2} \frac{C_{Cd}}{C_H^2} \frac{C_T}{q_{T,i}} q_H^2 \quad (27)$$

$$q_{Pb,i} = \frac{\alpha_{Na,i}^{Pb}}{(\alpha_{Na,i}^H)^2} \frac{C_{Pb}}{C_H^2} \frac{C_T}{q_{T,i}} q_H^2 \quad (28)$$

$$q_{Cu,i} = \frac{\alpha_{Na,i}^{Cu}}{(\alpha_{Na,i}^H)^2} \frac{C_{Cu}}{C_H^2} \frac{C_T}{q_{T,i}} q_H^2 \quad (29)$$

$$q_{Zn,i} = \frac{\alpha_{Na,i}^{Zn}}{(\alpha_{Na,i}^H)^2} \frac{C_{Zn}}{C_H^2} \frac{C_T}{q_{T,i}} q_H^2 \quad (30)$$

Para todos os casos, a quantidade de contaminante adsorvido no equilíbrio, q , em cada sistema, é calculada pela Equação 24.

3.3 MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

3.3.1 Sistema batelada monocomponente

Várias etapas da transferência de metal a partir de solução aquosa para os sítios de ligação da biomassa têm sido relatados na literatura (TSEZOS; NOH; BAIRD, 1988; WASE; FORSTER, 1997; PURANIK; MODAK; PAKNIKAR, 1999; VOLESKY, 1990). As cinéticas em batelada foram descritas usando um modelo de transferência de massa com base nos seguintes pressupostos:

- (1) Todos os sítios de ligação da parede celular estão facilmente disponíveis para a adsorção do metal, quando a biomassa é utilizada como uma suspensão de células livres num reator descontínuo perfeitamente agitado, portanto, o efeito de difusão do filme externo na taxa de bioadsorção é considerado negligenciável e ignorado em qualquer análise de engenharia.
- (2) A taxa de adsorção é controlada pela difusão homogênea no interior da partícula.
- (3) O processo de bioadsorção é isotérmico e a quantidade de metal ligado está em equilíbrio com a concentração de metal na fase aquosa, tal como formulado no modelo de equilíbrio de adsorção (Equação 23).
- (4) As partículas de biomassa de algas são consideradas como placas planas finas e uniformes. Portanto, a taxa global de adsorção é controlada pela difusão intrapartícula na direção normal à superfície das partículas.

O modelo de transferência de massa foi aplicado com o objetivo de demonstrar que o perfil de concentração dentro da partícula pode ser previsto pelo modelo da força motriz linear.

O balanço de massa parcial do reator é determinado pela equação 24.

O balanço de massa para espécies iônicas sobre a partícula é representado por:

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = D_{h,j} \frac{\partial^2 q_j}{\partial z^2} \quad (31)$$

onde $D_{h,j}$ é a difusividade homogênea no interior da partícula para cada espécie j (cm^2/s) e z é a distância (expressa em cm) do plano de simetria.

Considerando a concentração média de metal no interior da partícula em vez de um perfil de concentração, tal como no modelo descrito acima, obtêm-se a seguinte equação (GLUECKAUF; COATES, 1947):

$$\frac{d\langle q_j \rangle}{dt} = k_{p,j} \times a_p \left[q_j^* - \langle q_j \rangle \right]; a_p = \frac{1}{R};$$

$$k_{p,j} \times a_p = \frac{D_{h,j}}{3R^2} = \frac{3}{\tau_{d,j}} \quad (32)$$

onde $k_{p,j}$ é o coeficiente de transferência de massa para difusão intrapartícula das espécies j (cm/s), a_p é a área específica das placas finas ($1/\text{cm}$), $\tau_{d,j}$ é a constante de tempo para difusão das espécies na partícula (s), q_j^* é a concentração de equilíbrio na fase sólida e R é a metade da espessura das placas finas (cm).

Condições iniciais:

$$t = 0, C_H = 10^{(-pH_0 + 3)} \text{ mmol/L}, C_{Na} = 0 \text{ mmol/L}, C_M = C_{M,0},$$

$$\langle q_M \rangle = 0 \text{ mmol/g}; \langle q_{Na} \rangle = 2,5 \text{ mmol/g}.$$

onde M pode ser o metal Cd^{2+} ou Pb^{2+} .

O sistema de equações diferenciais ordinárias (problema de valor inicial ODE's) foi integrado no tempo usando o solver LSODA (PETZOLD, 1983). Esta rotina resolve problemas de valor de condição inicial para sistemas rígidos e não rígidos para ODE's de primeira-ordem. Os parâmetros foram obtidos por ajuste do modelo aos

resultados experimentais minimizando a soma dos quadrados residual usando um algoritmo de programação quadrático sucessivo (SQP).

3.3.2 Sistema batelada multicomponente

Neste modelo consideram-se os mesmos pressupostos descritos no item 3.3.1 com a única exceção do modelo de equilíbrio. As espécies j podem ser H^+ , Na^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} .

O equilíbrio em bioissorção multicomponente é descrito pelas equações 26-30.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental foi realizado no LSRE-Laboratório de Processos de Separação e Reação, Laboratório Associado LSRE/LCM, localizado no Departamento de Engenharia Química, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, em Portugal, através do Projeto CAPES/FCT n. 279/2010 - Cooperação Internacional.

Através dessa cooperação internacional já foram realizados e publicados trabalhos para remoção de Cr^{3+} e Cr^{6+} utilizando como bioissorvente macroalgas marinhas *Laminaria digitata* e *Sargassum cymosum* (DITTERT et al., 2012; DE SOUZA et al., 2013; DITTERT et al., 2013) e remoção de Cu^{2+} e Zn^{2+} utilizando como bioissorvente macroalga *Pelvetia canaliculata* (GIRARDI et al., 2014). Uma parte dos resultados apresentados nessa tese foram publicados na revista Chemical Engineering Journal no volume 242 de 2014 (HACKBARTH et al., 2014).

4.1 PREPARAÇÃO DO BIOSSORVENTE

A alga marrom *Pelvetia canaliculata* foi coletada na costa Norte de Portugal. A biomassa foi lavada com água deionizada para remover impurezas (que podem ser, desde outro tipo de algas colhidas conjuntamente, até excesso de areia, sais ou poeira que se depositam na alga). Posteriormente as algas foram secas ao sol, seguindo-se de uma secagem na estufa (BINDER ED53) a 45°C. A biomassa foi triturada em moinho (Retsch, ZM 100) e peneirada (Retsch, AS 200), para obter a fração de tamanho de 1 - 2 mm, e armazenada até sua utilização. Este material foi designado como alga bruta (Figura 10).

A alga bruta foi subsequentemente convertida para forma iônica, por imersão em solução de 0,5 M de NaCl, por 2 ciclos de 12 h sob agitação. Depois de cada ciclo, a solução foi substituída por solução nova. Em seguida, a alga saturada com sódio foi lavada com água deionizada até alcançar uma solução de baixa condutividade (~ 15 μS) (Costa et al., 2010; Bhatnagar et al., 2012). Por fim, as algas foram secas a 45°C por 24 h e armazenadas até utilização. A alga preparada foi denominada como alga-Na (Figura 11).

Figura 10. Alga *Pelvetia canaliculata* bruta.



Figura 11. *Pelvetia canaliculata* após tratamento com NaCl 0,5 M.



4.2 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES E DO MATERIAL UTILIZADO

As soluções de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} foram preparadas a partir da dissolução dos seus respectivos sais $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Merck), CuCl_2 (Merck) e ZnCl_2 (Merck) em água deionizada.

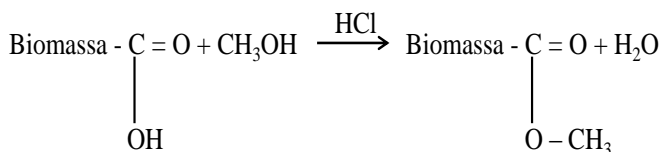
O pH de cada solução dos ensaios foi ajustado para o valor desejado com soluções diluídas de HNO_3 e NaOH .

As soluções de NaCl 0,1 e 0,5 mol/L foram preparadas por dissolução de seu respectivo sal de cloreto (Merck com uma pureza > 99,5%).

Todo o material de vidro e de polietileno usado nas experiências foi limpo de acordo com o seguinte procedimento: enxaguado com água da torneira, mergulhado em HNO_3 a 20% (durante 24 horas), enxaguado com água deionizada e seco na estufa a 45°C .

4.3 BLOQUEIO DOS GRUPOS CARBOXÍLICOS E SULFÔNICOS PRESENTES NA SUPERFÍCIE DA BIOMASSA

A esterificação dos grupos carboxílicos foi realizada suspendendo 2 g de biomassa em metanol (130 mL) e ácido clorídrico concentrado (1,2 mL) sob agitação durante 6 horas a 25°C (GARDEA-TORRESDEY et al., 1990). A esterificação de ácidos carboxílicos presentes na parede celular ocorre de acordo com a seguinte reação:



Em seguida, a biomassa foi lavada com água deionizada por várias vezes e seca a 45°C por 12 h.

Para a esterificação dos grupos sulfônicos, a biomassa (2 g) foi suspensa em metanol (130 mL) e ácido clorídrico concentrado (1,2 mL) e deixou-se sob agitação contínua durante quatro ciclos de 48 h, com a substituição da solução metanol/HCl entre os ciclos (FOUREST; VOLESKY, 1995).

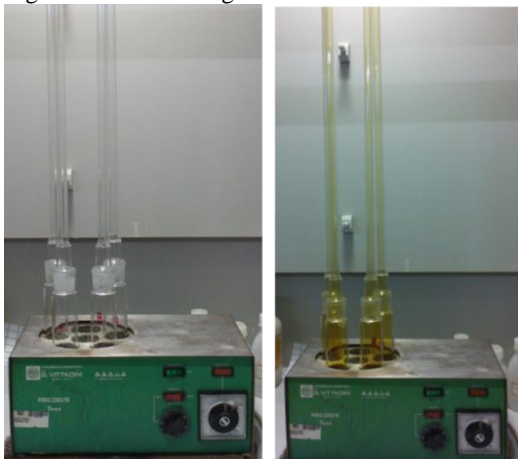
Pontos de equilíbrio de biossorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} , utilizando a alga esterificada, foram realizados a diferentes valores de pH (2,0 e 4,5 para Cd e 2,0 e 4,0 para Pb, de acordo com as limitações de solubilidade) sob constante agitação (170 rpm) e temperatura de 25°C , utilizando estufa refrigerada (Lovibond). Os experimentos foram realizados em duplicata com concentrações iniciais de Cd e Pb de 320 mg/L; 1,0 g/L de biomassa para Cd e 0,5 g/L de biomassa para Pb foram adicionadas a 50 mL de solução de metal em erlenmeyer de 100 mL, a qual foi submetida à agitação orbital de 170 rpm (VWR advanced digital system). Após o sistema atingir o estado de equilíbrio, as amostras foram filtradas utilizando-se filtros de membrana de acetato de celulose (Sartorius Stedim) e as concentrações finais de cádmio e chumbo foram

determinadas por espectrometria de absorção atômica (EAA) (GBC 932, Perkin Elmer).

4.4 DIGESTÃO DA BIOMASSA

Para determinar a quantidade dos metais alcalinos (Na^+ e K^+) e alcalinos terrosos (Ca^{2+} e Mg^{2+}) presentes na alga bruta e na alga-Na, as amostras foram digeridas em tubos digestores (Figura 12) após a adição de 5,0 mL de água deionizada, 4,0 ml de HNO_3 (Merck) e 12,0 mL de HCl (Merck) a 1,5 g de amostra. As amostras foram aquecidas a 140°C durante 2 horas e, em seguida, deixadas em repouso até atingir a temperatura ambiente. As concentrações de metais nas amostras digeridas foram determinadas por EAA após filtração através de filtros de membrana de acetato de celulose (Sartorius Stedim).

Figura 12. Sistema digestor.



4.5 ESPECTROSCOPIA FTIR

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) permite fazer a análise qualitativa dos grupos funcionais presentes na molécula ou substância em análise. Baseia-se na medição da energia absorvida para a vibração de cada uma das ligações químicas presentes no material.

A identificação de grupos funcionais na superfície do biossorbente foi realizada por espectroscopia de infravermelho utilizando um aparelho FTIR IRAffinity (Shimadzu). As algas foram

moídas e secas a 45 °C durante 24 horas e analisadas sob a forma sólida, utilizando um acessório de refletância difusa (PIKE Technologies Inc., modelo: EasiDiff TM). Os espectros de infravermelhos (FTIR) foram obtidos para comprimentos de onda no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} .

4.6 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Para a titulação potenciométrica usou-se um sistema de titulação automática (Metrohm, 702SM Titrino). Este titulador consiste numa célula termostaticada, três buretas e um módulo agitador (Metrohm, 728 Stirrer) (Figura 13). O eletrodo de pH foi calibrado com soluções tampão de pH 1,00, 4,01, 7,00 e 9,00. O controle da experiência e a aquisição de dados foram feitos por computador.

Figura 13. Titulador automático com módulo de agitação (Metrohm).



Para cada titulação, 0,25 g de alga foram adicionadas em 50 mL de solução de NaCl 0,1 mol/L. Em seguida, a suspensão foi acidificada até pH 2,5 com HCl 0,1 mol/L. As soluções de base são facilmente contaminadas com CO_2 . Para diminuir este problema, inicialmente a suspensão foi borbulhada com nitrogênio durante 20 minutos. A titulação foi realizada através da adição gradual de 0,02 mL de solução de NaOH 0,1 mol/L para a célula, enquanto a suspensão foi agitada. Utilizou-se uma variação de sinal de 0,5 mV/min.

O modelo descrito no item 3.1. foi aplicado para ajustar os dados experimentais obtidos na titulação potenciométrica.

4.7 ESTUDO CINÉTICO DOS SISTEMAS $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Cd}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}$ E $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+/\text{Cd}^{2+}$ EM BATELADA

Os ensaios cinéticos foram realizados em erlenmeyer de 100 mL contendo 50 ml de solução de Cd^{2+} ou Pb^{2+} (~ 100 mg/L) e 0,05 g ou 0,025 g de biomassa (alga bruta ou alga-Na, respectivamente) sob agitação de 170 rpm (VWR advanced digital system) a 25°C (Figura 14). No início dos experimentos o pH foi ajustado para o valor desejado, e durante a experiência não foi realizado qualquer ajuste do pH. O pH final dos experimentos foi registrado. A coleta de amostras do meio líquido foi feita com uma seringa, em intervalos de tempo definidos (cada erlenmeyer corresponde a uma amostra). As amostras foram filtradas em filtros de membranas de acetato de celulose (Sartorius Stedim) e a concentração de metal residual (metal contaminante (Cd ou Pb) e os metais permutáveis (Ca, Mg, Na e K)) foi determinada por EAA. Sempre que necessário diluía-se a amostra de forma a obter concentrações na faixa da curva de calibração.

As experiências foram realizadas em diferentes valores de pH inicial (2,0; 3,0 e 4,5 para Cd e 2,0; 3,0 e 4,0 para Pb; de acordo com as limitações de solubilidade).

O modelo descrito no item 3.3.1. foi aplicado para ajustar os dados experimentais obtidos nos ensaios cinéticos para os sistemas $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}$ ou $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Cd}^{2+}$.

Figura 14. Conjunto de erlenmeyers sobre um agitador orbital (VWR advanced digital system) no interior de uma estufa refrigerada Lovibond.



4.8 ESTUDO CINÉTICO DO SISTEMA $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ou $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ EM BATELADA

Os ensaios cinéticos foram realizados em erlenmeyer de 100 mL contendo 50 mL de solução de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} e 0,025 g de biomassa (alga-Na ou alga bruta) sob agitação de 170 rpm (VWR advanced digital system) a 25°C (Figura 14). No início dos experimentos o pH foi ajustado para o valor desejado, e durante a experiência não foi realizado qualquer ajuste do pH. O pH final dos experimentos foi registrado. A coleta de amostras do meio líquido foi realizada com uma seringa, em intervalos de tempo definidos (cada erlenmeyer corresponde a uma amostra). As amostras foram filtradas em filtros de membranas de acetato de celulose (Sartorius Stedim) e a concentração de metal residual (metal contaminante (Cd, Pb, Cu e Zn) e o metal permutável (Na) no caso da alga-Na, ou metais permutáveis (Na, K, Mg e Ca) no caso da alga bruta) foi determinada por EAA. Sempre que necessário diluía-se a amostra de forma a obter concentrações na faixa da curva de calibração.

As experiências foram realizadas com concentração inicial de 0,5 mmol/L de cada íon metálico a valor de pH 4,0.

O modelo descrito no item 3.3.2. foi aplicado para ajustar os dados experimentais obtidos nos ensaios cinéticos para o sistema $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$.

4.9 ESTUDO DO EQUILÍBRIO DOS SISTEMAS $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}$ E $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Cd}^{2+}$ EM BATELADA

O equilíbrio de biossorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} utilizando a alga-Na, foi estudado a diferentes valores de pH (2,0; 3,0 e 4,5 para Cd e 2,0; 3,0 e 4,0 para Pb; de acordo com as limitações de solubilidade) sob constante agitação (170 rpm) e temperatura de 25°C, utilizando uma estufa refrigerada (Lovibond). Os experimentos foram realizados em duplicata com concentrações iniciais de Cd^{2+} e Pb^{2+} no intervalo de 20 – 320 mg/L e 30 – 320 mg/L, respectivamente. A biomassa (1 g/L ou 0,5 g/L) foi adicionada a 50 mL de solução de cádmio ou chumbo, respectivamente, em erlenmeyer de 100 mL e submetido à agitação orbital de 170 rpm (VWR advanced digital system). Após o sistema atingir o estado de equilíbrio, as amostras foram filtradas (filtros de membrana de acetato de celulose, Sartorius Stedim) e as concentrações finais de cádmio, chumbo e sódio foram determinadas por EAA.

O modelo descrito no item 3.2.1. foi aplicado para ajustar os dados experimentais obtidos nos ensaios de equilíbrio para os sistemas $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}$ ou $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Cd}^{2+}$.

4.10 ESTUDO DO EQUILÍBRIO DO SISTEMA $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ EM BATELADA

O equilíbrio de bioadsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} utilizando a alga-Na e alga bruta, foi estudado a pH 4,0 sob constante agitação (170 rpm) e temperatura de 25°C, utilizando uma estufa refrigerada (Lovibond). Os experimentos foram realizados em duplicata com concentrações iniciais dos metais no intervalo de 0,1 – 1,5 mmol/L. 0,5 g/L de biomassa foi adicionada a 50 mL de solução em erlenmeyer de 100 mL e submetida à agitação orbital de 170 rpm (VWR advanced digital system). Após o sistema atingir o estado de equilíbrio, as amostras foram filtradas (filtros de membrana de acetato de celulose, Sartorius Stedim) e as concentrações finais de cádmio, chumbo, cobre, zinco e sódio foram determinadas por EAA.

O modelo descrito no item 3.2.2. foi aplicado para ajustar os dados experimentais obtidos nos ensaios de equilíbrio para o sistema $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$.

4.11 ENSAIOS EM COLUNA DE LEITO FIXO

Estudou-se a bioadsorção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} em uma coluna de vidro, de 2,5 cm de diâmetro interno e 25 cm de altura em regime contínuo (Figura 15).

Na entrada e na saída da coluna existiam filtros que impediam a saída do bioadsorvente pela parte inferior e superior da coluna. A solução de íon metálico foi alimentada à coluna com uma bomba de HPLC, passando por uma zona inferior da tubagem em forma de “U” invertido, em que estava localizada uma válvula de três vias para permitir a saída de ar dos tubos antes do início da experiência, seguindo depois para a coluna que continha o bioadsorvente. Na saída da coluna existiam outra válvula de três vias que permitia recolher o líquido para amostragem ou redirecioná-lo para um sistema de monitorização contínua de pH. O amostrador (Gilson FC 203B Fraction Collector) permitia obter amostras em intervalos de tempo pré-definidos e possuía uma válvula de duas vias que permitia fazer a derivação da solução para um frasco de coleta de resíduos durante o tempo em que não é necessário retirar amostras.

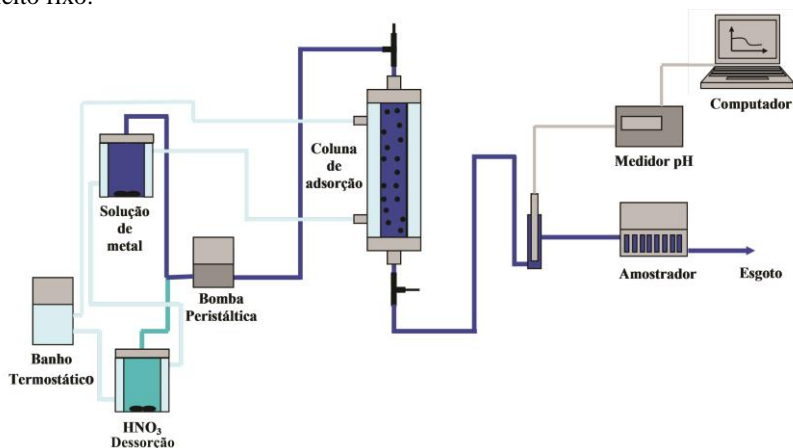
Figura 15. Instalação experimental para realização dos ensaios em coluna de leito fixo.



4.11.1 Saturação

Encheu-se a coluna com água destilada e procedeu-se à cuidadosa introdução do bioissorvente. Para remover os compostos lixiviáveis e estabilizar o pH, antes do início da experiência, foi bombeada água destilada durante 30 minutos a uma vazão de 20 mL/min. Após esta fase inicial, a água destilada no tubo de entrada da coluna era substituída pela solução de íon metálico e iniciava-se a experiência. Colheram-se amostras do efluente da coluna em intervalos de tempo pré-definidos e mediram-se a concentração de íon metálico (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ou Zn^{2+}) e o íon permutável (Na^+) por EAA. O pH também foi registrado ao longo de todo o experimento. O esquema da instalação experimental está representado na Figura 16.

Figura 16. Esquema da instalação experimental dos experimentos em coluna de leito fixo.



Realizaram-se estudos de adsorção para os sistemas $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Cd}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ (usando a alga-Na) para avaliar a competição entre os diferentes íons metálicos para os sítios ativos presentes na superfície do bioadsorvente. A vazão de alimentação foi medida ao longo da experiência, com uma proveta e um cronômetro.

4.11.2 Eluição

O bioadsorvente, depois de saturado foi regenerado por eluição com HNO_3 ($\text{pH} \approx 1$). Colheram-se amostras à saída da coluna em intervalos de tempo pré-definidos e mediou-se a concentração de íon metálico por EAA. Após a regeneração do adsorvente procedeu-se à passagem de água destilada de forma a estabilizar o pH no valor pretendido.

4.12 ENSAIOS EM COLUNA DE LEITO FIXO COM ALGA BRUTA – INSTALAÇÃO PILOTO

A Instalação Piloto (Figura 17) consiste num sistema de duas colunas de adsorção, com alimentação em paralelo, e a sua utilização destina-se a ensaios de viabilidade de tratamento de águas e águas residuais em coluna de leito fixo com bioadsorventes, prévios à aplicação em escala industrial.

Figura 17. Instalação-piloto para realização dos ensaios em coluna de leito fixo.



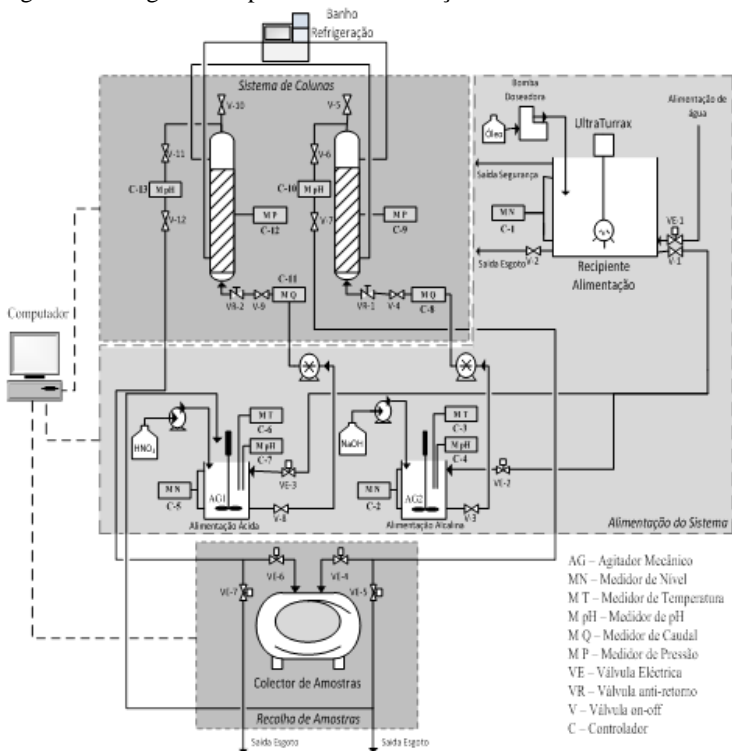
A operação era controlada automaticamente por software próprio instalado no computador anexo à instalação e que serve também de sistema de aquisição de dados.

Na Figura 18 é apresentado um esquema da Instalação Piloto, sendo esta composta por três circuitos:

- Alimentação do Sistema;
- Sistema de Colunas;
- Coleta de Amostras.

Cada um dos circuitos é composto por vários equipamentos e dispositivos cujas especificidades serão abordadas a seguir.

Figura 18. Diagrama do processo da Instalação Piloto.



Alimentação do Sistema

Este circuito é composto por um recipiente de alimentação cilíndrico (RA) de 70 L ligado a dois recipientes de alimentação idênticos menores, com controle de pH ácido (AA) ou básico (AB), e capacidade de 7 L. Estes dois recipientes fazem, por sua vez, a ligação com o circuito do sistema de colunas.

O RA é alimentado por água da rede de distribuição e por solução de alimentação através de uma bomba peristáltica dosadora. A quantidade de solução de alimentação e a abertura da válvula elétrica (VE-1) que controla o fornecimento de água ao sistema são controlados automaticamente através do software da instalação. A alimentação de água, em particular, é controlada pelo medidor de nível (C-1) que estabelece o nível máximo a partir do qual o fornecimento de água deve ser suspenso e o nível mínimo a partir do qual o fornecimento de água

deve ser reestabelecido. A solução de alimentação é dosada apenas quando a alimentação de água for reestabelecida.

A solução de alimentação (solução com os metais Cd, Pb, Cu e Zn) é induzida no RA através de um Ultraturrax ART D15 com velocidade variável (máximo de 7200 min^{-1}) que vem equipado com o respectivo suporte. O funcionamento do Turrax é controlado no quadro principal e este trabalha em intervalos de 15 minutos, sendo que intercala intervalos de operação com intervalos de parada.

O RA tem três saídas: uma de segurança, uma saída de esgoto (controlada pela válvula V-2) e outra para os recipientes AA e AB (através da válvula V-1). As entradas nos recipientes AA e AB são controladas pelas válvulas eléctricas VE-3 e VE-2, respectivamente. O parâmetro de regulação destas válvulas é determinado também por medidores de nível em ambos os recipientes (C-5 e C-2).

A homogeneização é garantida nestes tanques através de agitadores mecânicos 5 L CAT 50D com eixo de agitação (AG1 e AG2). É feita medição de temperatura em ambos os tanques (2 termopares OD $1/8''$; L 5 cm, 3 m cable, C-6 e C-3) e controle de pH através de 2 controladores de pH Hanna 504 (C-7 e C-4). Os controladores de pH regulam o dosamento de ácido (HNO_3) no caso do recipiente AA e de base (NaOH) no caso do recipiente AB, que é realizado por 2 bombas Etatron de diafragma. Através das válvulas V-8 e V-3 ocorre a saída de água dos recipientes AA e AB, respectivamente, alimentando o sistema de colunas.

Sistema de coluna

O sistema de colunas é composto por duas colunas de adsorção em vidro com sistema de refrigeração ($d_i = 60 \text{ mm}$; $L = 500 \text{ mm}$) com resistência necessária para aguentar pressões até 10 bar. O banho de refrigeração/aquecimento é o modelo Julabo F12-EH e alimenta as camisas exteriores de circulação de água em ambas as colunas. Cada coluna é ainda equipada com um motor de curso de 500 mm e força de 400 kg e êmbolo em inox com $d_i = 60 \text{ mm}$ e $L = 500 \text{ mm}$, para compressão. Os êmbolos e respectivos motores são controlados através de botões nos painéis metálicos adjacentes às colunas.

A alimentação das colunas é feita pela parte inferior através dos tubos de alimentação que ligam os recipientes AA e AB do circuito de Alimentação do Sistema até às respectivas colunas. Visto que a alimentação é realizada no sentido ascendente, a água é introduzida nas colunas com a vazão pretendida através de bombas Ismatec BVP-Z + Z-

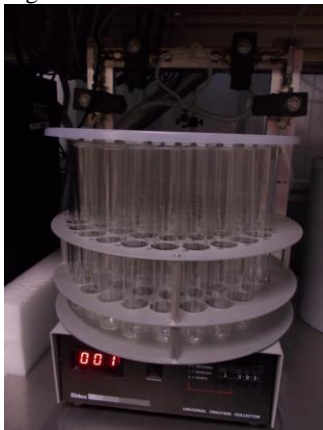
140. Estas podem ser controladas automaticamente. As válvulas V-9 e V-4 são de entrada para as colunas e a entrada está também equipada com válvulas anti-retorno VR-2 e VR-1. Antes da entrada é também feita uma medição da vazão com medidores resistentes a ácidos e bases (faixa 0,1-1 L/min), (C-11 e C-8), cujo valor é apresentado no quadro principal e também adquirido pelo software do sistema. No interior das colunas é medida a pressão através de 2 transdutores de pressão até 15 bar (C-12 e C-9).

A saída das colunas é feita pela parte superior das mesmas, estando equipada com válvulas de purga (V-10 e V-5) e com medidores de pH à saída (C-13 e C-10). Os pares de válvulas V-11 e V-12 e V-6 e V-7 controlam a saída de efluente das colunas, alimentando o circuito de coleta de amostras.

Coleta de Amostras

O sistema de coleta de amostras é composto por um coletor automático rotativo (Figura 19) que recolhe frações de amostra em tubos até 75 mL. Este coletor é controlado automaticamente pelo software do sistema. As válvulas elétricas VE-6 e VE-4 controlam a coleta das amostras, sendo que nos tempos de intervalo entre coletas, o efluente é reencaminhado para a saída que liga ao esgoto através das válvulas elétricas VE-7 e VE-5.

Figura 19. Coletor de amostra da Instalação Piloto.



4.12.1 Saturação

Encheu-se a coluna com água destilada e procedeu-se à cuidadosa introdução do biossorvente. Para remover os compostos lixiviáveis e estabilizar o pH, antes do início da experiência foi bombeada água destilada durante 30 minutos a uma vazão de 200 mL/min. Após esta fase, a água destilada no tubo de entrada era substituída pela solução multicomponente dos íons metálicos e iniciava-se a experiência. Colheram-se amostras do efluente à saída da coluna em intervalos de tempo pré-definidos e mediu-se a concentração dos íons metálicos por EAA.

Os ensaios foram realizados utilizando a alga bruta e sistema $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ para avaliar a competição dos íons metálicos para os mesmos sítios ativos.

A vazão de alimentação foi medida ao longo da experiência, com uma proveta e um cronômetro.

4.12.2 Eluição

O biossorvente, depois de saturado foi regenerado por eluição com HNO_3 (pH \approx 1). Colheram-se amostras à saída da coluna em intervalos de tempo pré-definidos e mediu-se a concentração dos íons metálicos por EAA. Após a regeneração do adsorvente procedeu-se à passagem de água de forma a estabilizar o pH no valor pretendido.

4.13 DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DOS METAIS

A concentração dos íons metálicos foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica com chama (EAA) (GBC 932, Perkin Elmer).

As soluções padrão de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1001 \pm 2 mg/L), cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1001 \pm 2 mg/L), cádmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 1001 \pm 2 mg/L), zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 1001 \pm 2 mg/L), sódio (NaCl, 99,5%), potássio (KCl, 99,5%), magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 1001 \pm 2 mg/L) e cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1001 \pm 2 mg/L), usadas na preparação dos padrões de calibração, foram da marca Merck. Todas as determinações foram executadas nas condições apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17. Condições operacionais do EAA para a análise dos diferentes íons.

Metal	Intensidade de corrente (A)	Comprimento de onda (nm)	Abertura da fenda (nm)	Tipo de Chama *	Faixa utilizada (mg/L)	Limite de detecção (mg/L)	Sensibilidade (mg/L)
Pb ²⁺	5,0	217,0	1,0	A-A	0,6-6,0	0,2	0,05
Cu ²⁺	3,0	324,7	0,5	A-A	0,1-5,0	0,2	0,1
Cd ²⁺	3,0	228,8	0,5	A-A	0,1-1,0	0,04	0,4
Zn ²⁺	5,0	213,9	0,5	A-A	0,1-1,2	0,07	0,3
Na ⁺	5,0	330,4	0,5	A-A	0,5-40	0,4	0,005
K ⁺	5,0	769,9	0,5	A-A	0,5-4,0	0,2	0,1
Mg ²⁺	3,0	202,6	1,0	A-A	0,5-15	0,4	0,05
Ca ²⁺	5,0	422,7	0,5	A-A	0,1-10	0,3	0,07

*A-A – Chama Ar-Acetileno.

Foi utilizada a correção de Deutério para comprimentos de onda inferiores a 250 nm.

Na análise dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , a solução de La_2O_3 (5,86% (w/v)) foi adicionado à solução a analisar (1 mL La_2O_3 por 10 mL de solução a analisar), enquanto que na análise dos íons K^+ e Na^+ , KCl (0,38% (w/v)) e NaCl (0,50% (w/v)) foram adicionados, respectivamente, para minimizar as interferências de ionização.

A resposta do instrumento foi verificada periodicamente, utilizando soluções padrão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

Nesta seção serão abordados os resultados obtidos para a caracterização da alga marinha *Pelvetia canaliculata* através das técnicas de FTIR, titulação potenciométrica, bloqueio dos grupos carboxílicos e sulfônicos presentes na superfície da biomassa e digestão.

5.1.1 Análise por espectroscopia de infravermelho (FTIR)

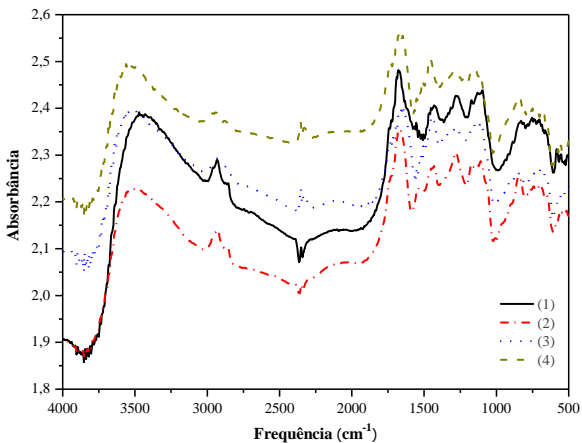
Para compreender e determinar a natureza dos grupos funcionais presentes na superfície do bioissorvente, responsáveis pela ligação dos íons metálicos, a análise por espectroscopia de infravermelho foi realizada. A Figura 20 mostra o espectro de infravermelho para o bioissorvente em quatro diferentes formas: alga *Pelvetia canaliculata* bruta, alga-Na, alga-Na saturada com Cd^{2+} e Pb^{2+} (320 mg/L). A heterogeneidade do material é evidenciada pela presença de diferentes picos de absorbância, indicando uma natureza complexa da biomassa. A Tabela 18 mostra algumas frequências comumente observadas em algas por espectros FTIR e seus respectivos grupos reativos.

O espectro de FTIR mostra uma banda larga entre $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ associada à hidroxila (OH) que se deve a estiramento de grupos carboxílicos e grupos amina (NH) (SHENG et al., 2004; DENG et al., 2007). Uma pequena mudança na banda indica alterações no grupo amina durante a bioissorção de chumbo e cádmio. Isso também sugere que íons metálicos competem com a ligação de hidrogênio entre grupos OH (CHEN; YANG, 2005). Estes grupos estão associados à celulose e proteínas da parede celular do bioissorvente (DITTERT et al., 2012). A região de $3000\text{ a }2800\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída ao estiramento C – H de grupos funcionais $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$ (SHENG et al., 2004; HAN et al., 2007).

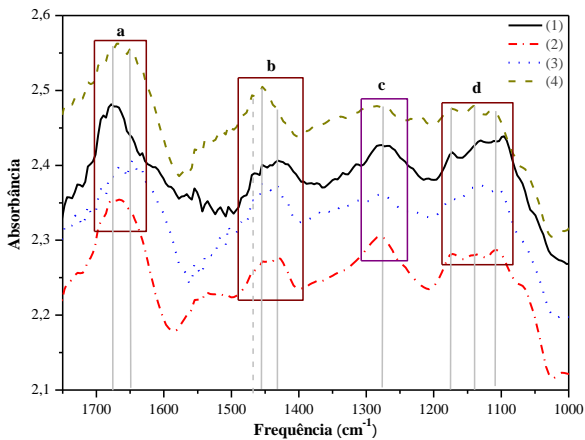
Os picos a 1650 cm^{-1} (linha a) e 1420 cm^{-1} (linha b) correspondem à banda assimétrica e a banda mais fraca simétrica do carbonilo da ligação dupla do grupo funcional carboxílico (C = O) (SHENG et al., 2004; LODEIRO et al., 2006). Para a biomassa carregada com íons de chumbo e cádmio, observou-se uma mudança destes picos, indicando a interação dos íons metálicos com os grupos carboxílicos. A capacidade de adsorção das algas está diretamente relacionada com a presença destes grupos no polímero de alginato, que

representa até 40% do peso seco da alga (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003; COSTA et al., 2010; KLEINIBING et al., 2011).

Figura 20. Espectro de FTIR para diferentes formas da alga *Pelvetia canaliculata*: (1) alga bruta, (2) alga-Na, (3) alga-Na após bioissorção de chumbo, (4) alga-Na após bioissorção de cádmio.



(a)



(b)

Tabela 18. Frequências de estiramento comumente observadas em espectros de FTIR de algas marinhas.

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Banda	Grupo	Referência
3200-3500	O–H	Hidroxila	(HAN et al., 2007)
3000 - 2800	C–H	Metila	(HAN et al., 2007)
1740	C = O	Carboxila	(FIGUEIRA; VOLESKY; MATHIEU, 1999)
1650	C = O	Carboxila	(CHEN; YANG, 2005; GONZÁLEZ BERMÚDEZ et al., 2012)
1420	C = O	Carboxila	(CHEN; YANG, 2005; GONZÁLEZ BERMÚDEZ et al., 2012)
1240-1260	S = O	Éster sulfato	(PEREIRA et al., 2009)
1160	–SO ₃	Sulfonato	(MURPHY; HUGHES; MCLOUGHLIN, 2007)
1125	C–O	Éter	(SHENG et al., 2004)
1033	C–O	Álcool	(MURPHY; HUGHES; MCLOUGHLIN, 2007)

Picos de absorvância próximos a 1275 cm⁻¹ (linha c) e a 1170 cm⁻¹ (linha d) correspondem, respectivamente, ao estiramento assimétrico e simétrico, do grupo de ligação -SO₃ de ácidos sulfônicos (MURPHY; HUGHES; MCLOUGHLIN, 2007; PEREIRA et al., 2009). Este grupo está presente principalmente em ácidos sulfônicos de polissacarídeos, como fucoidan, na biomassa. A biomolécula base de polissacarídeo sulfatado das algas marrons pode conter de 5 a 20% de fucoidan (VILAR et al., 2012). Apesar de ambas as bandas relacionadas com os grupos sulfônicos não terem apresentado acentuadas alterações, um ligeiro achatamento dos picos ocorreu após o contato da alga com soluções dos metais, o que indica a possível participação dos grupos sulfônicos na bioissorção dos metais.

A análise por espectroscopia de infravermelho é útil no estudo do mecanismo de bioissorção porque permite identificar os diferentes grupos químicos presentes nos bioissorventes, alguns dos quais são

potenciais sítios ativos para a bioissorção dos íons metálicos (VILAR et al., 2006).

5.1.2 Titulação potenciométrica

O bioissorvente utilizado neste trabalho apresenta características polifuncionais e polieletrólíticas, o que condiciona a natureza da sua interação com os íons presentes em solução.

O bioissorvente apresenta uma carga negativa devido à dissociação dos prótons de seus grupos funcionais mais ácidos. Essa carga produz um campo elétrico que depende da sua intensidade, da geometria da molécula, da força iônica do meio e do pH. A ligação dos íons metálicos aos grupos reativos é influenciada pelo grau de protonação desses grupos, pelo potencial eletrostático e pela afinidade do grupo com o metal (VILAR et al., 2006).

A titulação potenciométrica foi realizada com o objetivo de determinar as constantes de equilíbrio de protonação e as concentrações absolutas dos grupos funcionais específicos presentes na parede celular das algas.

Um modelo de distribuição contínua de sítios ativos, assumindo uma distribuição quase-Gaussiana das constantes de afinidade, tal como sugerido por Sips (1948), considerando-se dois grandes grupos de ligação, foi usado para ajustar os dados experimentais (Equação 15) (VILAR; BOTELHO; BOAVENTURA, 2007; VILAR et al., 2009).

O ajuste do modelo contínuo foi feito usando os valores médios da carga de superfície, Q_H , para a força iônica de 0,1 M (Figuras 21).

Os parâmetros $Q_{max,1}$ e $Q_{max,2}$ (Tabela 19) correspondem, respectivamente, à abundância de grupos ácidos e básicos. Observa-se que $Q_{max,1}$ é maior que $Q_{max,2}$, ou seja, há mais grupos ácidos que básicos no bioissorvente utilizado neste estudo.

Figura 21. Carga da partícula Q_H em função do pH para força iônica 0,1M. Pontos experimentais e ajuste do modelo contínuo para alga *Pelvetia canaliculata* - Na.

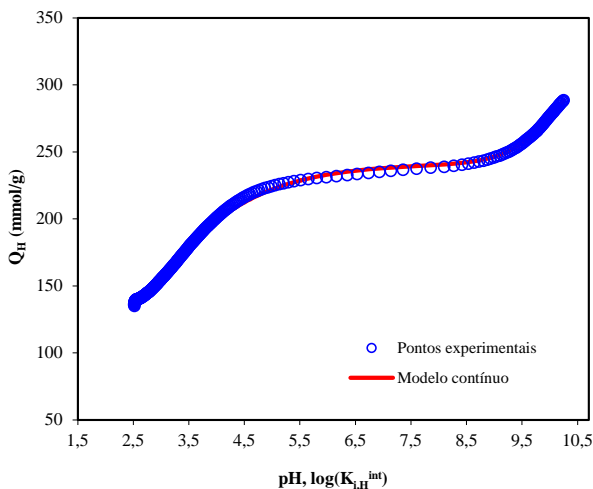


Tabela 19. Constante de protonação, parâmetros de distribuição da Equação 13 (valor \pm erro) para alga *Pelvetia canaliculata*.

$Q_{max,1}$ (mmol/g)	$2,50 \pm 0,01$
$Q_{max,2}$ (mmol/g)	$0,8 \pm 0,1$
$pK'_{1,H}$	$2,30 \pm 0,01$
$pK'_{2,H}$	$10,1 \pm 0,6$
$m_{H,1}$	$0,39 \pm 0,01$
$m_{H,2}$	$1,0 \pm 0,2$
R^2	0,999
S_R^2 (mmol/g) ²	$5,1 \times 10^{-4}$

Na Tabela 19, também são apresentados os valores das constantes de protonação dos grupos ácidos e básicos das superfícies ($pK'_{1,H}$ e $pK'_{2,H}$). Os valores de pK_a obtidos são comparáveis aos dos grupos carboxílicos (faixa $3 < \text{pH} < 5$), que geram uma carga negativa na superfície das algas, responsáveis pelas interações eletrostáticas com os íons metálicos (MURPHY; HUGLES; MCLOUGHLIN, 2007). Grupos

hidroxilas dos polissacarídeos da parede celular das algas são consideravelmente mais fracos do que os grupos carboxílicos e como consequência, eles só poderiam interagir com cátions em pH mais elevado. Essa condição geralmente ocorre em $\text{pH} > 10$. Portanto, os grupos hidroxilas da superfície apenas desempenham um papel significativo na ligação de cátions a valores de pH muito elevados (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003). A pH mais baixo, os grupos sulfônicos geralmente contribuem para a ligação de metais e os seus valores de $\text{p}K_a$ encontram-se na faixa de 1,0-2,5 (SHENG et al., 2004). No presente trabalho, apesar de os grupos sulfônicos não terem sido detectados por meio de titulação, a presença destes na superfície de algas marinhas já foi detectada por análise de FTIR (MURPHY; HUGLES; MCLOUGHLIN, 2007), e uma fração da quantidade de grupos ácidos determinados pelo modelo pode ser devido a grupos sulfônicos.

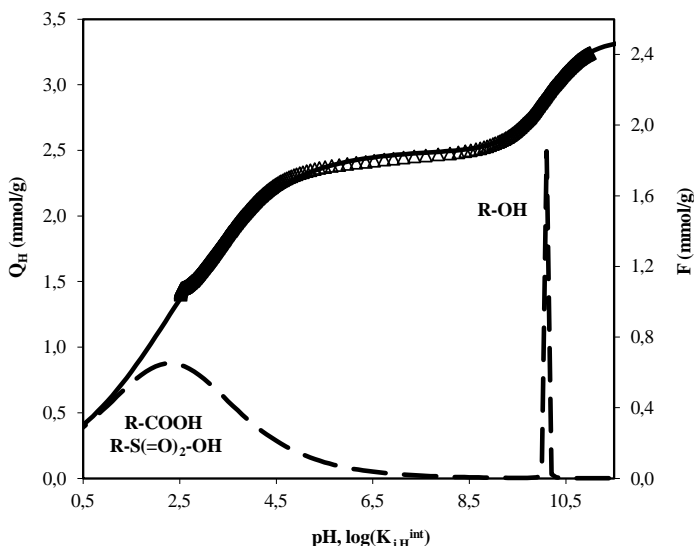
A predominância de grupos hidroxílicos e carboxílicos no biossorbente utilizado está de acordo com o estudo feito por FTIR.

O parâmetro m_H na Tabela 19 é uma medida da heterogeneidade de cada tipo de grupo funcional da superfície. Os valores de m_H podem variar entre 0 (elevada heterogeneidade) até 1 para sítios ativos homogêneos. Os valores de m_H sugerem que os grupos básicos são mais homogêneos que os ácidos.

A Figura 22 mostra a função da distribuição $F = \sum_i f_i(\log K_{i,H}^{int}) Q_{H,i}$ versus $\log K_{i,H}^{int}$ para *Pelvetia canaliculata*-Na onde $f_i(\log K_{i,H}^{int})$ representa a função de distribuição de Sips para os grupos ácidos e básicos (Vilar; Botelho; Boaventura, 2007; Vilar et al., 2009) com carga total $Q_{max,1}$ e $Q_{max,2}$, respectivamente.

A distribuição mostra as diferentes afinidades dos sítios ativos para o próton, evidenciando dois picos relativos aos grupos ácidos e básicos. A largura das curvas está diretamente relacionada com a heterogeneidade de cada grupo. A curva dos grupos ácidos apresenta-se mais larga do que a curva dos grupos básicos, o que significa que os primeiros são mais heterogêneos. Este resultado está de acordo com os valores de $m_{H,1}$ e $m_{H,2}$ obtidos (Tabela 19).

Figura 22. Curva do modelo e dados experimentais da titulação potenciométrica do biossorvente. Força iônica 0,1M. Δ Dados experimentais; — Modelo contínuo; — — Distribuição de Sips.



5.1.3 Bloqueio dos grupos carboxílicos e sulfônicos presentes na superfície da biomassa

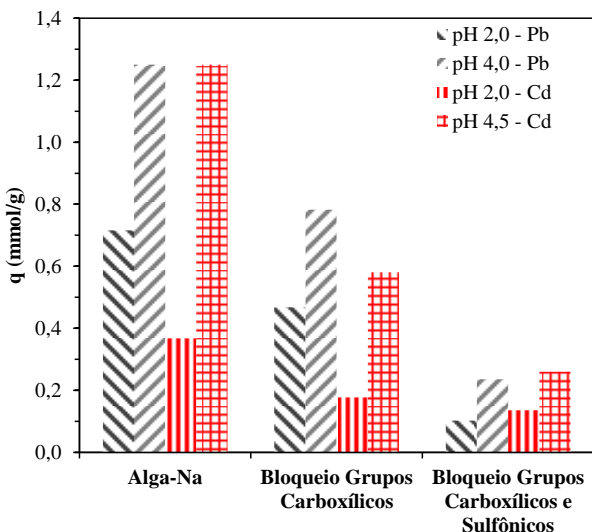
Para determinar o papel dos grupos funcionais, presentes na superfície da biomassa no processo de biossorção dos metais Cd^{2+} e Pb^{2+} , os grupos carboxílicos e sulfônicos foram bloqueados de acordo com o método descrito no item 4.3.

Os dados da Figura 23 mostram uma diminuição na remoção de Cd^{2+} e Pb^{2+} de aproximadamente 54%/52% e 37%/35%, respectivamente em pH 4,5/2,0 ou 4,0/2,0, quando os grupos carboxílicos foram bloqueados em comparação com a alga-Na, indicando a importância dos grupos carboxílicos na ligação dos metais.

Mesmo depois da esterificação dos grupos carboxílicos, a biomassa exibe uma capacidade de biossorção considerável dos metais, o que indica a presença de outros grupos funcionais ácidos, como por exemplo, os grupos sulfônicos, os quais estão presentes no polissacarídeo sulfatado do fucoidan (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003). O bloqueio dos grupos sulfônicos resultou numa diminuição da capacidade de biossorção dos metais em mais 25/11% para o Cd^{2+} ,

44/51% de Pb^{2+} , quando comparado com o bloqueio dos grupos carboxílicos, respectivamente, para pH 4,5/2,0 ou 4,0/2,0 . De acordo com estes resultados pode-se observar que os íons de chumbo têm uma maior afinidade para os grupos sulfônicos do que os íons de cádmio, e a competição entre prótons e íons de cádmio é mais significativa do que entre prótons e íons de chumbo.

Figura 23. Biossorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} em alga-Na e alga esterificada ($[Cd^{2+}]_0 = [Pb^{2+}]_0 = 320$ mg/L; concentração de biomassa: 0,5 g/L e 1,0 g/L para Pb^{2+} e Cd^{2+} , respectivamente).



A presença dos grupos sulfônicos foi detectada nas algas *Sargassum fluitans* (FOUREST; VOLESKY, 1995), *Cladophora* e *Enteromorpha* (CRIST et al., 1992) e a concentração foi estimada entre 0,24 a 0,35 mEq/g , o que representa cerca 10 % dos locais totais de ligação de metais destas algas . De acordo com os autores, os grupos sulfônicos também podem contribuir, em menor extensão, para a ligação de íons metálicos, em particular a um pH baixo. Davis, Volesky e Mucci (2003) relataram que os grupos sulfônicos presentes nas algas marrons são o segundo sítio ativo, depois dos grupos carboxílicos, responsáveis pela ligação de íons metálicos; exceto quando a interação ocorre a um pH baixo. Considerando-se os resultados da titulação potenciométrica e esterificação da biomassa, a quantidade de grupos sulfônicos e carboxílicos pode ser assumida como ~1,0 mmol/g e ~1,5 mmol/g,

respectivamente, o que está de acordo com a quantidade total de íons de sódio presentes na superfície da biomassa alga-Na (2,5 mEq/g) e a quantidade total de metais leves na biomassa bruta (2,5 mEq/g) (Tabela 20). Isto indica que os grupos sulfônicos desempenham um papel importante na ligação de metais pesados, especialmente a pH baixo.

A esterificação de cinco espécies de algas diferentes utilizando metanol e ácido também foi investigada para avaliar a capacidade de remover cobre, alumínio e ouro (GARDEA-TORRESDEY et al., 1990). Os resultados mostraram uma redução de 66%, 57%, 27%, 40%, e 46% na capacidade biossorção de Cu^{2+} usando as biomassas esterificadas de *Chlorella*, *Spirulina*, *Eisenia*, *Laminaria* e *Cyanidium* em comparação com as não-esterificadas a pH 5. Para o Al^{3+} , a redução foi de 72%, 67%, 63% e 33% para as biomassas esterificadas de *Spirulina*, *Cyanidium*, *Chlorella* e *Eisenia*, respectivamente. Estes resultados sugerem que os grupos carboxílicos têm uma maior afinidade para o cobre do que para os íons de alumínio. Por outro lado, a esterificação dos grupos carboxílicos aumentou a capacidade de biossorção de ouro (GARDEA-TORRESDEY et al., 1990).

Tabela 20. Elementos metálicos presentes na alga *Pelvetia canaliculata* bruta e modificada obtidos por digestão.

Amostra	Elemento
Alga Bruta	0,28 mmol Ca/g
	0,36 mmol Mg/g
	0,65 mmol Na/g
	0,54 mmol K/g
Alga-Na	2,45 mmol Na/g

Fourest e Volesky (1995) pesquisaram a ligação de H^+ , Cd^{2+} e Pb^{2+} pela alga *Sargassum fluitans* antes e depois da modificação dos grupos carboxílicos usando ácido clorídrico/metanol ou óxido de propileno ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$). Foi observada uma correlação linear entre a capacidade de ligação do Cd e a quantidade de grupos ácidos fracos (provavelmente carboxilatos). O tratamento com óxido de propileno durante 48 h resultou numa redução em aproximadamente 90% da ligação do Cd e em torno de 80% da ligação do Pb, como também uma redução de 80% dos grupos carboxílicos determinados por potenciometria. Isto indica que a maioria dos metais ligam-se aos grupos carboxílicos dos alginatos.

Cho et al. (1994) investigaram a bioadsorção de Cd^{2+} e Zn^{2+} por *Chlorella vulgaris*. Os resultados mostraram uma boa correlação entre o grau de bloqueio dos grupos carboxílicos e o correspondente decréscimo na capacidade de bioadsorção dos metais por este tipo de biomassa. Grupos funcionais aminas presentes na superfície da biomassa *Chlorella vulgaris* também foram modificados para avaliar o papel destes possíveis sítios de ligação na bioadsorção dos metais. Os resultados indicaram que as algas amina-modificada, também resultou numa pequena diminuição na adsorção de metais. Resultados semelhantes foram obtidos para os grupos carboxílicos e sulfônicos presentes na superfície de diferentes espécies de algas (CRIST et al., 1992; DRAKE et al., 1995).

5.2 BIOSSORÇÃO EM SISTEMA FECHADO

5.2.1 Bioadsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+}

Nesta seção, apresenta-se o estudo da cinética e equilíbrio de bioadsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} , na alga *Pelvetia canaliculata* bruta e tratada com NaCl.

Modelos de equilíbrio e cinéticos foram aplicados para ajustar os resultados experimentais de modo a permitir tirar conclusões acerca do mecanismo do processo de bioadsorção.

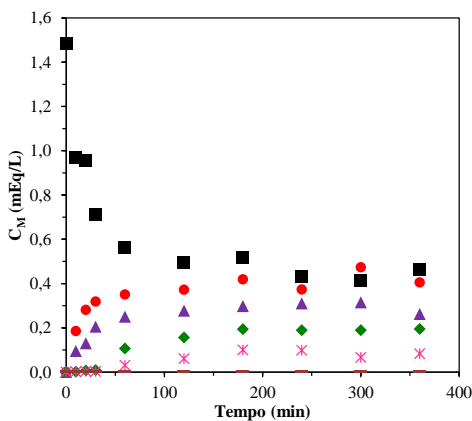
5.2.1.1 Cinética de troca iônica para Cd^{2+} e Pb^{2+} usando a alga bruta

As cinéticas de troca iônica foram realizadas inicialmente com alga bruta utilizando uma concentração inicial de metal de 100 mg/L, pH 4,0/4,5, a fim de avaliar o mecanismo de remoção de Cd^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente. A mudança do pH da solução e a liberação dos metais catiônicos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) a partir da biomassa foram monitorizados durante as experiências de troca iônica para o Cd^{2+} (Figura 24a) e para o Pb^{2+} (Figura 25a).

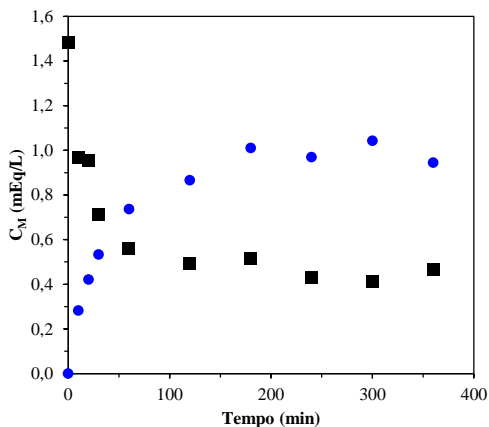
As Figuras 24b e 25b mostram que a quantidade de Cd^{2+} e Pb^{2+} ligados à biomassa bruta foram semelhantes à soma dos cátions metálicos leves liberados (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) a partir da biomassa, sendo assim, o mecanismo de bioadsorção dos cátions divalentes de chumbo e cádmio, usando a alga bruta, revelou-se um processo de troca iônica entre os cátions presentes na superfície da alga, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , e os íons presentes em solução aquosa, Pb^{2+} e Cd^{2+} , com uma estequiometria de 1:1 entre íons com a mesma carga (Ca^{2+} , Mg^{2+} com

Pb^{2+} e Cd^{2+}) e 2:1 entre íons de cargas diferentes (K^+ e Na^+ com Pb^{2+} e Cd^{2+}). Diferentes autores também observaram um aumento das concentrações dos íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} durante a biossorção de metais utilizando como biossorvente algas marinhas (CRIST et al., 1992; CRIST et al., 1994; KRATOCHVIL; FOUREST; VOLESKY, 1995; RAIZE; ARGAMAN; YANNAI, 2004; COCHRANE et al., 2006; BHATNAGAR et al., 2012).

Figura 24. Troca iônica entre íons de Cd^{2+} (a), (b) com metais leves durante a cinética de biossorção com alga bruta. ■ – Cd^{2+} , * – Ca^{2+} ; ◆ – Mg^{2+} , ● – Na^+ , ▲ – K^+ , — H^+ ; ● – soma dos metais leves.

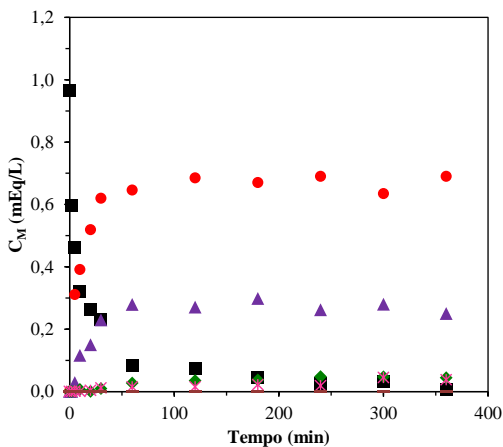


(a)

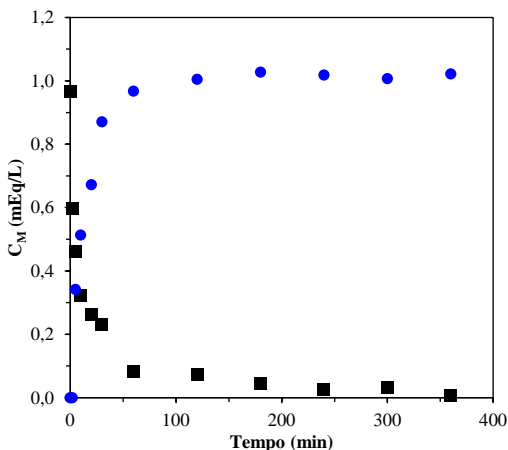


(b)

Figura 25. Troca iônica entre íons de Pb^{2+} (a), (b) com metais leves durante a cinética de biossorção com alga bruta. ■ – Pb^{2+} , * – Ca^{2+} ; ◆ – Mg^{2+} , ● – Na^+ , ▲ – K^+ , — H^+ ; ● – soma dos metais leves.



(a)



(b)

5.2.1.2 Equilíbrio de troca iônica para Cd^{2+} e Pb^{2+} usando a alga-Na

Em um processo de tratamento contínuo em grande escala, utilizando uma configuração de leito fixo, a regeneração da biomassa pode representar uma importante redução de custos no processo de

tratamento, não só devido à possibilidade de reutilização da biomassa em um número diferente de ciclos de adsorção, mas também devido à recuperação do metal. Assim, depois do primeiro ciclo de adsorção, utilizando a matéria-prima, seguido por dessorção utilizando uma solução ácida, uma etapa de regeneração irá ser necessária, a fim de obter as propriedades de troca iônica naturais da biomassa. Considerando que: i) para as algas protonadas, a troca de íons de metais com prótons, diminui o pH da solução e, conseqüentemente, aumenta a concorrência entre os metais e os prótons, diminuindo a capacidade de equilíbrio de adsorção do metal (VILAR; BOTELHO; BOAVENTURA, 2007; COSTA et al., 2010), ii) a força de ligação total, para os grupos funcionais ácidos aumenta na ordem de $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$, o que significa que a troca iônica dos metais ocorre mais facilmente e rapidamente com íons de sódio do que com os outros e, iii) sal de cloreto de sódio é o sal mais abundante e disponível em todo o mundo a baixo preço. Desta forma, o processo de troca iônica foi estudado usando algas saturadas com sódio. De acordo com os resultados da digestão da alga-Na (Tabela 20, seção 5.1.3), os grupos funcionais estão quase completamente saturado com íons de sódio, validando o método de preparação da biomassa (item 4.1).

A fim de determinar os coeficientes de seletividade da alga, que é uma medida da preferência de troca para um íon, estudos de equilíbrio utilizando um sistema ternário (prótons, íons de sódio, íons de cádmio, ou íons de chumbo) foram realizados com diferentes concentrações de metais e de prótons utilizando a alga-Na.

Conforme descrito no item 5.2.1, a liberação dos metais leves (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) durante a bioadsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} revelou que o provável mecanismo envolvido no processo seria o de troca iônica. A troca iônica foi anteriormente considerada como o principal mecanismo envolvido na remoção de metais pesados utilizando como bioadsorvente algas marinhas (CRIST et al., 1994; SCHIEWER; VOLESKY, 1995; KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998b).

Para confirmar este tipo de mecanismo no presente estudo de bioadsorção, a lei de ação das massas representada pela Equação (23) foi utilizada para ajustar os dados experimentais em sistema batelada usando um método não linear de ajuste através do algoritmo Quasi-Newton (Solver Excel, Microsoft®) (CHAPRA; CANALE, 1998).

Os dados experimentais de equilíbrio e o ajuste do modelo para ensaios de bioadsorção são mostrados nas Figuras 26a e 26b para Cd^{2+} e Pb^{2+} respectivamente, onde se pode verificar uma boa concordância entre os dados experimentais e o modelo para os sistemas ternários de

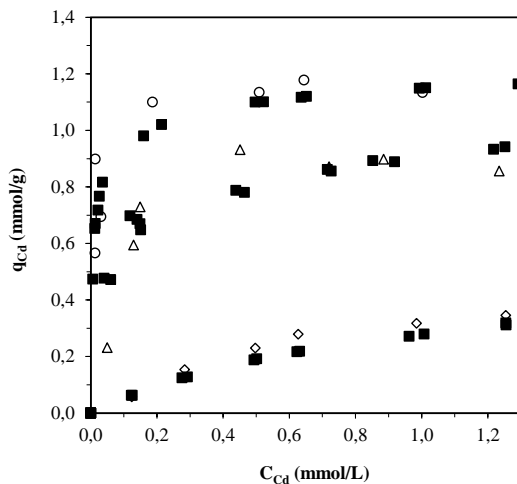
$\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}$, para diferentes concentrações de metais e valores de pH. O coeficiente de correlação, a soma dos quadrados dos valores residuais obtidos para o ajuste global e os parâmetros que o ajuste forneceu são apresentados na Tabela 21. A capacidade de bioadsorção de cádmio e chumbo no equilíbrio foi calculada pela Equação (24) através de um balanço de massa, considerando que o contaminante que não se encontra na solução está adsorvido na fase sólida.

Os coeficientes de seletividade da alga aumentam na seguinte ordem: $\text{Na}^+ < \text{H}^+ < \text{Cd}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$, o que indica que os grupos carboxílicos e sulfônicos têm uma maior preferência (afinidade) para os íons de Pb^{2+} , seguido de Cd^{2+} , H^+ e Na^+ (Tabela 21). Os íons de chumbo têm uma maior afinidade para os grupos sulfônicos, o que está de acordo com os resultados obtidos na esterificação (seção 5.1.3). A maior afinidade do Pb^{2+} para grupos sulfônicos pode ser atribuída a Teoria de ácidos e bases duros e macios (teoria HSAB). Os metais podem ser classificados de acordo com sua eletronegatividade e polarizabilidade como ácidos duros, (como Pb^{2+}) ou ácidos macios (como Cd^{2+}) e os grupos sulfônicos são considerados como uma base forte. A teoria HSAB supõe que ácidos duros (Lewis) preferem ligar-se com bases duras (Lewis) (PEARSON, 1963).

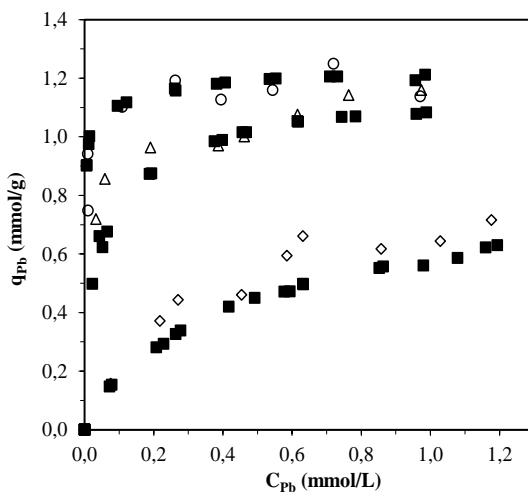
Costa et al. (2010), obtiveram um coeficiente de seletividade muito mais baixo para a biomassa saturada com Ca^{2+} , utilizando a mesma alga. Embora o coeficiente de seletividade entre o cálcio e íons de chumbo seja cerca de 20 vezes menor do que o de sódio e íons de chumbo, a capacidade máxima de bioadsorção de íons de chumbo obtida foi muito semelhante ($\sim 1,2$ - $1,4$ mmol/g).

Figueira et al. (2000b) estudaram a bioadsorção de Cd^{2+} por algas marrons *Durvillaea*, *Laminaria*, *Ecklonia* e *Homosira* pré-saturadas com Ca^{2+} , Mg^{2+} ou K^+ , os coeficientes de seletividade obtidos foram $\alpha_{\text{Ca}}^{\text{Cd}} = 3,31$, $\alpha_{\text{Mg}}^{\text{Cd}} = 2,96$, $\alpha_{\text{K}}^{\text{Cd}} = 5,06$ para a alga *Durvillaea*, e $\alpha_{\text{Ca}}^{\text{Cd}} = 0,65$, $\alpha_{\text{Mg}}^{\text{Cd}} = 6,98$, $\alpha_{\text{K}}^{\text{Cd}} = 1,72$ para a alga *Ecklonia*. Estes valores são significativamente mais baixos do que os obtidos neste estudo (Tabela 21), o que indica que os íons de sódio têm uma maior facilidade de troca com íons de Cd^{2+} quando comparado com os íons de Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ , como observado na cinética de troca iônica utilizando a biomassa bruta (Figura 24).

Figura 26. Ajustados dados experimentais do equilíbrio de biossorção para Cd^{2+} (a) e Pb^{2+} (b) para diferentes valores de pH utilizando a *Pelvetia canaliculata* saturada com sódio. \diamond – 2,0, Δ – pH 3,0, \circ – pH 4,5 (Cd^{2+})/4,0 (Pb^{2+}) e \blacksquare – Modelo.



(a)



(b)

Tabela 21. Parâmetros do modelo de equilíbrio de troca iônica.

Metal	Grupos Carboxílicos			Grupos Sulfônicos			R^2	S_R^2 (mmol/g) ²
	q_T (mEq/g)	α_{Na}^M	α_{Na}^H	q_T (mEq/g)	α_{Na}^M	α_{Na}^H		
Cd ²⁺	1,5	337	10	1	38	22	0,938	1,1 x 10 ⁻²
Pb ²⁺	1,5	941	10	1	1695	22	0,936	9,9 x 10 ⁻³

Na Tabela 14 foram apresentadas algumas capacidades de bioadsorção de diferentes algas marrons, vermelhas e verdes para os metais Cd²⁺ e Pb²⁺. As capacidades de adsorção das diferentes algas para os íons de chumbo e cádmio variaram entre 0,15 e 1,45 mmol/g, e 0,09 e 1,25 mmol/g, respectivamente (Tabela 14). Os valores encontrados no presente trabalho (1,25 mmol/g tanto para Cd²⁺ quanto para Pb²⁺) são bastante semelhantes às capacidades máximas obtidas para outras algas marrons (bioadsorventes ricos em alginato). Com fins ilustrativos, os valores de Q_{max} obtidos com a alga *Pelvetia canaliculata* saturada com sódio para os íons Cd²⁺ e Pb²⁺, foram comparados com as capacidades de adsorção de diferentes adsorventes relatados na literatura e encontram-se na Figura 27. Observa-se que as capacidades de adsorção obtidas no presente estudo são superiores às obtidas com outros adsorventes, portanto, a alga *Pelvetia canaliculata* apresenta uma excelente capacidade de adsorção para os íons metálicos Cd²⁺ e Pb²⁺ em solução aquosa.

A Figura 26 mostra que a bioadsorção de Cd²⁺ e Pb²⁺ aumenta com o aumento do pH; uma vez que, em valores de pH mais elevados, grupos sulfônicos e carboxílicos estão desprotonados e dessa maneira disponíveis para a bioadsorção do metal e a competição pelos sítios ativos entre H⁺ e os metais é menor devido à menor concentração de íons H⁺ em solução. Entretanto, a pH 2,0, a capacidade de bioadsorção diminui, pois a competição entre H⁺ e os metais para os sítios ativos é maior, além disso a maioria dos grupos não estão disponíveis para bioadsorção (FOUREST; VOLESKY, 1995).

Para valores de pH mais ácidos, a capacidade de adsorção para os íons cádmio é mais afetada do que para os íons de chumbo, o que está de acordo com os resultados de esterificação, indicando que a competição entre cádmio e prótons é maior do que entre chumbo e prótons, e da mesma forma íons de chumbo têm uma maior afinidade para os grupos sulfônicos, do que íons de cádmio. Isto está de acordo com os

coeficientes de seletividade obtidos entre cádmio e prótons ($\alpha_H^{Cd} = 3,37$ e $\alpha_H^{Cd} = 0,08$) e entre chumbo e prótons ($\alpha_H^{Pb} = 9,41$ e $\alpha_H^{Pb} = 3,50$), respectivamente para os grupos carboxílicos e sulfônicos, que foram calculados utilizando a seguinte expressão:

$$\alpha_H^M = \frac{\alpha_{Na}^M}{(\alpha_{Na}^H)^2} \quad (33)$$

Está bem documentado que o pH da solução é um parâmetro importante que afeta o processo de biossorção de íons metálicos (MATHEICKAL; YU, 1999; CHEN et al., 2002).

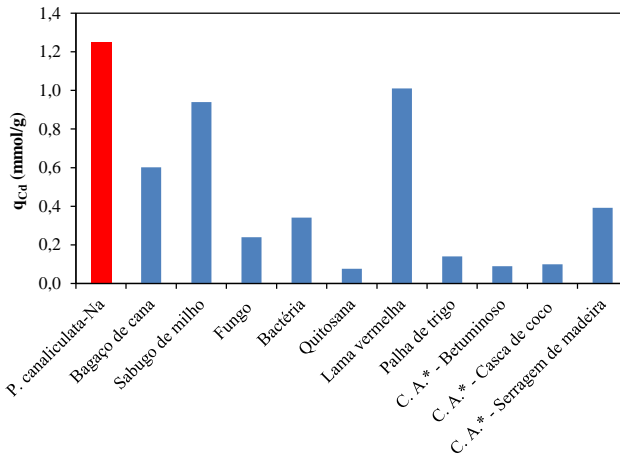
Os diagramas de especiação e solubilidade do cádmio (Figura 28) e do chumbo (Figura 29) mostram que Cd^{2+} e Pb^{2+} são as únicas espécies livres formadas no intervalo de pH estudado.

Para valores de pH superiores a 8,0, diferentes espécies de cádmio podem ser formadas, como se pode observar da Figura 28, as quais são menos solúveis, levando à precipitação do cádmio. Para o Pb^{2+} , em valores de pH superiores a 6,0 já se observa a formação de diferentes espécies menos solúveis (Figura 29).

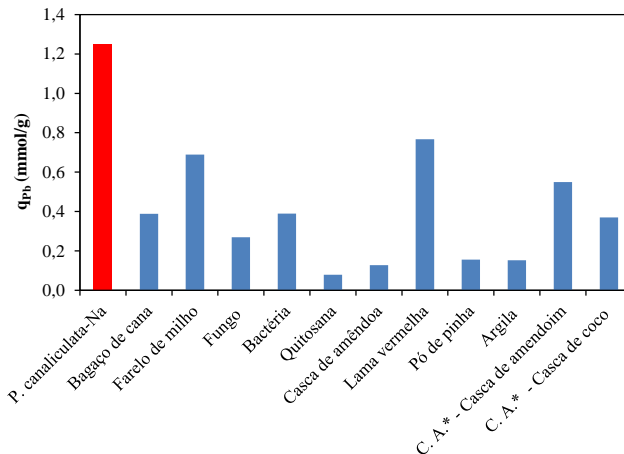
A dependência do pH na biossorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} está intimamente relacionada com as propriedades ácido-base de vários grupos funcionais presentes na superfície das células da alga, principalmente grupos sulfônicos e grupos carboxílicos e as propriedades químicas da solução do metal.

Para valores de pH inferiores a 8,0 e 6,0 os metais cádmio e chumbo encontram-se na sua forma iônica livre, respectivamente, de modo que o aumento na capacidade de biossorção dos metais de pH 2,0 a pH 4,0 não pode ser explicada pela mudança na dissociação dos mesmos. Isto implica que os grupos funcionais na parede celular da alga (grupos carboxílicos e sulfônicos) sejam os prováveis responsáveis pela biossorção dos metais.

Figura 27. Comparação da capacidade de adsorção para remoção de (a) Cd^{2+} e (b) Pb^{2+} a partir de solução aquosa utilizando diferentes adsorventes relatados na literatura.



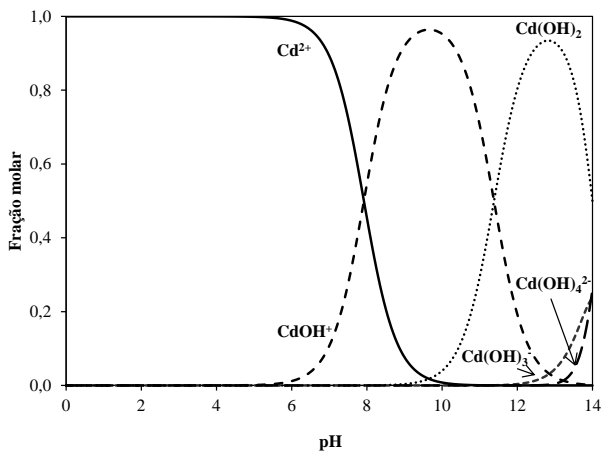
(a)



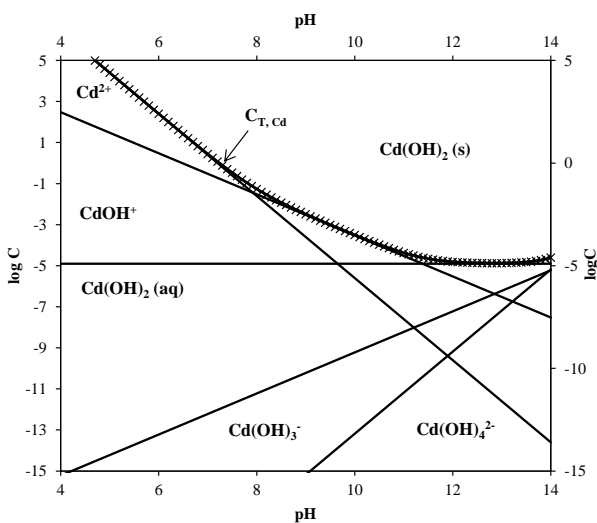
(b)

*Carvão Ativado. Referências: (FOUREST; ROUX, 1992; HUANG; CHUNG; LIU, 1996; APAK et al., 1998; PETERNELE; WINKLER-HECHENLEITNER; GÓMEZ PINEDA, 1999; PAGNANELLI et al., 2003; SINGH; TALAT; HASAN, 2006; GARG et al., 2008; DANG et al., 2009; OFOMAJA; NAIDOO; MODISE, 2010; RONDA et al., 2013).

Figura 28. (a) Diagrama de especiação e (b) diagrama de solubilidade de Cd^{2+} (b) ($T = 25^\circ\text{C}$; Força iônica = 0,1 M).



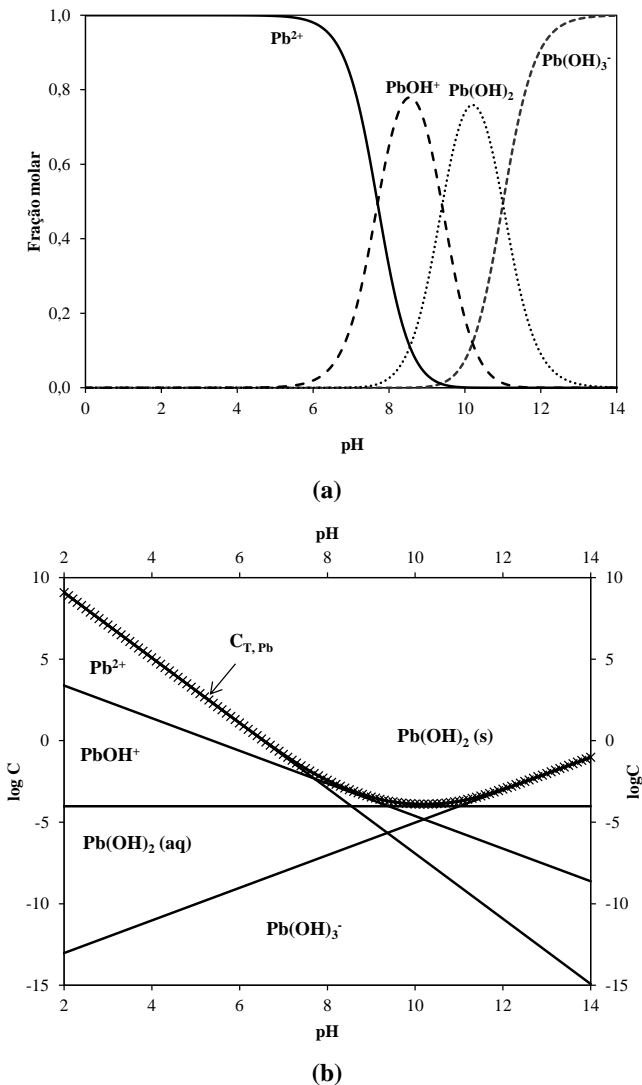
(a)



(b)

Fonte: (SAWYER; MCCARTY; PARKIN, 1978).

Figura 29. (a) Diagrama de especiação e (b) diagrama de solubilidade de Pb^{2+} ($T = 25^\circ\text{C}$; Força iônica = 0,1 M).



Fonte: (SAWYER; MCCARTY; PARKIN, 1978).

5.2.1.3 Cinética de troca iônica para Cd^{2+} e Pb^{2+} usando a alga-Na

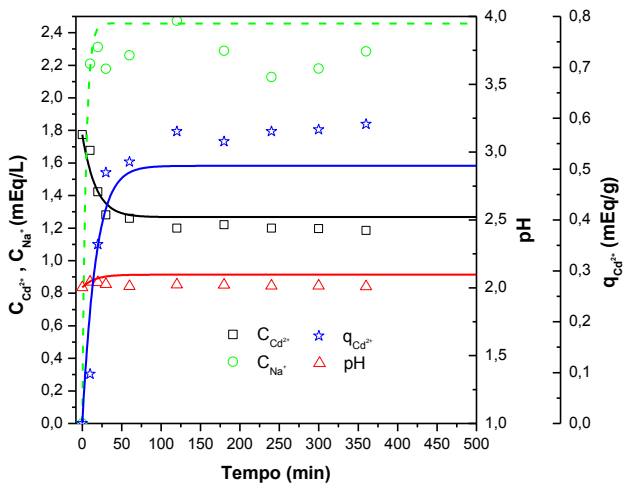
As Figuras 30 e 31 mostram os dados experimentais das cinéticas de troca iônica de cádmio ($[\text{Cd}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L} = 1,79 \text{ mEq/L}$) e chumbo ($[\text{Pb}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L} = 0,97 \text{ mEq/L}$) respectivamente, usando a alga-Na para três valores de pH iniciais diferentes. O perfil cinético de todas as espécies (prótons, sódio, cádmio e chumbo) envolvidas no processo também está representado e os perfis do modelo de transferência de massa (proposto no item 3.3.1).

O pH da solução pode afetar o processo de bio sorção de acordo com os seguintes itens: (a) especiação dos metais em solução aquosa, (b) degradação da biomassa e (c) protonação/desprotonação dos grupos funcionais presentes na superfície do bio sorvente. A otimização do pH, tendo em conta as características do bio sorvente e do efluente, é, assim, um passo importante no estudo preliminar da bio sorção de íons metálicos, pois a acidez da solução é um fator importante que pode afetar a capacidade de bio sorção (GUPTA; RASTOGI, 2008; IBRAHIM, 2011; YIPMANTIN et al., 2011).

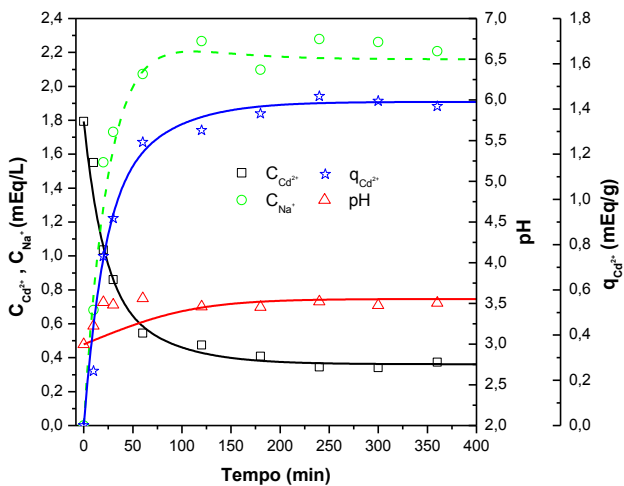
Durante um processo de bio sorção é importante avaliar as propriedades ácido-base do bio sorvente, pois pode ocorrer ligação com prótons ou a liberação dos mesmos, o que causa variação substancial do pH. Alguns fatores como concentração de metal, a dosagem de bio sorvente e a força iônica da solução podem provocar uma variação do pH. Estes fatores podem afetar o desempenho da bio sorção, a interpretação dos mecanismos de bio sorção e da modelagem dos dados experimentais (YIPMANTIN et al., 2011). Entretanto, uma grande vantagem da utilização de algas saturadas com sódio é a estabilidade do pH da solução durante os experimentos de bio sorção, em contraste com a biomassa bruta ou em casos onde está for protonada.

As Figuras 30a-c e 31a-c demonstraram que o pH da solução desempenha um papel muito importante na bio sorção de íons metálicos. Para pH 2,0 observou-se uma forte inibição da capacidade de bio sorção nas cinéticas de troca iônica de cádmio e chumbo, uma vez que, neste caso, a maior parte dos sítios ativos estão protonados. Resultados similares foram obtidos por outros autores (ESPOSITO et al., 2001; GUPTA; RASTOGI, 2008).

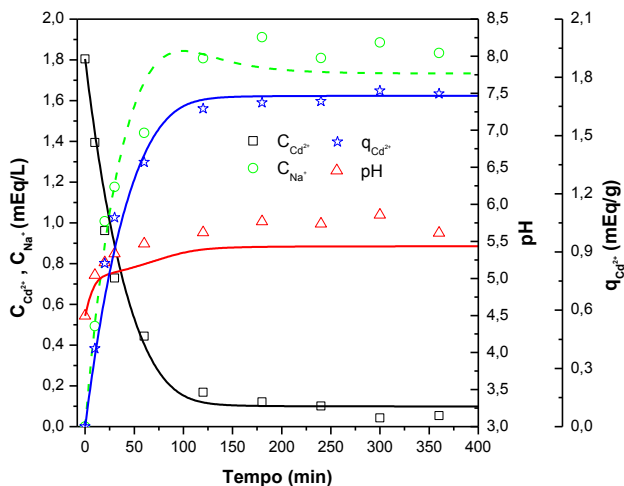
Figura 30. Concentrações experimentais (pontos) e estimadas (linhas) de espécies iônicas na fase líquida e sólida, para a biossorção de Cd^{2+} na alga-Na a diferentes valores de pH (a) 2,0, (b) 3,0 e (c) 4,5.



(a)

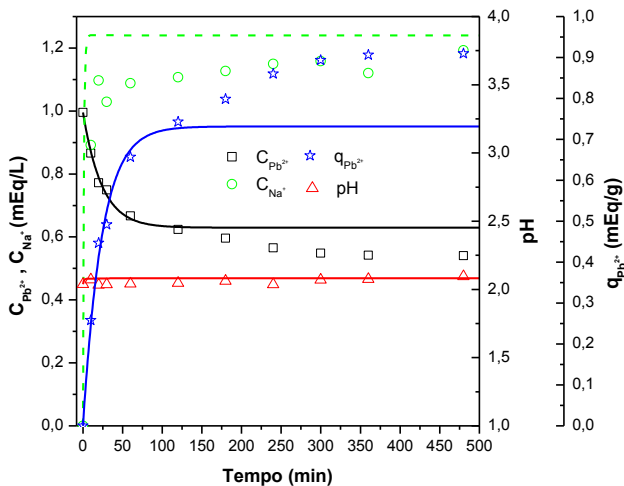


(b)

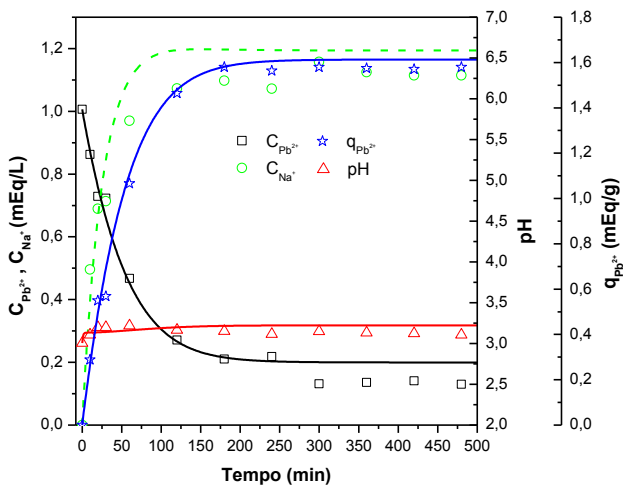


(c)

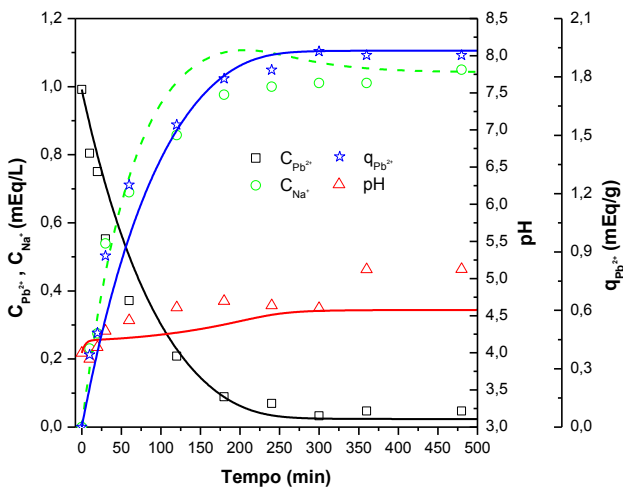
Figura 31. Concentrações experimentais (pontos) e estimadas (linhas) de espécies iônicas na fase líquida e sólida, para a biossorção de Pb^{2+} na alga-Na a diferentes valores de pH (a) 2,0, (b) 3,0 e (c) 4,0.



(a)



(b)



(c)

Nas Figuras 30a-c e 31a-c pode-se observar que a ligação dos íons de cádmio e chumbo aos grupos funcionais presentes na superfície

do biossorvente origina a liberação dos íons de sódio inicialmente ligados aos grupos funcionais, o que indica que o mecanismo de ligação envolvido no processo é o de troca iônica. O processo de troca iônica não ocorre apenas entre os íons de sódio e chumbo ou íons de cádmio, mas também com os prótons presentes na solução (considera-se que todos os sítios de ligação estão saturados com íons de sódio). Para todas as cinéticas de troca iônica foi observado um aumento do pH da solução. Este aumento é mais perceptível para as experiências realizadas a valores de pH iniciais mais elevados, o que indica que ocorreu a troca entre prótons e íons sódio. Concentrações elevadas de prótons (pH ácido), leva a uma troca mais rápida com os íons sódio, o que indica que os prótons se difundem mais rápido do que os íons cádmio ou íons chumbo. Além disso, para valores de pH mais ácidos, a eficiência de remoção de metal é inferior, indicando que os prótons competem com os íons metálicos para os mesmos sítios de ligação. A adsorção é rápida, numa primeira fase, e diminui até atingir a saturação. Na primeira fase são ocupados os sítios ativos com maior afinidade para o metal e mais acessíveis fisicamente. Numa segunda fase, mais lenta, são ocupados gradualmente os sítios com menor afinidade para o íon metálico e que estão menos acessíveis. O processo de troca iônica atinge o equilíbrio em menos de 100 minutos, o que indica o envolvimento de forças intermoleculares fracas entre os grupos funcionais e as espécies iônicas. As cinéticas rápidas são importantes na prática porque facilitam a implementação do processo, tanto a nível técnico como econômico, podendo-se usar reatores de menor volume. Uma remoção de 97% e 95% foi obtida para Cd^{2+} e Pb^{2+} em pH 4,5 e 4,0, respectivamente.

As Figuras 30a-c e 31a-c apresentam também as curvas obtidas pelo modelo de transferência de massa para os experimentos cinéticos para todas as espécies iônicas (H^+ , Na^+ , Cd^{2+} e Pb^{2+}) em fase líquida e sólida, mostrando uma boa concordância com os dados experimentais.

A Tabela 22 apresenta os coeficientes de difusividade homogênea do íon na partícula (D_h) e as constantes de tempo de difusão (τ_p) na alga-Na para diferentes valores de pH, considerando a espessura das partículas placas plana de 0,1 mm ($R = 0,05$ mm). Os valores de D_h ficaram na faixa de $2,7 \times 10^{-9}$ - $7,8 \times 10^{-9}$ cm^2/s para o Cd^{2+} , $1,2 \times 10^{-9}$ - $4,6 \times 10^{-9}$ cm^2/s para o Pb^{2+} , $5,3 \times 10^{-9}$ - $1,1 \times 10^{-7}$ cm^2/s para o Na^+ e $9,5 \times 10^{-9}$ - $1,1 \times 10^{-7}$ cm^2/s para o H^+ . A partir dos perfis cinéticos observouse também que os íons de hidrogênio se difundem mais rapidamente do que os íons de sódio, chumbo e cádmio, o que está de acordo com o raio do íon hidratado (r_{hyb}) (MARCUS; KERTES, 1969) (2,82 Å para H^+ ; 3,58 Å de Na^+ ; 4,01 Å para Pb^{2+} e 4,26 Å para Cd^{2+}) e o coeficiente de

difusão molecular dado pela expressão de Nernst-Haskell ($D_m = 9,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ - Pb^{2+} , $7,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ - Cd^{2+} , $1,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ - Na^+ , $9,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ - H^+) (DEAN, 1979; REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987).

Tabela 22. Parâmetros estimados para o modelo de transferência de massa ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$; $T = 25^\circ\text{C}$).

Íon	pH	$k_p \times a_p$ (1/min)	τ_d (min)	D_h (cm^2/s) ^a	S_R^2 (mmol/L) ²
Cd^{2+}	2,0	$5,6 \times 10^{-2}$	54	$7,8 \times 10^{-9}$	0,1
	3,0	$3,9 \times 10^{-2}$	77	$5,4 \times 10^{-9}$	0,1
	4,5	$1,9 \times 10^{-2}$	158	$2,6 \times 10^{-9}$	2,8
Na^+	2,0	$21,3 \times 10^{-2}$	14	$3,0 \times 10^{-9}$	0,1
	3,0	$3,8 \times 10^{-2}$	80	$5,2 \times 10^{-9}$	0,1
	4,5	$2,4 \times 10^{-2}$	127	$3,3 \times 10^{-9}$	2,8
H^+	2,0	$6,8 \times 10^{-2}$	44	$9,5 \times 10^{-9}$	0,1
	3,0	$1,1 \times 10^{-2}$	286	$1,4 \times 10^{-9}$	0,1
	4,5	$1,1 \times 10^{-2}$	280	$1,5 \times 10^{-9}$	2,8
Pb^{2+}	2,0	$3,3 \times 10^{-2}$	91	$4,6 \times 10^{-9}$	0,4
	3,0	$1,4 \times 10^{-2}$	207	$2,0 \times 10^{-9}$	1,1
	4,0	$8,8 \times 10^{-3}$	342	$1,2 \times 10^{-9}$	1,2
Na^+	2,0	$8,1 \times 10^{-1}$	4	$1,1 \times 10^{-7}$	0,4
	3,0	$3,8 \times 10^{-2}$	78	$5,3 \times 10^{-9}$	1,1
	4,0	$1,5 \times 10^{-2}$	198	$2,1 \times 10^{-9}$	1,2
H^+	2,0	$9,0 \times 10^{-1}$	3	$1,2 \times 10^{-7}$	0,4
	3,0	$8,2 \times 10^{-1}$	4	$1,1 \times 10^{-7}$	1,1
	4,0	$1,8 \times 10^{-1}$	16	$2,5 \times 10^{-8}$	1,2

^a $R = 0,05 \text{ mm}$; $V = 0,05 \text{ L}$; $W_{\text{Cd}} = 0,05 \text{ g}$; $W_{\text{Pb}} = 0,025 \text{ g}$.

Os coeficientes de difusão dos metais no bioissorvente são menores do que o coeficiente de difusão em solução aquosa, sugerindo que a resistência à transferência de massa de Cd^{2+} e Pb^{2+} entre a fase aquosa e sólida existe. Em geral, a difusão ocorre mais rapidamente na fase líquida do que num material poroso, como é o caso do bioissorvente. Os polissacarídeos presentes na estrutura do bioissorvente estão na forma de um gel na parede celular (YANG; VOLESKY, 1999).

5.2.2 Biossorção da mistura $Pb^{2+}/Cd^{2+}/Cu^{2+}/Zn^{2+}$

Na prática, raramente se encontram efluentes industriais que contenham apenas um tipo de íon metálico. Por isso, é necessário conseguir prever o processo de biossorção simultâneo de diferentes íons metálicos nos sítios ativos do biossorvente.

Tem sido demonstrado, para outros sistemas de biossorção, que existe competição entre diferentes íons metálicos para os mesmos centros ativos (SCHIEWER, 1996). Nesta seção apresentam-se os resultados experimentais cinéticos e de equilíbrio da biossorção para o sistema $Cd^{2+}/Pb^{2+}/Cu^{2+}/Zn^{2+}$, pela alga *Pelvetia canaliculata*. Para tentar descrever os tipos de interações que ocorrem entre os íons metálicos, os protões e os sítios ativos, foram aplicados modelos matemáticos (apresentados no capítulo 3) no tratamento dos resultados experimentais.

5.2.2.1 Cinética de troca iônica para a mistura de $Cd^{2+}/Pb^{2+}/Cu^{2+}/Zn^{2+}$ com alga bruta

A cinética de troca iônica multicomponente (Figura 32) foi realizada inicialmente com alga bruta utilizando uma concentração inicial de cada metal de 0,5 mmol/L, pH 4,0, a fim de avaliar o mecanismo de remoção dos metais na mistura. A liberação dos metais catiônicos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) a partir da biomassa foi monitorada durante a experiência de troca iônica (Figura 32b).

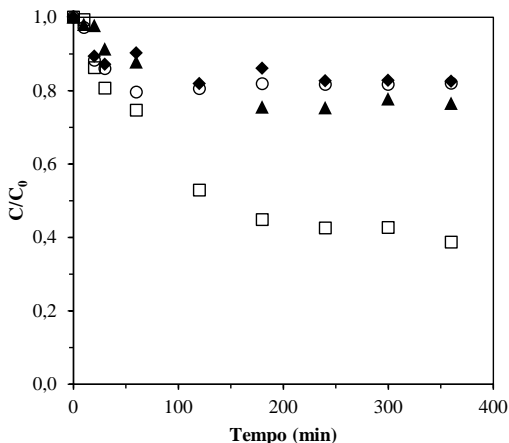
A Figura 32b mostra que a quantidade dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} ligados à biomassa bruta foi semelhante à soma dos cátions metálicos leves liberados (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) a partir da biomassa, sendo assim, o mecanismo de biossorção dos cátions divalentes na mistura, usando a alga bruta, revelou-se um processo de troca iônica entre os cátions presentes na superfície da alga, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , e os íons presentes em solução aquosa, com uma estequiometria de 1:1 entre íons com a mesma carga (Ca^{2+} , Mg^{2+} com Pb^{2+} e Cd^{2+}) e 2:1 entre íons de cargas diferentes (K^+ e Na^+ com Pb^{2+} e Cd^{2+}).

Segundo Rengaraj, Yeon e Moon (2001), durante o processo de troca iônica, ocorre uma troca reversível de íons entre fases sólidas e líquidas, onde os íons são removidos de uma solução e são liberados outros íons de carga igual em quantidades equivalentes quimicamente sem qualquer mudança estrutural.

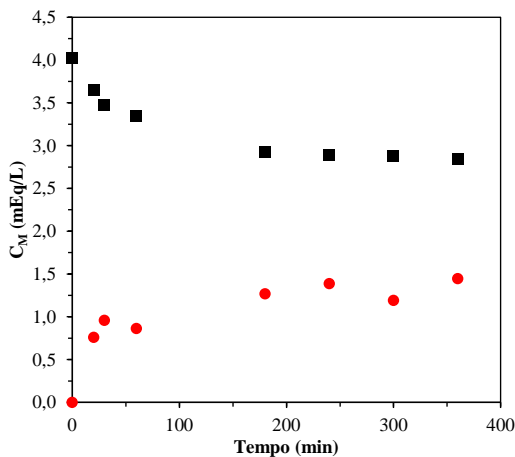
Com os resultados obtidos, pode-se observar (Figura 32b) que a quantidade dos metais leves liberados foi de aproximadamente 1,4

mEq/L e a soma dos metais Cd, Pb, Cu e Zn adsorvidos foi de aproximadamente 1,2 mEq/L.

Figura 32. (a) Cinética de biossorção para o sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ pela alga *Pelvetia canaliculata* bruta a pH 4,0, (b) Resultados experimentais para troca iônica. \blacklozenge – Cd^{2+} , \square – Pb^{2+} , \blacktriangle – Cu^{2+} , \circ – Zn^{2+} , \blacksquare – Soma dos metais adsorvidos, \bullet – Soma dos metais leves liberados.



(a)



(b)

5.2.2.2 Equilíbrio de troca iônica para a mistura de $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ com alga-Na

O equilíbrio de bioadsorção da mistura dos íons metálicos $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ pela alga *Pelvetia canaliculata* saturada com sódio, foi estudado experimentalmente em sistema fechado.

A partir dos resultados obtidos foi possível determinar a capacidade máxima de bioadsorção de cada metal na mistura e os dados são apresentados na Tabela 23. Pode-se observar que a capacidade de bioadsorção de cada metal individualmente na mistura diminuiu em comparação com experimentos monocomponente devido à competição dos metais pelos mesmos sítios ativos presentes na parede celular da alga. Este comportamento foi observado por outros autores (AKSU; DONMEZ, 2006; ARECO et al., 2012). No entanto, a capacidade de bioadsorção total, isto é, a soma da quantidade bioadsorvida dos quatro metais (total de 1,14 mmol/g de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) quando estão presentes simultaneamente é aproximadamente igual à quantidade bioadsorvida em solução contendo apenas cada um dos metais individualmente.

Tabela 23. Valores da capacidade máxima de bioadsorção obtida no estudo de equilíbrio monocomponente e multicomponente para os metais Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} pela alga *Pelvetia canaliculata* saturada com Na^+ .

Metal	Sistema Monocomponente	Sistema Multicomponente
	q (mmol/g)	
Cd^{2+}	1,25	0,05
Pb^{2+}	1,25	0,72
Cu^{2+}	1,15*	0,26
Zn^{2+}	1,20*	0,11

* (Girardi et al., 2014).

Plaza Cazón et al. (2013) avaliaram a capacidade de bioadsorção dos íons Cd^{2+} e Zn^{2+} pela alga *Undaria pinnatifida* em batelada. Os dados de equilíbrio foram descritos pela isoterma de Langmuir. Em sistemas monocomponente, a capacidade máxima de adsorção para o Zn^{2+} (1,53 mmol/g) foi maior do que a obtida para o Cd^{2+} (1,08 mmol/g), enquanto que o coeficiente de afinidade apresentou comportamento oposto. Em sistema bicomponente os autores

observaram uma diminuição na adsorção de Zn^{2+} (0,35 mmol/g) ou Cd^{2+} (0,88 mmol/g), devido à presença do íon concorrente.

Plaza Cazón et al. (2012) relataram que as algas castanhas *Macrocystis pyrifera* tratadas com cálcio podem ser bons bioissorventes para remoção de Cd^{2+} e Zn^{2+} a partir de soluções aquosas. Os autores obtiveram uma capacidade de remoção em sistema monocomponente de 0,89 mmol/g e 0,91 mmol/g para Cd^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente. Em sistema binário, as capacidades de adsorção reduziram em 40% para o Cd^{2+} e 50% para o Zn^{2+} . Segundo os coeficientes de afinidade obtidos a partir do modelo de Langmuir o bioissorvente em ambos os sistemas apresentou uma preferência para o Cd^{2+} .

A bioissorção competitiva de cádmio e níquel utilizando como bioissorvente a alga verde *Chlorella vulgaris* foi estudada por Aksu e Donmez (2006). A capacidade máxima de bioissorção obtida em sistema monocomponente foi de 0,77 mmol/g para o Cd^{2+} e 0,99 mmol/g para o Ni^{2+} . Esses valores caíram para 0,61 mmol/g e 0,48 mmol/g para o Cd^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente, quando uma mistura binária dos metais foi utilizada.

O modelo de lei de ação de massas, representado pelas Equações (27-30) foi utilizado para ajustar os dados experimentais obtidos no equilíbrio de bioissorção para o sistema $Na^+/H^+/Pb^{2+}/Cd^{2+}/Cu^{2+}/Zn^{2+}$ usando um método não linear de ajuste através do algoritmo Quasi-Newton (Solver Excel, Microsoft®) (CHAPRA; CANALE, 1998).

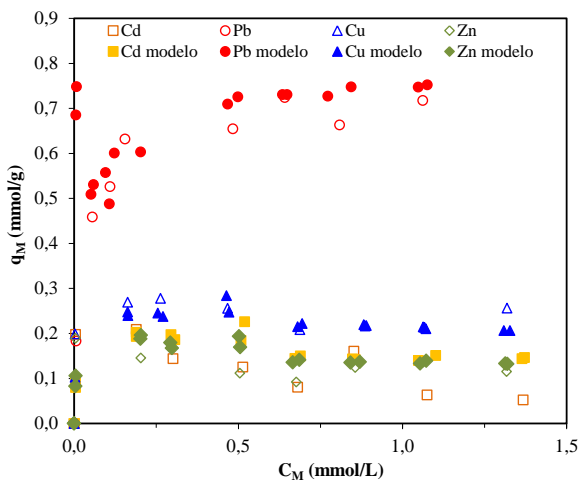
Os dados experimentais de equilíbrio e o ajuste do modelo para ensaios de bioissorção são mostrados na Figura 33 para o sistema $Na^+/H^+/Pb^{2+}/Cd^{2+}/Cu^{2+}/Zn^{2+}$, onde se pode verificar uma boa concordância entre os dados experimentais e o modelo, para diferentes concentrações de equilíbrio dos metais.

Para o ajuste foram utilizados os dados obtidos em sistema fechado monocomponente (item 5.2.1.2). Com os resultados obtidos, pode-se dizer que as constantes de seletividades determinadas para sistemas monocomponente foram capazes de prever o comportamento dos íons metálicos em sistema multicomponente. Os parâmetros do modelo encontram-se na Tabela 24. Os resultados obtidos sugerem que a presença de outro íon metálico no sistema apenas introduz competição pelos sítios ativos e não outras interações secundárias.

Através da Figura 33, pode-se observar que no início do processo a capacidade de bioissorção para os metais Cd, Cu e Zn é maior do que no final do processo. Isto ocorre porque no início tem-se os sítios ativos todos livres, logo ligam-se todos os metais. Quando os sítios ficam todos ocupados; o chumbo, que tem maior afinidade para os grupos

carboxílicos e sulfônicos presentes na superfície da alga, retira os outros íons dos sítios ativos. Conseqüentemente, diminui a capacidade de bioissorção dos metais Cd, Cu e Zn. Esse comportamento é mais acentuado para os metais Cd e Zn.

Figura 33. Equilíbrio de troca iônica para o sistema $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ pela alga *Pelvetia canaliculata* saturada com sódio. Dados experimentais e previsão do modelo lei de ação das massas.



Para iguais concentrações de equilíbrio dos metais (1,4 mmol/L de cada), cerca de 58% da capacidade total do bioissorvente é ocupada por Pb^{2+} , indicando que este metal tem maior afinidade pelos sítios ativos do bioissorvente (grupos carboxílicos e sulfônicos) conforme valores dos coeficientes de seletividade obtidos pelo modelo (Tabela 24). Conseqüentemente, os íons de Pb^{2+} serão preferencialmente adsorvidos sobre os íons de Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} .

Tabela 24. Parâmetros do modelo de equilíbrio de troca iônica para sistema $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$.

Metal	Grupos Carboxílicos			Grupos Sulfônicos			R^2	S_R^2 (mmol/g) ²
	q_T (mEq/g)	α_{Na}^M	α_{Na}^H	q_T (mEq/g)	α_{Na}^M	α_{Na}^H		
Cd^{2+}		337			38			
Pb^{2+}		941			1695			
Cu^{2+}	1,5	521	10	1	29	22	0,918	$1,2 \times 10^{-2}$
Zn^{2+}		341			11			

5.2.2.3 Cinética de troca iônica para o sistema $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ usando a alga-Na

Na Figura 34 são apresentados os dados experimentais das cinéticas de troca iônica para o sistema $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ($[\text{Cd}^{2+}]_0 = [\text{Pb}^{2+}]_0 = [\text{Cu}^{2+}]_0 = [\text{Zn}^{2+}]_0 = 0,5 \text{ mmol/L}$) a pH 4,0, usando a alga-Na.

Pode-se observar (Figura 34b) que com a captura dos íons de cádmio, chumbo, cobre e zinco ocorre a liberação dos íons de sódio, inicialmente ligados aos grupos funcionais presentes na superfície da biomassa, o que indica que o principal mecanismo de ligação envolvido no processo é o de troca iônica.

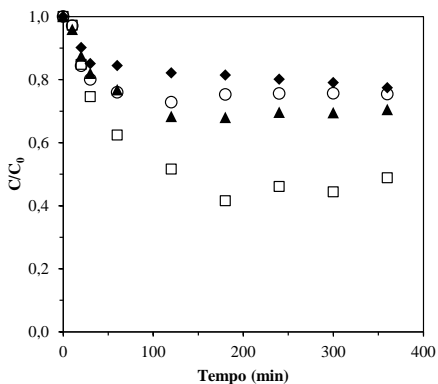
O processo de troca iônica atinge o equilíbrio em menos de 150 minutos no sistema $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$. Remoções de 23%, 51%, 29% e 25% foram obtidas para Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente. Esses valores são inferiores aos obtidos nos ensaios monocomponente, indicando a competitividade entre os íons metálicos. O chumbo foi o que apresentou maior remoção no sistema $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$, isso se deve, a este metal apresenta maior afinidade para os sítios ativos presentes na biomassa. A adsorção no sistema multicomponente seguiu a ordem de $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn}$, o que está de acordo com os coeficientes de seletividade para os grupos presentes na alga marinha *Pelvetia canaliculata*.

O perfil cinético de todas as espécies (prótons, sódio, cádmio, chumbo, cobre e zinco) envolvidas no processo está representado na Figura 35a (fase líquida) e Figura 35b (fase sólida), assim como os perfis obtidos pelo modelo de transferência de massa proposto no item

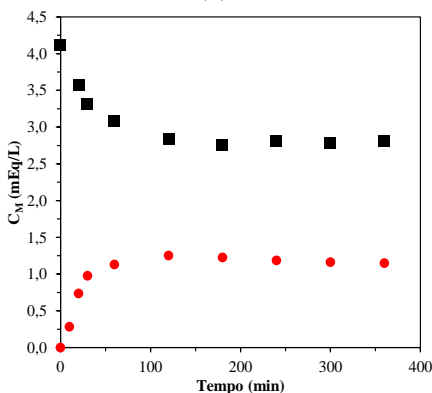
3.3.2. De acordo com a Figura 35, observa-se que as curvas previstas pelo modelo de transferência de massa para todas as espécies iônicas (H^+ , Na^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) em fase líquida e sólida, mostraram uma boa concordância com os dados experimentais.

A Tabela 25 apresenta os coeficientes de difusividade homogênea do íon na partícula (D_h) e as constantes de tempo de difusão (τ_p) obtidos no sistema multicomponente em batelada a pH 4,0, considerando a espessura das partículas placas planas, como 0,1 mm ($R = 0,05$ mm).

Figura 34. (a) Cinéticas de biossorção para o sistema $Na^+/H^+/Pb^{2+}/Cd^{2+}/Cu^{2+}/Zn^{2+}$ usando a alga-Na a pH 4,0, (b) Resultados experimentais para troca iônica. \blacklozenge – Cd^{2+} , \square – Pb^{2+} , \blacktriangle – Cu^{2+} , \circ – Zn^{2+} , \blacksquare – Soma dos metais adsorvidos, \bullet – Na^+ liberado.



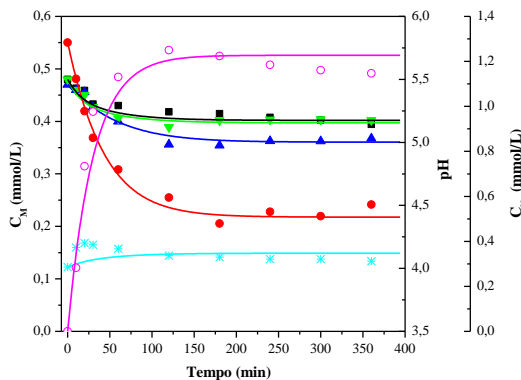
(a)



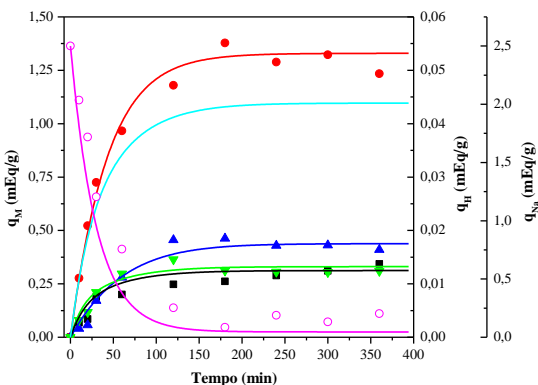
(b)

No sistema $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ o tempo de difusão foi menor exceto para o Cu^{2+} em comparação aos obtidos em sistema monocomponente. Geralmente, a difusão em sistema multicomponente deve ser mais rápida, isto porque se tem muito mais íons em solução (concentração em mmol/L no sistema multicomponente é maior que no sistema monocomponente), ou seja, tem uma força motriz maior e consequentemente, a adsorção ocorre mais rapidamente.

Figura 35. Concentrações experimentais (pontos) e estimadas (linhas) de espécies iônicas na fase líquida (a) e sólida (b), para a biossorção multicomponente usando a alga-Na a pH 4,0. ■ – Cd^{2+} , ● – Pb^{2+} , ▲ – Cu^{2+} , ▼ – Zn^{2+} , ○ – Na^+ , * – pH.



(a)



(b)

De uma forma geral, os valores da difusividade homogênea dos íons metálicos no sistema multicomponente são superiores aos determinados nos sistemas simples (Tabela 25). Isto acontece porque o gradiente de concentração no sistema multicomponente é maior, diminuindo a resistência à transferência de massa e aumentando a difusividade homogênea dos íons metálicos.

Tabela 25. Parâmetros estimados para o modelo de transferência de massa para sistema $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ($C_o = 0,5 \text{ mmol/L}$; $T = 25^\circ\text{C}$).

Íon	$k_p \times a_p$ (1/min)	τ_d (min)	D_h (cm^2/s) ^a	S_R^2 (mmol/L) ²
Cd^{2+}	$6,0 \times 10^{-2}$	50	$3,4 \times 10^{-9}$	0,2
Pb^{2+}	$1,8 \times 10^{-2}$	164	$2,6 \times 10^{-9}$	0,2
Cu^{2+}	$2,1 \times 10^{-2}$	142	$3,0 \times 10^{-9}$	0,2
Zn^{2+}	$5,3 \times 10^{-2}$	57	$7,4 \times 10^{-9}$	0,2
Na^+	$3,2 \times 10^{-2}$	92	$2,7 \times 10^{-9}$	0,2
H^+	$2,4 \times 10^{-2}$	127	$3,3 \times 10^{-9}$	0,2

^a $R = 0,05 \text{ mm}$; $V = 0,05 \text{ L}$; $W = 0,025 \text{ g}$.

5.3 BIOSSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Para simular uma situação mais próxima da realidade, foram realizados alguns experimentos em coluna de leito fixo monocomponente dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} e multicomponente com uma mistura de $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$.

Neste processo contínuo, o afluente é continuamente alimentado à coluna fluindo através do bioissorvente e os íons metálicos são removidos. Consequentemente, o bioissorvente presente na coluna torna-se gradualmente saturado. Quando a concentração dos íons metálicos na corrente de saída da coluna atinge o valor da concentração de alimentação, a operação termina. Neste ponto o processo de regeneração pode começar para preparar a coluna para o próximo ciclo de operação.

No Apêndice A são apresentados os dados das condições operatórias das experiências realizadas em coluna de leito fixo.

5.3.1 Sistemas $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$

A bioissorção dos íons cádmio, chumbo, cobre e zinco pela alga *Pelvetia canaliculata* saturada com sódio foi estudada em coluna de leito fixo, alimentando continuamente soluções separadas de cada metal.

A concentração inicial da solução de alimentação de cada íon metálico foi de aproximadamente 20 mg/L ($[\text{Cd}] = 0,18 \text{ mmol/L}$; $[\text{Pb}] = 0,10 \text{ mmol/L}$; $[\text{Cu}] \approx [\text{Zn}] = 0,31 \text{ mmol/L}$) em pH próximo de 4,0. Foram introduzidas na coluna, com altura de 17,5, 15,6, 15,5 e 17,5 cm, 8,7, 7,1, 7,0 e 10,0 g de algas hidratadas para os ensaios de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente. O material foi devidamente compactado na coluna de forma a permitir a transferência de massa da solução para o bioissorvente.

Nas Figuras 36 a 39 são apresentadas as curvas de ruptura obtidas para cada íon metálico.

Figura 36. Curvas de ruptura para as espécies iônicas (\blacklozenge - Cd^{2+} , \bullet - Na^+) e pH (\blacktriangle), para a bioissorção de cádmio pela alga *Pelvetia canaliculata* saturada com sódio. Condições operacionais: $Q = 20,5 \text{ mL/min}$; $C_E = 20,6 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_{\text{SE}} = 4,4$.

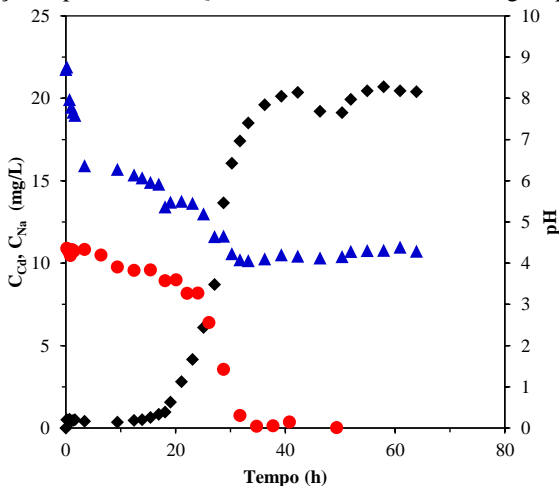


Figura 37. Curvas de ruptura para as espécies iônicas (\blacklozenge - Pb^{2+} , \bullet - Na^+) e pH (\blacktriangle), para a biossorção de chumbo pela alga *Pelvetia canaliculata* saturada com sódio. Condições operacionais: $Q = 17,1 \text{ mL/min}$; $C_E = 19,8 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_{SE} = 4,0$.

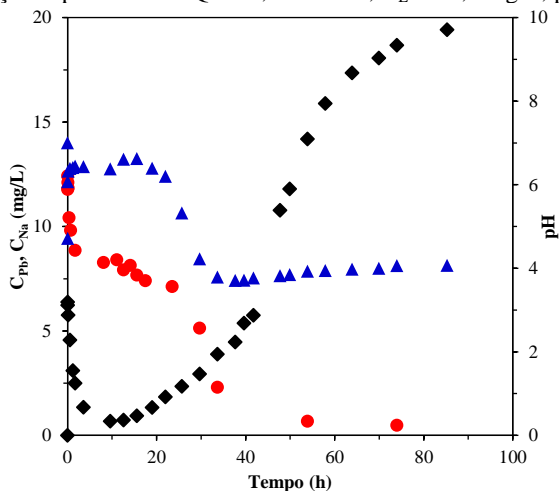


Figura 38. Curvas de ruptura para as espécies iônicas (\blacklozenge - Cu^{2+} , \bullet - Na^+) e pH (\blacktriangle), para a biossorção de cobre pela alga *Pelvetia canaliculata* saturada com sódio. Condições operacionais: $Q = 25,0 \text{ mL/min}$; $C_E = 19,8 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_{SE} = 4,4$.

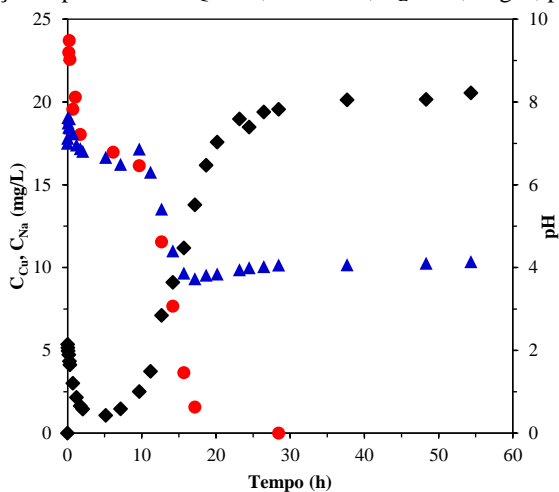
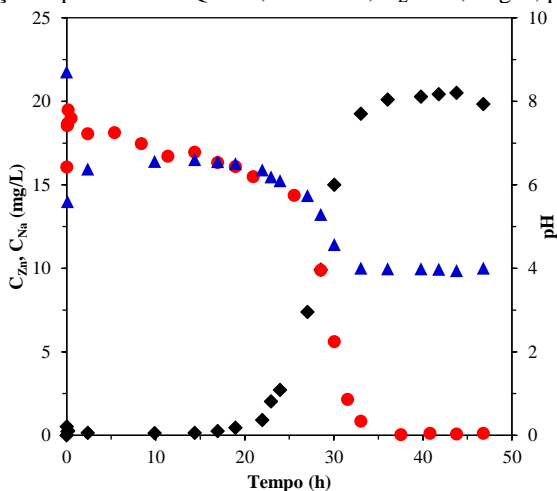


Figura 39. Curvas de ruptura para as espécies iônicas (\blacklozenge - Zn^{2+} , \bullet - Na^+) e pH (\blacktriangle), para a bioadsorção de zinco pela alga *Pelvetia canaliculata* saturada com sódio. Condições operacionais: $Q = 24,6 \text{ mL/min}$; $C_E = 20,3 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_{\text{SE}} = 4,4$.



Neste estudo, o pH da solução de alimentação foi mantido próximo a 4,0. Durante as experiências de troca iônica na coluna de leito fixo, o pH da solução na saída da coluna foi monitorado. Nas Figuras 36 a 39 as variações do pH na solução em função do tempo são mostradas para Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente. O pH experimental observado variou entre 4,1-8,7, 3,7-6,4, 3,7-7,1 e 3,9-6,4 para Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente. Com base no diagrama de especiação e solubilidade apresentado nas Figura 28 e 29 para Cd^{2+} e Pb^{2+} e no Anexo A (Figura A1 e Figura A2) para Cu^{2+} e Zn^{2+} , na faixa de pH em que as experiências foram realizadas, as formas iônicas predominantes foram Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . Os valores de pH elevados no início das experiências estão relacionados com a liberação de alguns compostos alcalinos pela alga após o empacotamento na coluna e durante a fase inicial do processo.

Em geral, as curvas de ruptura obtidas neste estudo representam uma curva de adsorção normal apresentando o formato típico de S. Para caracterizar o desempenho da coluna de leito fixo empacotada com a alga-Na, alguns parâmetros foram obtidos a partir das curvas de ruptura e encontram-se nas Tabelas 26 e 27.

O tempo final ou de equilíbrio (t_f) quando a coluna está saturada, para a bioadsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} foi de aproximadamente 42, 85, 38 e 36 horas, respectivamente. Segundo Ko, Porter e McKay

(2001), quanto maior a concentração inicial do íon metálico (concentração inicial em mmol/L aumenta na ordem $Pb^{2+} < Cd^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+}$), mais rápida será a saturação da coluna de leito fixo. Sendo assim, a alteração do gradiente de concentração afeta a velocidade de bioadsorção ou, em outras palavras, o processo de difusão é dependente da concentração.

O comprimento da zona de transferência de massa (MTZ), a fração de leito não utilizado (LUB), o tempo de ruptura (t_{Rp}) e o tempo estequiométrico (t_{st}) são apresentados na Tabela 26. Com os valores obtidos pode-se concluir que na bioadsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} uma zona de transferência de massa não pode ser formada, porque o valor de MTZ é maior do que o comprimento da coluna (25 cm), o que resulta em uma fração muito elevada de leito não utilizado. Resultados semelhantes foram obtidos por Costa et al. (2010). Para se formar a MTZ, devia-se trabalhar com colunas de maior comprimento, evitando assim os caminhos preferenciais.

Na Tabela 27 são apresentadas as quantidades dos metais adsorvidos pela biomassa, a quantidade de íons de sódio liberados durante o processo e a quantidade de metais desorvidos.

A partir da determinação da área debaixo da curva calculou-se que a quantidade de sódio liberada durante a bioadsorção foi próxima à quantidade dos metais adsorvidos, o que caracteriza novamente a troca iônica como sendo um dos principais mecanismos envolvido no processo.

Costa et al. (2010) também observaram a liberação de cálcio durante ensaios em coluna de leito fixo para bioadsorção de Pb^{2+} utilizando como bioadsorvente a alga marinha *Pelvetia canaliculata* saturada com íons cálcio.

As capacidades de bioadsorção (mmol/g) obtidas nos experimentos em coluna de leito fixo monocomponente são inferiores as obtidas em sistema fechado simples. Isso pode ter ocorrido devido aos caminhos preferenciais, sendo que nem todos os sítios ativos foram saturados. Esse comportamento já foi observado anteriormente (BARROS et al., 2004; AGUAYO-VILLARREAL et al., 2011).

A desorção completa dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} foi realizada utilizando como eluente uma solução 0,1 M de HNO_3 (Figuras 40 a 43). O processo de eluição foi eficiente, atingindo uma concentração máxima de 2756, 3774, 1462 e 1804 mg/L na saída da coluna nos tempos 6,5, 3,0, 4,0 e 8,0 minutos de operação para Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente. Com a determinação da área debaixo da curva obteve-se que as massas de íons removidos foram

próximas às quantidades de íons presentes no biossorvente após saturação. Conclui-se que a dessorção foi completa e rápida (Tabela 27). Os valores da percentagem de dessorção superior a 100% são atribuídos a erros experimentais durante as análises da concentração dos metais; visto que, devido às elevadas concentrações obtidas na etapa de dessorção, foi necessário fazer diluições de 1000 vezes ou mais.

Como a dessorção da biomassa foi rápida e eficiente, isso permitirá a reutilização da biomassa em outros ciclos de adsorção e dessorção.

A dessorção produz um volume relativamente pequeno de soluções concentradas de metal. Isso faz com que seja possível eventualmente recuperar o metal pelo método convencional de eletrólise (VILAR et al., 2008).

Tabela 26. Parâmetros obtidos nos experimentos de colunas de leito fixo para a biossorção dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} pela alga *Pelvetia canaliculata* saturada com sódio.

Metal	Condições experimentais			Parâmetros da curva de ruptura				
	Massa de alga (g)	[M] (mmol/L)	Q (mL/min)	t_f (h)	t_{st} (h)	t_{Bp} (h)	MTZ (cm)	LUB (%)
Cd^{2+}	8,7	0,19	20,5	42	28	8	36	71
Pb^{2+}	7,1	0,10	24,6	85	44	9	40	79
Cu^{2+}	7,0	0,31	25,0	38	14	5	31	63
Zn^{2+}	10,0	0,31	17,7	36	29	19	17	35

Tabela 27. Dados obtidos nas curvas experimentais de ruptura para biossorção monocomponente de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} pela alga *Pelvetia canaliculata* saturada com sódio.

Metal	Quantidade biossorvida (mEq)	Quantidade liberada de Na^+ (mEq)	Quantidade dessorvida (mEq)	Q_{max} (mmol/g)	% Dessorção
Cd^{2+}	11,8	14,4	14,3	0,68	121
Pb^{2+}	12,4	18,3	13,3	0,88	107
Cu^{2+}	14,0	16,2	14,6	0,99	104
Zn^{2+}	18,3	22,5	18,2	0,92	99

O perfil do pH permite identificar o que está ocorrendo dentro da coluna. Com o monitoramento desse parâmetro pode-se identificar quando termina o processo de dessorção (Vilar et al., 2008). Nas Figuras 40 – 43 são apresentados os perfis do pH. Observa-se uma diminuição rápida do pH coincidente com o pico máximo de concentração, e estabiliza quando termina o processo de dessorção.

Figura 40. Eluição do cádmio por uma solução de 0,1 M HNO_3 : (♦) Cd^{2+} ; (—) pH. Condições operacionais: $Q = 18,0 \text{ mL/min}$; $\text{pH}_{\text{SE}} = 1,1$.

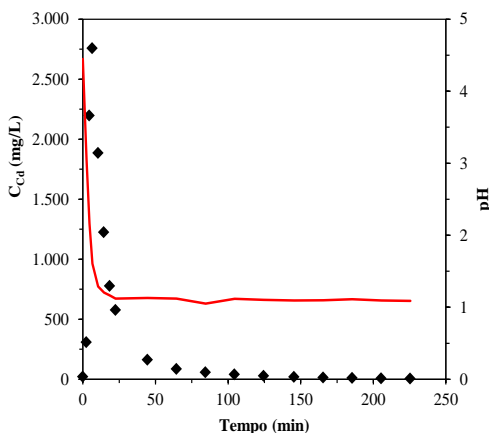


Figura 41. Eluição do chumbo por uma solução de 0,1 M HNO_3 : (♦) Pb^{2+} ; (—) pH. Condições operacionais: $Q = 22,0 \text{ mL/min}$; $\text{pH}_{\text{SE}} = 1,2$.

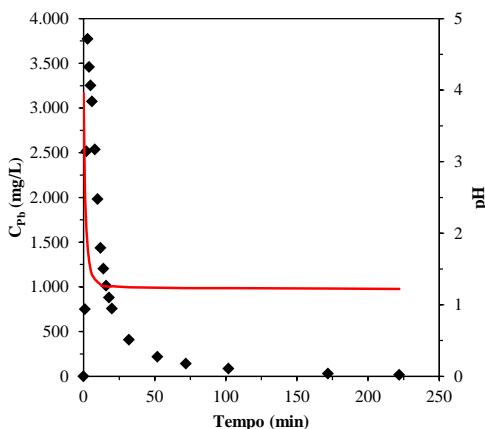


Figura 42. Eluição do cobre por uma solução de 0,1 M HNO₃: (♦) Cu²⁺; (—) pH. Condições operacionais: Q = 25,0 mL/min; pH_{SE} = 1,3.

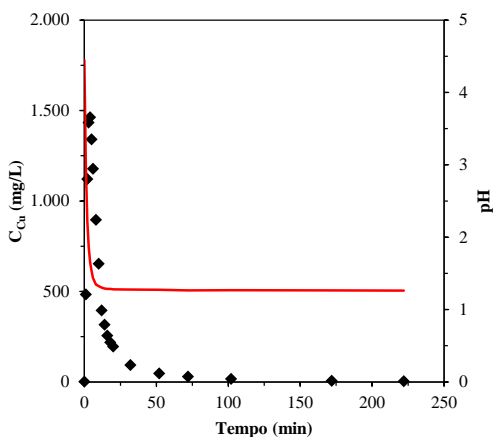
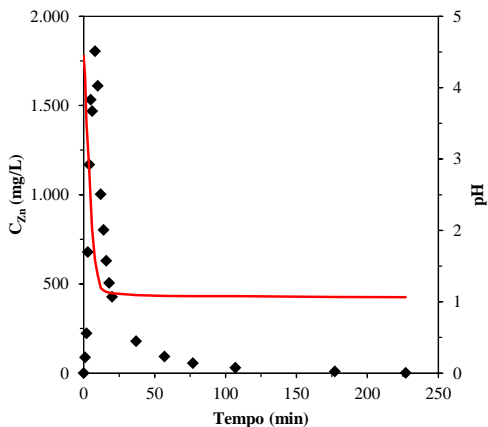


Figura 43. Eluição do zinco por uma solução de 0,1 M HNO₃: (♦) Zn²⁺; (—) pH. Condições operacionais: Q = 19,0 mL/min; pH_{SE} = 1,1.



A vantagem da utilização de colunas de leito fixo para a remoção de metais está na facilidade de dessorção e reutilização dos materiais adsorventes e a possibilidade de operar o sistema no modo contínuo, aproximando as condições necessárias para a aplicação industrial desta tecnologia (ARECO et al., 2012).

5.3.2 Sistema $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$

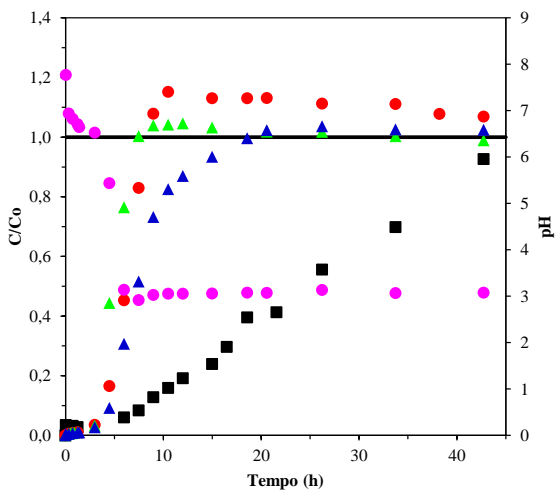
A biossorção dos íons cádmio, chumbo, cobre e zinco pela alga *Pelvetia canaliculata* saturada com sódio foi estudada em coluna de leito fixo, alimentando continuamente uma solução com a mistura dos quatro metais ($\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$). Na Figura 44 são apresentadas as curvas de ruptura dos quatro íons metálicos, assim como o perfil de pH e a concentração do contra-íon (sódio). A vazão de alimentação utilizada foi de 20,6, mL/min, com uma concentração de alimentação de, aproximadamente, 20 mg/L ($[\text{Cd}] = 0,18$ mmol/L; $[\text{Pb}] = 0,10$ mmol/L; $[\text{Cu}] \approx [\text{Zn}] = 0,31$ mmol/L) de cada íon metálico a pH 3,0.

O comprimento da zona de transferência de massa (MTZ), a fração de leito não utilizado (LUB), o tempo de ruptura (t_{Bp}) e o tempo estequiométrico (t_{st}) são apresentados na Tabela 28. Os valores obtidos permitem concluir que na biossorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} , não se formou uma zona de transferência de massa, porque o valor de MTZ é maior do que o comprimento da coluna (25 cm), o que resulta em uma fração muito elevada de leito não utilizado. Esta situação está associada à presença de caminhos preferenciais devido à dificuldade no empacotamento da coluna.

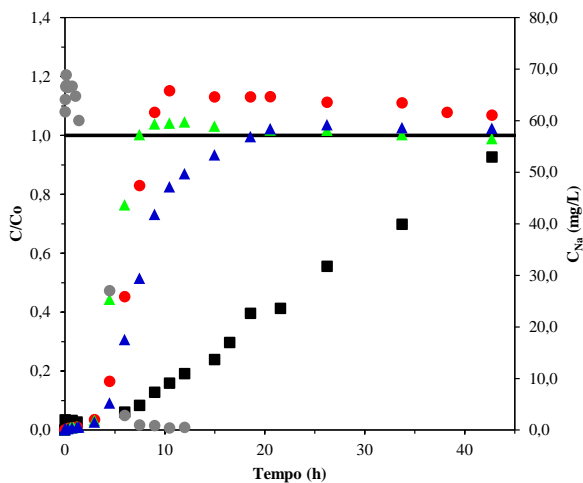
O tempo final ou de equilíbrio (t_f) obtidos para o ensaio em coluna de leito fixo multicomponente foram inferiores aos obtidos para os ensaios monocomponente para todos os metais analisados. Isso se deve ao fato de os sítios ativos saturarem mais rapidamente no ensaio multicomponente, pois uma quantidade maior de metal passa pela coluna quando comparado com os experimentos monocomponente.

A capacidade de adsorção (Q_{max}) (Tabela 29) individual de cada metal diminuiu em comparação aos ensaios em coluna de leito fixo monocomponente. Isto ocorreu devido à competição entre os diferentes íons metálicos para os mesmos sítios ativos de ligação. Entretanto, os resultados também indicaram que a capacidade total de adsorção, isto é, a soma da capacidade de adsorção de cádmio, chumbo, cobre e zinco, ficou próxima à capacidade de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} e superior à Cd^{2+} na coluna monocomponente. Este comportamento também foi observado por Han et al. (2006). Sendo assim a alga *Pelvetia canaliculata* pode ser usada para remover mistura de metais presentes em efluentes industriais. O fato de o pH final ser inferior na experiência com $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ($\approx 3,1$), face as experiências com um só íon metálico ($\approx 4,0$), não teve grande influência na capacidade total de biossorção.

Figura 44. Curvas experimentais de ruptura para a biossorção de $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ pela alga *Pelvetia canaliculata* saturada com sódio. (\blacktriangle – Cd^{2+} , \blacksquare – Pb^{2+} , \blacktriangle – Cu^{2+} , \bullet – Zn^{2+} , \bullet – pH, \bullet – Na^+). Condições operacionais: $Q = 20,6 \text{ mL/min}$; $C_{\text{ECd}^{2+}} = 20,5 \text{ mg/L}$; $C_{\text{EPb}^{2+}} = 20,0 \text{ mg/L}$; $C_{\text{ECu}^{2+}} = 21,3 \text{ mg/L}$; $C_{\text{EZn}^{2+}} = 19,1 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_{\text{SE}} = 3,1$.



(a)



(b)

De acordo com os dados apresentados na Tabela 29, em termos de capacidade de adsorção (mmol/g), o Cu^{2+} e Zn^{2+} foram adsorvidos em maior quantidade porque as suas concentrações molares na alimentação, são superiores à do Cd^{2+} e Pb^{2+} . Entretanto, mesmo com concentrações mais baixas de chumbo no sistema multicomponente, este apresentou capacidade de biossorção superior a do Zn^{2+} .

A diferença de afinidade dos íons metálicos para os sítios ativos presentes na superfície da alga provoca o fenômeno de “overshoot”, que significa que a concentração à saída da coluna, do elemento com menor afinidade atinge valores superiores ao da alimentação. Esse fenômeno foi observado para o Cd^{2+} e Zn^{2+} (Figura 44). O cádmio e zinco adsorvidos numa primeira fase são depois desorvidos pelo chumbo ou cobre, que são os metais que apresentam uma maior afinidade com os sítios ativos presentes na superfície da biomassa (grupos carboxílicos e sulfônicos), de acordo com os coeficientes de seletividade obtidos no item 5.2.1.2 e por Girardi et al. (2014). Este tipo de fenômeno já tinha sido observado por outros autores, entre os quais Figueira et al. (2000a), Naja e Volesky (2006), Naddafi et al. (2007) e Vilar et al. (2008).

A partir da determinação da área debaixo da curva calculou-se que a quantidade de sódio (20,3 mEq) liberada durante a biossorção multicomponente dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} foi similar à quantidade dos metais adsorvidos (20,6 mEq) (Tabela 29).

Kratochvil e Volesky (2000) estudaram a biossorção de uma mistura dos metais Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} na alga *Sargassum* saturada com cálcio em coluna de leito fixo e também observaram a liberação de uma quantidade equivalente de íons de cálcio durante a remoção desses metais.

Figueira et al. (2000a) estudaram a biossorção de Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} a partir de uma mistura multicomponente ($\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$) na alga *Sargassum* saturada com potássio em coluna de leito fixo. Os autores puderam confirmar que os íons de potássio são trocados com os íons Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , ou seja, a remoção dos íons metálicos é feito por troca iônica com K^{+} .

A desorção dos íons cádmio, chumbo, cobre e zinco foi realizada usando como eluente uma solução 0,1 M de HNO_3 (Figura 45). As eficiências de desorção obtidas para o Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} foram de 110%, 121%, 78% e 95%, respectivamente (Tabela 29). A percentagem de desorção acima de 100% deve-se a erros experimentais durante as análises da concentração dos metais, visto que devido às elevadas concentrações obtidas na etapa de desorção, foi necessário fazer diluições de 500 vezes, ou mais.

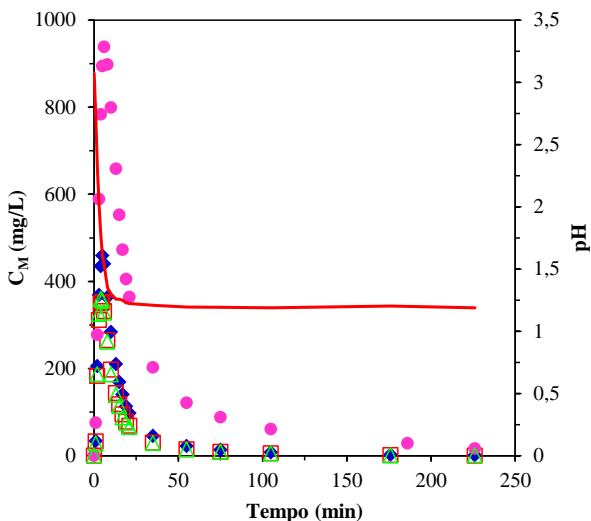
Tabela 28. Parâmetros obtidos nos experimentos de colunas de leito fixo para a bioissorção da mistura dos metais $Cd^{2+}/Pb^{2+}/Cu^{2+}/Zn^{2+}$ pela alga *Pelvetia canaliculata* saturada com sódio.

Metal	Condições experimentais			Parâmetros da curva de ruptura				
	Massa (g)	[M] mmol/L	Q (mL/min)	t_f (h)	t_{st} (h)	t_{Bp} (h)	MTZ (cm)	LUB (%)
Cd^{2+}	10,0	0,18	20,6	7	5	1	38	75
Pb^{2+}		0,10		43	24	1	47	95
Cu^{2+}		0,33		19	7	4	23	47
Zn^{2+}		0,29		9	7	5	13	26

Tabela 29. Dados obtidos nas curvas experimentais de ruptura para bioissorção de $Cd^{2+}/Pb^{2+}/Cu^{2+}/Zn^{2+}$ pela alga *Pelvetia canaliculata* saturada com sódio.

Metal	Quantidade bioissorvida (mEq)	Quantidade liberada de Na^+ (mEq)	Quantidade dessorvida (mEq)	Q_{max} (mmo l/g)	% Dessorção
Cd^{2+}	2,0	20,3	2,2	0,10	110
Pb^{2+}	5,1		6,2	0,25	121
Cu^{2+}	7,0		5,5	0,35	78
Zn^{2+}	3,9		3,7	0,20	95

Figura 45. Eluição do cádmio, chumbo, cobre e zinco por uma solução de 0,1 M HNO_3 : (\square) Cd^{2+} , (\bullet) Pb^{2+} , (\blacklozenge) Cu^{2+} , (\triangle) Zn^{2+} e (—) pH. Condições operacionais: $Q = 22,5 \text{ mL/min}$; $\text{pH}_{\text{SE}} = 1,2$.



Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que a biomassa *Pelvetia canaliculata* saturada com sódio apresenta capacidades de biossorção para os íons cádmio, chumbo, cobre e zinco, comparáveis às das resinas de troca iônica disponíveis no mercado. Em contraste com a situação geral da utilização da biomassa nos processos de adsorção convencional, quando os resíduos são produzidos, no final de uma operação de ciclo, a utilização da biomassa *Pelvetia canaliculata* não gera um resíduo sólido, uma vez que o processo de regeneração é viável e favorável. Os resultados experimentais sugerem que cádmio, chumbo, cobre e zinco, podem ser removidos quantitativamente a partir de soluções aquosas por troca catiônica utilizando a alga marinha *Pelvetia canaliculata* como biossorvente e, por isso, é mais uma contribuição sobre os benefícios das algas marinhas.

5.4 BIOSSORÇÃO EM UMA INSTALAÇÃO PILOTO

A grande maioria das publicações científicas expõe resultados de experimentos envolvendo remoção/recuperação de metais de solução aquosa contendo apenas uma ou duas espécies metálicas e em escala

laboratorial. Esses dados impossibilita uma discussão mais ampla do potencial de bioissorção de materiais alternativos em escala industrial.

Com o objetivo de avaliar o potencial da alga marinha *Pelvetia canaliculata* na remoção de metais em escala piloto, foram realizados testes preliminares para remoção da mistura dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} utilizando a alga bruta na instalação piloto descrita no item 4.12.

No Apêndice A são apresentados os dados das condições operatórias das experiências realizadas na instalação piloto.

A Figura 46 apresenta as curvas de ruptura dos quatro íons metálicos. A vazão de alimentação utilizada foi de aproximadamente 190 mL/min, com uma concentração de alimentação de 20 mg/L de cada metal e pH 4,0.

A diferença de afinidade dos íons metálicos para os grupos funcionais presentes na superfície da alga provoca o fenômeno de “overshoot”. Esse fenômeno foi acentuado para o Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} (Figura 46), sendo assim, o cádmio, cobre e zinco adsorvidos numa primeira fase são depois desorvidos pelo chumbo que é o metal que apresenta uma maior afinidade com os sítios ativos presentes na superfície da biomassa. O mesmo comportamento foi observado nos experimentos realizados na coluna de leito fixo em escala laboratorial para os íons de Cd^{2+} e Zn^{2+} .

O comprimento da zona de transferência de massa (MTZ), a fração de leito não utilizado (LUB), o tempo de ruptura (t_{Bp}) e o tempo estequiométrico (t_{st}) são apresentados na Tabela 30. Com os valores obtidos pode-se concluir que na bioissorção de Cd^{2+} e Cu^{2+} na instalação piloto, não se obteve uma zona de transferência de massa, porque o valor de MTZ é maior do que o comprimento da coluna (25 cm), o que resulta em uma fração muito elevada de leito não utilizado. Como a experiência foi interrompida antes de o Pb^{2+} atingir o equilíbrio não se pode calcular a MTZ para o chumbo. Além disso, a coluna na instalação piloto não foi completamente saturada.

A desorção dos íons cádmio, chumbo, cobre e zinco foi realizada usando como eluente uma solução 0,1 M de HNO_3 (Figura 47). Com a determinação da área debaixo da curva obteve-se que as massas de íons removidos, foram próximas à quantidade de metais adsorvidos no bioissorvente. Desorção de 110%, 85%, 89% e 100% foram obtidas para Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente (Tabela 31). A desorção acima de 100% deve-se a erros experimentais durante as análises da concentração dos metais, visto que devido às elevadas concentrações obtidas na etapa de desorção, foi necessário fazer diluições de até 400 vezes.

Figura 46. Curvas experimentais de ruptura para biossorção de $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ pela alga *Pelvetia canaliculata* bruta em uma instalação piloto. (\blacktriangle – Cd^{2+} , \blacksquare – Pb^{2+} , \blacktriangle – Cu^{2+} , \bullet – Zn^{2+} , \bullet – pH). Condições operacionais: $Q = 190 \text{ mL/min}$; $C_{\text{ECd}^{2+}} = 20,6 \text{ mg/L}$; $C_{\text{EPb}^{2+}} = 23,1 \text{ mg/L}$; $C_{\text{ECu}^{2+}} = 20,9 \text{ mg/L}$; $C_{\text{EZn}^{2+}} = 19,8 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_{\text{CE}} = 3,8$.

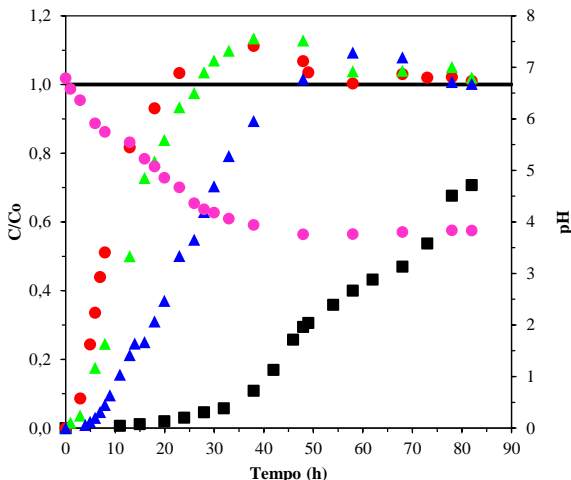


Figura 47. Eluição do cádmio, chumbo, cobre e zinco por uma solução de 0,1 M HNO_3 : \blacktriangle – Cd^{2+} , \blacksquare – Pb^{2+} , \blacktriangle – Cu^{2+} , \bullet – Zn^{2+} , \bullet – pH. Condições operacionais: $Q = 190 \text{ mL/min}$; $\text{pH}_{\text{SE}} = 1,3$.

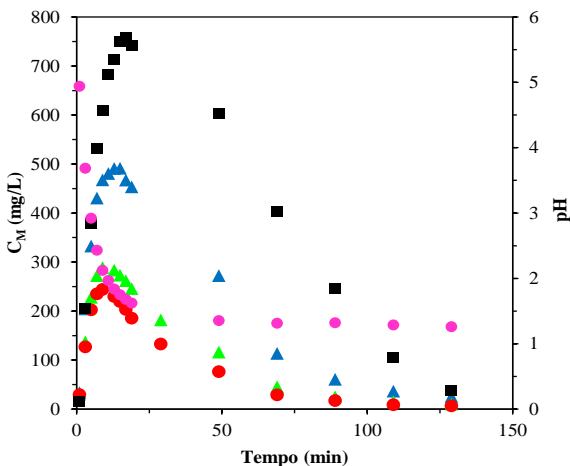


Tabela 30. Parâmetros obtidos nos experimentos de colunas de leito fixo na instalação piloto para a bioissorção da mistura dos metais $Cd^{2+}/Pb^{2+}/Cu^{2+}/Zn^{2+}$ pela alga *Pelvetia canaliculata* bruta.

Metal	Condições experimentais			Parâmetros da curva de ruptura				
	Massa (g)	[M] (mmol/L)	Q (mL/min)	t_f (h)	t_{st} (h)	t_{Bp} (h)	MTZ (cm)	LUB (%)
Cd^{2+}	323	0,19	190	26	13	1	46	92
Pb^{2+}		0,11		82	ND	20	ND	ND
Cu^{2+}		0,33		48	23	7	35	70
Zn^{2+}		0,31		23	8	5	19	38

Tabela 31. Dados obtidos nas curvas experimentais de ruptura para bioissorção de $Cd^{2+}/Pb^{2+}/Cu^{2+}/Zn^{2+}$ pela alga *Pelvetia canaliculata* bruta na instalação piloto.

Metal	Quantidade adsorvida (mEq)	Quantidade desorvida (mEq)	Q_{max} (mmol/g)	% Dessorção
Cd^{2+}	38	42	0,06	110
Pb^{2+}	110	94	0,17	85
Cu^{2+}	170	152	0,26	89
Zn^{2+}	54	54	0,08	100

Na literatura encontra-se uma deficiência sobre plantas industriais baseadas na tecnologia de biossorção. Estes testes preliminares mostram que a instalação piloto apresenta-se como uma boa ferramenta para estudar a aplicação destes materiais de baixo custo como sistemas alternativos às resinas de troca iônica e carvões ativados.

6. CONCLUSÕES

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a possibilidade da utilização da biomassa macroalga marinha *Pelvetia canaliculata* como bioissorvente de íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} em solução aquosa, de modo a conseguir-se uma valorização dessa biomassa. As principais conclusões obtidas nesse trabalho são apresentadas nos seguintes parágrafos.

6.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

A análise por espectroscopia de infravermelho (FTIR) mostrou diferentes picos de absorbância, o que indica uma natureza complexa da biomassa. Foram identificados diferentes grupos funcionais presentes na maioria dos constituintes da parede celular de algas marinhas marrons, como por exemplo, grupos carboxílicos e sulfônicos.

A titulação potenciométrica revelou uma distribuição de dois grupos principais: carboxílicos e hidroxílicos. A função de distribuição de constantes de afinidade revela que, além de os grupos carboxílicos da biomassa *Pelvetia canaliculata* serem mais abundantes do que os grupos hidroxílicos, os grupos carboxílicos são mais heterogêneos.

A esterificação da alga, bloqueando os grupos carboxílicos e os grupos sulfônicos, levou a uma redução de mais de 80% da capacidade de bioissorção, indicando que estes grupos funcionais são os principais responsáveis pela remoção dos íons metálicos.

Considerando-se a digestão da biomassa, um total de 2,5 mEq/L (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) de metais leves estão presentes na superfície da biomassa bruta, o que está de acordo com a quantidade de íons sódio (2,5 mEq/g) presente na superfície da alga saturada com sódio, validando o método de preparação do bioissorvente.

6.2 BIOSSORÇÃO EM SISTEMA FECHADO

A macroalga marinha mostrou ser um natural trocador de cátions, associado principalmente aos grupos fracamente ácidos (grupos carboxílicos) e fortemente ácidos (grupos sulfônicos).

A captura de íons cádmio e chumbo pela biomassa bruta ocorrem pela liberação de metais leves, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , presentes nos grupos funcionais da biomassa.

Considerando-se a reutilização do trocador de cátions natural, uma biomassa saturada com sódio foi preparada com sucesso, considerando que a troca de íons de sódio é mais rápida e fácil com os íons metálicos.

A remoção dos íons metálicos é rápida numa primeira fase e diminui gradualmente até atingir o equilíbrio. Na primeira fase são ocupados os sítios ativos com maior afinidade para o metal e mais acessíveis fisicamente e, na fase mais lenta, os sítios com menor afinidade.

A liberação de íons de sódio durante a biossorção mono- e multicomponente revela que um dos principais mecanismos envolvidos no processo é a troca iônica.

O pH exerce uma forte influência na capacidade de biossorção dos íons metálicos. A diminuição do pH da solução prejudica a capacidade de adsorção, o que sugere a competição entre íons H^+ e os íons metálicos pelos sítios ativos de ligação.

A capacidade máxima de biossorção dos íons chumbo no sistema monocomponente a pH 4,0 foi de 1,25 mmol/g (259 mg/g) e a de cádmio a pH 4,5 foi 1,25 mmol/g (140 mg/g), permitindo concluir que todos os grupos funcionais presentes na superfície da alga foram ocupados.

O equilíbrio de biossorção multicomponente revelou que existe competitividade entre os metais pelos sítios ativos presentes na superfície da biomassa, fazendo que a capacidade de biossorção de cada metal diminua. No entanto, a capacidade total de biossorção foi próxima às obtidas em sistema monocomponente.

Um modelo de equilíbrio de troca iônica, considerando os grupos funcionais carboxílicos e sulfônicos na forma Na^+ , foi capaz de prever os dados de equilíbrio para os seguintes sistemas: $\text{H}^+/\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$, $\text{H}^+/\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ ou $\text{H}^+/\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$.

Os coeficientes de seletividade da alga aumentam na seguinte ordem: $\text{Na}^+ < \text{H}^+ < \text{Cd}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$ (para os grupos carboxílicos) e $\text{Na}^+ < \text{H}^+ < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$ (para os grupos sulfônicos), o que indica que os grupos carboxílicos e sulfônicos têm uma preferência (afinidade) maior para os íons Pb^{2+} .

Um modelo de transferência de massa considerando uma resistência à difusão intrapartícula, foi capaz de descrever as cinéticas de bioadsorção a diferentes valores de pH da solução em sistema fechado.

Os coeficientes de difusão obtidos para os metais no bioadsorvente são menores do que o coeficiente de difusão em solução aquosa, sugerindo que a resistência à transferência de massa de Cd^{2+} e Pb^{2+} entre a fase aquosa e sólida existe.

Os valores da difusividade homogênea dos íons metálicos no sistema multicomponente são superiores aos determinados nos sistemas com um único metal.

No sistema multicomponente, o tempo de difusão foi menor exceto para o Cu^{2+} em comparação aos obtidos em sistema monocomponente.

6.3 BIOSSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Em geral, as curvas de ruptura obtidas neste estudo representam uma curva de adsorção normal apresentando o formato típico em *S*.

As capacidades de bioadsorção obtidas nos experimentos em coluna de leito fixo monocomponente são inferiores as obtidas em sistema fechado simples. Isso deve-se à presença de caminhos preferenciais devido à dificuldade no empacotamento da coluna, fazendo com que o bioadsorvente não seja completamente saturado.

A quantidade de sódio liberada durante a bioadsorção em coluna de leito fixo mono- e multicomponente foi próxima à quantidade dos metais adsorvidos.

A diferença de afinidade dos íons metálicos para os grupos funcionais presentes na superfície da alga no sistema multicomponente provoca o fenômeno de “overshoot”, que significa que a concentração à

saída da coluna, do elemento com menor afinidade atinge valores superiores ao da alimentação. Esse fenômeno foi observado para o Cd^{2+} e Zn^{2+} .

A dessorção foi eficiente e rápida usando como eluente uma solução de HNO_3 0,1 M.

6.4 BIOSSORÇÃO EM UMA INSTALAÇÃO PILOTO

Tal como observado na coluna de leito fixo em escala laboratorial, o fenômeno de “overshoot” ocorreu para os metais Cd^{2+} e Zn^{2+} , que são os que apresentaram menor afinidade para os grupos presentes na superfície da biomassa. Esse fenômeno também foi observado para o Cu^{2+} no experimento em escala piloto.

A dessorção foi eficiente e rápida usando como eluente uma solução de HNO_3 0,1 M.

A remoção de íons metálicos em solução aquosa por bioissorção na alga *Pelvetia canaliculata* revelou-se um processo interessante, podendo ser aplicado ao tratamento de determinados tipos de efluentes industriais.

O scale-up do processo permitiu verificar que o sistema pode ter aplicabilidade em sistemas reais, podendo dessa forma, ser utilizado para tratamento de efluentes industriais petroquímicos e de outros setores industriais.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a regeneração da biomassa em ciclos consecutivos de adsorção-dessorção realizados em sistema contínuo usando uma coluna de leito fixo;
- Aplicar modelos de transferência de massa capazes de descrever os resultados experimentais obtidos em coluna de leito fixo;
- Implementação do processo de biossorção para tratamento de efluentes reais da indústria de petróleo em escala piloto.

REFERÊNCIAS

- ABIA, A. A.; HORSFALL, M., JR.; DIDI, O. **The use of chemically modified and unmodified cassava waste for the removal of Cd, Cu and Zn ions from aqueous solution.** *Bioresource Technology*, v. 90, n. 3, p. 345-8, 2003.
- ADERHOLD, D.; WILLIAMS, C. J.; EDYVEAN, R. G. J. **The removal of heavy-metal ions by seaweeds and their derivatives.** *Bioresource Technology*, v. 58, n. 1, p. 1-6, 1996.
- AGUAYO-VILLARREAL, I. A.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; MONTES-MORÁN, M. A.; REYNEL-AVILA, H. E. **Batch and column studies of Zn²⁺ removal from aqueous solution using chicken feathers as sorbents.** *Chemical Engineering Journal*, v. 167, n. 1, p. 67-76, 2011.
- AGUIAR, M. R. M. P. D.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos.** *Química Nova*, v. 25, p. 1145-1154, 2002.
- AHALYA, N.; RAMACHANDRA, T. V.; KANAMADI, R. D. **Biosorption of heavy metals.** *Research Journal of Chemistry and Environment*, v. 7, p. 71-78, 2003.
- AJMAL, M.; HUSSAIN KHAN, A.; AHMAD, S.; AHMAD, A. **Role of sawdust in the removal of copper(II) from industrial wastes.** *Water Research*, v. 32, n. 10, p. 3085-3091, 1998.
- AJMAL, M.; RAO, R. A.; AHMAD, R.; AHMAD, J. **Adsorption studies on Citrus reticulata (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 79, n. 1-2, p. 117-31, 2000.
- AKSU, Z.; DÖNMEZ, G. **Binary biosorption of cadmium(II) and nickel(II) onto dried Chlorella vulgaris: Co-ion effect on mono-component isotherm parameters.** *Process Biochemistry*, v. 41, n. 4, p. 860-868, 2006.

AKSU, Z.; SAG, Y.; KUTSAL, T. **The biosorption of Copper by *C. vulgaris* and *Z. ramigera***. Environmental Technology, v. 13, n. 6, p. 579-586, 1992.

ALDOR, I.; FOUREST, E.; VOLESKY, B. **Desorption of cadmium from algal biosorbent**. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 73, n. 4, p. 516-522, 1995.

ALFARRA, A.; FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. **The HSAB concept as a means to interpret the adsorption of metal ions onto activated carbons**. Applied Surface Science, v. 228, n. 1-4, p. 84-92, 2004.

ALVAREZ-AYUSO, E.; GARCIA-SANCHEZ, A.; QUEROL, X. **Purification of metal electroplating waste waters using zeolites**. Water Research, v. 37, n. 20, p. 4855-62, 2003.

ALVAREZ, M. T.; CRESPO, C.; MATTIASSON, B. **Precipitation of Zn(II), Cu(II) and Pb(II) at bench-scale using biogenic hydrogen sulfide from the utilization of volatile fatty acids**. Chemosphere, v. 66, n. 9, p. 1677-1683, 2007.

ALYÜZ, B.; VELI, S. **Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins**. Journal of Hazardous Materials, v. 167, n. 1-3, p. 482-488, 2009.

ANP. Agência Nacional do Petróleo. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=69132&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1391081588178>>. Acesso em 30 janeiro de 2014. 2014.

APAK, R.; TÜTEM, E.; HÜGÜL, M.; HIZAL, J. **Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes)**. Water Research, v. 32, n. 2, p. 430-440, 1998.

ARECO, M. M.; HANELA, S.; DURAN, J.; AFONSO MDOS, S. **Biosorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) by dead biomasses of green alga *Ulva lactuca* and the development of a sustainable matrix for adsorption implementation**. Journal of Hazardous Materials, v. 213-214, p. 123-32, 2012.

ATHANASIADIS, K.; HELMREICH, B. **Influence of chemical conditioning on the ion exchange capacity and on kinetic of zinc uptake by clinoptilolite**. *Water Research*, v. 39, n. 8, p. 1527-32, 2005.

AYOUB, G.; SEMERJIAN, L.; ACRA, A.; FADEL, M.; KOOPMAN, B. **Heavy Metal Removal by Coagulation with Seawater Liquid Bittern**. *Journal of Environmental Engineering*, v. 127, n. 3, p. 196-207, 2001.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. Editora Bookman, 2a ed. Porto Alegre. 2002.

BAKER, R. W. **Membrane Technology Applications**, 2 ed., California, USA, John Wiley & Sons Ltd. 2004.

BALTPURVINS, K. A.; BURNS, R. C.; LAWRANCE, G. A.; STUART, A. D. **Effect of electrolyte composition on zinc hydroxide precipitation by lime**. *Water Research*, v. 31, n. 5, p. 973-980, 1997.

BARAKAT, M. A. **New trends in removing heavy metals from industrial wastewater**. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 4, n. 4, p. 361-377, 2011.

BARBOSA, F. L. **Regulamentação do reúso da água em refinarias – análise do modelo americano e perspectivas para o cenário nacional**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2007.

BARROS, M. A. S. D.; SILVA, E. A.; ARROYO, P. A.; TAVARES, C. R. G.; SCHNEIDER, R. M.; SUSZEK, M.; SOUSA-AGUIAR, E. F. **Removal of Cr(III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX**. *Chemical Engineering Science*, v. 59, n. 24, p. 5959-5966, 2004.

BENAVIDES, M. P.; GALLEGOS, S. M.; TOMARO, M. L. **Cadmium toxicity in plants**. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, v. 17, p. 21-34, 2005.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. **Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water**

treatment—A review. Chemical Engineering Journal, v. 157, n. 2–3, p. 277-296, 2010.

BHATNAGAR, A.; VILAR, V. J. P.; FERREIRA, C.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. **Optimization of nickel biosorption by chemically modified brown macroalgae (*Pelvetia canaliculata*).** Chemical Engineering Journal, v. 193–194, n. 0, p. 256-266, 2012.

BONEY, A. D. **A biology of marine algae.** Hutchinson, 1966.
Disponível em:
<<http://books.google.com.br/books?id=u5cLAQAAIAAJ>>.

BORBA, C. E.; GUIRARDELLO, R.; SILVA, E. A.; VEIT, M. T.; TAVARES, C. R. G. **Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves.** Biochemical Engineering Journal, v. 30, n. 2, p. 184-191, 2006.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais.** In: (Ed.). Manual de tratamento de águas residuárias industriais: Cetesb, 1979.

BRANDWEIN, D. I.; BROOKMAN, G. T. **Regulation of heavy metals in the chemical industry. An instructive guide through the ever proliferating labyrinth of Federal and State regulations regarding heavy-metals pollution.** Environmental Progress, v. 1, n. 1, p. 1-8, 1982.

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente.** Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Trata das condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 2005.

CALADO, S. C. S.; DA SILVA, V. L.; PASSAVANTE, J. Z. D. O.; DE ABREU, C. A. M.; LIMA FILHO, E. S.; DUARTE, M. M. M. B.; DINIZ, E. V. G. S. **Cinética e equilíbrio de biosorção de chumbo por macroalgas.** Tropical Oceanography, v. 31, n. 27-36, 2003.

CALERO, M.; PÉREZ, A.; BLÁZQUEZ, G.; RONDA, A.; MARTÍN-LARA, M. A. **Characterization of chemically modified biosorbents**

from olive tree pruning for the biosorption of lead. *Ecological Engineering*, v. 58, n. 0, p. 344-354, 2013.

CALFA, B. A.; TOREM, M. L. **Biorreagentes: aplicações na remoção de metais pesados contidos em efluentes líquidos por biossorção/bioflotação.** *Rem: Revista Escola de Minas*, v. 60, p. 537-542, 2007.

CAZÓN, J. P. H.; BENÍTEZ, L.; DONATI, E.; VIERA, M. **Biosorption of chromium(III) by two brown algae *Macrocystis pyrifera* and *Undaria pinnatifida*: Equilibrium and kinetic study.** *Engineering in Life Sciences*, v. 12, n. 1, p. 95-103, 2012.

CHAIKSUKSANT, Y. **Biosorption of cadmium (II) and copper (II) by pretreated biomass of marine alga *Gracilaria fisheri*.** *Environmental Technology*, v. 24, n. 12, p. 1501-8, 2003.

CHANG, Q.; WANG, G. **Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals.** *Chemical Engineering Science*, v. 62, n. 17, p. 4636-4643, 2007.

CHAPRA, S.; CANALE, R. **Numerical Methods for Engineers.** The McGraw-Hill Companies, Columbus, OH, USA, 1998.

CHARERNTANYARAK, L. **Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation.** *Water Science and Technology*, v. 39, n. 10-11, p. 135-138, 1999.

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 Modeling Simulation.** *Langmuir*, v. 18, n. 24, p. 9413-9421, 2002.

CHEN, J. P.; 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, n. 26, p. 9931-9942, 2005.

CHEN, Q.; LUO, Z.; HILLS, C.; XUE, G.; TYRER, M. **Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: sequent**

additions of fly ash, lime and carbon dioxide. Water Research, v. 43, n. 10, p. 2605-14, 2009.

CHEN, Q. L.; LUO, Z.; ZHENG, J. L.; LI, X. D.; LIU, C. X.; ZHAO, Y. H.; GONG, Y. **Protective effects of calcium on copper toxicity in *Pelteobagrus fulvidraco*: Copper accumulation, enzymatic activities, histology.** Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 76, n. 0, p. 126-134, 2012.

CHO, D. Y.; LEE, S. T.; PARK, S. W.; CHUNG, A. S. **Studies on the biosorption of heavy metals onto *Chlorella vulgaris*.** Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology, v. 29, n. 2, p. 389-409, 1994.

CHOJNACKA, K. **Biosorption and bioaccumulation - the prospects for practical applications.** Environmental International, 2009.

CHOJNACKA, K. **Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications.** Environment International, v. 36, n. 3, p. 299-307, 2010.

CHOJNACKA, K.; CHOJNACKI, A.; GÓRECKA, H. **Biosorption of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} ions by blue-green algae *Spirulina sp.*: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process.** Chemosphere, v. 59, n. 1, p. 75-84, 2005.

CHU, K. H. **Improved fixed bed models for metal biosorption.** Chemical Engineering Journal, v. 97, n. 2–3, p. 233-239, 2004.

CLARISSE, M. D.; AMORIM, M. C. V.; LUCAS, E. F. **Despoluição ambiental: uso de polímeros na remoção de metais pesados.** Revista de Química Industrial, n. 75, p. 16-24, 1999.

COCHRANE, E. L.; LU, S.; GIBB, S. W.; VILLAESCUSA, I. A. **A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media.** Journal of Hazardous Materials, v. 137, n. 1, p. 198-206, 2006.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment.** Lewis Publishers, USA. 1999.

COSTA, J. F.; VILAR, V. J.; BOTELHO, C. M.; DA SILVA, E. A.; BOAVENTURA, R. A. **Application of the Nernst-Planck approach to lead ion exchange in Ca-loaded *Pelvetia canaliculata***. Water Research v. 44, n. 13, p. 3946-58, 2010.

CRIST, R. H.; MARTIN, J. R.; CARR, D.; WATSON, J. R.; CLARKE, H. J.; CARR, D. **Interaction of Metals and Protons with Algae. 4. Ion Exchange vs Adsorption Models and a Reassessment of Scatchard Plots; Ion-Exchange Rates and Equilibria Compared with Calcium Alginate**. Environmental Science & Technology, v. 28, n. 11, p. 1859-1866, 1994.

CRIST, R. H.; MARTIN, J. R.; GUPTILL, P. W.; ESLINGER, J. M.; CRIST, D. R. **Interaction of metals and protons with algae. 2. Ion exchange in adsorption and metal displacement by protons**. Environmental Science & Technology, v. 24, n. 3, p. 337-342, 1990.

CRIST, R. H.; OBERHOLSER, K.; MCGARRITY, J.; CRIST, D. R.; JOHNSON, J. K.; BRITTSAN, J. M. **Interaction of metals and protons with algae. 3. Marine algae, with emphasis on lead and aluminum**. Environmental Science & Technology, v. 26, n. 3, p. 496-502, 1992.

CRIST, R. H.; OBERHOLSER, K.; SCHWARTZ, D.; MARZOFF, J.; RYDER, D.; CRIST, D. R. **Interactions of metals and protons with algae**. Environmental Science & Technology, v. 22, n. 7, p. 755-60, 1988.

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

CRUZ, C. C. V.; DA COSTA, A. C. A.; HENRIQUES, C. A.; LUNA, A. S. **Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. biomass**. Bioresource Technology, v. 91, n. 3, p. 249-257, 2004.

DA SILVA, J. B.; BORGES, D. L.; DA VEIGA, M. A.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B. **Determination of cadmium in biological samples solubilized with tetramethylammonium hydroxide by**

electrothermal atomic absorption spectrometry, using ruthenium as permanent modifier. *Talanta*, v. 60, n. 5, p. 977-82, 2003.

DAŃBROWSKI, A.; HUBICKI, Z.; PODKOŚCIELNY, P.; ROBENS, E. **Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method.** *Chemosphere*, v. 56, n. 2, p. 91-106, 2004.

DAHIYA, S.; TRIPATHI, R. M.; HEGDE, A. G. **Biosorption of lead and copper from aqueous solutions by pre-treated crab and arca shell biomass.** *Bioresource Technology*, v. 99, n. 1, p. 179-87, 2008.

DANG, V. B. H.; DOAN, H. D.; DANG-VU, T.; LOHI, A. **Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw.** *Bioresource Technology*, v. 100, n. 1, p. 211-219, 2009.

DAS, N.; VIMALA, R.; KARTHIKA, P. **Biosorption of heavy metals—an overview.** *Indian Journal of Biotechnology*, v. 7, p. 159-169, 2008.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. **A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae.** *Water Research*, v. 37, n. 18, p. 4311-30, 2003.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; VIEIRA, R. H. S. F. **Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals.** *Water Research*, v. 34, n. 17, p. 4270-4278, 2000.

DE SOUZA, F.; DE SOUZA, S. G. U.; DE SOUZA, A. U.; COSTA, C. A.; BOTELHO, C. M.; VILAR, V. J.; BOAVENTURA, R. A. **Modeling of trivalent chromium speciation in binding sites of marine macroalgae *Sargassum Cymosum*.** *Clean Technologies and Environmental Policy*, p. 1-11, 2013.

DEAN, J. A. **Lange's Handbook of Chemistry**, McGraw-Hill Book Company, New York, 1979.

DEKHIL, A. B.; HANNACHI, Y.; GHORBEL, A.; BOUBAKER, T. **Removal of Lead and Cadmium Ions From Aqueous Solutions**

Using Dried Marine Green Macroalga (*Caulerpa racemosa*). International Journal of Environmental Research, n. 5, p. 725-732, 2011.

DEMIRBAS, A. **Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review.** Journal of Hazardous Materials, v. 157, n. 2–3, p. 220-229, 2008.

DENG, L.; SU, Y.; SU, H.; WANG, X.; ZHU, X. **Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solutions by nonliving green algae *Cladophora fascicularis*: Equilibrium, kinetics and environmental effects.** Adsorption, v. 12, n. 4, p. 267-277, 2006.

DENG, L.; SU, Y.; SU, H.; WANG, X.; ZHU, X. **Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*.** Journal of Hazardous Materials, v. 143, n. 1–2, p. 220-225, 2007.

DIALYNAS, E.; DIAMADOPOULOS, E. **Integration of a membrane bioreactor coupled with reverse osmosis for advanced treatment of municipal wastewater.** Desalination, v. 238, n. 1–3, p. 302-311, 2009.

DIMITROVA, S. V. **Metal sorption on blast-furnace slag.** Water Research, v. 30, n. 1, p. 228-232, 1996.

DITTERT, I. M.; VILAR, V. J.; DA SILVA, E. A.; DE SOUZA, S. M. G. U.; DE SOUZA, A. A. U.; BOTELHO, C. M.; BOAVENTURA, R. A. **Turning *Laminaria digitata* seaweed into a resource for sustainable and ecological removal of trivalent chromium ions from aqueous solutions.** Clean Technologies and Environmental Policy, p. 1-11, 2013.

DITTERT, I. M.; VILAR, V. J. P.; DA SILVA, E. A. B.; DE SOUZA, S. M. A. G. U.; DE SOUZA, A. A. U.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. **Adding value to marine macro-algae *Laminaria digitata* through its use in the separation and recovery of trivalent chromium ions from aqueous solution.** Chemical Engineering Journal, v. 193–194, n. 0, p. 348-357, 2012.

DOBREVSKY, I.; DIMOVA-TODOROVA, M.; PANAYOTOVA, T. **Electroplating rinse waste water treatment by ion exchange.** Desalination, v. 108, n. 1–3, p. 277-280, 1997.

DRAKE, L. R.; LIN, S.; RAYSON, G. D.; JACKSON, P. J. **Chemical Modification and Metal Binding Studies of *Datura innoxia***. Environmental Science & Technology, v. 30, n. 1, p. 110-114, 1995.

ESPOSITO, A.; PAGNANELLI, F.; LODI, A.; SOLISIO, C.; VEGLIÒ, F. **Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations**. Hydrometallurgy, v. 60, n. 2, p. 129-141, 2001.

FENG, D.; ALDRICH, C. **Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxima***. Hydrometallurgy, v. 73, n. 1-2, p. 1-10, 2004.

FIGUEIRA, M. M.; VOLESKY, B.; AZARIAN, K.; CIMINELLI, V. S. T.; CIMINELLI, V. S. T. **Biosorption Column Performance with a Metal Mixture**. Environmental Science & Technology, v. 34, n. 20, p. 4320-4326, 2000a.

FIGUEIRA, M. M.; VOLESKY, B.; CIMINELLI, V. S. T.; RODDICK, F. A.; RODDICK, F. A. **Biosorption of metals in brown seaweed biomass**. Water Research, v. 34, n. 1, p. 196-204, 2000b.

FIGUEIRA, M. M.; VOLESKY, B.; MATHIEU, H. J. **Instrumental Analysis Study of Iron Species Biosorption by *Sargassum* Biomass**. Environmental Science & Technology, v. 33, n. 11, p. 1840-1846, 1999.

FOSMIRE, G. J. **Zinc toxicity**. The American Journal of Clinical Nutrition, v. 51, p. 225-227, 1990.

FOUREST, E.; CANAL, C.; ROUX, J.-C. **Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*): pH control and cationic activation**. FEMS Microbiology Reviews, v. 14, n. 4, p. 325-332, 1994.

FOUREST, E.; ROUX, J. **Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-product: mechanisms and influence of pH**. Microbiology and Biotechnology v. 37, p. 399-403, 1992.

FOUREST, E.; VOLESKY, B. **Contribution of Sulfonate Groups and Alginate to Heavy Metal Biosorption by the Dry Biomass of *Sargassum fluitans***. *Environmental Science & Technology*, v. 30, n. 1, p. 277-282, 1995.

FREITAS, O. M. M. **Eliminação de íões metálicos em solução aquosa por biossorção em macroalgas marinhas**. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal. 2007.

FREITAS, O. M. M.; MARTINS, R. J. E.; DELERUE-MATOS, C. M.; BOAVENTURA, R. A. R. **Removal of Cd(II), Zn(II) and Pb(II) from aqueous solutions by brown marine macro algae: Kinetic modelling**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, n. 1–2, p. 493-501, 2008.

FU, F.; WANG, Q. **Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review**. *Journal of Environmental Management*, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.

GARDEA-TORRESDEY, J. L.; BECKER-HAPAK, M. K.; HOSEA, J. M.; DARNALL, D. W. **Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding**. *Environmental Science & Technology*, v. 24, n. 9, p. 1372-1378, 1990.

GARG, U.; KAUR, M. P.; JAWA, G. K.; SUD, D.; GARG, V. K. **Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, n. 1-3, p. 1149-57, 2008.

GHAEDI, M.; HAJATI, S.; KARIMI, F.; BARAZESH, B.; GHEZELBASH, G. **Equilibrium, kinetic and isotherm of some metal ion biosorption**. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19, n. 3, p. 987-992, 2013.

GHOSH, P.; SAMANTA, A. N.; RAY, S. **Reduction of COD and removal of Zn^{2+} from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation**. *Desalination*, v. 266, n. 1–3, p. 213-217, 2011.

GIRARDI, F.; HACKBARTH, F. V.; DE SOUZA, S. M. A. G. U.; DE SOUZA, A. A. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. **Marine Macroalgae *Pelvetia canaliculata* (Linnaeus) as Natural Cation**

Exchangers for Metal Ions Separation: A Case Study on Copper and Zinc Ions Removal. Chemical Engineering Journal, n. 0, 2014.

GLUECKAUF, E.; COATES, J. I. 241. **Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation.** Journal of the Chemical Society (Resumed), v. 0, n. 0, p. 1315-1321, 1947.

GODE, F.; PEHLIVAN, E. **Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature.** Journal of Hazardous Materials, v. 136, n. 2, p. 330-337, 2006.

GONZÁLEZ BERMÚDEZ, Y.; RODRÍGUEZ RICO, I. L.; GUIBAL, E.; CALERO DE HOCES, M.; MARTÍN-LARA, M. Á. **Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by Sargassum muticum brown alga. Application of statistical design for process optimization.** Chemical Engineering Journal, v. 183, n. 0, p. 68-76, 2012.

GUPTA, V. K.; RASTOGLI, A. **Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae Spirogyra species: Kinetics and equilibrium studies.** Journal of Hazardous Materials, v. 152, n. 1, p. 407-414, 2008.

GURGEL, L. V. A.; FREITAS, R. P. D.; GIL, L. F. **Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydride.** Carbohydrate Polymers, v. 74, n. 4, p. 922-929, 2008.

GÜRIŞİK, E.; ARICA, M. Y.; BEKTAŞ, S.; GENÇ, Ö. **Comparison of the Heavy Metal Biosorption Capacity of Active, Heat-Inactivated and NaOH-Treated Phanerochaete chrysosporium Biosorbents.** Engineering in Life Sciences, v. 4, n. 1, p. 86-89, 2004.

HACKBARTH, F. V.; GIRARDI, F.; DE SOUZA, S. M. A. G. U.; DE SOUZA, A. A. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. **Marine macroalgae Pelvetia canaliculata (Phaeophyceae) as a natural cation exchanger for cadmium and lead ions separation in aqueous solutions.** Chemical Engineering Journal, v. 242, n. 0, p. 294-305, 2014.

HAN, R.; ZHANG, J.; ZOU, W.; XIAO, H.; SHI, J.; LIU, H. **Biosorption of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column.** Journal of Hazardous Materials, v. 133, n. 1-3, p. 262-268, 2006.

HAN, X.; WONG, Y. S.; WONG, M. H.; TAM, N. F. Y. **Biosorption and bioreduction of Cr(VI) by a microalgal isolate, Chlorella miniata.** Journal of Hazardous Materials, v. 146, n. 1-2, p. 65-72, 2007.

HARRIS, P. O.; RAMELOW, G. J. **Binding of metal ions by particulate biomass derived from Chlorella vulgaris and Scenedesmus quadricauda.** Environmental Science & Technology, v. 24, n. 2, p. 220-228, 1990.

HELFFERICH, F. **Ion Exchange**, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York. 1995.

HOLAN, Z. R.; VOLESKY, B. **Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae.** Biotechnology and Bioengineering, v. 43, n. 11, p. 1001-9, 1994.

HOLAN, Z. R.; VOLESKY, B.; PRASETYO, I. **Biosorption of cadmium by biomass of marine algae.** Biotechnology and Bioengineering, v. 41, n. 8, p. 819-25, 1993.

HOMAGAI, P. L.; GHIMIRE, K. N.; INOUE, K. **Adsorption behavior of heavy metals onto chemically modified sugarcane bagasse.** Bioresource Technology, v. 101, n. 6, p. 2067-2069, 2010.

HORSFALL, M. J.; ABIA, A. A. **Sorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from aqueous solutions by cassava waste biomass (Manihot sculenta Cranz).** Water Research, v. 37, n. 20, p. 4913-4923, 2003.

HORSFALL, M. J.; ABIA, A. A.; SPIFF, A. I. **Removal of Cu (II) and Zn (II) ions from wastewater by cassava (Manihot esculenta Cranz) waste biomass.** African Journal of Biotechnology, v. 2, p. 360-364, 2003.

HORSFALL, M. J.; SPIFF, A. I.; ABIA, A. A. **Studies on the influence of mercaptoacetic acid (MAA) modification of cassava (*Manihot sculenta* Cranz) waste biomass on the adsorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution.** Bulletin of the Korean Chemical Society, v. 25, n. 7, p. 969-976, 2004.

HUANG, C.; CHUNG, Y.-C.; LIOU, M.-R. **Adsorption of Cu(II) and Ni(II) by pelletized biopolymer.** Journal of Hazardous Materials, v. 45, n. 2-3, p. 265-277, 1996.

HUISMAN, J. L.; SCHOUTEN, G.; SCHULTZ, C. **Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry.** Hydrometallurgy, v. 83, n. 1-4, p. 106-113, 2006.

IBRAHIM, W. M. **Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution by red macroalgae.** Journal of Hazardous Materials, v. 192, n. 3, p. 1827-1835, 2011.

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. **2 - Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis.** In: (Ed.). Adsorption, Ion Exchange and Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 2006. p.31-56. ISBN 978-0-444-52783-7.

INGLEZAKIS, V. J.; STYLIANOU, M. A.; GKANTZOU, D.; LOIZIDOU, M. D. **Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents.** Desalination, v. 210, n. 1-3, p. 248-256, 2007.

IPEK, U. **Removal of Ni(II) and Zn(II) from an aqueous solution by reverse osmosis.** Desalination, v. 174, n. 2, p. 161-169, 2005.

IQBAL, M.; EDYVEAN, R. G. J. **Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*.** Minerals Engineering, v. 17, n. 2, p. 217-223, 2004.

ITOH, M.; YUASA, M.; KOBAYASHI, T. **Adsorption of metal ions on yeast cells at varied cell concentrations.** Plant and Cell Physiology, v. 16, n. 6, p. 1167-1169, 1975.

JALALI, R.; GHAFOURIAN, H.; ASEF, Y.; DAVARPANAH, S. J.; SEPEHR, S. **Removal and recovery of lead using nonliving biomass of marine algae.** Journal of Hazardous Materials, v. 92, n. 3, p. 253-262, 2002.

JOHNSON, T. A.; JAIN, N.; JOSHI, H. C.; PRASAD, S. **Agricultural and agro- processing wastes as low cost adsorbents for metal removal from wastewater: A review.** Journal of Scientific e Industrial Research, v. 67, p. 647-658, 2008

KANG, S.-Y.; LEE, J.-U.; MOON, S.-H.; KIM, K.-W. **Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater.** Chemosphere, v. 56, n. 2, p. 141-147, 2004.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T.; CULLIMORE, D. R. **Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*.** Bioresource Technology, v. 70, n. 1, p. 95-104, 1999.

KARGI, F.; CIKLA, S. **Biosorption of zinc(II) ions onto powdered waste sludge (PWS): Kinetics and isotherms.** Enzyme and Microbial Technology, v. 38, n. 5, p. 705-710, 2006.

KARNITZ JR, O.; GURGEL, L. V. A.; DE MELO, J. C. P.; BOTARO, V. R.; MELO, T. M. S.; DE FREITAS GIL, R. P.; GIL, L. F. **Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse.** Bioresource Technology, v. 98, n. 6, p. 1291-1297, 2007.

KARTHIKEYAN, S.; BALASUBRAMANIAN, R.; IYER, C. S. P. **Evaluation of the marine algae *Ulva fasciata* and *Sargassum* sp. for the biosorption of Cu(II) from aqueous solutions.** Bioresource Technology, v. 98, n. 2, p. 452-455, 2007.

KAWAGUTI, H. Y.; SATO, H. H. **Produção de isomaltulose, um substituto da sacarose, utilizando glicosiltransferase microbiana.** Química Nova, v. 31, p. 134-143, 2008.

KIEFER, E.; SIGG, L.; SCHOSSELER, P. **Chemical and Spectroscopic Characterization of Algae Surfaces.** Environmental Science & Technology, v. 31, n. 3, p. 759-764, 1997.

KIM, Y. H.; YEON PARK, J.; YOO, Y. J.; KWAK, J. W. **Removal of lead using xanthated marine brown alga, *Undaria pinnatifida***. *Process Biochemistry*, v. 34, n. 6-7, p. 647-652, 1999.

KLEINUBING, S. J.; DA SILVA, E. A.; DA SILVA, M. G.; GUIBAL, E. **Equilibrium of Cu(II) and Ni(II) biosorption by marine alga *Sargassum filipendula* in a dynamic system: competitiveness and selectivity**. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 7, p. 4610-7, 2011.

KO, D. C. K.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. **Film-pore diffusion model for the fixed-bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char**. *Water Research*, v. 35, n. 16, p. 3876-3886, 2001.

KOSASIH, A. N.; FEBRIANTO, J.; SUNARSO, J.; JU, Y. H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. **Sequestering of Cu(II) from aqueous solution using cassava peel (*Manihot esculenta*)**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 180, n. 1-3, p. 366-74, 2010.

KRATOCHVIL, D.; FOUREST, E.; VOLESKY, B. **Biosorption of copper by *Sargassum fluitans* biomass in fixed-bed column**. *Biotechnology Letters*, v. 17, n. 7, p. 777-782, 1995.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. **Advances in the biosorption of heavy metals**. *Trends in Biotechnology*, v. 16, n. 7, p. 291-300, 1998a.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. **Biosorption of Cu from ferruginous wastewater by algal biomass**. *Water Research*, v. 32, n. 9, p. 2760-2768, 1998b.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. **Multicomponent biosorption in fixed beds**. *Water Research*, v. 34, n. 12, p. 3186-3196, 2000.

KRISHNAN, K. A.; ANIRUDHAN, T. **Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies**. *Water SA*, v. 29, n. 2, p. 147-156, 2003.

KU, Y.; JUNG, I.-L. **Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide**. *Water Research*, v. 35, n. 1, p. 135-142, 2001.

KUMAR, P.; DARA, S. S. **Binding heavy metal ions with polymerized onion skin.** Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, v. 19, n. 2, p. 397-402, 1981.

KUMAR, Y. P.; KING, P.; PRASAD, V. S. R. K. **Removal of copper from aqueous solution using *Ulva fasciata* sp.—A marine green alga.** Journal of Hazardous Materials, v. 137, n. 1, p. 367-373, 2006.

KURNIAWAN, A.; KOSASIH, A. N.; FEBRIANTO, J.; JU, Y.-H.; SUNARSO, J.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. **Evaluation of cassava peel waste as lowcost biosorbent for Ni-sorption: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism.** Chemical Engineering Journal, v. 172, n. 1, p. 158-166, 2011.

KURNIAWAN, T. A.; CHAN, G. Y. S.; LO, W.-H.; BABEL, S. **Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals.** Chemical Engineering Journal, v. 118, n. 1-2, p. 83-98, 2006.

KUYUCAK, N.; VOLESKY, B. **Desorption of cobalt-laden algal biosorbent.** Biotechnology and Bioengineering, v. 33, n. 7, p. 815-22, 1989.

LAUS, R.; COSTA, T. G.; SZPOGANICZ, B.; FÁVERE, V. T. **Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent.** Journal of Hazardous Materials, v. 183, n. 1-3, p. 233-241, 2010.

LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa.** 5ed. São Paulo, Edgard Blucher. p. 527, 2000.

LEUNG, W. C.; WONG, M. F.; CHUA, H.; LO, W.; YU, P. H. F.; LEUNG, C. K. **Removal and recovery of heavy metals by bacteria isolated from activated sludge treating industrial effluents and municipal wastewater.** Water Science and Technology, v. 41, p. 233-240, 2000.

LEWIS, A. E. **Review of metal sulphide precipitation.** Hydrometallurgy, v. 104, n. 2, p. 222-234, 2010.

LI, Y.; ZENG, X.; LIU, Y.; YAN, S.; HU, Z.; NI, Y. **Study on the treatment of copper-electroplating wastewater by chemical trapping and flocculation.** Separation and Purification Technology, v. 31, n. 1, p. 91-95, 2003.

LICSKÓ, I. **Realistic coagulation mechanisms in the use of aluminium and iron(III) salts.** Water Science and Technology, v. 36, n. 4, p. 103-110, 1997.

LIU, Y.; CAO, Q.; LUO, F.; CHEN, J. **Biosorption of Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solutions by pretreated biomass of brown algae.** Journal of Hazardous Materials, v. 163, n. 2-3, p. 931-938, 2009.

LODEIRO, P.; BARRIADA, J. L.; HERRERO, R.; SASTRE DE VICENTE, M. E. **The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: Kinetic and equilibrium studies.** Environmental Pollution, v. 142, n. 2, p. 264-273, 2006.

LUZ, A. D. **Aplicação de processos adsorptivos na remoção de compostos BTX presentes em efluentes petroquímicos.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2009.

MA, W.; TOBIN, J. M. **Development of multimetal binding model and application to binary metal biosorption onto peat biomass.** Water Research, v. 37, n. 16, p. 3967-77, 2003.

MARANHÃO, T. D. A.; BORGES, D. L. G.; DA VEIGA, M. A. M. S.; CURTIUS, A. J. **Cloud point extraction for the determination of cadmium and lead in biological samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry.** Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v. 60, n. 5, p. 667-672, 2005.

MARCUS, Y.; KERTES, A. S. **Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes,** Wiley Interscience, John Wiley & Sons, London. 1969.

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo**. p. 232, 2005.

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, n. 3, p. 223-229, 1999.

MATHEICKAL, J. T.; YU, Q.; WOODBURN, G. M. **Biosorption of cadmium(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea potatorum***. *Water Research*, v. 33, n. 2, p. 335-342, 1999.

MATLOCK, M. M.; HOWERTON, B. S.; ATWOOD, D. A. **Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage**. *Water Research*, v. 36, n. 19, p. 4757-4764, 2002.

MEHTA, S.; GAUR, J. **Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: progress and prospects**. *Critical Reviews in Biotechnology*, v. 25, n. 3, p. 113-152, 2005.

MELLO, J. M. M. **Biodegradação dos compostos BTEX em um reator com biofilme**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2007.

MELLO, J. M. M. D.; DE LIMA BRANDÃO, H.; DE SOUZA, A. A. U.; DA SILVA, A.; DE SOUZA, S. M. D. A. G. U. **Biodegradation of BTEX compounds in a biofilm reactor—Modeling and simulation**. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 70, n. 1-2, p. 131-139, 2010.

MEUNIER, N.; DROGUI, P.; MONTANÉ, C.; HAUSLER, R.; MERCIER, G.; BLAIS, J.-F. **Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, n. 1, p. 581-590, 2006.

MIRBAGHERI, S. A.; HOSSEINI, S. N. **Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse**. *Desalination*, v. 171, n. 1, p. 85-93, 2005.

MOFFAT, A. S. **Environmental Biology-Plants Proving Their Worth in Toxic Metal Cleanup**. Science, v. 269, n. 5222, p. 302-303, 1995.

MOHAN, D.; SINGH, K. P. **Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste**. Water Research, v. 36, n. 9, p. 2304-2318, 2002.

MOHSEN-NIA, M.; MONTAZERI, P.; MODARRESS, H. **Removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes**. Desalination, v. 217, n. 1-3, p. 276-281, 2007.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. **Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde**. Revista Panamericana de Salud Pública, v. 15, p. 119-129, 2004.

MOREIRA, S. A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil - Saneamento Ambiental) - Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2008.

MUHAMAD, H.; DOAN, H.; LOHI, A. **Batch and continuous fixed-bed column biosorption of Cd^{2+} and Cu^{2+}** . Chemical Engineering Journal, v. 158, n. 3, p. 369-377, 2010.

MURPHY, V.; HUGHES, H.; MCLOUGHLIN, P. **Cu(II) binding by dried biomass of red, green and brown macroalgae**. Water Research, v. 41, n. 4, p. 731-740, 2007.

NADDAFI, K.; NABIZADEH, R.; SAEEDI, R.; MAHVI, A. H.; VAEZI, F.; YAGHMAEIAN, K.; GHASRI, A.; NAZMARA, S. **Biosorption of lead(II) and cadmium(II) by protonated Sargassum glaucescens biomass in a continuous packed bed column**. Journal of Hazardous Materials, v. 147, n. 3, p. 785-791, 2007.

NADEEM, R.; HANIF, M. A.; MAHMOOD, A.; JAMIL, M. S.; ASHRAF, M. **Biosorption of Cu(II) ions from aqueous effluents by blackgram bran (BGB)**. Journal of Hazardous Materials, v. 168, n. 2-3, p. 1622-5, 2009.

NAJA, G.; VOLESKY, B. **Multi-metal biosorption in a fixed-bed flow-through column**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 281, n. 1–3, p. 194-201, 2006.

NETO, A. A. D. **Refino de petróleo e petroquímica**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Disponível <http://www.nupeg.ufrn.br/downloads/deq0370/Curso_de_Refino_de_Petroleo_e_Petroquimica.pdf>. Acesso em 24 Setembro 2009., 2009.

NUNES, J. A. **Tratamentos físico-químicos de águas residuárias industriais**. 3ª edição revista e ampliada. Aracajú: Gráfica e editora Triunfo Ltda, 2001.

OFOMAJA, A. E.; NAIDOO, E. B.; MODISE, S. J. **Biosorption of copper(II) and lead(II) onto potassium hydroxide treated pine cone powder**. *Journal of Environmental Management*, v. 91, n. 8, p. 1674-1685, 2010.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. **Mobilidade de metais pesados em um Latossolo Amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar**. *Scientia Agricola*, v. 58, p. 807-812, 2001.

OLIVEIRA, L. D.; ESCARIOT, S.; BROETTO, A. D. B.; TROYNER, F. A.; VIDAL, C. M. S. **Efluentes líquidos de refinaria de petróleo: origem, caracterização e tratamento**. v. Campus Irati 2009.

OSSAI, C.; DURU, U. I.; ARUBI, T. I. M. **Industrial Operations and Water Quality: A Case Study of UTU River Pollution by Oil Production Activities**. *Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*, 2009. Society of Petroleum Engineers.

OZAKI, H.; SHARMA, K.; SAKTAYWIN, W. **Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters**. *Desalination*, v. 144, n. 1–3, p. 287-294, 2002.

ÖZDEMİR, S.; KILINC, E.; POLI, A.; NICOLAUS, B.; GÜVEN, K. **Biosorption of Cd, Cu, Ni, Mn and Zn from aqueous solutions by thermophilic bacteria, *Geobacillus toebii* sub.sp. *decanicus* and *Geobacillus thermoleovorans* sub.sp. *stromboliensis*: Equilibrium,**

kinetic and thermodynamic studies. Chemical Engineering Journal, v. 152, n. 1, p. 195-206, 2009.

PAGNANELLI, F.; ESPOSITO, A.; TORO, L.; VEGLIÒ, F. **Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model.** Water Research, v. 37, n. 3, p. 627-633, 2003.

PANG, F. M.; TENG, S. P.; TENG, T. T.; OMAR, A. K. M. **Heavy Metals Removal by Hydroxide Precipitation and Coagulation-Flocculation Methods from Aqueous Solutions.** Water Quality Research Journal of Canada, v. 44, n. 2, p. 174-182, 2009.

PARK, I.; KNAEBEL, K. S. **Adsorption breakthrough behavior: Unusual effects and possible causes.** AIChE Journal, v. 38, n. 5, p. 660-670, 1992.

PATTERSON, J. W. **Industrial Wastewater Treatment Technology.** Second edition. Butterworth, Boston. 1985.

PEARSON, R. G. **Hard and Soft Acids and Bases.** Journal of the American Chemical Society, v. 85, n. 22, p. 3533-3539, 1963.

PEARSON, R. G. **Hard and soft acids and bases—the evolution of a chemical concept.** Coordination Chemistry Reviews, v. 100, n. 0, p. 403-425, 1990.

PEETERS, J.; THEODOULOU, S. **Membrane technology treating oily wastewater for reuse.** NACE corrosion conference, 2005.

PEREIRA, L.; AMADO, A. M.; CRITCHLEY, A. T.; VAN DE VELDE, F.; RIBEIRO-CLARO, P. J. A. **Identification of selected seaweed polysaccharides (phycocolloids) by vibrational spectroscopy (FTIR-ATR and FT-Raman).** Food Hydrocolloids, v. 23, n. 7, p. 1903-1909, 2009.

PETERNELE, W. S.; WINKLER-HECHENLEITNER, A. A.; GÓMEZ PINEDA, E. A. **Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse.** Bioresource Technology, v. 68, n. 1, p. 95-100, 1999.

PETZOLD, L. **Automatic Selection of Methods for Solving Stiff and Nonstiff Systems of Ordinary Differential Equations**. SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing, v. 4, n. 1, p. 136-148, 1983.

PIETROBELLI, J. M. T. A. **Avaliação do potencial de biossorção dos íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela macrófita Egeria Densa**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo 2007.

PLAZA CAZÓN, J.; BERNARDELLI, C.; VIERA, M.; DONATI, E.; GUIBAL, E. **Zinc and cadmium biosorption by untreated and calcium-treated Macrocyctis pyrifera in a batch system**. Bioresource Technology, v. 116, n. 0, p. 195-203, 2012.

PLAZA CAZÓN, J.; VIERA, M.; DONATI, E.; GUIBAL, E. **Zinc and cadmium removal by biosorption on Undaria pinnatifida in batch and continuous processes**. Journal of Environmental Management, v. 129, n. 0, p. 423-434, 2013.

PURANIK, P. R.; MODAK, J. M.; PAKNIKAR, K. M. **A comparative study of the mass transfer kinetics of metal biosorption by microbial biomass**. Hydrometallurgy, v. 52, n. 2, p. 189-197, 1999.

QDAIS, H. A.; MOUSSA, H. **Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study**. Desalination, v. 164, n. 2, p. 105-110, 2004.

RAIZE, O.; ARGAMAN, Y.; YANNAI, S. **Mechanisms of biosorption of different heavy metals by brown marine macroalgae**. Biotechnology and Bioengineering, v. 87, n. 4, p. 451-458, 2004.

RAMALHO, A. M. Z. **Estudo de reatores eletroquímicos para remoção de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fenol e BTEX em água produzida**. 2008.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases and Liquids**, McGraw-Hill Book Company, New York. 1987.

RENGARAJ, S.; YEON, K.-H.; MOON, S.-H. **Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins**. Journal of Hazardous Materials, v. 87, n. 1-3, p. 273-287, 2001.

RIAZ, M.; NADEEM, R.; HANIF, M. A.; ANSARI, T. M.; REHMAN, K. U. **Pb(II) biosorption from hazardous aqueous streams using *Gossypium hirsutum* (Cotton) waste biomass**. Journal of Hazardous Materials, v. 161, n. 1, p. 88-94, 2009.

ROMAN, T. R. N.; LIMA, É. G. D.; AZOUBEL, R.; BATIGÁLIA, F. **Toxicidade do Cádmio no Homem**. HB Científica, v. 9, p. 43-48, 2002.

RONDA, A.; MARTÍN-LARA, M. A.; DIONISIO, E.; BLÁZQUEZ, G.; CALERO, M. **Effect of lead in biosorption of copper by almond shell**. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 44, n. 3, p. 466-473, 2013.

SANTANA, D. C. **Extração de metais pesados de efluentes da indústria de petróleo utilizando derivados de óleos vegetais como extratantes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2008.

SAPARI, N.; IDRIS, A.; HAMID, N. H. A. **Total removal of heavy metal from mixed plating rinse wastewater**. Desalination, v. 106, n. 1-3, p. 419-422, 1996.

SAR, P.; KAZY, S. K.; SINGH, S. P. **Intracellular nickel accumulation by *Pseudomonas aeruginosa* and its chemical nature**. Letters in Applied Microbiology, v. 32, n. 4, p. 257-261, 2001.

SARI, A.; TUZEN, M. **Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*) biomass**. Journal of Hazardous Materials, v. 152, n. 1, p. 302-8, 2008.

SARI, A.; ULUOZLÜ, Ö. D.; TÜZEN, M. **Equilibrium, thermodynamic and kinetic investigations on biosorption of arsenic from aqueous solution by algae (*Maugeotia genulflexa*) biomass**. Chemical Engineering Journal, v. 167, n. 1, p. 155-161, 2011.

SAWYER, C.; MCCARTY, P.; PARKIN, G. **Chemistry for environmental engineers**. New York: McGraw Hill Book Company, New York. 532p. (3rd ed.), 1978.

SCHIEWER, S. **Multi-Metal Ion Exchange in Biosorption**. 1996. Ph.D. Thesis Department of Chemical Engineering, McGill University, Montreal.

SCHIEWER, S.; VOLESKY, B. **Modeling of the Proton-Metal Ion Exchange in Biosorption**. Environmental Science & Technology, v. 29, n. 12, p. 3049-3058, 1995.

SHAHALAM, A. M.; AL-HARTHY, A.; AL-ZAWHRY, A. **Feed water pretreatment in RO systems: unit processes in the middle east**. Desalination, v. 150, n. 3, p. 235-245, 2002.

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 mechanisms**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 275, n. 1, p. 131-141, 2004.

SILVA, A. D.; MARIANI, V. C.; SOUZA, A. A. U. D.; SOUZA, S. M. D. A. G. U. **Numerical study of n-pentane separation using adsorption column**. Brazilian Archives of Biology and Technology, v. 48, p. 267-274, 2005.

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

SINGH, K. K.; TALAT, M.; HASAN, S. H. **Removal of lead from aqueous solutions by agricultural waste maize bran**. Bioresource Technology, v. 97, n. 16, p. 2124-2130, 2006.

SIPS, R. **On the structure of a catalyst surface**. Journal of Chemical Physics., v. 16, p. 490-495, 1948.

ŚLABA, M.; DŁUGOŃSKI, J. **Efficient Zn²⁺ and Pb²⁺ uptake by filamentous fungus Paecilomyces marquandii with engagement of metal hydrocarbonates precipitation**. International Biodeterioration & Biodegradation, v. 65, n. 7, p. 954-960, 2011.

STANDEKER, S.; NOVAK, Z.; KNEZ, Z. **Removal of BTEX vapours from waste gas streams using silica aerogels of different hydrophobicity.** Journal of Hazardous Materials, v. 165, n. 1-3, p. 1114-8, 2009.

TAMILSELVAN, N.; SAURAV, K.; KANNABIRAN, K. **Biosorption of Cr (VI), Cr (III), Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions by Sargassum wightii and Caulerpa racemosa algal biomass.** Journal of Ocean University of China, v. 11, n. 1, p. 52-58, 2012.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. **Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural (luffa cylindrica) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório.** Revista Analytica, n. 04, p. 25-31, 2003.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo.** Rio de Janeiro: Interciência, 2001. 271

TORAB-MOSTAEDI, M.; ASADOLLAHZADEH, M.; HEMMATI, A.; KHOSRAVI, A. **Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 44, n. 2, p. 295-302, 2013.

TSEZOS, M.; NOH, S. H.; BAIRD, M. H. I. **A batch reactor mass transfer kinetic model for immobilized biomass biosorption.** Biotechnology and Bioengineering, v. 32, n. 4, p. 545-553, 1988.

TÜNAY, O.; KABDAŞLI, N. I. **Hydroxide precipitation of complexed metals.** Water Research, v. 28, n. 10, p. 2117-2124, 1994.

TÜZÜN, İ.; BAYRAMOĞLU, G.; YALÇIN, E.; BAŞARAN, G.; ÇELİK, G.; ARICA, M. Y. **Equilibrium and kinetic studies on biosorption of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) ions onto microalgae Chlamydomonas reinhardtii.** Journal of Environmental Management, v. 77, n. 2, p. 85-92, 2005.

VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. **Influence of pH, ionic strength and temperature on lead biosorption by Gelidium and agar extraction algal waste.** Process Biochemistry, v. 40, n. 10, p. 3267-3275, 2005.

VILAR, V. J. P. **Remoção de iões metálicos em solução aquosa por resíduos da indústria da extracção de Agar**. Tese de Doutoramento – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal. 2006.

VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. **Modeling equilibrium and kinetics of metal uptake by algal biomass in continuous stirred and packed bed adsorbers**. *Adsorption*, v. 13, n. 5-6, p. 587-601, 2007.

VILAR, V. J.; LOUREIRO, J. M.; BOTELHO, C. M.; BOAVENTURA, R. A. **Continuous biosorption of Pb/Cu and Pb/Cd in fixed-bed column using algae *Gelidium* and granulated agar extraction algal waste**. *J Hazard Mater*, v. 154, n. 1-3, p. 1173-82, 2008.

VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; PINHEIRO, J. P. S.; DOMINGOS, R. F.; BOAVENTURA, R. A. R. **Copper removal by algal biomass: Biosorbents characterization and equilibrium modelling**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, n. 2-3, p. 1113-1122, 2009.

VILAR, V. J. P.; VALLE, J. A. B.; BHATNAGAR, A.; SANTOS, J. C.; GUELLI U. DE SOUZA, S. M. A.; DE SOUZA, A. A. U.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. **Insights into trivalent chromium biosorption onto protonated brown algae *Pelvetia canaliculata*: Distribution of chromium ionic species on the binding sites**. *Chemical Engineering Journal*, v. 200-202, n. 0, p. 140-148, 2012.

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

VOLESKY, B. **Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century**. *Hydrometallurgy*, v. 59, n. 2-3, p. 203-216, 2001.

VOLESKY, B. **Sorption and Biosorption**. BV Sorbex, Inc., Quebec 2003.

VOLESKY, B.; PRASETYO, I. **Cadmium removal in a biosorption column**. *Biotechnol Bioeng*, v. 43, n. 11, p. 1010-5, 1994.

WANG, J.; CHEN, C. **Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review**. *Biotechnology Advances*, v. 24, n. 5, p. 427-451, 2006.

WASE, J.; FORSTER, C. **Biosorbents for Metal Ions**. Taylor & Francis, London. 1997.

WHO. **Environmental Health Criteria 165: Inorganic Lead**. Geneva. 1995.

WHO. **International Health Criteria 200: Copper**. Geneva. 1998.

WHO. **Environmental Health Criteria 221: Zinc**. Geneva. 2001.

YANG, J.; VOLESKY, B. **Modeling Uranium-Proton Ion Exchange in Biosorption**. *Environmental Science & Technology*, v. 33, n. 22, p. 4079-4085, 1999.

YIPMANTIN, A.; MALDONADO, H. J.; LY, M.; TAULEMESSE, J. M.; GUIBAL, E. **Pb(II) and Cd(II) biosorption on *Chondracanthus chamissoi* (a red alga)**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, n. 2-3, p. 922-9, 2011.

YU, Q.; MATHEICKAL, J. T.; YIN, P.; KAEWSARN, P. **Heavy metal uptake capacities of common marine macro algal biomass**. *Water Research*, v. 33, n. 6, p. 1534-1537, 1999.

ZAKHAMA, S.; DHAOUADI, H.; M'HENNI, F. **Nonlinear modelisation of heavy metal removal from aqueous solution using *Ulva lactuca* algae**. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 2, p. 786-796, 2011.

ZHANG, L.; WU, Y.; QU, X.; LI, Z.; NI, J. **Mechanism of combination membrane and electro-winning process on treatment and remediation of Cu^{2+} polluted water body**. *Journal of Environmental Sciences (China)*, v. 21, n. 6, p. 764-9, 2009.

ZOUBOULIS, A. I.; LOUKIDOU, M. X.; MATIS, K. A. **Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils**. *Process Biochemistry*, v. 39, n. 8, p. 909-916, 2004.

APÊNDICE A

Dados dos Ensaios em Contínuo

Tabela A 1. Dados dos ensaios em coluna de leito fixo monocomponente.

Metal	Tipo	W (g)	Q (mL/min)	pH _{SE}	pH _{Cl}	pH _{CE}	C _E /C _{Cl} (mg/L)	C _{final} (mg/L)
Cd ²⁺	Saturação	8,7	20,5	4,4	8,7	4,3	20,6/0	20,4
	Eluição		18	1,1	4,3	1,1	0/20,4	3,91
Pb ²⁺	Saturação	7,1	17,1	4,0	6,4	4,1	19,8/0	19,4
	Eluição		22	1,2	4,1	1,2	0/19,4	16,5
Cu ²⁺	Saturação	7,0	25	4,4	7,1	4,1	19,8/0	20,5
	Eluição		25	1,3	4,1	1,3	0/20,5	1,9
Zn ²⁺	Saturação	10,0	24,6	4,4	6,4	4,0	20,3/0	19,8
	Eluição		19	1,1	4,0	1,1	0/19,8	1,0

Tabela A 2. Dados dos ensaios em coluna de leito fixo multicomponente.

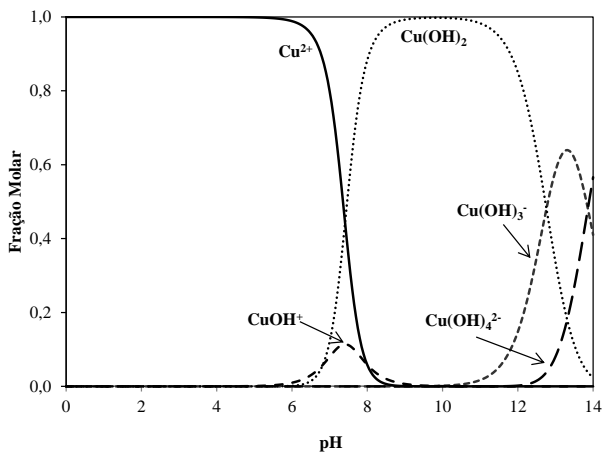
Metal	Tipo	W (g)	Q (mL/min)	pH _{SE}	pH _{Cl}	pH _{CE}	C _E /C _{Cl} (mg/L)	C _{final} (mg/L)
Cd ²⁺ /Pb ²⁺ / Cu ²⁺ /Zn ²⁺	Saturação	10,0	20,6	3,1	7,8	3,1	Cd – 20,5/0 Pb – 20,0/0 Cu – 21,3/0 Zn – 19,1/0	Cd – 20,3 Pb – 18,5 Cu – 21,8 Zn – 20,4
	Eluição		22,5	1,2	2,8	1,2	Cd – 0/20,3 Pb – 0/18,5 Cu – 0/21,8 Zn – 0/20,4	Cd – 0,3 Pb – 16,2 Cu – 0,9 Zn – 0,5

Tabela A 3. Dados dos ensaios em coluna de leito fixo multicomponente na instalação piloto.

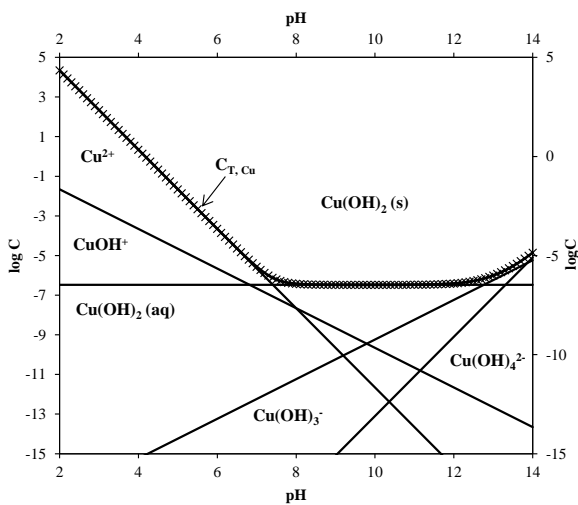
Metal	Tipo	W (g)	Q (mL/min)	pH _{SE}	pH _{Cl}	pH _{CE}	C _E /C _{Cl} (mg/L)	C _{final} (mg/L)
Cd ²⁺ / Pb ²⁺ / Cu ²⁺ / Zn ²⁺	Saturação	323	190	4,1	6,11	3,8	Cd – 20,6/0 Pb – 23,1/0 Cu – 20,9/0 Zn – 19,8/0	Cd – 19,7 Pb – 16,3 Cu – 20,9 Zn – 18,6
	Eluição		190	1,3	4,2	1,3	Cd – 0/19,7 Pb – 0/16,3 Cu – 0/20,9 Zn – 0/18,6	Cd – 10,1 Pb – 37,6 Cu – 25,8 Zn – 6,5

ANEXO A

Figura A 1. (a) Diagrama de especiação e (b) diagrama de solubilidade de Cu^{2+} (b) ($T= 25^\circ\text{C}$; Força iônica = 0,1 M).



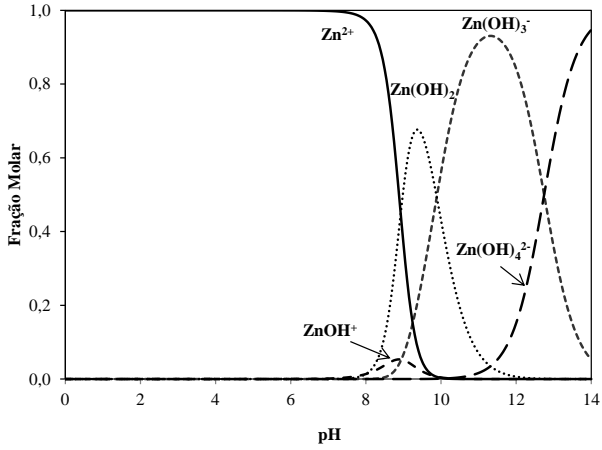
(a)



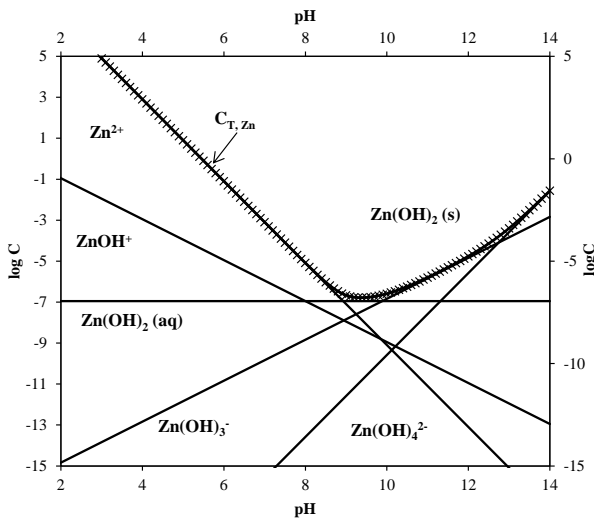
(b)

Fonte: (SAWYER; MCCARTY; PARKIN, 1978).

Figura A 2. (a) Diagrama de especiação e (b) diagrama de solubilidade de Zn^{2+} (b) ($T= 25^{\circ}C$; Força iônica = 0,1 M).



(a)



(b)

Fonte: (SAWYER; MCCARTY; PARKIN, 1978).