



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PosENQ – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química  
LABSIN – Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos  
LABMASSA – Laboratório de Transferência de Massa

**LAB**MASSA  
SIN



LABORATÓRIO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA  
LABORATÓRIO DE SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE SISTEMAS QUÍMICOS

## **REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE EFLUENTES PETROQUÍMICOS SINTÉTICOS USANDO MACROALGAS MARINHAS COMO TROCADORES CATIÔNICOS NATURAIS**

**MARIA ALICE PRADO CECHINEL**

**FLORIANÓPOLIS  
2017**



Maria Alice Prado Cechinel

**REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE EFLUENTES  
PETROQUÍMICOS SINTÉTICOS USANDO MACROALGAS  
MARINHAS COMO TROCADORES CATIONICOS NATURAIS**

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

Orientadora: Profa. Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

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

Florianópolis  
2017

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

Cechinel, Maria Alice Prado

Remoção de íons metálicos de efluentes petroquímicos sintéticos usando macroalgas marinhas como trocadores catiônicos natural / Maria Alice Prado Cechinel ; orientadora, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza ; coorientador, Antônio Augusto Ulson de Souza; coorientador, Vítor Jorge Pais Vilar. – Florianópolis, SC, 2017.

192 p.

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

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Biossorção. 3. Algas marinhas. 4. Efluentes petroquímicos. 5. Metais pesados. I. Guelli Ulson de Souza, Selene Maria de Arruda. II. Ulson de Souza, Antônio Augusto. III. Vilar, Vítor Jorge Paes. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos. V. Título.

Maria Alice Prado Cechinel

**REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE EFLUENTES  
PETROQUÍMICOS SINTÉTICOS USANDO MACROALGAS  
MARINHAS COMO TROCADORES CATIONICOS NATURAIS**

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, 05 de junho de 2017

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza  
**Orientadora**

---

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza  
**Coorientador**

---

Dr. Vítor Jorge Pais Vilar  
**Coorientador**

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Cintia Soares  
**Coordenadora do Curso**

**Banca Examinadora:**

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Cíntia Soares

---

Prof. Dr. José Vladimir Oliveira

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Franciélle Girardi

---

Prof. Dr. Michael Peterson

---

Prof. Dr. Everton Skoronski



*Dedicado este trabalho aos meus  
amados Guilherme, Luiz Antônio,  
Fabiola e André.*





Quanto mais aumenta nosso conhecimento,  
mais evidente fica nossa ignorância.  
(John F. Kennedy)



## RESUMO

Quatro macroalgas marinhas marrons, *Ascophyllum nodosum*, *Fucus spiralis*, *Laminaria hyperborea* e *Pelvetia canaliculata*, e duas macroalgas vermelhas, *Gracilaria caudata* e *Gracilaria cervicornis* foram investigadas como trocadores catiônicos naturais para a remoção de metais de transição presentes em efluentes petroquímicos sintéticos. O efluente apresentou alta condutividade devido às concentrações de cloretos, sulfatos, sódio e cálcio. Um modelo multicomponente de Langmuir foi capaz de prever os dados de equilíbrio de troca iônica para os metais presentes no efluente sintético. Para as macroalgas marrons, a *L. hyperborea* apresentou maior capacidade de sorção para os metais de transição. As constantes de afinidade de equilíbrio para os grupos funcionais diminuíram na seguinte ordem:  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} \approx \text{Ca}$ , exceto para *L. hyperborea*, que apresenta menor afinidade para o Ca. As curvas de ruptura de troca iônica, obtidas a partir de uma coluna de leito fixo empacotada com *L. hyperborea* bruta, conduziram a uma capacidade de operação de 1432, 148, 179 BV (volumes de leito) (7,2 BV/h) para Cu, Zn e Ni, respectivamente. A estratégia de tratamento consistiu na operação de duas colunas consecutivas, a primeira para remoção de íons Cu e a segunda para remoção de Zn e Ni. A eluição dos metais pesados da resina natural foi obtida com 10 e 6 BV de HCl para primeira e segunda colunas (0,4 M, 1,2 %), utilizando uma vazão de 3,6 BV/h. Para as macroalgas vermelhas, *G. cervicornis* mostrou maior seletividade para os metais de transição presentes no efluente sintético. As curvas de ruptura de troca iônica, obtidas a partir de uma coluna empacotada com *G. cervicornis* em bruto, conduziram a uma capacidade útil de 0,25 e 0,24 mEq/g para ciclos de operação 1 e 2. Para o primeiro ciclo de saturação, obteve-se uma capacidade de serviço de 1209 BV, tratando 18 L de influente com 8,5 g de resina natural. 90 % de eficiência de eluição dos íons metálicos a partir da biomassa saturada foi obtida com 13 BV de HCl (0,5 M, 1,5 %). A etapa de regeneração foi realizada com  $\text{CaCl}_2$  0,5 M a  $\text{pH} = 8,0$ , tornando possível a reutilização da biomassa no ciclo de saturação seguinte. Foi proposta uma estratégia de tratamento utilizando um sistema de colunas em série para aumentar o volume de água tratada utilizando a alga *G. cervicornis* como resina de troca catiônica natural, sendo possível a recuperação de cada metal de transição separadamente. Um modelo de transferência de massa, considerando um modelo de força motriz linear para difusão intrapartícula, foi capaz de prever bem o processo de troca iônica para todas as espécies estudadas em sistemas batelada e de leito fixo. Comparando-se as duas espécies, as macroalgas marrons apresentam

capacidade total de remoção superior às macroalgas vermelhas. Porém, o uso da alga *G. cervicornis* como resina catiônica natural oferece a possibilidade de separação de todos os íons metálicos, o que não é possível com a alga *L. hyperborea*.

**Palavras-chave:** Trocador catiônico natural. Biossorção. Efluente petroquímico sintético. Macroalgas marinhas. Sistemas multicomponentes. Coluna de leito fixo.

## ABSTRACT

Four brown macro-algae, *Ascophyllum nodosum*, *Fucus spiralis*, *Laminaria hyperborea* and *Pelvetia canaliculata*, and two red macro-algae, *Gracilaria caudata* and *Gracilaria cervicornis* were investigated as natural cation exchangers for the removal of transition metals from a synthetic petrochemical wastewater. The wastewater presents a high conductivity due to chloride, sulfate, sodium and calcium. A Langmuir multicomponent model was able to predict the ion-exchange equilibrium data for transition metals present in the synthetic wastewater for the six macro-algae. Regarding the brown macroalgae, *L. hyperborea* showed a higher uptake capacity for transition metals. The equilibrium affinity constants for the functional groups decreased in the following order:  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} \approx \text{Ca}$ , except for *L. hyperborea*, which presents a lower affinity for Ca. Ion-exchange breakthrough curves obtained from a fixed-bed column packed with raw *L. hyperborea*, led to an operating capacity of 1432, 148, 179 BV (Bed Volume) (7.2 BV/h) for Cu, Zn and Ni, respectively. The treatment strategy consisted in the operation of two consecutive columns, the first one for Cu ions removal and the second one for Zn and Ni removal. Transition metals elution from the natural resin was obtained with 10 and 6 BV of HCl for first and second columns (0.4 M, 1.2 %), using a flow rate of 3.6 BV/h. For the red macro-algae, *G. cervicornis* showed a higher selectivity for the transition metals present in the synthetic wastewater. Cation exchange breakthrough curves, obtained from a column packed with raw *G. cervicornis*, led to a useful capacity of 0.25 and 0.24 mEq/g for 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> operation cycles. For the 1<sup>st</sup> saturation cycle, a service capacity of 1209 BV (Bed Volume) was obtained, treating 18 L of influent with 8.5 g of natural resin. Elution efficiency of 90 % for the transition metals was achieved with 13 BV of HCl (0.5 M, 1.5 %). The regeneration step was performed with  $\text{CaCl}_2$  0.5 M at pH = 8.0 making possible the biomass reuse in the next saturation cycle. A treatment strategy using a column system in series was proposed to increase the treated water volume using *G. cervicornis* as a natural cation exchange resin, being possible the recovery of transition metals from separate solutions. A mass transfer model, considering a linear driving force model for intraparticle diffusion, was able to predict well the ion exchange process for all species studied at batch and packed bed systems. Comparing the two species, brown macroalgae have a greater total removal capacity than red macroalgae. However, the use of algae *G. cervicornis* as a natural cationic resin offers the possibility of separation of all metallic ions, which is not possible with the *L. hyperborea*.

**Keywords:** Natural cation exchanger. Biosorption. Synthetic Petrochemical wastewater. Marine macro-algae. Multi-component systems. Fixed-bed column.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Diagrama esquemático de classificação dos mecanismos de bioissorção de metais..... 48
- Figura 2 – Estrutura dos grupos: (a) alginato, onde (M) representa os ácidos manurônicos e (G) os ácidos gulurônicos; e (b) fucoidans. .... 52
- Figura 3 – Estrutura do ágar e sua heterogeneidade funcional..... 53
- Figura 4 – A estrutura das carrageninas (a) kappa –  $\kappa$ , (b) iota –  $\iota$  e lambda –  $\lambda$ ..... 54
- Figura 5 – Troca iônica entre íons metálicos divalentes e íons  $\text{Na}^+$  ligados a um grupo fosfato..... 55
- Figura 6 – Evolução da frente de concentração em leito fixo em condições ideais. .... 65
- Figura 7 – Evolução da frente de concentração em leito fixo em condições reais. .... 65
- Figura 8 – Perfil de concentrações na solução e na partícula..... 73
- Figura 9 – Distribuição de Sips ( $f$ ) para  $mH = 0,25; 0,5; 0,7$  e  $1,0$ , considerando  $\log K'H = 0$ ..... 80
- Figura 10 – Algas marinhas brutas após processo de lavagem, secagem e moagem: (a) *Ascophyllum nodosum*, (b) *Fucus spiralis*, (c) *Laminaria hyperborea* e (d) *Pelvetia canaliculata*. .... 85
- Figura 11 – Aparato experimental utilizados na realização dos ensaios em sistema contínuo instalado no LSRE..... 92
- Figura 12 – Diagrama de especiação química dos metais (a) Cu, (b) Ni e (c) Zn nos efluentes produzidos a partir da matriz petroquímica. .... 98
- Figura 13 – Perfil cinético de troca iônica para as espécies de Zn, Ni, Cu e Ca presentes no efluente petroquímico sintético usando as algas brutas *A. nodosum* (a-b) e *P. canaliculata* (c-d):  $\square$  - Zn,  $\circ$  - Ni,  $\triangle$  - Cu,  $*$  - Ca,  $\oplus$

- Na, ▽ - K, ☆ - Mg, ● - soma dos metais liberados, ■ - soma dos metais sorvidos. .... 99

Figura 14 – Dados experimentais de equilíbrio (■ - Zn, ● - Ni, ▲ - Cu e ▼ - Ca) e previstos pelo modelo (□ - Zn, ○ - Ni, △ - Cu e ▽ - Ca) para a remoção dos metais usando as algas (a) *A. nodosum*, (b) *F. spiralis*, (c) *P. canaliculata* e (d) *L. hyperborea*. ....101

Figura 15 – Concentração experimental (símbolos) e estimada (linhas) das espécies iônicas na fase líquida durante o processo de troca iônica usando as algas: (a) *A. nodosum*, (b), *F. spiralis*, (c) *P. canaliculata* e (d) *L. hyperborea*: □ - Zn, ○ - Ni, △ - Cu, ▽ - Ca.....106

Figura 16 – Concentração experimental (símbolos) e estimada (linhas) dos metais (a) Zn, (b) Ni, (c) Cu e (d) Ca na fase sólida durante o processo de troca iônica usando as algas: ■ - *A. nodosum*, ● - *F. spiralis*, \* - *P. canaliculata* e ▲ - *L. hyperborea*. ....107

Figura 17 – (a) Espectro FTIR para diferentes formas da alga *L. hyperborea*: 1 – bruta; 2 – protonada; 3 - carregada com o efluente e (b) ampliação deste espectro FTIR. ....109

Figura 18 – Dados experimentais e curvas do modelo para titulação potenciométrica e função de distribuição de afinidade para íons de hidrogênio para as macroalgas marinhas *L. hyperborea* bruta (a) e protonada (b): ○ dados experimentais (força iônica = 0,1 M); — modelo contínuo; - - - distribuição de Sips. ....112

Figura 19 – (a) Dados de equilíbrio de dessorção para a alga saturada *L. hyperborea* usando diferentes concentrações de HCl: □ - Zn; ○ - Ni; △ - Cu; (b) Cinética de dessorção para a alga saturada *L. hyperborea* usando HCl. [HCl] = 0,4 M (□ - Zn, ○ - Ni, △ - Cu); [HCl] 1,0 M (■ - Zn, ● - Ni, ▲ - Cu). - - - concentração de metal na fase líquida considerando a remoção total do metal presente na biomassa saturada. ....114

Figura 20 – Curvas de ruptura obtidas para as espécies □ - Zn, ○ - Ni, △ - Cu e - - - - Ca usando o efluente B até  $t\tau \approx 600$  (a) e  $t\tau \approx 2000$  (b); — predição do modelo de transferência de massa. ....115



- Figura 21 – Curvas de ruptura obtidas para as espécies □ - Zn, ○ - Ni e -- - - Ca usando o efluente C: — predição do modelo de transferência de massa. .... 117
- Figura 22 – Efeito do valor de  $kpap$  nas curvas de ruptura para o (a) Cu, (b) Zn, (c) Ni e (d) Ca:  $kpap/5$ ; —  $kpap$ ; ---  $10kpap$ . .... 118
- Figura 23 – Curvas de ruptura de eluição usando HCl 0,4 M após a saturação da alga *L. hyperborea* com o efluente B (a) e C (b): ■ Zn, ● Ni, ▲ Cu e — pH. .... 120
- Figura 24 – Porcentagem de dessorção em função da massa de HCl consumida (em g) por litro de resina natural após a saturação da alga *L. hyperborea* com os efluentes B (a) e C (b): — Cu, — Zn e — Ni. .... 121
- Figura 25 – Algas marinhas (a) *Gracilaria caudata* e (b) *Gracilaria cervicornis* brutas, após processo de lavagem, secagem e moagem. .... 127
- Figura 26 – Aparato experimental instalado no LABMASSA utilizado na realização dos ensaios em sistema contínuo. .... 134
- Figura 27 – Micrografias MEV das algas *G. caudata* (a-c) e *G. cervicornis* (b-d) ampliadas (a) 500 vezes e (b) 4000 vezes. .... 137
- Figura 28 – Dados experimentais obtidos para (a) espectro FTIR das algas *G. caudata* (1) e *G. cervicornis* (2); e (b) Ampliação do espectro FTIR para número de onda menor que  $1500\text{ cm}^{-1}$ . .... 138
- Figura 29 – Dados experimentais e curvas do modelo para titulação potenciométrica e função de distribuição de afinidade para íons de hidrogênio para as macroalgas vermelhas *G. caudata* (a) e *G. cervicornis*: ○ dados experimentais (força iônica = 0,1 M); — modelo contínuo; - - - distribuição de Sips. .... 139
- Figura 30 – Equilíbrio de troca iônica para as espécies de Zn, Ni e Cu presentes no efluente petroquímico sintético usando a alga *G. caudata* bruta (a), *G. cervicornis* bruta (b) e *Ca-G. cervicornis* (c): dados experimentais (■ Zn, ▲ Ni e ● Cu) e predição do modelo (□ Zn, △ Ni e ○ Cu). .... 143

Figura 31 – Cinéticas de troca iônica para as espécies de Zn, Ni e Cu presentes no efluente petroquímico sintético usando a alga *G. caudata* bruta (a), *G. cervicornis* bruta (b) e *Ca-G. cervicornis* (c): □ - Zn, △ - Ni, ○ - Cu, \* - Ca, ⊕ - Na, ▽ - K, ☆ - Mg, ● - soma dos metais liberados, ■ - soma dos metais removidos.....146

Figura 32 – Concentração experimental (símbolos) e estimada (linha) das espécies iônicas em fase líquida (símbolos vazados) e fase sólida (símbolos preenchidos) para a remoção dos metais pela alga *G. caudata* bruta (a-b), *G. cervicornis* bruta (c-d) e *Ca-G. cervicornis* (e-f): □ - Zn, ○ - Cu e △ - Ni.....147

Figura 33 – Eficiência de eluição para ■ - Zn, ■ - Ni e ■ - Cu usando diferentes soluções eluentes a 0,1 M: AUP – água ultrapura. ....149

Figura 34 –(a) Dados de equilíbrio de eluição para *Me-G. cervicornis* usando diferentes concentrações de HCl. (b) Cinética de eluição para *Me-G. cervicornis* usando HCl 0,5 M: □ - Zn; ○ - Cu; △ - Ni; - - - concentração de metal na fase líquida considerando o deslocamento total dos metais presentes na biomassa. ....151

Figura 35 – Quantidade de metal removida do efluente petroquímico sintético usando a alga *G. cervicornis* nas formas: ■ - bruta (primeiro ciclo), ■ - protonada após eluição - ■ regenerada com CaCl<sub>2</sub> e ■ - regenerada com NaCl. ■ - quantidade de metal inicialmente em solução. ....152

Figura 36 – Curvas de ruptura de troca iônica para as espécies de □ - Zn, ○ - Cu e △ - Ni usando a alga (a) *G. cervicornis* bruta e (b) após etapa de regeneração com CaCl<sub>2</sub> até  $t\tau \approx 1000$ : — predição do modelo de transferência de massa.....154

Figura 37 – Curvas de eluição usando 0,5 M HCl após primeiro ciclo de saturação da alga *G. cervicornis* bruta: ■ Zn, ● Cu, ▲ Ni e — pH.....158

Figura 38 – Modelo de transferência de massa predito para o esquema de tratamento do efluente petroquímico sintético com (a) 1<sup>a</sup> coluna empacotada com *Ca-G. cervicornis*; (b) 2<sup>a</sup> coluna empacotada com *G. cervicornis* bruta; (c) 2<sup>a</sup> coluna empacotada com *Ca-G. cervicornis*; (d) 3<sup>a</sup> coluna empacotada com *G. cervicornis* bruta e (e) 3<sup>a</sup> coluna empacotada com *Ca-G. cervicornis*: — Zn, — Ni, — Cu e - - - ciclo de serviço...160

Figura 39 – Esquema simplificado para o tratamento do efluente petroquímico sintético utilizando colunas empacotadas com a alga *Ca-G. cervicornis* (Colunas 1 e 4) e *G. cervicornis* bruta (Colunas 2, 3 5 e 6).  
..... 163



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Metais pesados presentes em efluentes oriundos da indústria do petróleo e valores máximos permitidos para descarte em meio hídrico de acordo com a Resolução nº 357 do CONAMA.....	42
Tabela 2 - Propriedades físicas e químicas dos íons metálicos de interesse.....	44
Tabela 3 – Capacidade de sorção dos metais cobre, níquel e zinco utilizando diferentes biossorventes.....	50
Tabela 4 – Desempenho de diferentes algas marinhas marrons na sorção de metais pesados.....	56
Tabela 5 – Desempenho de diferentes algas marinhas verdes na sorção de metais pesados.....	58
Tabela 6 – Desempenho de diferentes algas marinhas vermelhas na sorção de metais pesados.....	60
Tabela 7 - Grupos funcionais mais comuns de materiais de troca iônica e os valores de $pK$ .....	62
Tabela 8 – Eluentes utilizados em processos de dessorção dos metais Zn, Ni e Cu para diferentes algas marinhas.....	64
Tabela 9 – Condições operacionais do EAA GBC-932 usadas para analisar os diferentes íons metálicos.....	87
Tabela 10 – Características físicas e químicas dos efluentes petroquímicos preparados a partir da matriz petroquímica: Efluente A – utilizados nos ensaios em batelada; Efluente B – utilizado nos ensaios em coluna de leito fixo; Efluente C – Efluente residual dos ensaios em coluna de leito fixo.....	95
Tabela 11 – Parâmetros do modelo de equilíbrio de Langmuir multicomponente para as algas marrons brutas <i>A. nodosum</i> , <i>F. spiralis</i> , <i>P. canaliculata</i> e <i>L. hyperborea</i> .....	101

Tabela 12 – Características físico-químicas das algas marinhas analisadas. ....	104
Tabela 13 – Parâmetros estimados pelo modelo de transferência de massa e capacidade de sorção no equilíbrio ( $L_p = 0,05$ mm; $V = 0,05$ L; $W = 0,075$ g). ....	108
Tabela 14 – Frequências de estiramento observadas nos espectros de FTIR das algas marinhas analisadas. ....	110
Tabela 15 – Parâmetros do modelo de distribuição contínua para as algas marinhas marrons estudadas (Força iônica = 0,1 M). ....	112
Tabela 16 – Parâmetros de transferência de massa para a troca iônica dos metais presentes nos efluentes petroquímicos sintéticos em coluna de leito fixo. ....	119
Tabela 17 – Condições operacionais do EAA Shimadzu AA – 6300 usadas para analisar os diferentes íons metálicos. ....	128
Tabela 18 – Características das macroalgas vermelhas <i>G. caudata</i> e <i>G. cervicornis</i> (valor médio de 4 amostras $\pm$ desvio padrão). ....	136
Tabela 19 – Parâmetros do modelo de distribuição contínua para as macroalgas vermelhas <i>G. caudata</i> e <i>G. cervicornis</i> (Força iônica = 0.1 M). ....	140
Tabela 20 – Características físico-químicas do efluente petroquímico sintético. ....	141
Tabela 21 – Parâmetros do modelo de equilíbrio de Langmuir multicomponente para as algas <i>G. caudata</i> , <i>G. cervicornis</i> e <i>Ca-G. cervicornis</i> . ....	142
Tabela 22 – Parâmetros estimados pelo modelo de transferência de massa e capacidade de sorção no equilíbrio ( $L_p = 0,235$ mm; $V = 0,05$ L; $W = 0,075$ g). ....	148
Tabela 23 – Resultados para a troca iônica das espécies metálicas presentes no efluente petroquímico sintético obtidos em coluna de leito fixo com a	

alga *G. cervicornis* bruta (1º ciclo) e após regeneração com  $\text{CaCl}_2$  (2º ciclo)..... 156

Tabela 24 – Predições obtidas pelo modelo de transferência de massa para o esquema de tratamento do efluente petroquímico sintético:  $[\text{Zn}] = 4,0$  mg/L;  $[\text{Ni}] = 2,0$  mg/L,  $[\text{Cu}] = 2,0$  mg/L,  $W = 8,0$  g;  $Q = 10$  mL/min;  $Lb = 20,5$  cm..... 162





## LISTA DE SÍMBOLOS

- $\alpha_p$  – área específica da partícula (1/cm)  
 $A_p$  – área superficial média (cm<sup>2</sup>)  
 $C_0$  – concentração inicial do metal em solução (mEq/L)  
 $C_i^*$  – concentração de equilíbrio do metal  $i$  na solução (mEq/g)  
 $C_{b_i}$  – concentração do metal  $i$  na fase líquida (mEq/L)  
 $C_{b_{0,i}}$  – concentração inicial do metal  $i$  na fase líquida (mEq/L)  
 $C_{E,i}$  – concentração de alimentação das espécies  $i$  (mEq/L)  
 $C_{eq}$  – concentração de equilíbrio das espécies  $i$  em fase líquida (mEq/L)  
 $C_H$  – concentração de próton na superfície e na solução (mol/L)  
 $C_m^{obs}$  – número de variáveis experimentais  
 $C_m^{cal}$  – número de variáveis simuladas  
 $C_{L_i}$  – concentração total do sítio ativo  $L_i$  (mol/L)  
 $C_{L_iH}$  – concentração dos sítios ativos protonados (mol/L)  
 $D_{az}$  – coeficiente de dispersão axial (cm<sup>2</sup>/s)  
 $D_{h,i}$  – coeficiente de difusão homogênea das espécies  $i$  dentro da partícula (cm<sup>2</sup>/s)  
 $D_{m,i}$  – coeficientes de difusão iônica em solução aquosa para a espécie  $i$  (cm<sup>2</sup>/s)  
 $D_p$  – diâmetro equivalente da partícula (cm)  
 $D_c$  – diâmetro da coluna (cm)  
 $f_s$  – fator de inchamento  
 $K'_H$  – valor médio da distribuição de afinidades do próton  
 $K'_{j,H}$  – valor médio da distribuição de afinidade do próton (L/mol;  $j = 1$  para grupos ácidos e  $j = 2$  para grupos básicos)  
 $K_{i,H}^{int}$  – constante de equilíbrio intrínseca do próton para os sítios ativos  $i$  (L/mol)  
 $K_{i,H}$  – constante de afinidade aparente para os sítios ativos  $i$  (L/mol)  
 $K_L$  – constante de equilíbrio de Langmuir (L/mEq)  
 $K_i$  – constante de equilíbrio para a espécie  $i$  (coeficiente de afinidade entre os grupos funcionais de troca iônica e as espécies  $i$ ) (L/mEq)  
 $k_{p,i}$  – coeficiente de transferência de massa para difusão intrapartícula das espécies  $i$  (cm/s)

$L$  – espessura da partícula (cm)  
 $L_b$  – altura do leito da coluna de leito fixo (cm)  
 $L_p$  – metade da espessura da partícula de biomassa (cm)  
 $m$  – número de observações  
 $m_{H,i}$  – largura do pico na distribuição de Sips  
 $m_n$  – massa de  $n$  partículas de alga (g)  
 $n$  – número de componentes ( $i$ : Cu, Zn, Ni e Ca)  
 $N_d$  – número total de observações  
 $N_{d,i}$  – número de unidades de transferência de massa para difusão intrapartícula da espécie  $i$ .  
 $p$  – número de parâmetros ajustados  
 $Pe$  – número de Peclet  
 $P_i$  – perímetro da partícula  $i$  (cm)  
 $Q$  – vazão de alimentação da coluna (cm<sup>3</sup>/min)  
 $Q_H$  – carga superficial da biomassa (mmol/g)  
 $Q_T$  – quantidade total de sítios ativos (mmol/g)  
 $q$  – concentração de metal na fase sólida em um tempo  $t$  (mEq/g).  
 $q_{E,i}$  – capacidade total de remoção para a espécie  $i$  (mEq/g)  
 $q_{eq}$  – concentração das espécies  $i$  em fase sólida (mEq/g) em equilíbrio com  $C_{eq}$   
 $q_i^*$  – concentração da espécie  $i$  na fase sólida (mEq/g) em equilíbrio com  $C_{b,i}$   
 $q_{max}$  – quantidade máxima de sítios ligantes ativos (grupos carboxílicos e sulfônicos) (mEq/g)  
 $q_T$  – quantidade total de íons metálicos sorvidos (mEq/g)  
 $Q_{max,j}$  – concentração máxima de cada grupo funcional (mmol/g;  $j = 1$  para grupos ácidos e  $j = 2$  para grupos básicos)  
 $\langle q_i \rangle$  – concentração média da espécie  $i$  na fase sólida (mEq/g)  
 $R_p$  – raio da partícula (mm)  
 $t$  – tempo (min)  
 $t_{b,i}$  – tempo do ponto de ruptura (min ou h)  
 $t_{e,i}$  – tempo de exaustão (min ou h)  
 $t_{st,i}$  – tempo estequiométrico (min ou h)  
 $u_i$  – velocidade intersticial do fluido (cm/s)

$V$  – volume da solução (L)  
 $V_b$  – volume da coluna (cm<sup>3</sup>)  
 $V_{\text{eluição}}$  – volume de eluente usado (L)  
 $V_{\text{tratado}}$  – volume de efluente tratado (L)  
 $W$  – massa de alga (g)  
 $x$  – coordenada axial adimensional  
 $y_{b,i}$  – concentração adimensional na fase fluida da espécie  $i$   
 $y_i^*$  – concentração adimensional da espécie  $i$  na fase sólida em equilíbrio com  $y_{b,i}$   
 $\langle y_i \rangle$  – concentração adimensional média da espécie  $i$  na fase sólida  
 $z$  – posição axial na coluna (cm)

### **Letras gregas**

$\gamma_j$  – fração da classe de sítios ativos  
 $\varepsilon$  – porosidade do leito  
 $\varepsilon^*$  – porosidade real do leito considerando a resina hidratada  
 $\zeta_i$  – fator de capacidade da resina  
 $\eta_i$  – dureza dos metais de transição  
 $\theta$  – tempo adimensional  
 $\theta_{i,H}$  – grau de protonação  
 $\theta_{T,H}$  – grau de protonação total  
 $\rho_p$  – massa específica da partícula (g/L, base seca)  
 $\tau$  – tempo de residência (s)  
 $\tau_{d,i}$  – constante de tempo para a difusão de espécies  $i$  na partícula (s)  
 $\tau_{\text{exp}}$  – tempo de residência experimental (min)



## **LISTA DE SIGLAS**

OMS - Organização Mundial da Saúde

EPA - Environmental Protection Agency

DQO – Demanda química de oxigênio

APHA - American Public Health Association



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>35</b>
1.1 OBJETIVOS.....	37
<b>1.1.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>37</b>
<b>1.1.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>37</b>
1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	38
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>39</b>
2.1 A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO NO BRASIL.....	39
<b>2.1.1 Efluentes Líquidos da Indústria Petroquímica.....</b>	<b>40</b>
2.2 LEGISLAÇÃO BRASILEIRA PARA EFLUENTES LÍQUIDOS.....	41
<b>2.3 METAIS PESADOS.....</b>	<b>43</b>
<b>2.3.1 Cobre.....</b>	<b>44</b>
<b>2.3.2 Níquel.....</b>	<b>45</b>
<b>2.3.4 Zinco.....</b>	<b>45</b>
2.4 ADSORÇÃO.....	46
<b>2.4.1 Biossorção.....</b>	<b>47</b>
<b>2.4.2 Troca iônica.....</b>	<b>55</b>
<b>2.4.3 Dessorção e reutilização do biossorvente.....</b>	<b>62</b>
<b>2.4.4 Biossorção de íons metálicos em sistema contínuo.....</b>	<b>63</b>
2.5 MODELAGEM MATEMÁTICA EM SISTEMA BATELADA.....	68
<b>2.5.1 Modelo de Equilíbrio Discreto.....</b>	<b>69</b>
<b>2.5.2 Modelo LDF.....</b>	<b>71</b>
2.6 MODELAGEM MATEMÁTICA EM SISTEMA CONTÍNUO.....	74

2.7 QUANTIFICAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS.....	77
<b>3 REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE EFLUENTE PETROQUÍMICO USANDO MACROALGAS MARRONS COMO TROCADORES CATIÔNICOS NATURAIS.....</b>	<b>83</b>
3.1 INTRODUÇÃO.....	83
3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	84
<b>3.2.1 Preparação da biomassa.....</b>	<b>84</b>
<b>3.2.2 Coleta e caracterização do efluente petroquímico.....</b>	<b>84</b>
<b>3.2.3 Estudos cinéticos e de equilíbrio usando as quatro algas marrons.....</b>	<b>88</b>
<b>3.2.4. Caracterização da biomassa – <i>L. hyperborea</i>.....</b>	<b>89</b>
<b>3.2.5 Estudos cinéticos e de equilíbrio de dessorção usando a alga <i>Me-L. hyperborea</i>.....</b>	<b>91</b>
<b>3.2.6 Ensaio em coluna de leito fixo usando a alga <i>L. hyperborea</i> bruta.....</b>	<b>92</b>
<b>3.2.7 Químicos e reagentes.....</b>	<b>94</b>
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	94
<b>3.3.1 Características das águas residuais petroquímicas.....</b>	<b>94</b>
<b>3.3.2 Cinéticas de troca iônica em sistema batelada.....</b>	<b>99</b>
<b>3.3.3 Estudos de equilíbrio de troca iônica.....</b>	<b>100</b>
<b>3.3.4 Modelagem cinética.....</b>	<b>105</b>
<b>3.3.5 Caracterização da biomassa – <i>L. hyperborea</i>.....</b>	<b>108</b>
<b>3.3.6 Estudos cinéticos e de equilíbrio de dessorção usando a alga <i>L. hyperborea</i> saturada.....</b>	<b>113</b>
<b>3.3.7 Curvas de ruptura de troca iônica usando uma coluna de leito fixo.....</b>	<b>114</b>
3.4 CONCLUSÕES.....	123



<b>4 APLICAÇÃO DE TROCADOR CATIONICO (<i>Gracilaria caudata</i> E <i>Gracilaria cervicornis</i>) PARA A SEPARAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS A PARTIR DE EFLUENTE PETROQUÍMICO SINTÉTICO: ESTUDOS EM BATELADA E EM COLUNA DE LEITO FIXO.....</b>	<b>125</b>
4.1 INTRODUÇÃO.....	125
4.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	126
4.2.1 Reagentes utilizados.....	126
4.2.2 Preparação e caracterização da biomassa.....	126
4.2.3 Preparação e caracterização do efluente petroquímico sintético.....	130
4.2.4 Estudos cinéticos e de equilíbrio em batelada.....	130
4.2.5 Estudos de eluição em sistema batelada.....	131
4.2.6 Estudos de regeneração em sistema batelada.....	133
4.2.7 Experiências em colunas.....	134
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	135
4.3.1 Características da biomassa.....	135
4.3.2 Equilíbrio de troca iônica em sistema batelada.....	141
4.3.3 Cinéticas de troca iônica em sistema batelada.....	145
4.3.4 Estudos de eluição e regeneração em sistema batelada.....	149
4.3.5. Curvas de ruptura de troca iônica usando uma coluna de leito fixo.....	153
4.4 CONCLUSÕES.....	164
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>167</b>
<b>6 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>171</b>



# 1 INTRODUÇÃO

Embora o petróleo seja uma das principais fontes de energia em todo o mundo, seu processamento gera efeitos desfavoráveis ao meio ambiente. A indústria petroquímica, incluindo o refino de petróleo, processamento petroquímico e produção de gás natural, gera grandes quantidades de águas residuárias, que podem conter uma variedade de compostos, tais como hidrocarbonetos aromáticos alifáticos e policíclicos (PAH), fenóis, compostos nitrogenados e sulfurados, cianeto, sólidos em suspensão e metais pesados como cádmio, vanádio, cobre, níquel, cromo, molibdênio, ferro, selênio, chumbo, mercúrio, níquel, prata e zinco.

O tipo e a concentração de metais pesados presentes nas águas residuárias oleosas dependem, principalmente, da natureza geológica do poço a partir do qual o óleo é extraído, mas a concentração é normalmente baixa. No entanto, mesmo em pequenas quantidades, a concentração presente é tipicamente mais elevada do que aquelas encontradas em águas naturais.

Ainda com relação aos metais pesados em corpos hídricos, a sua presença pode variar tanto na quantidade na qual estão presentes, como nas diferentes formas físico-químicas em que ele se apresenta, denominadas especiações químicas. É importante compreender que as especiações químicas de um elemento metálico influenciam nas propriedades, na disponibilidade biológica e também na toxicidade do metal. Desta forma, a legislação ambiental traça limites de descarte para esses metais, para que os efluentes industriais não sejam despejados nos meios hídricos contendo significativas concentrações de metais altamente tóxicos à saúde humana e à biota.

Efluentes contendo metais pesados são comumente tratados por processos físico-químicos, incluindo precipitação química, eletroflotação, eletrodialise, separação por membranas, troca iônica e processos envolvendo sorção. No entanto, a precipitação química e o tratamento eletroquímico são ineficazes quando a concentração de íons metálicos em solução é inferior a 100 mg/L. A remoção de metais pesados por materiais de baixo custo tem atraído considerável atenção de pesquisadores nos últimos anos, sendo estimulado o desenvolvimento de pesquisas voltadas à empregabilidade de materiais de origem biológica na remoção e recuperação de metais pesados presentes em meio aquoso. Por ser uma tecnologia ambientalmente amigável e de baixo custo, a biossorção tem sido largamente estudada para este fim.

A biossorção é uma tecnologia que emprega biomassa morta para recuperar metais pesados de soluções aquosas. Tem vantagens em relação

a outras tecnologias de tratamento de águas residuárias, pois é uma tecnologia barata e ambientalmente amigável que utiliza resíduos de operações industriais ou materiais abundantes na natureza. Além disso, é uma técnica eficaz para a remoção de íons metálicos presentes em baixas concentrações.

Nos últimos anos, diferentes tipos de biossorventes foram utilizados em processos de remoção de metais pesados com resultados bastante promissores, tais como algas marinhas, fungos, bactérias e rejeitos industriais e agroindustriais. Entre os biossorventes mais promissores, destacam-se as algas marinhas que são capazes de reter em sua superfície celular os cátions metálicos presentes em solução. A remoção de íons pelas algas marinhas resulta principalmente da troca iônica que ocorre entre os cátions leves, tais como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , inicialmente ligados aos grupos funcionais localizados na parede celular das algas e os cátions de metais pesados presentes na solução aquosa, em uma reação estequiométrica e reversível. A capacidade de biossorção de íons metálicos é atribuída à presença de diferentes tipos de grupos funcionais na superfície das células das algas, como grupos hidroxilo, fosfatados, carboxílicos, sulfurados, aminos, etc.

A literatura apresenta muitos estudos sobre a aplicação de algas marinhas como biossorventes para a remoção de metais de soluções aquosas. No entanto, a maioria dos estudos é realizada em sistemas em batelada, monocomponente ou bicomponente em solução pura, sem considerar os efeitos de uma matriz aquosa complexa no processo de tratamento. Embora os metais de transição possam ser encontrados na forma de íons livres nos efluentes industriais, a presença de espécies orgânicas e inorgânicas nessas matrizes reais pode afetar o tipo e a distribuição molar de espécies metálicas e, conseqüentemente, afetar negativamente a capacidade de remoção dos metais. Desta forma, obter parâmetros sobre sistemas multicomponentes, especialmente relacionados a efluentes reais, poderá permitir a aplicação do processo de biossorção em escala industrial.

Os sistemas de troca iônica para o tratamento de efluentes são normalmente operados em modo contínuo, utilizando-se colunas de leito empacotado, compreendendo ciclos de saturação, eluição, regeneração e lavagem. As colunas de leito fixo são simples de operar, permitem tratar grandes volumes de água, obtendo-se concentrações residuais de poluentes. Utilizando uma solução eluente adequada, os íons metálicos podem ser deslocados da biomassa, produzindo pequenas quantidades de solução metálica concentrada em comparação com processos de recuperação convencionais.

Estudos de sorção de metais pesados em águas usando macroalgas marinhas em colunas de leito fixo têm sido relatados com mais frequência nos últimos anos, porém poucos comparam o potencial de troca catiônica das algas com resinas comerciais. Além disso, a maioria das informações disponíveis na literatura não relata o comportamento das macroalgas em ciclos consecutivos de saturação/eluição/regeneração/lavagem, informações estas que são cruciais para o projeto do processo e para o aumento da escala.

Com base nas informações apresentadas, verifica-se que o processo de biossorção pode ser uma alternativa para reutilização de águas não só pela indústria petroquímica, mas também em uma vasta gama de efluentes industriais que contém metais em sua composição. Os resultados desta pesquisa podem ser de grande relevância para determinar a viabilidade técnica do uso das diversas algas marinhas estudadas como trocadores catiônicos naturais na remoção de metais de efluentes petroquímicos através do processo de troca iônica.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

O principal objetivo deste trabalho é avaliar a capacidade de remoção de íons metálicos presentes em efluentes petroquímicos utilizando, como resinas de trocadoras iônicas, macroalgas marinhas provenientes da região norte de Portugal (*Pelvetia canaliculata*, *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum* e *Fucus spiralis*) e da região nordeste brasileira (*Gracilaria cervicornis* e *Gracilaria caudata*).

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- identificar as principais características físico-químicas das macroalgas utilizadas *Pelvetia canaliculata*, *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum*, *Fucus spiralis*, *Gracilaria cervicornis* e *Gracilaria caudata* relacionadas ao processo de troca iônica.
- identificar as principais características físico-químicas dos efluentes petroquímicos utilizados no estudo;
- avaliar a capacidade de remoção dos íons metálicos presentes no efluente petroquímico em sistema batelada utilizando macroalgas como trocadores catiônicos naturais;

- avaliar a capacidade de eluição de diferentes reagentes químicos para as macroalgas carregadas com os metais pesados removidos do efluente petroquímico sintético;
- avaliar a capacidade de remoção dos íons metálicos presentes no efluente petroquímico em coluna de leito fixo utilizando macroalgas como trocadores catiônicos naturais;
- estudar a possibilidade de recuperação dos metais de transição e regeneração do leito em ciclos consecutivos de saturação;
- estudar o comportamento do equilíbrio de troca iônica multicomponente em sistema batelada através de um modelo cinético que descreva adequadamente o processo de transferência de massa em sistema batelada e contínuo.

## 1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Esta tese de doutorado está apresentada em forma de artigos, sendo os capítulos organizados da seguinte forma:

- Capítulo 1 (atual): apresenta-se uma introdução geral ao trabalho, bem como o objetivo geral e objetivos específicos propostos;
- Capítulo 2: encontra-se a fundamentação teórica geral sobre o objeto de estudo, visando um aprofundamento de conceitos e da problemática do tema proposto, que não estão apresentados nos artigos descritos nos capítulos seguintes;
- Capítulo 3 – Artigo “Removal of Metal Ions from a Petrochemical Wastewater using Brown Macro-algae as Natural Cation-Exchangers”, publicado na revista *Chemical Engineering Journal*, volume 286 de 2016;
- Capítulo 4 – Artigo “Application of ecofriendly cation exchangers (*Gracilaria caudata* and *Gracilaria cervicornis*) for metal ions separation and recovery from a synthetic petrochemical wastewater: Batch and fixed bed studies” submetido para publicação na revista *Journal of Cleaner Production*;
- Capítulo 5: apresenta as conclusões finais acerca dos resultados obtidos nesta tese de doutorado e sugestões para trabalhos futuros;
- Capítulo 6: lista todas as bibliografias citadas nesta tese de doutorado.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO NO BRASIL

A indústria nacional de petróleo no Brasil teve seu início com a perfuração do poço DNPM-163, em Lobato – Bahia, em 21 de janeiro de 1939. Mesmo sendo considerados antieconômicos, os resultados encontrados com a perfuração do poço foram fundamentais para o desenvolvimento das atividades petrolíferas no Brasil (THOMAS, 2001).

Conforme dados fornecidos pela Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2015), as reservas provadas brasileiras chegaram a 16,2 bilhões de barris de petróleo, com um crescimento de 3,6 % entre os anos de 2013 e 2014, o que situam o país na 15ª posição no ranking mundial de reservas.

Em 2014, a produção nacional diária de petróleo – incluindo óleo de folhelho (*shale oil*), óleo de areias betuminosas (*oil sands*) e líquido de gás natural (LGN) – aumentou 10,98 % em relação ao ano anterior e chegou à produção de 2.346 mil barris/dia, o que situou o Brasil na 13ª colocação no ranking mundial de produtores de petróleo. O aumento da produção nacional está atrelado ao forte crescimento da produção no pré-sal, que foi responsável por 82,3 % desse aumento. A produção de petróleo no pré-sal passou de 110,5 milhões de barris em 2013 para 179,8 milhões de barris em 2014, um aumento de 62,7 % para 492,7 mil barris/dia em média (ANP, 2015).

O Brasil alcançou o quinto lugar em consumo de petróleo, com cerca de 3,2 milhões de barris consumidos por dia (3,5 % do total mundial). Com relação ao refino, a ANP calcula que, em 2014, a capacidade de refino do Brasil foi de 2,2 milhões de barris/dia (2,3 % da capacidade mundial), após aumento de 6,8 % em sua capacidade efetiva de refino instalada, colocando o país no 8º lugar no ranking mundial.

A produção de derivados de petróleo também apresentou alta em 2014, sendo de 130,2 milhões de m<sup>3</sup> o total produzido, 2,2 % superior à de 2013. Desse volume, 126,5 milhões de m<sup>3</sup>, 97,2 % do total, foram produzidos em refinarias e o restante dividido entre centrais petroquímicas e outros produtores.

O aumento na produção de petróleo e derivados aumenta consequentemente a produção de efluentes provenientes de todas as etapas de produção. Segundo dados fornecidos pela PETROBRAS (2014), em 2014 foi lançado no ambiente um volume de 254,8 milhões de metros cúbicos de efluentes hídricos de natureza industrial, sanitária, provenientes de todas as operações da petroquímica. A PETROBRAS, em seu relatório de sustentabilidade, afirma que devido à crise hídrica no

Brasil, a racionalização do uso da água das suas atividades ganhou maior importância e que os projetos de reúso têm recebido uma parte significativa dos investimentos em racionalização do uso da água. O volume total de reúso foi de 24,5 milhões de metros cúbicos em 2014, o que corresponde a 10,6 % do total da demanda de água doce necessária para a produção. Essa mesma quantidade de água é suficiente para abastecer uma cidade de 600 mil habitantes por um ano (PETROBRAS, 2014), o que ilustra o alto consumo de água necessário à indústria do petróleo e a necessidade de novas estratégias de reúso de águas.

### 2.1.1 Efluentes Líquidos da Indústria Petroquímica

Os efluentes da indústria petroquímica são gerados em diversas etapas da exploração e produção de petróleo e gás e a água oriunda da produção de petróleo pode receber as seguintes denominações: água de formação, água de produção, água associada ao petróleo ou ao efluente salino.

A água de formação consiste basicamente da água já existente no reservatório de óleo desde a sua formação geológica ou de águas acumuladas nas adjacências dos reservatórios como, por exemplo, em aquíferos (THOMAS, 2001). A água de produção é composta pela soma da água de formação e da água previamente injetada no reservatório. Esta água é produzida tanto em operações *onshore* quanto nas *offshore* e é considerada o rejeito de maior volume em todo o processo de exploração e produção do petróleo. Segundo Henderson et al. (1999), a quantidade de água produzida junto com o petróleo aumenta com a idade do reservatório, podendo chegar a quantidades superiores à do óleo produzido.

A composição química da água de produção apresenta basicamente óleo, sais, produtos químicos oriundos da extração, compostos radioativos e metais pesados. As características do efluente variam de acordo com a origem, qualidade e procedimento de extração do óleo (SAEED, ABDULAH e AL-HALEEM, 2010). A presença de metais pesados na água de produção pode ser originária do reservatório e dos produtos químicos usados no processo de extração do óleo, como fluidos de perfuração, que apresentam em sua composição espécies químicas como bário, cromo, chumbo, cádmio e mercúrio.

Outra etapa importante da indústria do petróleo e que apresenta um alto consumo de água e geração de efluentes é a etapa do refino. Segundo Mariano (2005), as refinarias do sistema PETROBRAS geram entre 0,40 e 1,60 m<sup>3</sup> de efluente por m<sup>3</sup> de óleo refinado na planta. Os efluentes



gerados pelas refinarias são complexos e, como cada planta possui seu próprio processo de refinação, fica claro que os despejos terão características qualitativas e quantitativas variáveis, no que diz respeito à sua composição.

Com relação aos metais pesados presentes em efluente da indústria petroquímica, um levantamento realizado na literatura, e descrito na Tabela 1, apresenta os elementos normalmente encontrados, bem como suas respectivas concentrações.

Apesar da grande quantidade de efluentes gerados pela indústria petroquímica e da presença de diversos tipos de poluentes nos mesmos, as plantas industriais possuem sistemas específicos para o tratamento de seus efluentes, que são despejados em estações de tratamento públicas ou diretamente nos corpos receptores, caso estejam dentro dos padrões exigidos pela legislação ambiental.

## 2.2 LEGISLAÇÃO BRASILEIRA PARA EFLUENTES LÍQUIDOS

Sabendo-se da importância de manter as reservas de água existentes em boas condições e da necessidade de reutilização das águas contaminadas, a legislação brasileira adota medidas para a preservação dos recursos hídricos e para o controle dos efluentes líquidos gerados em processos industriais.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente, através da Resolução nº 357 (CONAMA, 2005), especifica que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam as condições de padrões previstos por ela. Os valores máximos permitidos para alguns metais de acordo com esta resolução são também apresentados na Tabela 1.

Entretanto, é de interesse público e ambiental que os efluentes gerados pela indústria petroquímica sejam parcial ou totalmente tratados para que este volume de água possa ser reutilizado no processo industrial, diminuindo o consumo de água doce, permitindo uma redução de custos e promovendo a sustentabilidade ambiental. Atualmente, a legislação brasileira estuda a aprovação de uma lei que regulamente o reúso de águas residuárias para fins industriais.

Tabela 1 - Metais pesados presentes em efluentes oriundos da indústria do petróleo e valores máximos permitidos para descarte em meio hídrico de acordo com a Resolução nº 357 do CONAMA.

Referências	Concentração (mg/L)							
	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
STEPHENSON (1992)	0,027	0,186	0,104	n.d.	n.d.	0,192	0,315	0,170
HANSEN (1994)	0,50	0,10	0,80	n.d.	n.d.	0,900	0,500	1,000
RØE UTVIK (1999)	n.d.	0,100	0,017	3,00	n.d.	0,30	0,15	1,70
BESSA, SANT'ANNA e DEZOTTI (2001)	0,6	> 0,2	0,2	3,2	n.d.	1,3	1,5	0,4
GROUDEVA, GROUDEV e DOYCHEVA (2001)	0,17	n.d.	0,082	23	3,74	n.d.	1,07	n.d.
CAMPOS et al. (2002)	0,6	< 0,2	0,2	n.d.	n.d.	1,3	1,5	0,4
LI et al. (2006)	0,002	0,072	0,279	2,237	0,135	0,017	0,074	0,059
CAKMAKCI, KAYAALP e KOYUNCU (2008)	< 0,15	1,75	0,98	30	n.d.	n.d.	0,52	2,22
PIMENTEL et al. (2008)	n.d.	0,074	0,107	3,095	0,041	0,102	0,264	0,265
AHMADUN et al. (2009)	1,21	0,03	5	39	6,5	9,2	10,2	5
OSSAI et al. (2009)	n.d.	n.d.	0,01	4,06	0,03	0,011	0,02	0,05
SAEED, ABDULAH e AL-HALEEM (2010)	25	90	75	n.d.	n.d.	130	150	88
ROCHA et al. (2012)	3,3	9,8	0,35	7,9	2,2	0,14	0,08	0,7
PÉREZ et al. (2016)	0,005	0,047	0,047	5,13	n.d.	0,052	0,033	0,75
Resolução nº 357 (CONAMA, 2005)	0,2	0,1 (Cr <sup>6+</sup> ) 1,0 (Cr <sup>3+</sup> )	1,0	15,0	1,0	2,0	0,5	5,0

n.d: não determinado.

Fonte: elaborado pela autora (2017).

Os efluentes gerados pela indústria petroquímica podem ser reutilizados no processo industrial após tratamento adequado, diminuindo o consumo de água tratada. Além disso, o crescimento da urbanização e industrialização gera problemas de oferta e demanda de recursos hídricos que são cada vez mais evidentes em nossa sociedade. Atualmente, o Brasil não possui normas e padrões específicos para regulamentar o reúso de águas residuárias, adotando, em geral, padrões internacionais, tais como OMS e EPA, e orientações técnicas de instituições privadas para nortear as práticas de reúso. Porém, existem projetos de lei em tramitação na câmara dos deputados, tais como a PL 2427/2015 e a PL 182/2015, que visam regulamentar e incentivar a reutilização de recursos hídricos no País.

### 2.3 METAIS PESADOS

Os metais pesados são componentes naturalmente encontrados no ambiente superficial e estão presentes em concentrações variadas que normalmente causam pouco impacto sobre o comportamento e a saúde dos humanos. No entanto, a mineração de metais utilizados em aplicações industriais como, por exemplo, cobre, cromo, ferro, chumbo, mercúrio e zinco, bem como os metais preciosos, como ouro, platina e prata, muitas vezes resulta em concentrações de metais altamente elevados nos solos, em sedimentos, em fontes de água e na atmosfera (BRADL et al., 2005; VILAR et al., 2008).

Além da mineração, um grande número de indústrias apresenta metais pesados em seus resíduos, tais como a galvanização, refino de petróleo, fabricação de baterias e pigmentos, o que provoca efeitos negativos sobre o ambiente (VILAR et al., 2008).

Apesar de alguns metais pesados serem essenciais para várias atividades biológicas em organismos vivos, eles representam uma séria ameaça para a biota devido à sua toxicidade aguda, a natureza não biodegradável e biomagnificação na cadeia alimentar. De acordo com Islam et al. (2015), a presença de metais pesados em correntes aquosas provoca efeitos nocivos à saúde humana, bem como à flora e a fauna de corpos de água receptores.

Outro aspecto importante a respeito da presença de metais em ambientes aquáticos é a forma com que a espécie metálica se encontra solubilizada. Os elementos metálicos diferenciam-se tanto pela quantidade na qual estão presentes, como em função das interações que promovem com outras espécies dissolvidas. Por este motivo, o metal se apresenta no meio aquoso de diversas formas físico-químicas,

denominadas especiações químicas. É importante compreender que as especiações químicas de um elemento metálico influenciam nas propriedades, disponibilidade biológica e toxicidade do metal (BUENO e CARVALHO, 2007).

De acordo com a literatura já apresentada neste trabalho, os efluentes gerados na extração e produção de petróleo podem conter concentrações significativas de cádmio, cromo, cobre, chumbo, níquel e zinco. A Tabela 2 apresenta algumas propriedades físicas e químicas dos íons metálicos estudados neste trabalho. Algumas características e efeitos tóxicos desses metais pesados serão apresentados a seguir.

Tabela 2 - Propriedades físicas e químicas dos íons metálicos de interesse.

<b>Propriedade</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>
Massa molar (g/mol)	63,55	58,69	65,41
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	8,93	8,91	7,14
Ponto de fusão (°C)	1083	1455	420
Ponto de ebulição (°C)	2567	2150	907
Eletronegatividade	1,9	1,9	1,6
Raio atômico (pm)	128	125	133
Raio iônico (pm)	72 (Cu <sup>2+</sup> )	78 (Ni <sup>2+</sup> )	83 (Zn <sup>2+</sup> )
Raio hidratado (pm)	419 <sup>a</sup>	404 <sup>a</sup>	430 <sup>a</sup>

Fonte: ATKINS e JONES (2010); <sup>a</sup>NIGHTINGALE (1959).

O tipo e a concentração de metais pesados presentes nas águas residuárias da indústria do petróleo dependem, principalmente, da natureza geológica do poço a partir do qual o óleo é extraído (AHMADUN et al., 2009), mas a concentração é normalmente inferior a 100 ppm. No entanto, mesmo em pequenas quantidades, a concentração presente é tipicamente mais elevada do que aquelas encontradas em águas naturais (STEPHENSON, 1992).

### 2.3.1 Cobre

O Cobre, Cu, é o 3º metal mais usado no mundo (WUANA e OKIEIMEN, 2011). É amplamente utilizado na indústria elétrica, na confecção de utensílios de cozinha, em sistemas de distribuição de água, fertilizantes, bactericidas e fungicidas. Segundo Ihsanullah et al. (2016),

a indústria de pesticidas, mineração, indústria metalúrgica e combustão de carvão são algumas das fontes de contaminação por cobre.

O cobre é um dos sete elementos conhecidos como micronutrientes que são essenciais para a nutrição das plantas e animais quando em pequenas quantidades (AWUAL et al., 2013). Entretanto, o cobre torna-se tóxico para a vida aquática em concentrações 10 a 50 vezes maiores que o normal. A forma iônica livre  $\text{Cu}^{2+}$  é considerada a forma mais tóxica de Cu para a vida aquática (BRADL et al., 2005). A ingestão excessiva de cobre traz sérios problemas ao organismo, tais como aumento da pressão arterial e frequência respiratória, danos nos rins e fígado, convulsões, câibras, vômitos e até mesmo a morte (IHSANULLAH et al., 2016). Já a deficiência deste elemento no organismo provoca anemia, doenças ósseas e cardiovasculares, deterioração mental e do sistema nervoso, entre outras deficiências (BRADL et al., 2005).

### 2.3.2 Níquel

O níquel é um importante metal, muito utilizado devido às propriedades anticorrosão. Como consequência, efluentes contendo níquel são gerados em diversos processos, tais como fabricação de baterias, produção de ligas, fundição, impressão, galvanoplastia e refinarias de prata (COMAN, ROBOTIN e ILEA, 2013; IHSANULLAH et al., 2016).

O níquel é um elemento que ocorre no ambiente apenas em níveis muito baixos e é um nutriente essencial para plantas e animais. Os sintomas de sua ausência nas plantas incluem diminuição no crescimento e envelhecimento prematuro. Nos seres humanos, a inalação de níquel pode ocasionar problemas respiratórios agudos, mas o efeito mais comum relatado ao níquel é a dermatite de contato e seu potencial carcinogênico (BRADL et al., 2005).

### 2.3.4 Zinco

O zinco é o quarto metal em consumo anual no mundo, atrás apenas de ferro, alumínio e cobre. É amplamente utilizado na indústria automobilística, na produção de revestimentos para proteção de ferro e aço, em cosméticos, antissépticos, tintas, vernizes, borracha e linóleo. O zinco também é necessário na fabricação de vidro e equipamentos elétricos. Na agricultura, é um importante fertilizante e inseticida (BRADL et al., 2005; CRISTIAN et al., 2015).

O zinco é um elemento essencial para a nutrição de plantas e animais. Nos seres humanos, a falta de zinco é resultado de uma ingestão diária precária e pode trazer consequências principalmente durante os períodos de crescimento, gravidez e lactação. Os sintomas clínicos da deficiência do metal no organismo incluem dermatites, anemia, má cicatrização e disfunções neuropsicológicas (BRADL et al., 2005).

O zinco também pode ser tóxico, quando em grandes quantidades, para os ecossistemas aquáticos e saúde humana, e também se acumula dentro de organismos vivos, conforme afirma Megateli, Semsari e Couderchet (2009). A acumulação de zinco em plantas provoca alterações fisiológicas e bioquímicas e pessoas que consomem mais de 4-8 g de zinco podem ter problemas como dores de estômago, irritações da pele, tonturas, febres, vômitos, náuseas e anemia.

## 2.4 ADSORÇÃO

Precipitação química e filtração, oxidação/redução química, tratamento eletroquímico, evaporação, troca iônica, osmose reversa, adsorção e tecnologia de membrana são alguns dos procedimentos mais comuns utilizados para remoção de íons metálicos de águas residuárias industriais (KUMAR, KING e PRASAD, 2006; FREITAS et al., 2008; LIU et al., 2009). Dentre elas, a adsorção se destaca por oferecer diversas vantagens operacionais, especialmente quando as concentrações dos íons metálicos são menores que 100 mg/L (JOHNSON et al., 2008; MONTAZER-RAHMATI et al., 2011).

Segundo Volesky e Naja (2009), a adsorção refere-se à capacidade de certos materiais de retenção de moléculas (gás, íons metálicos, moléculas orgânicas, etc.) na sua superfície de forma mais ou menos reversível. *Adsorvente* é qualquer material sólido que ofereça sítios ligantes. Solos, precipitados químicos, macromoléculas, madeira, ossos, alumina ativada ou carvão ativado são exemplos de materiais que podem atuar como um adsorvente. Por *adsorbato* entende-se qualquer espécie a ser concentrada que possa ter alguma atração com a superfície do adsorvente (HENDRICKS, 2005).

O termo sorção, largamente usado na engenharia química, inclui os fenômenos de adsorção e de absorção, que são diferentes entre si. Weber (1972) classifica a absorção como “o processo em que a molécula ou átomo de uma fase interpenetra quase uniformemente entre aquelas moléculas ou átomos de uma outra fase para formar uma solução”, enquanto que a adsorção seria “a acumulação ou concentração interfase de substâncias em uma superfície ou interface”.

A adsorção é uma técnica bastante efetiva no tratamento de águas residuárias, sendo largamente usada na remoção de cor, odor e sabor no tratamento e purificação de águas, óleos, efluente de processos, dentre outros. Ruthven (1984) afirma que os processos de separação por adsorção possuem um generalizado uso industrial, particularmente nas refinarias de petróleo e na indústria petroquímica, sendo os princípios físicos e químicos em que se baseiam razoavelmente bem compreendidos.

De acordo com Volesky e Naja (2009), a capacidade de adsorção de um sólido depende:

- a) da área superficial específica do material: adsorventes naturais, como argilas e sílica, possuem áreas superficiais variando de 40 a 800 m<sup>2</sup>/g. Adsorventes industriais, como carvão ativado, podem ter áreas superficiais maiores, entre 600 e 1200 m<sup>2</sup>/g, por possuírem elevada porosidade;
- b) a natureza da ligação adsorbato-adsorvente, ou seja, a energia de interação entre os sítios de adsorção e as espécies que estão em contato com a superfície do adsorvente;
- c) o tempo de contato entre o sólido e os solutos. No equilíbrio, há uma troca dinâmica entre as espécies na fase sólida e aquelas que permanecem na fase líquida/gasosa. Existem diversas teorias que possibilitam modelar a relação existente entre o número de espécies sorvidas e em solução no equilíbrio.

Além dos itens acima listados, a escolha do adsorvente deve levar em consideração a eficácia na remoção do composto desejado, a facilidade de obtenção do material e o seu custo. Em geral, adsorventes comerciais com alto potencial de adsorção possuem preço elevado, o que dificulta a aplicação em tratamentos de efluentes em larga escala. A necessidade de obtenção de novos materiais de baixo custo e elevada capacidade de remoção de poluentes fez com que muitos cientistas direcionassem suas pesquisas para a obtenção de adsorventes alternativos, tais como rejeitos industriais e materiais biológicos.

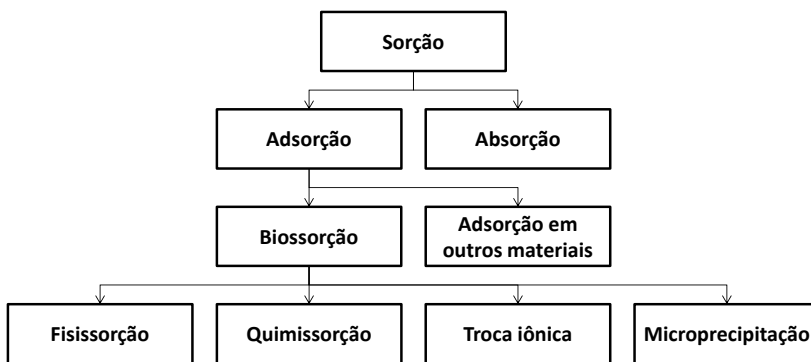
### **2.4.1 Biossorção**

Biossorção, segundo Chojnacka (2010), é um processo de concentração do sorbato e o prefixo “bio” significa que o sorvente é de origem biológica (biomassa morta). Romera et al. (2007) afirmam que a biossorção é uma tecnologia inovadora que pode ser uma alternativa aos métodos tradicionais de tratamento de águas. É classificado como um tipo de sorção e indica um número de processos independentes, tais como

fisissorção, troca iônica, quimissorção e microprecipitação (ROBALDS, NAJA e KLAVINS, 2016). A Figura 1 ilustra essa classificação dos mecanismos de sorção de metais através de um diagrama esquemático.

Quando comparados aos métodos convencionais de tratamento, a biossorção apresenta algumas vantagens, tais como baixo custo, alta eficiência, minimização de lamas químicas e biológicas, regeneração do biossorvente e possibilidade de recuperação dos metais. Como desvantagens podem ser listadas a saturação precoce do material e a dessorção de metal é necessária antes da nova utilização (DAS, VIMALA e KARTHIKA, 2008).

Figura 1 – Diagrama esquemático de classificação dos mecanismos de biossorção de metais.



Fonte: adaptado de ROBALDS, NAJA e KLAVINS (2016).

A biossorção de íons metálicos por vários materiais biológicos tem sido estudada extensivamente ao longo dos últimos anos devido ao seu potencial para o tratamento de águas residuárias. De acordo com Wang e Chen (2006), a investigação na área foca em três pontos principais: (1) procura e seleção de materiais que apresentem uma elevada disponibilidade e fácil obtenção a baixo custo; (2) identificação do mecanismo envolvido na biossorção e compreensão das interações biomassa-metal e; (3) realização de experiências em escala real. A Tabela 3 apresenta um levantamento bibliográfico de pesquisas desenvolvidas na última década com aplicação de diferentes tipos de biomassa morta para a remoção dos metais pesados estudados neste trabalho. A tabela mostra a ampla variedade de materiais de origem biológica que foram utilizados em estudos de remoção de metais na última década, que enfatiza a procura de materiais com elevada disponibilidade e baixo custo.



Os biossorventes de baixo custo são materiais coletados diretamente do ambiente, tais como algas, ou resíduos e subprodutos da indústria, como leveduras de processos de fermentação (WANG e CHEN, 2006).

Os materiais biológicos empregados como biossorventes para a remoção de íons metálicos são ricos em ligantes orgânicos (grupos funcionais), como grupos hidroxilo, carboxílico, sulfato, fosfato e amina, que desempenham um papel dominante na remoção de diferentes metais de transição. Cada um destes grupos pode contribuir para a biossorção de um dado metal, dependendo das condições operacionais.

De acordo com Das, Vimala e Karthika (2008), os principais fatores que afetam os processos de biossorção são a concentração inicial dos íons metálicos, a temperatura, o pH e a concentração da biomassa em solução. Aksu, Sag e Kutsal (1992) relatam que a temperatura não influencia os processos de biossorção na faixa entre 20 °C e 35 °C. Já o pH apresenta-se como o parâmetro mais importante nos processos de biossorção pois afeta a química dos metais em solução, a atividade dos grupos funcionais presentes na parede celular da biomassa e a competição dos prótons com os íons metálicos. Segundo Chojnacka (2010), o pH determina a protonação ou desprotonação dos sítios de ligação e, portanto, influencia a disponibilidade do sítio para o sorbato. A diminuição do pH possibilita a liberação dos íons metálicos que estão ligados nos sítios ativos e essa propriedade pode ser usada na recuperação dos cátions metálicos e regeneração do biossorvente.

#### 2.4.1.1 Algas marinhas

As algas são facilmente encontradas na natureza, seja em habitats aquáticos, água doce, água salgada ou em solo úmido. O termo alga refere-se a um grande e variado conjunto de organismos que contém clorofila e realiza fotossíntese aeróbica (DAVIS, VOLESKY e MUCCI, 2003).

Diversas características são usadas para classificar as algas, incluindo a natureza da clorofila, a química da parede celular e a flagelação.

Tabela 3 – Capacidade de sorção dos metais cobre, níquel e zinco utilizando diferentes biossorventes.

<b>Biossorvente</b>	<b>Capacidade de sorção (mmol/g)</b>			<b>pH</b>	<b>Referência</b>
	<b>Cobre</b>	<b>Níquel</b>	<b>Zinco</b>		
Bactéria <i>Geobacillus toebii sub. sp. decanicus</i>	0,70	0,66	0,42	4,0 – 5,0	ÖZDEMIR et al. (2009)
Bactéria <i>Geobacillus thermoleovorans sub.sp. stromboliensis</i>	0,74	0,31	0,32	4,0 – 5,0	ÖZDEMIR et al. (2009)
Bagaço de cana-de-açúcar modificado	2,91	2,52	2,40	4,0 – 5,0	LAL HOMAGAL, GHIMIRE e INOUE (2010)
Penas de galinha	-	-	0,22	5,0	AGUAYO-VILLARREAL et al. (2011)
Fungo <i>Trichoderma viride</i>	-	0,12	0,08	5,0	KUMAR et al. (2011)
Casca de pinha	0,11	-	-	5,0	BLÁZQUEZ et al. (2012)
Bactéria <i>Paenibacillus polymyxa</i>	0,78	0,60	-	5,0	ÇOLAK et al. (2013)
Fungo <i>Trichoderma reesei</i>	1,27	1,21	1,13	5,0	GHAEDI et al. (2013)
Bactéria <i>Bacillus laterosporus</i>	-	0,76	-	7,0	KULKARNI, SHETTY e SRINIKETHAN (2014)
Planta aquática <i>Hydrilla verticillata</i>	-	0,83	-	5,5	MISHRA, TRIPATHI e RAI (2014)
Bagaço de <i>Pongamia</i>	-	-	1,27	5,0	SHANMUGAPRAKASH e SIVAKUMAR (2015)
Casca de <i>Lansium domesticum</i>	-	0,17	-	6,0	LAM et al. (2016)

Fonte: a autora (2017).

De acordo com Davis, Volesky e Mucci (2003), como todos os tipos de alga contêm a clorofila do tipo *a*, a presença de fitopigmentos diferentes divide as espécies de algas em diferentes grupos: as *Chlorophyta* (algas verdes), as *Euglenophyta* (também considerado como protozoários), as *Chrysophyta* (alga marrom-dourada, diatomáceas), as *Phaeophyta* (algas marrons), as *Pyrrophyta* (dinoflagelados) e as *Rhodophyta* (algas vermelhas) (WANG e CHEN, 2009).

Segundo Naja et al. (2009), as algas vêm sendo apresentadas como um dos tipos de adsorventes mais promissores em virtude da sua macroestrutura rígida e elevada capacidade de sorção, bem como a abundância imediata da biomassa em muitas partes dos oceanos.

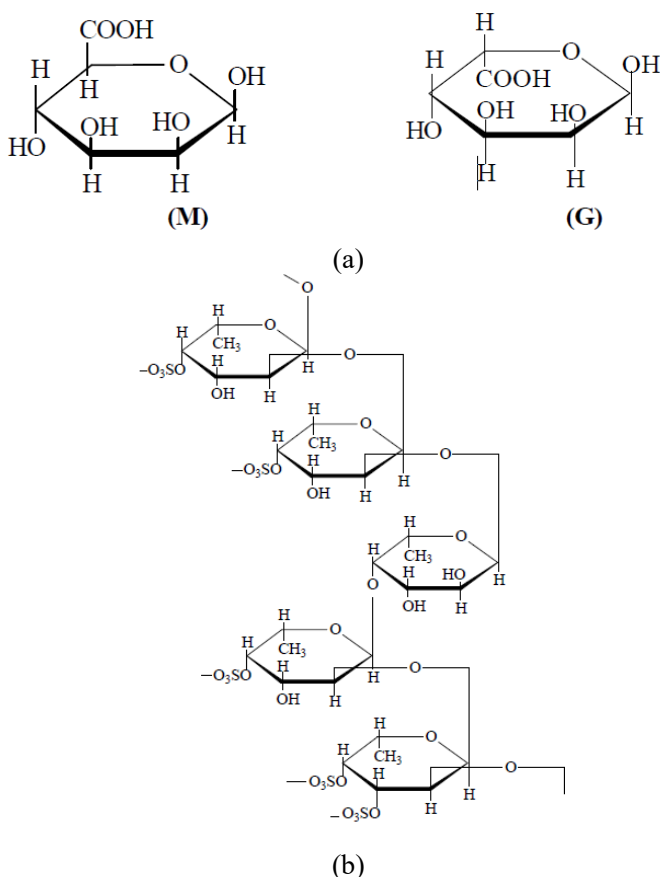
A bio-sorção nas algas é atribuída às propriedades da parede celular, onde tanto a atração eletrostática como a complexação ocorrem. Dentre os grupos anteriormente citados, apenas a *Chlorophyta* (algas verdes), *Phaeophyta* (algas marrons) e *Rhodophyta* (algas vermelhas) apresentam estrutura celular adequada para um bom desempenho como bio-sorvente de metais pesados. A parede celular das algas marrons (*Phaeophyta*) geralmente contém três componentes: celulose, a estrutura suporte; alginatos, um polímero constituído por ácidos manurônico e gulurônico, e seus correspondentes sais de sódio, potássio, cálcio e magnésio; e polissacarídeos sulfatados (matriz fucoidan) (WANG e CHEN, 2009). Consequentemente, grupos carboxílicos e sulfônicos são os grupos ativos predominantes neste tipo de alga (ROMERA et al., 2007). Algas vermelhas (*Rhodophyta*) também contêm celulose, mas a sua relação com a bio-sorção está na presença de polissacarídeos sulfatados feitos de galactanos (agar e carragenina). Algas verdes (*Chlorophyta*) são constituídas, principalmente, por celulose e uma alta porcentagem da parede celular é formada de proteínas ligadas a polissacarídeos para formar glicoproteínas (ROMERA et al., 2006).

Segundo Volesky (2001), as algas marrons são amplamente estudadas como biomassa em processos de remoção de metais pesados por possuírem, em sua parede celular, grupos funcionais que atuam como trocadores catiônicos, onde cátions como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$  são substituídos pelos íons de metais pesados. No entanto, o papel efetivo que qualquer um dos grupos funcionais desempenha na ligação das espécies metálicas depende de fatores, tais como o número de sítios disponíveis no material bio-sorvente, a sua acessibilidade e estado químico (disponibilidade) e a afinidade entre o sítio e o metal (força de ligação) (NAJA et al., 2009).

Dentre os grupos funcionais presentes na estrutura celular das algas marinhas responsáveis pela ligação com os íons metálicos, destacam-se

os grupos carboxílicos, representados, principalmente, por alginatos (Figura 2a), e os grupos sulfônicos, representados por fucoidans (Figura 2b).

Figura 2 – Estrutura dos grupos: (a) alginato, onde (M) representa os ácidos manurônicos e (G) os ácidos gulurônicos; e (b) fucoidans.



Fonte: NAJA et al. (2009).

De acordo com Naja et al. (2009), os alginatos são os polissacarídeos extracelulares mais abundantes nas algas marrons que, de acordo com Bhatnagar et al. (2012a), podem constituir até 40 % da sua massa seca e oferecem grupos carboxílicos (-COOH) para as ligações metálicas. É um polissacarídeo linear que contém ácidos manurônicos e

gulurônicos ligados em ordem não regular ao longo de uma cadeia. As constantes de dissociação ( $pK_a$ ) determinadas para os ácidos manurônicos e gulurônicos foram de 3,38 e 3,65, respectivamente (HAUG, 1961).

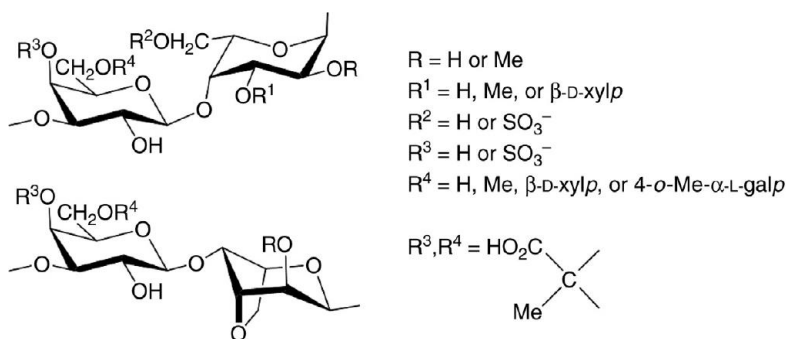
O segundo grupo funcional ácido mais abundante nas algas marrons são os grupos sulfônicos dos fucoidans, que são polissacarídeos com éster de sulfato e podem representar até 30 % dos grupos funcionais disponíveis. Entretanto, o teor de grupos sulfônicos ou carboxílicos varia muito entre as variedades de algas e depende das condições ambientais de crescimento e estação do ano (NAJA et al., 2009).

Segundo Davis, Volesky e Mucci (2003), os grupos sulfônicos tipicamente desempenham um papel significativo a pHs ácidos. Grupos hidroxilo também estão presentes nas algas, que só se tornam carregados negativamente a um pH > 10, desempenhando, assim, um papel secundário na ligação dos metais a pH mais baixos (HAUG, 1961).

Com relação às espécies de macroalgas marinhas vermelhas e verdes, o seu potencial trocador catiônico não foi suficiente estudado até o momento. Agregar valor tecnológico ao material pode aumentar o valor agregado das algas, tornando sua produção economicamente mais vantajosa. A capacidade de troca catiônica das algas vermelhas é principalmente atribuída à presença de polissacarídeos sulfatados (HE e CHEN, 2014; ANASTOPOULOS e KYZAS, 2015).

As algas vermelhas são bem conhecidas pelos seus compostos gelificantes, como o ágar e a carragenina. O ágar (Figura 3) é extraído das algas vermelhas, sendo os gêneros *Gelidium* e *Gracilaria* os mais explorados para a extração de ágar.

Figura 3 – Estrutura do ágar e sua heterogeneidade funcional.



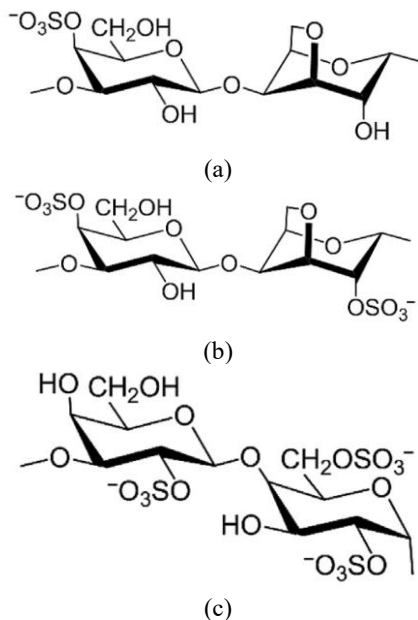
Fonte: RIOUX e TURGEON (2015).

A quantidade de ágar presente na célula das algas vermelhas varia com a estação do ano, espécie e condições de crescimento, podendo estar entre 20 e 30 % para as algas *Gelidium* e entre 15 e 20 % para as algas *Gracilaria* (SANTELICES e DOTY, 1989; FREILE-PELEGRIN, ROBLEDO e GARCÍA-REINA, 1995). É constituído por ésteres de sulfato de cálcio, magnésio, potássio e sódio de unidades *d*- e *l*-galactose, ligados alternadamente por unidades de *a*-(1,3)-*d*-galactose e *b*-(1,4)-*l*-galactose (STANLEY, 2006).

O ágar pode ser dividido em dois subgrupos: agarose e agarpectina. A agarose é constituída de um polissacarídeo neutro e linear e a agarpectina é um polímero ácido contendo grupos sulfato, metil e piruvato (RIOUX e TURGEON, 2015).

As carrageninas (Figura 4) também são extraídas de algas vermelhas da classe *Rhodophyceae* e representam entre 30 e 80% dos constituintes da parede celular dessas algas (WHISTLER e BEMILLER, 1997). Estas concentrações também são influenciadas pela estação, espécies e condições de crescimento das algas.

Figura 4 – A estrutura das carrageninas (a) kappa –  $\kappa$ , (b) iota –  $\iota$  e lambda –  $\lambda$ .



Fonte: RIOUX e TURGEON (2015)

Além disso, dependendo da espécie utilizada, as carrageninas não têm a mesma estrutura. A carragenina é constituída por ésteres de sulfato de amônio, cálcio, magnésio, potássio e sódio de *d*-galactose e unidades de (3,6)-anidro-*d*-galactose ligadas por *a*-(1,3) e *b*-(1,4) (WHISTLER e BEMILLER, 1997). As estruturas principais da carragenina estão na forma de kappa ( $\kappa$ ), iota ( $\iota$ ) e lambda ( $\lambda$ ). As carrageninas se diferem pelo número de grupos sulfato e anéis de (3,6)-anidro-*d*-galactose, e estas variações estruturais influenciam as propriedades de hidratação, resistência, textura e temperatura de formação de gel (RIOUX e TURGEON, 2015).

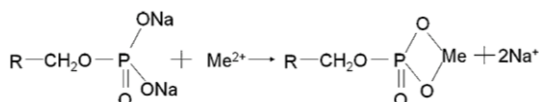
As Tabelas 4, 5 e 6 apresentam as capacidades de remoção dos metais cobre, níquel e zinco para diferentes tipos de algas marrons, vermelhas e verdes, respectivamente.

### 2.4.2 Troca iônica

A ligação de íons metálicos à superfície do biossorvente foi, por muito tempo, atribuída a um diferente número de mecanismos, tais como complexação, adsorção, troca iônica ou precipitação (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998). Entretanto, hoje o mecanismo de troca iônica é considerado predominante no processo de biossorção de íons metálicos por algas marinhas.

A troca iônica é um processo em que íons presentes em solução são trocados por íons que estão eletrostaticamente ligados aos grupos funcionais contidos dentro de uma matriz sólida, em uma reação estequiométrica e reversível (INGLEZAKIS e ZORPAS, 2012; NASEF e UJANG, 2012). Durante o processo, alguns cátions metálicos leves, tais como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , que estão naturalmente ligados aos grupos funcionais localizados na parede celular da alga, são trocados com cátions metálicos presentes na solução aquosa (MICHALAK, CHOJNACKA e WITEK-KROWIAK, 2013). A Figura 5 apresenta um exemplo de mecanismo de troca iônica entre os íons monovalentes ligados aos grupos funcionais e íons divalentes presentes em solução.

Figura 5 – Troca iônica entre íons metálicos divalentes e íons  $\text{Na}^+$  ligados a um grupo fosfato.



Fonte: MICHALAK, CHOJNACKA e WITEK-KROWIAK (2013).

Tabela 4 – Desempenho de diferentes algas marinhas marrons na sorção de metais pesados.

(continua)

<b>Metal</b>	<b>Espécie de alga</b>	<b>pH</b>	<b>Capacidade de sorção (mmol/g)</b>	<b>Referência</b>
Cu(II)	<i>Sargassum sp.</i>	5,5	1,13	KARTHIKEYAN, BALASUBRAMANIAN e IYER (2007)
	<i>Ascophyllum nodosum</i>	4,0	0,91	ROMERA et al. (2007)
	<i>Fucus spiralis</i>	4,0	1,10	ROMERA et al. (2007)
	<i>Fucus serratus</i>	5,5	1,60	AHMADY-ASBCHIN et al. (2008)
	<i>Undaria pinnatifida</i>	4,0	0,61	CHEN, MA e HAN (2008)
	<i>Fucus vesiculosus</i>	5,0	1,66	MATA et al. (2008)
	<i>Fucus spiralis</i>	4,5	1,01	ROMERA et al. (2008)
	<i>Sargassum sp.</i>	6,0	1,06	VIJAYARAGHAVAN et al. (2009)
	<i>Sargassum filipendula</i>	4,5	1,32	KLEINUBING et al. (2011)
	<i>Pelvetia canaliculata</i>	4,0	1,20	GIRARDI et al. (2014)
Zn(II)	<i>Sargassum ilicifolium</i>	5,0	2,13	TABARAKI e NATEGHI (2014)
	<i>Ascophyllum nodosum</i>	6,0	0,64	ROMERA et al. (2007)
	<i>Fucus spiralis</i>	6,0	0,81	ROMERA et al. (2007)
	<i>Bifurcaria bifurcata</i>	5,0	0,46	FREITAS et al. (2008)
	<i>Fucus spiralis</i>	5,0	0,52	FREITAS et al. (2008)



Tabela 4 – Desempenho de diferentes algas marinhas marrons na sorção de metais pesados.

(continuação)

<b>Metal</b>	<b>Espécie de alga</b>	<b>pH</b>	<b>Capacidade de sorção (mmol/g)</b>	<b>Referência</b>
Zn (II)	<i>Laminaria hyperborea</i>	5,0	0,29	FREITAS et al. (2008)
	<i>Sargassum muticum</i>	5,0	0,52	FREITAS et al. (2008)
	<i>Fucus spiralis</i>	4,5	0,61	ROMERA et al. (2008)
	<i>Sargassum sp</i>	6,0	0,37	VIJAYARAGHAVAN et al. (2009)
	<i>Sargassum filipendula</i>	5,0	0,71	LUNA et al. (2010)
	<i>Macrocystis pyrifera</i>	4,0	0,91	CAZON et al. (2012)
Ni(II)	<i>Undaria pinnatifida</i>	4,0	1,53	CAZON et al. (2013)
	<i>Pelvetia canaliculata</i>	4,0	1,20	GIRARDI et al. (2014)
	<i>Sargassum ilicifolium</i>	5,0	2,78	TABARAKI e NATEGHI (2014)
	<i>Ascophyllum nodosum</i>	6,0	0,73	ROMERA et al. (2007)
	<i>Fucus spiralis</i>	6,0	0,85	ROMERA et al. (2007)
	<i>Cystoseira indica</i>	6,0	2,25	BASHA, MURTHY e JHA (2008)
	<i>Undaria pinnatifida</i>	4,7	0,42	CHEN, MA e HAN (2008)
	<i>Fucus spiralis</i>	4,5	0,61	ROMERA et al. (2008)
	<i>Lobophora variegata</i>	4,5	0,88	BASHA, JAISWAR e JHA (2010)
	<i>Cystoseria indica</i>	6,0	0,85	PAHLAVANZADEH et al. (2010)

Tabela 4 – Desempenho de diferentes algas marinhas marrons na sorção de metais pesados.

Metal	Espécie de alga	pH	Capacidade de sorção (mmol/g)	Referência
Ni(II)	<i>Nizmuddinia zanardini</i>	6,0	0,94	PAHLAVANZADEH et al. (2010)
	<i>Padina australis</i>	6,0	0,46	PAHLAVANZADEH et al. (2010)
	<i>Sargassum glaucescens</i>	6,0	0,94	PAHLAVANZADEH et al. (2010)
	<i>Sargassum muticum</i>	5,0	1,19	BERMÚDEZ et al. (2011)
	<i>Sargassum filipendula</i>	4,5	1,07	KLEINUBING et al. (2011)
	<i>Pelvetia canaliculata carregada com sódio</i>	4,0	1,70	BHATNAGAR et al. (2012b)
	<i>Sargassum ilicifolium</i>	5,0	2,28	TABARAKI e NATEGHI (2014)

Fonte: a autora (2017).

Tabela 5 – Desempenho de diferentes algas marinhas verdes na sorção de metais pesados.

Metal	Espécie de alga	pH	Capacidade de sorção (mmol/g)	Referência
Cu(II)	<i>Ulva fasciata</i>	5,5	1,14	KARTHIKEYAN, BALASUBRAMANIAN e IYER (2007)
	<i>Codium vermilata</i>	5,0	0,26	ROMERA et al. (2007)
	<i>Spirogyra insignis</i>	4,0	0,30	ROMERA et al. (2007)

(continua)

Tabela 5 – Desempenho de diferentes algas marinhas verdes na sorção de metais pesados.

<b>Metal</b>	<b>Espécie de alga</b>	<b>pH</b>	<b>Capacidade de sorção (mmol/g)</b>	<b>Referência</b>
Cu(II)	<i>Spirogyra neglecta</i>	4,5	1,80	SINGH, KUMAR e GAUR (2007)
	<i>Chaetomorpha linum</i>	5,0	1,46	AJJABI e CHOUBA (2009)
	<i>Spirogyra sp.</i>	5,0	0,60	LEE e CHANG (2011)
	<i>Cladophora sp.</i>	5,0	0,23	LEE e CHANG (2011)
	<i>Ulva lactuca</i>	5,5	0,85	ARECO et al. (2012)
Zn(II)	<i>Spirogyra sp.</i>	5,0	0,53	RAJFUR, KLOS e WACLAWEK (2012)
	<i>Codium vermilara</i>	6,0	0,36	ROMERA et al. (2007)
	<i>Spirogyra insignis</i>	6,0	0,32	ROMERA et al. (2007)
	<i>Chaetomorpha linum</i>	5,0	1,97	AJJABI e CHOUBA (2009)
	<i>Ulva lactuca</i>	5,5	0,35	ARECO et al. (2012)
Ni(II)	<i>Codium vermilara</i>	6,0	0,22	ROMERA et al. (2007)
	<i>Spirogyra insignis</i>	6,0	0,29	ROMERA et al. (2007)
	<i>Enteromorpha prolifera</i>	2,0	1,11	OZER et al. (2008)
	<i>Ulva lactuca</i>	4,5	1,14	ZAKHAMA, DHAOUADI e M'HENNI (2011)

Fonte: a autora (2017).

(conclusão)

Tabela 6 – Desempenho de diferentes algas marinhas vermelhas na sorção de metais pesados.

(continua)

<b>Metal</b>	<b>Espécie de alga</b>	<b>pH</b>	<b>Capacidade de sorção (mmol/g)</b>	<b>Referência</b>
Cu(II)	<i>Palmaria palmata</i>	5.5 – 6.0	0,07	PRASHER et al. (2004)
	<i>Gracilaria sp.</i>	5.0	0,58	SHENG et al. (2004)
	<i>Palmaria palmata</i>	5.0	0,09	MURPHY, HUGHES e MCLOUGHLIN (2007)
	<i>Polysiphonia lanosa</i>	5.0	0,17	MURPHY, HUGHES e MCLOUGHLIN (2007)
	<i>Asparagopsis armata</i>	5.0	0,34	ROMERA et al. (2007)
	<i>Chondrus crispus</i>	4.0	0,64	ROMERA et al. (2007)
	<i>Gracilaria corticata</i>	4.0	0,02	ESMAEILI et al. (2008)
	<i>Gelidium sp.</i>	5.3	0,52	VILAR, BOTELHO e BOAVENTURA (2008a)
	<i>Gymnogongrus torulosus</i>	5.5	0,34	ARECO e DOS SANTOS AFONSO (2010)
	<i>Pterocladia capillacea</i>	5.0	0,41	EL-SIKAILY, EL NEMR e KHALED (2011)
	<i>Palmaria Palmata</i>	6.0	0,19	LI, HELMREICH e HORN (2011)
	<i>Osmunda pinnatifida</i>	5.0	0,11	EL HASSOUNI et al. (2014)
	<i>Kappaphycus abvarezii</i>	4.5	0,16	PRAVEEN e VIJAYARAGHAVAN (2015)
	<i>Gracilaria corticata</i>	5.0	1,86	TEIMOURI, ESLAMIAN e SHABANKARE (2016)
	<i>Euclima denticulatum</i>	5.0	0,03	RAHMAN e SATHASIVAM (2016)

Tabela 6 – Desempenho de diferentes algas marinhas vermelhas na sorção de metais pesados.

<b>Metal</b>	<b>Espécie de alga</b>	<b>pH</b>	<b>Capacidade de sorção (mmol/g)</b>	<b>Referência</b>
Zn(II)	<i>Palmaria palmata</i>	5.5 – 6.0	0,05	PRASHER et al. (2004)
	<i>Gracilaria sp.</i>	5.5	0,40	SHENG et al. (2004)
	<i>Asparagopsis armata</i>	6.0	0,33	ROMERA et al. (2007)
	<i>Chondrus crispus</i>	6.0	0,70	ROMERA et al. (2007)
	<i>Gymnogongrus torulosus</i>	5.5	0,28	ARECO e DOS SANTOS AFONSO (2010)
	<i>Gracilaria corticata</i>	5.0	2,19	TEIMOURI, ESLAMIAN e SHABANKARE (2016)
Ni(II)	<i>Euclidean denticulatum</i>	5.0	0,02	RAHMAN e SATHASIVAM (2016)
	<i>Palmaria palmata</i>	5.5 – 6.0	0,01	PRASHER et al. (2004)
	<i>Gracilaria sp.</i>	5.5	0,27	SHENG et al. (2004)
	<i>Asparagopsis armata</i>	6.0	0,29	ROMERA et al. (2007)
	<i>Chondrus crispus</i>	6.0	0,63	ROMERA et al. (2007)
	<i>Gracilaria caudata</i>	5.0	0,77	BERMÚDEZ et al. (2011)
	<i>Kappaphycus alvarezii</i>	4.5	0,14	PRAVEEN e VIJAYARAGHAVAN (2015)

Fonte: a autora (2017).

De acordo com Nasef e Ujang (2012), os trocadores catiônicos estão disponíveis em diferentes formas e estruturas e são classificados de acordo com a origem (natural ou sintético), morfologia (resinas ou membranas), grupo funcional imobilizado (catiônica ou aniônica) e funções químicas (troca iônica ou quelante). Com relação aos grupos funcionais imobilizados, os trocadores catiônicos e aniônicos podem ainda ser classificados em fortemente ácidos, fortemente básicos, fracamente ácidos e fracamente básicos. A Tabela 7 apresenta um resumo dos grupos funcionais mais comuns em trocadores iônicos e os respectivos valores do logaritmo do inverso da constante de dissociação,  $pK$ .

Tabela 7 - Grupos funcionais mais comuns de materiais de troca iônica e os valores de  $pK$ .

<b>Trocadores aniônicos</b>		<b>Trocadores catiônicos</b>	
<b>Grupo iônico fixado</b>	<b><math>pK</math></b>	<b>Grupo iônico fixado</b>	<b><math>pK</math></b>
$\equiv N^+$	1 – 2	$-SO_3H$	1 – 2
$= N$	4 – 6	$-PO_3H_2$	2 – 5
$= NH$	6 – 8	$-COOH$	4 – 6
$-NH_2$	8 – 10	$-OH$	9 – 10

Fonte: NASEF e UJANG (2012).

A capacidade de troca iônica é definida como a quantidade de íons que podem ser sorvidos em uma quantidade específica de material. Este valor é geralmente expresso em miliequivalentes por grama (mEq/g) ou miliequivalentes por mililitro (mEq/mL) com base na massa seca e úmida do material de troca iônica, respectivamente (HENDRICKS, 2005).

As duas principais aplicações da troca iônica em tratamentos de águas são a remoção da dureza e a desmineralização. Entretanto, a sua aplicação na remoção de íons específicos, tais como metais pesados e nitratos, vem se destacando pela sua eficiência. O tipo de material trocador iônico, a sua forma física e a configuração do sistema são determinados pelo objetivo da separação.

### 2.4.3 Dessorção e reutilização do biossorvente

Os processos de dessorção são importantes para a recuperação das espécies químicas presentes na biomassa, bem como para a regeneração da alga para a sua reutilização no processo. Segundo Li et al. (2009), o processo de dessorção produz correntes concentradas com metais,

possibilitando a recuperação do sorbato e sorvente. Além disso, recuperar o sorvente implica em economia e redução de emissões de resíduos.

A etapa de dessorção deve permitir concentrar os íons metálicos, pelo menos 100 vezes, e obter um biossorvente com características próximas das iniciais, isto é, com pequena quantidade de metal ligado e inexistência de danos ou alterações da sua estrutura (VILAR, 2006).

O processo de dessorção é similar ao processo de troca iônica, onde os metais que estão ligados à biomassa são trocados por moléculas/íons presentes em uma solução eluente específica, que pode variar de acordo com a natureza dos compostos a serem removidos/recuperados. Íons metálicos, como  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , que são sorvidos a  $\text{pH} > 5$ , podem ser dessorvidos a  $\text{pH} < 2$  (WASE e FORSTER, 1997).

A Tabela 8 apresenta um levantamento de diferentes soluções eluentes usadas para a dessorção de íons metálicos  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  de diferentes algas marinhas.

#### **2.4.4 Biossorção de íons metálicos em sistema contínuo**

Os recentes estudos envolvendo o fenômeno da biossorção têm comprovado que as macroalgas marinhas possuem características operacionais muito semelhantes às resinas sintéticas de troca iônica. A maioria dos tratamentos de águas com íons metálicos que utilizam resinas de troca iônica são feitos em sistema contínuo em colunas de leito fixo. Desta forma, para que a tecnologia de remoção de íons metálicos usando biossorventes seja competitiva, no âmbito operacional e comercial, é necessário avaliar e otimizar uma série de fatores relacionados com as características da biomassa e o modo operacional.

Segundo Kratochvil e Volesky (1998), o desempenho geral das colunas de leito fixo está fortemente relacionado com o comprimento e a forma da zona de transferência de massa que se desenvolve na coluna durante a sorção e a regeneração. Quando os efeitos dispersivos são inexistentes ou desprezíveis, a uma temperatura constante, o escoamento do fluido é do tipo empistonado, o equilíbrio é favorável e o processo de saturação do leito fixo pode ser esquematizado conforme apresentado na Figura 6.

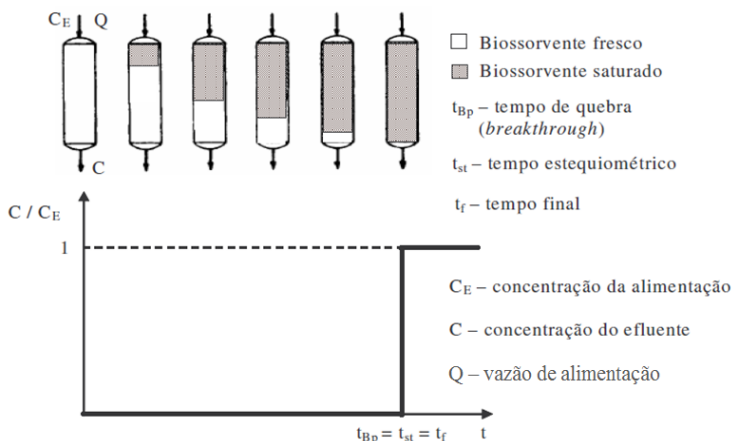
Tabela 8 – Eluentes utilizados em processos de dessorção dos metais Zn, Ni e Cu para diferentes algas marinhas.

<b>Metal</b>	<b>Alga marinha</b>	<b>Eluente</b>	<b>Referência</b>
Cu	<i>Laminaria japonica</i> e <i>Sargassum kjellmanianum</i>	EDTA 0,10 N e HCl 0,11 N	ZHOU, HUANG e LIN (1998)
Cu	<i>Sargassum baccularia</i>	HCl a pH 1,0 e EDTA 2mM	HASHIM, TAN e CHU (2000)
Zn	<i>Ulva reticulata</i>	CaCl <sub>2</sub> 0,1 M	SENTHILKUMAR et al. (2006)
Zn	<i>Macrocystis pyrifera</i>	HNO <sub>3</sub> 0,1 M e EDTA 0,1 M	CHEN, MA e HAN (2008)
Cu	<i>Pithophora oedogonia</i>	HCl 0,1 M	SINGH, KUMAR e GAUR (2008)
Cu	<i>Gelidium</i>	HNO <sub>3</sub> 0,1 M	VILAR et al. (2009b)
Ni	<i>Oedogonium hatei</i>	NaOH 0,1 M	GUPTA, RASTOGI e NAYAK (2010)
Ni	<i>Cystoseira indica</i> , <i>Sargassum glaucescens</i> , <i>Nizimuddinia zanardini</i> e <i>Padina australis</i>	CaCl <sub>2</sub> 0,1 M	MONTAZER-RAHMATI et al. (2011)
Ni	<i>Sargassum</i> sp.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	YANG et al. (2011)
Ni, Cu e Zn	<i>Oedogonium</i> sp	HCl 0,1 M	BAKATULA et al. (2014)
Cu e Zn	<i>Pelvetia canaliculata</i>	HNO <sub>3</sub> 0,1 M	HACKBARTH et al. (2015)
Cu	<i>Halimeda gracilis</i>	HCl 0,2 M	JAYAKUMAR, RAJASIMMAN e KARTHIKEYAN (2015)
Zn	<i>Laminaria hyperborea</i>	HCl 1 M	MAZUR et al. (2016)

Fonte: a autora (2017).



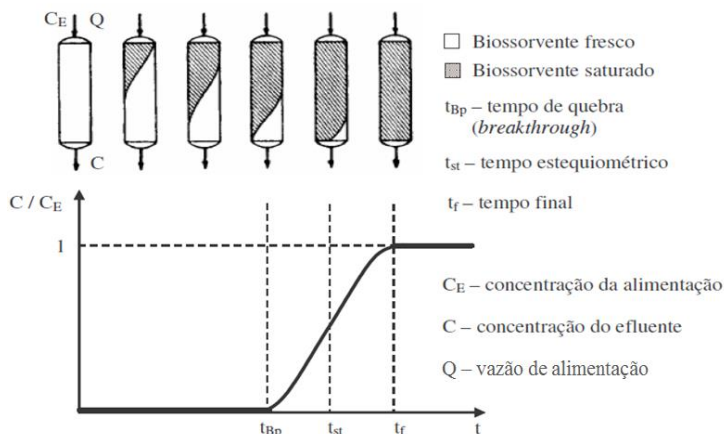
Figura 6 – Evolução da frente de concentração em leito fixo em condições ideais.



Fonte: Adaptado de VILAR (2006).

Em casos reais, entretanto, o processo de saturação da coluna se desenvolve como uma onda de concentração com frente dispersiva, que define uma zona de transferência de massa em forma de  $S$ , como apresentado na Figura 7. Este comportamento ocorre devido a diversos tipos de interferências, tais como os efeitos cinéticos dispersivos (VILAR, 2006).

Figura 7 – Evolução da frente de concentração em leito fixo em condições reais.



Fonte: adaptado de VILAR (2006).

Esta curva em formato de  $S$ , obtida durante o processo de saturação da coluna de leito fixo, é conhecida como curva de ruptura e pode servir para avaliar o desempenho do bioissorvente no processo de sorção. É geralmente expressa em termos da razão entre a concentração em um determinado tempo  $t$  e a concentração de alimentação da coluna em função do tempo ou volume de efluente. Seu formato e comportamento dependem da geometria da coluna, das condições operacionais, das propriedades de transporte, dos efeitos de calor e da isoterma de equilíbrio de sorção (PARK e KNAEBEL, 1992).

De acordo com Vilar (2006), para um dado tempo  $t$ , existem na coluna de leito fixo três regiões diferentes: na região próxima da entrada da alimentação, o bioissorvente está saturado; na região próxima da saída da coluna, o bioissorvente está fresco e; na região intermediária, a concentração apresenta um perfil em forma de  $S$ . Esta região é definida como a região de transferência de massa ( $L_{MTZ}$  – *Mass Transfer Zone*) e é um dos parâmetros frequentemente usados para determinar a altura efetiva da coluna de sorção (VIJAYARAGHAVAN et al., 2005; AGUAYO-VILLARREAL et al., 2011). O parâmetro pode ser calculado pela Equação 1 (VILAR, 2006):

$$L_{MTZ} = 2 \times L_b \left( \frac{t_{st} - t_{Bp}}{t_{st}} \right) \quad (1)$$

em que  $L_b$  é a altura do leito (cm),  $t_{Bp}$  é o tempo do ponto de ruptura (min ou h) e  $t_{st}$  é o tempo estequiométrico e corresponde ao tempo em que a concentração de saída alcança 50 % do valor da alimentação. Tipicamente, o ponto de ruptura é determinado quando a concentração da espécie alvo alcança 5 % da concentração de alimentação, enquanto que o ponto de exaustão é alcançado quando a concentração efluente é igual a 95 % da concentração da alimentação (AGUAYO-VILLARREAL et al., 2011).

Outro parâmetro obtido a partir da curva de ruptura e utilizado para caracterizar o desempenho das colunas de leito fixo é o comprimento do leito não utilizado ( $f_{LUB}$  - *Length of Unused Bed*), que corresponde à fração da coluna empacotada onde a bioissorção não ocorre (CAZON et al., 2013). O parâmetro é calculado pela Equação 2 (MAZUR et al., 2016):

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

Quanto menor for a  $L_{MTZ}$ , maior é o grau de utilização da coluna, o que corresponde a um menor  $f_{LUB}$ .

Segundo Nasef e Ujang (2012), em geral, a troca iônica em colunas de leito fixo é realizada em operações cíclicas. Cada ciclo é dividido em três fases principais: (1) saturação, (2) eluição e (3) regeneração, detalhadas a seguir:

- a) saturação: a solução contendo os íons metálicos passa lentamente através da coluna. Os íons metálicos se ligam à biomassa e os íons inicialmente presentes na superfície da alga são liberados para a solução;
- b) eluição: os íons metálicos aderidos são subsequentemente retirados da biomassa, com um pequeno volume de eluente. Os íons presentes na solução eluente substituem os íons metálicos removidos.
- c) regeneração: durante a regeneração, os íons sorvidos na etapa de eluição são removidos e substituídos por íons mais adequados para um novo ciclo de saturação. É importante mencionar que a otimização de um processo de troca iônica requer uma utilização eficiente do leito por meio da seleção de um material que possua uma elevada seletividade para com os íons de interesse, bem como a escolha de um regenerante eficiente.

A capacidade útil de operação do sistema é frequentemente medida em volumes de leito (BV), que é a razão entre o volume de líquido tratado por volume de biomassa trocadora catiônica molhada, calculada pela Equação 3 (IAEA, 2002):

$$BV = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \cdot \frac{t}{\tau} \quad (3)$$

sendo  $\varepsilon$  a porosidade do leito,  $\tau$  o tempo de residência e  $t$  o tempo de coleta da amostra.

A vazão de operação também pode ser expressa em medidas de volume de leito (BV/h), conforme apresentado pela Equação 4:

$$\frac{BV}{h} = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \cdot \frac{1}{\tau} \quad (4)$$

com o  $\tau$  expresso em horas.

## 2.5 MODELAGEM MATEMÁTICA EM SISTEMA BATELADA

Como já mencionado, a bioissorção é um processo que envolve uma fase sólida (biomassa) e uma fase líquida (em geral aquosa) que contém uma ou mais espécies dissolvidas (que neste trabalho são os íons metálicos). Devido à elevada afinidade da biomassa para os íons metálicos, estes são atraídos e ligados através de diferentes mecanismos. Este processo ocorre até que o equilíbrio é estabelecido entre a concentração do metal sorvido e a concentração do metal na solução. O grau de afinidade do sorvente para o sorbato determina a sua distribuição entre as fases sólida e líquida, à temperatura constante e em determinadas condições de pH e força iônica (NAJA et al., 2009).

A eficiência do bioissorvente para a remoção de metais pode ser determinada de acordo com a quantidade de íon que a biomassa pode atrair e reter em sua superfície. Para isso, costuma-se determinar a capacidade de remoção de metal pelo bioissorvente como a quantidade de íons ligados por unidade de fase sólida e pode ser calculado com base no balanço da conservação da massa no reator fechado (Equação 5):

$$q = \frac{V}{W} (C_{b_0,i} - C_{b,i}) \quad (5)$$

onde  $V$ ,  $W$ ,  $C_{b_0,i}$ ,  $C_{b,i}$  e  $q$  são, respectivamente, o volume da solução (L), a massa de bioissorvente (g), a concentração inicial de metal  $i$  na fase líquida (mEq/L), a concentração de metal  $i$  na fase líquida em um tempo  $t$  (mEq/L) e a concentração de metal  $i$  na fase sólida em um tempo  $t$  (mEq/g).

As isotermas de sorção são curvas de equilíbrio de fase onde é possível identificar a quantidade de soluto sorvido ou dessorvido por um sólido no equilíbrio a uma temperatura constante (SEADER, HENLEY e ROPER, 2011).

Existem diferentes modelos de equilíbrio que foram desenvolvidos para descrever os fenômenos que ocorrem na interface sólido/líquido durante o processo de sorção. Os modelos clássicos de equilíbrio de

sorção são os de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938). Esses modelos são representações matemáticas que permitem descrever a relação entre as concentrações de equilíbrio na fase sólida e na fase líquida obtidas experimentalmente. O fato do modelo se ajustar aos pontos experimentais não dá uma indicação segura sobre o mecanismo da biossorção, mas nos fornecem informações úteis para *scale-up* da tecnologia.

Neste trabalho foi utilizado apenas o modelo de equilíbrio de Langmuir multicomponente, que será apresentado na seção a seguir.

### 2.5.1 Modelo de Equilíbrio Discreto

O modelo de Langmuir, originalmente desenvolvido para representar a quimissorção em um conjunto distinto de sítios sortivos, considera as seguintes hipóteses (RUTHVEN, 1984): a) as moléculas na fase gasosa são sorvidas por um número fixo de sítios de localização bem definida na fase sólida; b) qualquer sítio pode sorver apenas uma molécula de sorbato; c) todos os sítios são energeticamente equivalentes; e d) não há interação entre as moléculas sorvidas e os sítios vizinhos.

Embora as hipóteses consideradas no desenvolvimento do modelo não se encontrem na maior parte dos sistemas de sorção em fase líquida, este modelo é bastante útil na descrição dos dados de equilíbrio, sendo a relação matemática capaz de correlacionar os pontos experimentais.

Na modelagem matemática do fenômeno, a equação de Langmuir considera que o íon metálico,  $M$ , se liga a um sítio livre,  $L$ , de acordo com a Equação 6:



Esta equação descreve o equilíbrio entre as espécies livres e a espécie sorvida. A constante de equilíbrio  $K_L$ , que é a razão entre as constantes cinéticas de sorção e dessorção, é definida como (Equação 7):

$$K_L = \frac{q^*}{(q_{max} - q^*)C^*} \quad (7)$$

onde  $q_{max}$  é quantidade máxima de íons metálicos sorvidos por unidade de massa de sorvente (mEq/g),  $q^*$  é a quantidade de íons metálicos sorvida

por unidade de massa de sorvente no equilíbrio (mEq/g) e  $C^*$  é a concentração de equilíbrio do metal na solução (mEq/g).

A Equação 6 pode ser rearranjada para  $q^*$ , obtendo-se a equação de Langmuir (Equação 8):

$$q^* = \frac{q_{max}K_L C^*}{1 + K_L C^*} \quad (8)$$

A equação de Langmuir pode ser ampliada a fim de se descrever um sistema de adsorção multicomponente (CHONG e VOLESKY, 1995; FIGUEIRA et al., 2000b). O modelo de equilíbrio aplicado neste trabalho foi desenvolvido com base no modelo de equilíbrio discreto proposto por Vilar, Botelho e Boaventura (2008b), onde a seguinte reação é considerada (Equação 9):



Esta equação descreve o equilíbrio entre as espécies livres  $i$  e as espécies  $i$  sorvidas. A constante de equilíbrio para cada metal,  $K_i$ , é definida como (Equação 10):

$$K_i = \frac{q_i^*}{(q_{max} - \sum_{i=1}^n q_i^*)C_i^*} \quad (10)$$

onde  $q_i^*$  é a concentração da espécie  $i$  na fase sólida (mEq/g) em equilíbrio com  $C_i^*$ ,  $n$  é o número de componentes e  $K_i$  é a constante de equilíbrio para a espécie  $i$  (coeficiente de afinidade entre os grupos funcionais de troca iônica e as espécies  $i$ ) (L/mEq).

Rearranjando a Equação 10, obtém-se a Equação 11:

$$q_i^* = \frac{q_{max}K_i C_i^*}{1 + \sum_{i=1}^n (K_i C_i^*)} \quad (11)$$

A capacidade total de sorção é calculada pela Equação 12:

$$q_T = \sum q_i^* \quad (12)$$

Neste estudo, verificou-se que o mecanismo de ligação dos metais pesados aos sítios ativos é atribuído a troca iônica entre os metais presentes nos efluentes sintéticos e os metais leves presentes nos sítios ativos do sorvente, assumindo que o total de sítios ativos disponíveis ( $q_{max}$ ) corresponde à soma dos grupos carboxílicos e sulfônicos que, segundo Davis, Volesky e Mucci (2003) e Vilar et al. (2012), são responsáveis pela biossorção a  $pH < 7,0$ . Sendo assim, o modelo de Langmuir multicomponente é apenas uma equação matemática simples capaz de descrever os dados de equilíbrio de sorção.

Os valores de  $K_i$  foram determinados por regressão não linear usando o método de iteração Generalized Reduced Gradient (GRG) não linear, do software Excel®. A constante  $K_i$  não é considerada uma constante de sorção verdadeira, mas sim um parâmetro simples de ajuste. O parâmetro é, no entanto, muito útil como uma medida de afinidade de biossorção ou eficiência de diferentes biomassas. Um valor elevado de  $K_i$  é resultado de uma acentuada inclinação inicial da isoterma de sorção e indica que o metal possui alta afinidade com o biossorvente (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998). Desta forma, biossorventes com o maior valor possível de  $K_i$  são mais desejáveis.

## 2.5.2 Modelo LDF

Para uma descrição quantitativa da dinâmica do processo de biossorção, um modelo de transferência de massa foi desenvolvido considerando as seguintes hipóteses (VILAR et al., 2012):

- a) todos os sítios ligantes da parede celular estão prontamente disponíveis para a sorção do metal;
- b) o efeito da difusão externa no filme é insignificante na taxa de biossorção, quando se usa a agitação adequada;
- c) a taxa de sorção é controlada pela força motriz linear (LDF – Linear Driving Force) dentro da partícula;
- d) o processo de biossorção é isotérmico e a quantidade do metal ligado está em equilíbrio com a concentração de metal na fase aquosa, tal como formulado no modelo de equilíbrio (Equação 11);
- e) as partículas das algas são consideradas placas planas finas de dimensão uniforme. Portanto, a taxa de sorção global é controlada por difusão intrapartícula na direção normal à superfície das partículas.

O balanço de massa para cada íon no reator batelada é dado pela Equação 13:

$$V \frac{dCb_i}{dt} + W \frac{d\langle q_i \rangle}{dt} = 0 \quad (13)$$

onde  $\langle q_i \rangle$  é a concentração média de metal  $i$  na fase sólida (mEq/g).

Considerando a concentração média de espécies metálicas no interior da partícula em vez de um perfil de concentração (Figura 8), tal como no modelo descrito acima, obtêm-se a Equação 14 (GLUECKAUF e COATES, 1947):

$$\frac{d\langle q_i \rangle}{dt} = k_{p,i} a_p [q_i^* - \langle q_i \rangle] \quad (14)$$

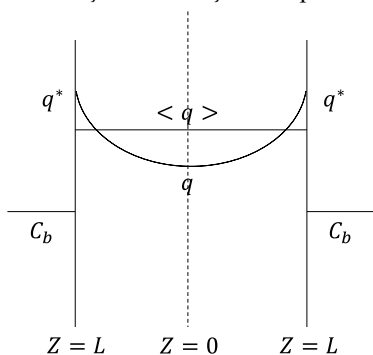
E considerando um perfil parabólico dentro da partícula, conforme Figura 8, tem-se a Equação 15:

$$k_{p,i} a_p = \frac{3D_{h,i}}{L_p^2} = \frac{3}{\tau_{d,i}} \quad (15)$$

onde  $k_{p,i}$ ,  $a_p$ ,  $D_{h,i}$ ,  $L_p$  e  $\tau_{d,i}$  são, respectivamente, o coeficiente de transferência de massa para difusão intrapartícula das espécies  $i$  (cm/s), a área específica da partícula (1/cm), a difusividade homogênea do metal  $i$  no bioissorvente (cm<sup>2</sup>/s), a metade da espessura da partícula de biomassa (cm) e a constante de tempo para a difusão de espécies  $i$  na partícula (s).



Figura 8 – Perfil de concentrações na solução e na partícula.



Fonte: adaptado de VILAR (2006).

Introduzindo as variáveis e parâmetros adimensionais, obtém-se (Equações 16 a 19):

$$y_{b,i} = \frac{C_{b,i}}{C_{b0,i}} \quad (16)$$

$$\langle y_i \rangle = \frac{\langle q_i \rangle}{q_{max}} \quad (17)$$

$$y_i^* = \frac{q_i^*}{q_{max}} \quad (18)$$

$$\xi_i = \frac{Wq_{max}}{VC_{b0,i}} \quad (19)$$

onde  $y_{b,i}$ ,  $\langle y_i \rangle$ ,  $y_i^*$  e  $\xi_i$  são, respectivamente, a concentração adimensional na fase fluida da espécie  $i$ , a concentração adimensional média da espécie  $i$  na fase sólida, a concentração adimensional da espécie  $i$  na fase sólida em equilíbrio com  $y_{b,i}$  e o fator de capacidade do sorvente. As variáveis  $Z$  e  $L$  são, respectivamente, a coordenada axial e a espessura da partícula de biomassa.

Substituindo as variáveis adimensionais nas Equações 11, 13, 14 e 15 e rearranjando, tem-se a Equação 20:

$$\frac{1}{k_{p,i} a_p} \frac{dy_{b,i}}{dt} + \left( \frac{\zeta K_i C_{b0,i_i}}{1 + \sum_{i=1}^n K_i C_{b_i} y_{b,i}} + 1 \right) y_{b,i} = 1 \quad (20)$$

A condição inicial para a Equação 20 é:

$$t = 0: \quad y_{b,i} = 1; \quad \langle y_i \rangle = 0 \quad (21)$$

A Equação 17, juntamente com a condição inicial, foi resolvida em MATLAB 2013a usando a função interna ODE45. O parâmetro  $k_{p,i} a_p$  foi estimado pela função interna FMINCON, que é uma função usada em otimização não-linear. O grau de ajuste dos dados experimentais e simulados foi estimado pela soma dos quadrados dos resíduos ( $S_R^2$ ), dado pela Equação 22:

$$S_R^2 = \sum_{m=1}^{Nd} \left( \frac{C_m^{obs} - C_m^{cal}}{m - p} \right)^2 \quad (22)$$

onde  $Nd$ ,  $C_m^{obs}$ ,  $C_m^{cal}$ ,  $m$  e  $p$  são, respectivamente, o número total de observações, o número de variáveis experimentais, o número de variáveis simuladas, o número de observações e o número de parâmetros ajustados.

## 2.6 MODELAGEM MATEMÁTICA EM SISTEMA CONTÍNUO

Com o intuito de prever a curva de ruptura do processo de remoção dos íons metálicos do efluente, foi desenvolvido um modelo de transferência de massa considerando as seguintes hipóteses:

- a) o sistema é isotérmico;
- b) as variações de pressão são desprezíveis ao longo da coluna;
- c) a resistência à transferência de massa no filme hidrodinâmico é desprezível;
- d) a resistência interna à transferência de massa na partícula é descrita pelo modelo de LDF (Equações 14 e 15);
- e) o equilíbrio é descrito pelo modelo de equilíbrio discreto (Equação 11);
- f) as partículas são unidimensionais na forma de placas planas.

Considerando as hipóteses anteriores, o balanço de conservação de massa na fase fluida dentro da coluna é descrito pela Equação 23:

$$\frac{\partial C_{b_i}}{\partial t} = D_{az} \frac{\partial^2 C_{b_i}}{\partial z^2} - u_i \frac{\partial C_{b_i}}{\partial z} - \frac{(1 - \varepsilon) d\langle q_i \rangle}{\varepsilon dt} \quad (23)$$

onde  $D_{az}$  é o coeficiente de dispersão axial (cm<sup>2</sup>/s),  $u_i$  é a velocidade intersticial do fluido (cm/s),  $z$  é a posição axial na coluna e  $\varepsilon$  é a porosidade do leito, calculada pela Equação 24:

$$\varepsilon = 1 - \left( \frac{W}{fV_b\rho_p} \right) \quad (24)$$

em que  $\rho_p$ ,  $f$  e  $V_b$  são, respectivamente, a massa específica da partícula (g/L, base seca), o fator de inchamento (volume ocupado pela biomassa seca dividido pelo volume ocupado pela biomassa úmida) e o volume do leito, dado pela Equação 25:

$$V_b = \frac{\pi D_c L_B}{4} \quad (25)$$

onde  $D_c$  é o diâmetro da coluna (cm).

O número de Peclet baseado na altura do leito (VILAR et al., 2008) foi calculado usando a correlação dada pela Equação 26:

$$Pe = \frac{2L_b}{D_p} \quad (26)$$

sendo  $D_p$  o diâmetro da partícula e  $L_b$  a altura do leito.

Introduzindo novas variáveis e parâmetros adimensionais, tem-se (Equações 27 a 32):

$$x = \frac{z}{L_b} \quad (27)$$

$$\tau = \frac{L_b}{u_i} \quad (28)$$

$$Pe = \frac{u_i L_b}{D_{ax}} \quad (29)$$

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad (30)$$

$$N_{d,i} = \frac{\tau}{\tau_{d,i}} \quad (31)$$

$$y_{b,i} = \frac{C_{b,i}}{C_{E,i}} \quad (32)$$

em que  $\theta$  é o tempo adimensional,  $\tau$  é o tempo de residência (s),  $x$  é a coordenada axial adimensional,  $Pe$  é o número de Peclet,  $N_{d,i}$  corresponde ao número de unidades de transferência de massa para difusão intrapartícula da espécie  $i$  e  $C_{E,i}$  é a concentração de alimentação das espécies  $i$  (mEq/L).

Adimensionalizando e rearranjando a Equação (23), obtém-se a Equação 33:

$$\frac{\partial y_{b,i}}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 y_{b,i}}{\partial x^2} - \frac{\partial y_{b,i}}{\partial x} - \xi_i N_{d,i} [y_i^* - \langle y_i \rangle] \quad (33)$$

O fator de capacidade do sorvente é obtido pela Equação 34:

$$\xi_i = \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \rho_p f \frac{q_{max}}{C_{E,i}} \quad (34)$$

As condições iniciais e de contorno podem ser escritas por:

$$\theta = 0 \quad y_{b,i} = 0; \quad \langle y_i \rangle = 0 \quad (35)$$

$$z = 0 \quad -\frac{1}{Pe} \frac{\partial y_{b,i}}{\partial x} + y_{b,i} = 1 \quad (36)$$

$$z = 1 \quad \frac{\partial y_{b,i}}{\partial x} = 0 \quad (37)$$

A Equação 33, juntamente com as condições de contorno 36 e 37, foi discretizada pelo método dos volumes finitos utilizando a função de interpolação WUDS (Weight Upstream Differencing Scheme). Uma malha computacional unidimensional estruturada e uma formulação totalmente implícita foram desenvolvidas. Para resolução dos sistemas

lineares foi utilizada o TDMA (Tridiagonal Matrix Algorithm) e o algoritmo computacional foi implementado em MATLAB 2013a.

## 2.7 QUANTIFICAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS

A técnica da titulação potenciométrica, quando aplicada aos materiais biológicos, pode ajudar a: (1) estimar as capacidades de troca catiônica dos diferentes tipos de materiais orgânicos; (2) identificar os grupos funcionais ácidos ionizáveis, que poderão desempenhar o papel de ligantes na presença de íons metálicos; e (3) descrever a reatividade química heterogênea da superfície orgânica (NAJA et al., 2009). Os dados obtidos através da titulação potenciométrica permitem a determinação qualitativa e quantitativa da natureza e do número de sítios ativos presentes na superfície da alga.

Para quantificação dos grupos funcionais, foi utilizado um modelo descrito por Vilar (2006) e Vilar et al. (2009a). Considerando a superfície das algas marinhas como polifuncionais, cada sítio ativo,  $i$ , de uma dada classe de grupo funcional,  $L$ , reage com íons hidrogênio, segundo a reação a seguir:



Esta reação é caracterizada pela constante de equilíbrio intrínseca do próton para os sítios ativos  $i$ ,  $K_{i,H}^{int}$  (L/mol). Considerando que os coeficientes de atividade na fase sólida são iguais  $f_{L_i} = f_{L_iH}$ , obtém-se a Equação 39:

$$K_{i,H}^{int} = \frac{C_{L_iH}}{C_{L_i}C_{H_s}} \quad (39)$$

em que (Equação 40):

$$C_{H_s} = C_H \exp\left(-\frac{F\Psi_s}{RT}\right) \quad (40)$$

onde  $C_{L_i}$  é a concentração total do sítio ativo  $L_i$  (mmol/L),  $C_{L_iH}$  é a concentração dos sítios ativos protonados (mmol/L),  $C_H$  corresponde à concentração de próton na superfície e na solução,  $F$  é a constante de

Faraday,  $\Psi_s$  é o potencial local do grupo funcional no polieletrólito em relação ao potencial no interior da solução e  $\exp\left(-\frac{F\Psi_s}{RT}\right)$  é o fator Boltzmann, que expressa a interação coulombiana a que o próton está sujeito devido ao campo elétrico. Esta definição é uma aproximação, visto que admite que todos os grupos estão sujeitos ao mesmo potencial,  $\Psi_s$ .

O grau de protonação,  $\theta_{i,H}$ , para um grupo do tipo  $i$ , pode ser definido como (Equação 41):

$$\theta_{i,H} = \frac{C_{L_{i,H}}}{C_{L_{i,H}} + C_{H_s}} \quad (41)$$

Combinando-se a Equação 39 com a Equação 41, é obtida uma equação que é matematicamente equivalente à isoterma de Langmuir (Equação 42):

$$\theta = \frac{K_{i,H}^{int} C_{H_s}}{1 + K_{i,H}^{int} C_{H_s}} \quad (42)$$

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 (Equação 43):

$$K_{i,H} = K_{i,H}^{int} \exp\left(-\frac{F\Psi_s}{RT}\right) \quad (43)$$

que conduz a Equação 44:

$$\theta_{i,H} = \frac{K_{i,H} C_H}{1 + K_{i,H} C_H} \quad (44)$$

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 sorventes heterogêneos, com uma distribuição contínua de afinidades, o grau de protonação total,  $\theta_{T,H}$ , dado pela integração do grau de protonação dos diferentes grupos na ausência de metais, é dado pela Equação 45:

$$\theta_{T,H} = \int_{\Delta \log K_{i,H}^{int}} \theta_{i,H}(K_{i,H}^{int}, C_{H_s}) f_i(\log K_{i,H}^{int}) d(\log K_{i,H}^{int}) \quad (45)$$

onde  $f_i(\log K_{i,H}^{int})$  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 42 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 46:

$$f_i(\log K_{i,H}^{int}) = \frac{\ln(10) \operatorname{sen}(m_H \pi)}{\pi \left[ \left( \frac{K_{i,H}^{int}}{K'_H} \right)^{-m_H} + 2 \cos(m_H \pi) + \left( \frac{K_{i,H}^{int}}{K'_H} \right)^{m_H} \right]} \quad (46)$$

O resultado da integração é conhecido como a isoterma de Langmuir-Freundlich, dada pela Equação 47:

$$\theta_{T,H} = \frac{(K'_H C_H)^{m_H}}{1 + (K'_H C_H)^{m_H}} \quad (47)$$

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. O parâmetro  $m_H$  é uma medida da heterogeneidade global, em que se inclui a heterogeneidade química e as repulsões eletrostáticas e pode ter valores entre 0 e 1, que representam uma largura infinita e uma largura nula, respectivamente.

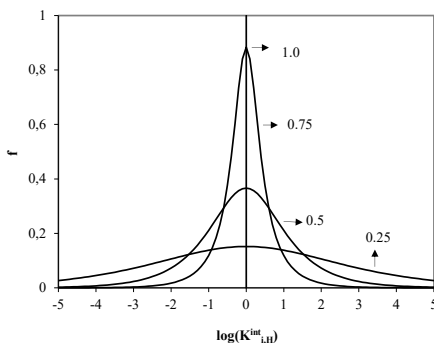
A Figura 9 ilustra o efeito da variação de  $m_H$  sobre a distribuição de Sips. Quando se aumenta o valor de  $m_H$ , a heterogeneidade diminui, isto é, os sítios ativos apresentam constantes de afinidade intrínsecas muito próximas, o que nos permite identificá-los como um grupo homogêneo. À medida que  $m_H$  diminui, a distribuição das constantes de afinidade intrínsecas é mais alargada, o que caracteriza o biossorvente como um conjunto de grupos heterogêneos.

A medida experimental a que se tem acesso é quantidade de grupos desprotonados,  $Q_H$ , que por sua vez depende do grau de protonação através da Equação 48:

$$Q_H = Q_T \sum_j \gamma_j [1 - (\theta_{T,H})_j] \\ = \sum_j Q_{max,j} [1 - (\theta_{T,H})_j] \quad (48)$$

onde  $\gamma_j$  é a fração da classe de sítios ativos  $j$ ,  $Q_T$  é a quantidade total de sítios ativos (mmol/g) e  $Q_{max,j}$  é a carga total da classe de sítios ativos  $j$ .

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



Fonte: VILAR (2006).

De acordo com Vilar et al. (2009a), o grau de protonação é responsável pela carga de biomassa e, por esta razão, pode ser determinado por experimentos de titulação potenciométrica, uma vez que a sua curva de titulação apresenta diferentes características, dependendo da natureza e quantidade de grupos funcionais presentes na sua superfície. Se a distribuição de afinidade exibir mais de um pico, então a carga de uma superfície ácida,  $Q_H$ , é expressa como o somatório ponderado das contribuições de carga dos diferentes tipos de sítios.

Vilar e colaboradores elaboraram o modelo anteriormente descrito para caracterizar os locais de ligação dos três biossorbentes por eles estudados (algas vermelhas brutas *Gelidium* e resíduos de algas da indústria de extração de ágar na sua forma original ou granulados por poliacrilonitrilo) e observaram que o modelo foi capaz de ajustar os dados



experimentais obtidos pela titulação potenciométrica, o que permitiu estimar a quantidade máxima de grupos funcionais ácidos e os parâmetros de ligação ao próton.

Nos estudos realizados por Hackbarth et al. (2014), usando as macroalgas marrons *Pelvetia canaliculata*, e Mazur et al. (2017) usando as macroalgas marrons *Ascophyllum nodosum*, o modelo proposto por Vilar et al. (2009a) foi aplicado. Os autores concluíram que o modelo contínuo foi capaz de ajustar os dados experimentais da titulação potenciométrica e observaram que todas as amostras testadas apresentaram dois picos, um pico na faixa de pH de 1,0 a 5,0, que foi atribuído aos grupos funcionais ácidos e outro pico na faixa de pH de 7,5 a 12,5, o que foi atribuído aos grupos funcionais básicos. Os autores também afirmam que o valor de  $pK_a$  obtido para o primeiro pico pode ser atribuído à mistura dos grupos carboxílicos e sulfônicos e, para verificar a presença desses dois grupos funcionais no processo de troca iônica, outros métodos foram utilizados, como, por exemplo, o bloqueio de grupos carboxílicos e sulfônicos e pontos de equilíbrio a pH 2 e 4.

Para as algas marrons estudadas neste trabalho, foram considerados dois tipos de grupos funcionais diferentes: os ácidos ( $j = 1$ ) e os básicos ( $j = 2$ ). Sendo assim, obtém-se a Equação 49:

$$Q_H = Q_{max,1} \left[ 1 - \frac{(K'_{1,H} C_H)^{m_{H,1}}}{1 + (K'_{1,H} C_H)^{m_{H,1}}} \right] + Q_{max,2} \left[ 1 - \frac{(K'_{2,H} C_H)^{m_{H,2}}}{1 + (K'_{2,H} C_H)^{m_{H,2}}} \right] \quad (49)$$

Rearranjando a Equação 49, obtém-se a equação do modelo contínuo:

$$Q_H = \frac{Q_{max,1}}{1 + (K'_{1,H} C_H)^{m_{H,1}}} + \frac{Q_{max,2}}{1 + (K'_{2,H} C_H)^{m_{H,2}}} \quad (50)$$

Para as algas vermelhas, no entanto, considerando que os grupamentos sulfônicos são predominantes na sua composição e na tentativa de melhor separar e quantificar os grupos sulfônicos dos carboxílicos, o modelo heterogêneo proposto por Vilar et al. (2009) foi adaptado considerando a presença de três grupos funcionais predominantes. Sendo assim, obtém-se a Equação 50, que pode ser reescrita da seguinte forma (Equação 51):

$$Q_H = \frac{Q_{max,1}}{1 + (K'_{1,H}C_H)^{m_{H,1}}} + \frac{Q_{max,2}}{1 + (K'_{2,H}C_H)^{m_{H,2}}} + \frac{Q_{max,2}}{1 + (K'_{2,H}C_H)^{m_{H,2}}} \quad (51)$$

sendo  $i = 1$  para os grupos ácidos com  $pK_a$  entre 1 e 3,  $i = 2$  para os grupos ácidos com  $pK_a$  entre 3 e 5 e  $i = 3$  para grupos básicos com  $pK_a > 5$ .

### 3 REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE EFLUENTE PETROQUÍMICO USANDO MACROALGAS MARRONS COMO TROCADORES CATIÔNICOS NATURAIS

#### 3.1 INTRODUÇÃO

As macroalgas, especialmente as algas marrons, são relatadas como biossorventes muito eficazes na remoção de metais pesados de águas residuais, com desempenhos semelhantes aos das resinas comerciais de troca iônica, e sua disponibilidade em quantidades quase ilimitadas no oceano é um fator importante para sua comercialização (VOLESKY e HOLAN, 1995; FIGUEIRA et al., 2000a; DAVIS, VOLESKY e MUCCI, 2003; RAIZE, ARGAMAN e YANNAI, 2004; LIU et al., 2009). Em Portugal, grandes quantidades de algas marrons, como *A. nodosum*, *F. spiralis*, *L. hyperborea* e *P. canaliculata*, são encontradas nas praias, criando um ambiente desagradável para os moradores locais e turistas. Por conseguinte, a sua aplicação como trocadores catiônicos naturais para metais pesados pode ser economicamente atraente.

O objetivo principal do trabalho apresentado neste capítulo foi avaliar a capacidade de troca catiônica de diferentes macroalgas marrons, a saber: *Pelvetia canaliculata*, *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum* e *Fucus spiralis*, para o tratamento de águas residuárias petroquímicas, como passo de polimento para remoção de metais pesados. Realizaram-se ensaios cinéticos e de equilíbrio em sistema batelada com as quatro macroalgas marrons para selecionar as algas que apresentam a afinidade mais elevada pelos íons metálicos presentes no efluente. A eluição dos metais pesados a partir de biomassa saturada foi realizada em sistema batelada utilizando soluções de HCl com diferentes concentrações (0,05-1,5 M). Os principais grupos funcionais presentes na superfície da biomassa foram examinados utilizando diferentes técnicas, tais como a titulação potenciométrica e a análise por Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). O modelo de Langmuir multicomponente foi utilizado para prever os dados de equilíbrio de troca iônica. Foram obtidas curvas de ruptura de saturação de troca iônica para espécies de metais presentes nas águas residuárias petroquímicas utilizando-se uma coluna de leito fixo empacotada com *L. hyperborea*. As curvas de ruptura de eluição foram também obtidas por percolação de uma solução de HCl 0,4 M através do leito. Finalmente, foi aplicado um modelo de transferência de massa para descrever a cinética de permuta iônica em modo descontínuo e contínuo.

## 3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O procedimento experimental desta etapa da pesquisa foi realizado no Laboratório de Processos de Separação e Reação - Laboratório de Catálise e Materiais (LSRE-LCM), localizado no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, em Portugal, através do Projeto A122/2013 (CAPES/PVE No. 71/2013).

### 3.2.1 Preparação da biomassa

As algas marrons *Pelvetia canaliculata*, *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum* e *Fucus spiralis* foram coletadas na costa norte de Portugal, lavadas com água da torneira e água destilada para remover areia e excesso de sais, secas ao sol e secas num forno a 45 °C durante 24 h. As algas secas foram trituradas para se obterem partículas (placas finas) com comprimento entre 0,5 e 1 cm. A Figura 10 apresenta as algas utilizadas nestes ensaios na sua forma bruta.

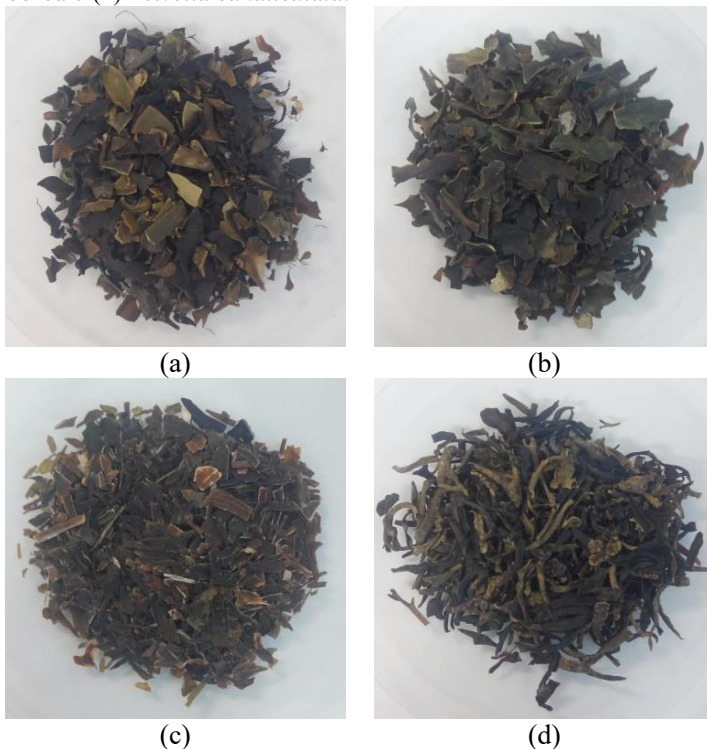
### 3.2.2 Coleta e caracterização do efluente petroquímico

O efluente utilizado neste trabalho foi fornecido por uma refinaria petroquímica portuguesa, oriunda do final do processo de tratamento de água da planta industrial. O líquido apresentava-se límpido, levemente amarelado e com pouca suspensão aparente. Esta matriz aquosa foi colocada em agitação para homogeneização e amostras foram coletadas para caracterização.

As análises de carbono orgânico dissolvido (COD) e nitrogênio total dissolvido (TN) foram realizadas com aproximadamente 20 mL das amostras filtradas com filtros de nylon 0,45 µm, analisadas por espectroscopia de infravermelho não dispersivo (ND-IR) em um analisador de carbono orgânico total (Shimadzu TOC-VCSN), acoplado com autosampler ASI-V e calibrado com soluções padrão de hidrogenofterato de potássio (total de carbono) e uma mistura de hidrogeno carbonato de sódio/carbonato de sódio (carbono inorgânico). As análises de carbono total (TC) e carbono inorgânico (IC) foram realizadas em gama baixa. O carbono orgânico dissolvido foi calculado indiretamente pela diferença entre os valores obtidos para TC e IC. O nitrogênio total dissolvido foi mensurado por decomposição térmica no mesmo analisador TC-TOC-TN, acoplado com uma unidade de TNM-1

(Shimadzu, TOC-VCSN) e calibrado com soluções padrão de nitrato de potássio.

Figura 10 – Algas marinhas brutas após processo de lavagem, secagem e moagem: (a) *Ascophyllum nodosum*, (b) *Fucus spiralis*, (c) *Laminaria hyperborea* e (d) *Pelvetia canaliculata*.



Fonte: a autora (2017).

As análises de demanda química de oxigênio (DQO) foram realizadas utilizando kits de quantificação (Merck Spectroquant kits) na faixa de 5–80 mg O<sub>2</sub>/L. Aos kits foram adicionados 2 mL de amostra, homogeneizado e, em seguida, os kits foram colocados no digestor (Spectroquant TR 420 Merck) a 148 °C por 2 h. Após esfriar, as leituras dos resultados foram realizadas em espectrofotômetro (Merck Spectroquant Pharo 100).

O pH e a condutividade do efluente foi mensurado em pHmetro com condutivímetro (Hanna HI 4522 pH/ORP/ISE/EC) e a turbidez foi mensurada em turbidímetro (Merck Turbiquant 3000 IR).

A determinação de sólidos suspensos totais foi realizada por gravimetria de acordo com o manual *Standard Methods* (APHA, 2012). Inicialmente, os filtros de fibra de vidro (1,5 µm) foram lavados com 20 mL de água destilada, secos a temperatura de 103 °C por 2 h e pesados. Esses filtros foram utilizados para filtração a vácuo de 20 mL da amostra e, em seguida, foram colocados na estufa a 103 °C por 3 h e pesados novamente. O cálculo para determinação dos sólidos suspensos totais foi feito utilizando a Equação 52:

$$SST \left( \frac{g}{L} \right) = \frac{M_s - M_f}{V} \quad (52)$$

onde  $M_s$  é massa do filtro e dos sólidos retidos (g),  $M_f$  é massa do filtro (g) e  $V$  é o volume filtrado (L).

A concentração de óleos e graxas foi determinada pelo método de partição do infravermelho (APHA, 2012) usando tetracloroetileno como solvente de extração e óleo de motor (15W40) como padrão de referência.

A identificação e quantificação dos íons cloreto, nitrato, nitrato, fosfato, sulfato, fluoreto, brometo, lítio e amônia, presentes no efluente, foram realizadas por cromatografia iônica (Dionex ICS-2100 e Dionex DX-120 para ânions e cátions, respectivamente). O programa para determinação dos ânions e cátions compreende uma corrida de 12 min com 30 mM de NaOH e 20 mM de ácido metanossulfônico a uma taxa de fluxo de 1,5 e 1,0 mL/min, respectivamente. As amostras analisadas foram previamente filtradas com filtros de nylon 0,45 µm.

A concentração de sódio, potássio, cálcio, magnésio, cádmio, cobre, níquel, zinco, cromo, manganês, ferro e chumbo presentes no efluente foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica (EAA) (GBC-932). Para as análises no EAA, as amostras foram acidificadas com HNO<sub>3</sub> concentrado e filtradas com filtro de membrana de acetato de celulose de 0,45 µm. As curvas de calibração do espectrofotômetro de absorção atômica usadas na determinação analítica dos metais foram preparadas a partir de soluções padrão dos metais. Todas as análises foram executadas conforme condições apresentadas na Tabela 9. A correção de ruído de fundo utilizando lâmpada de deutério foi utilizada para comprimentos de onda inferiores a 250 nm.

Tabela 9 – Condições operacionais do EAA GBC-932 usadas para analisar os diferentes íons metálicos.

<b>Metal</b>	<b>Intensidade de corrente (mA)</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b>Abertura da fenda (nm)</b>	<b>Tipo de chama</b>	<b>Faixa utilizada (mg/L)</b>	<b>Limite de detecção (mg/L)</b>	<b>Sensibilidade (L/mg)</b>
Na	5,0	330,2	0,5	Ar- C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	10 – 70,0	2	1,2
K	5,0	769,9	0,5	Ar- C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,2 – 4,4	0,3	0,03
Ca	5,0	422,7	0,5	Ar- C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	6 – 60,0	4,0	0,4
Mg	3,0	202,6	1,0	Ar- C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,5 – 15,0	1,0	0,08
Cu	3,0	324,7	0,5	Ar- C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,2 – 3,0	0,05	0,03
Ni	4,0	341,5	0,2	Ar- C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,4 – 3,2	0,1	0,04
Zn	5,0	213,9	0,5	Ar- C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,1 – 1,0	0,08	0,01
Cr	5,0	357,9	0,2	N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,1 – 60,0	0,3	0,09
Cd	3,0	228,8	0,2	Ar- C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,1 – 1,0	0,06	0,01
Mn	5,0	279,8	0,2	Ar- C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,1 – 2,0	0,1	0,02
Fe	5,0	248,3	0,2	Ar- C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,1 – 5,0	0,3	0,05
Pb	5,0	217,0	1,0	Ar- C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,1 – 2,0	0,03	0,08

Fonte: a autora (2017).

Nas análises dos íons Ca e Mg, foi adicionado  $\text{La}_2\text{O}_3$  (5,86 % m/v) à solução a ser analisada (1 mL  $\text{La}_2\text{O}_3$  para 10 mL de solução). Nas análises dos íons K e Na foram adicionados NaCl (0,50 % m/v) e KCl (0,38 % m/v), respectivamente, às soluções a serem analisadas para minimizar as interferências de ionização. A resposta do instrumento foi verificada periodicamente durante as análises utilizando soluções padrão.

### 3.2.3 Estudos cinéticos e de equilíbrio usando as quatro algas marrons

Os ensaios cinéticos e de equilíbrio utilizando as macroalgas marrons *Pelvetia canaliculata*, *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum* e *Fucus spiralis* como trocadoras catiônicas foram realizados para o efluente petroquímico contendo Zn, Ni e Cu nas concentrações geralmente encontradas nas águas residuárias de processos petroquímicos, preparado com a matriz aquosa fornecida pela refinaria portuguesa.

Os ensaios cinéticos foram realizados em frascos Erlenmeyer de 100 mL com 50 mL do efluente e dosagem de alga de 1,5 g/L. Os frascos foram colocados a temperatura de 25 °C e agitação orbital constante de 180 rpm em estufa Lovibon acoplada com agitador orbital VWR *advanced digital system*. As amostras foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados até 24 h e filtradas com filtros de membrana de acetato de celulose 0,45  $\mu\text{m}$ . Cada frasco Erlenmeyer correspondeu a um ponto da curva cinética. O pH das amostras filtradas foi medido com pHmetro (Hanna HI 4522 pH/ORP/ISE/EC). A fase líquida foi acidificada com uma gota de  $\text{HNO}_3$  concentrado e diluída com água acidificada, quando necessário. Por fim, as concentrações residuais dos íons metálicos de interesse (Zn, Ni, Cu, Na, K, Ca e Mg) foram mensuradas por EAA. Os ensaios cinéticos não foram realizados em duplicata.

Os ensaios de equilíbrio foram realizados em duplicata utilizando todas as algas. Em frascos de Erlenmeyer de 100 mL, 50 mL de efluente foram postos em contato com as algas estudadas em razões massa/volume variando de 0,5 a 3,0 g/L. O sistema permaneceu na temperatura de 25 °C e sob agitação constante (180 rpm) em estufa Lovibon acoplada com agitador orbital VWR *advanced digital system* até atingir-se o equilíbrio (cerca de 16 h). Após este tempo, as amostras foram filtradas com filtros de membrana de acetato de celulose 0,45  $\mu\text{m}$  e o pH foi medido com pHmetro (Hanna HI 4522 pH/ORP/ISE/EC). Em seguida, a fase líquida foi acidificada com uma gota de  $\text{HNO}_3$  concentrado e diluída com água



acidificada, quando necessário. Por fim, as concentrações residuais dos íons metálicos de interesse (Zn, Ni, Cu, Na, K, Ca e Mg) foram mensuradas por EAA.

A alga marrom *L. hyperborea* revelou a maior seletividade para os metais pesados presentes no efluente petroquímico e, assim, foi selecionada para os ensaios seguintes.

### 3.2.4. Caracterização da biomassa – *L. hyperborea*

A alga *L. hyperborea* na sua forma bruta foi caracterizada conforme metodologias apresentadas a seguir. Além disso, algumas caracterizações também foram realizadas para amostras de alga *L. hyperborea* na sua forma protonada (*H-L. hyperborea*) e carregada com os metais de transição após processo de troca iônica (*Me-L. hyperborea*), quando necessário.

A alga *H-L. hyperborea* foi obtida por imersão da alga bruta em  $\text{HNO}_3$  0,2 M sob agitação constante durante 3 h, com uma concentração de biomassa de 10 g/L. Este procedimento foi repetido duas vezes. Posteriormente, a biomassa foi enxaguada várias vezes com água destilada até atingir um pH 4 e seca em estufa a 45 °C. A alga saturada com o efluente (*Me-L. hyperborea*) foi obtida após contato da alga bruta com o efluente contendo metais, sob agitação, a uma razão de alga de 1,5 g/L até que o equilíbrio fosse atingido (cerca de 16 h). Após, as algas saturadas com os metais foram lavadas com água destilada, em 2 ciclos de 40 min, para remover um possível excesso de metais na superfície da biomassa que não estivessem ligados aos grupos funcionais, e secas em estufa a 45 °C por 24 h.

Para determinar a quantidade dos metais alcalinos e alcalinos terrosos Na, K, Mg e Ca, bem como os metais de transição Zn, Ni e Cu, amostras contendo aproximadamente 0,5 g de alga *L. hyperborea* na sua forma bruta foram digeridas em tubos digestores após a adição de 5,0 mL de água deionizada, 4,0 mL de  $\text{HNO}_3$  e 12,0 mL de HCl. A solução foi mantida em aquecimento a 140 °C (VELP Científica, Eco 6 thermoreactor) durante 2 h e, em seguida, deixadas em repouso até atingir a temperatura ambiente. As amostras digeridas resfriadas foram, então, filtradas a vácuo em filtros de membrana de acetato de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$  e o volume foi ajustado para 50 mL, em balões volumétricos, com a adição de água ultrapura (sistema Millipore®). As concentrações de metais nas amostras digeridas foram determinadas por EAA.

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR – do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) possibilita

analisar qualitativamente os grupos funcionais presentes na estrutura celular da biomassa através da medição da energia absorvida para a vibração de cada uma das ligações químicas presentes no material (COATES, 2000). As amostras analisadas foram moidas, secas em estufa a 45 °C por 24 h e analisadas utilizando espectrômetro de infravermelho com acessório de refletância difusa (Shimadzu, FTIR IRAffinity e Pike Technologies, EasiDiff TM). Os espectros de infravermelhos (FTIR) foram obtidos para comprimentos de onda no intervalo de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>. A análise de FTIR foi realizada para a alga *Laminaria hyperborea* na sua forma bruta, *H-L. hyperborea* e *Me-L. hyperborea*.

A titulação potenciométrica foi realizada utilizando um sistema de titulação automático (Metrohm, 702 SM Titrino) e um módulo de agitação (Metrohm, 728 Stirrer). O eletrodo de pH foi calibrado com soluções tampão de pH 1,00; 4,01; 7,00 e 9,00 e o controle e aquisição de dados experimentais foram feitos por computador. Aproximadamente 0,25 g da alga *L. Hyperborea* bruta e protonada foram adicionadas em 50 mL de solução de NaCl 0,1 M em uma célula de titulação termostática. A suspensão foi acidificada até pH  $\approx$  2 com HCl 0,1 M e mantida sob agitação durante 4 h e, durante este período, o pH foi periodicamente mensurado e ajustado. Em seguida, visando a diminuição da contaminação da amostra com CO<sub>2</sub>, borbulhou-se N<sub>2</sub> por 30 min e, então, iniciou-se a titulação através da adição gradual de 0,02 mL de solução de NaOH 0,1 M para a célula, enquanto a suspensão manteve-se em agitação. O modelo para quantificação dos grupos funcionais descrito na Seção 2.7 foi aplicado para ajustar os dados experimentais obtidos na titulação potenciométrica.

O teor de carbono orgânico total (TOC) da *L. hyperborea* bruta e protonada foi medido num analisador de carbono orgânico total (Shimadzu TOC-VCSN) com módulo para amostras sólidas (Shimadzu modelo SSM-5000).

O diâmetro médio das partículas utilizadas neste trabalho,  $D_p$ , foi determinado conforme metodologia apresentada por Mazur et al. (2016). De acordo com Inglezakis e Pouloupoulos (2006), no caso de uma partícula de forma irregular, o diâmetro de partícula corresponde a uma esfera de mesmo volume. A área superficial fornecida pelo sólido foi determinada a partir da forma do sólido. Para isso, partículas de algas hidratadas foram dispostas em papel milimetrado e fotografadas; a fotografia foi aberta no software AutoCAD® 2016 e a área dos desenhos/contornos e seus respectivos perímetros foram obtidos. A média geométrica da área superficial,  $A_p$ , foi calculada pela Equação 53:

$$A_p = \sum_{i=1}^n (2 \cdot A_i + P_i \cdot L) \quad (53)$$

onde  $A_i$  e  $P_i$  são, respectivamente, a área superficial geométrica e o perímetro da partícula  $i$  obtidos pelo software AutoCAD® e  $L$  é a espessura média das partículas, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (JEOL - JSM-6390LV) através das espessuras de 25 amostras diferentes de algas.

O diâmetro equivalente da partícula,  $D_p$ , é, então, obtido pela Equação 54:

$$D_p = \left( \frac{6 \cdot A_p \cdot L}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (54)$$

### 3.2.5 Estudos cinéticos e de equilíbrio de dessorção usando a alga *Me-L. hyperborea*

Os estudos de equilíbrio de dessorção foram realizados em duplicata e em frascos Erlenmeyer de 100 mL com as algas saturadas numa razão de 1,5 g/L postas em contato com 50 mL de uma solução de HCl em concentrações variando entre 0,5 e 1,5 M. O sistema foi mantido na temperatura de 25 °C e sob agitação constante de 180 rpm (estufa Lovibon acoplada com agitador orbital VWR advanced digital system), por 3 h. Após o término dos ensaios, as amostras foram filtradas em filtros de acetato de celulose 0,45 µm e as concentrações residuais dos metais na fase líquida foram analisadas por EAA.

Os estudos cinéticos de dessorção foram realizados em frascos de Erlenmeyer de 100 mL, onde aproximadamente 1,5 g/L da alga saturada foram colocados em contato com 50 mL da solução de HCl nas concentrações de 1,0 M e 0,4 M, sob temperatura e agitação constante. As amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados durante 3 h. Após o término dos ensaios, as amostras foram filtradas com filtro de acetato de celulose 0,45 µm e a concentração residual dos metais presentes na fase líquida foi analisada por EAA.

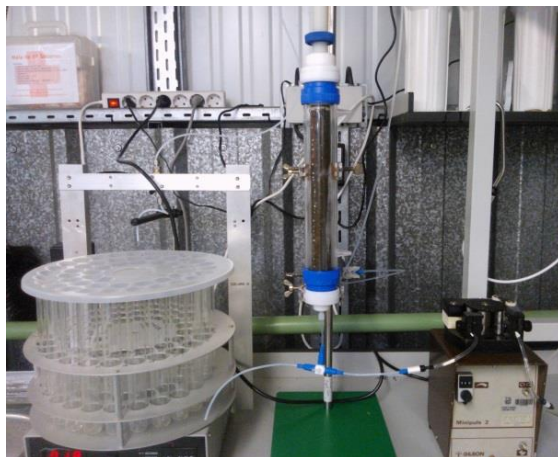
### 3.2.6 Ensaios em coluna de leito fixo usando a alga *L. hyperborea* bruta

Os ensaios de tratamento dos efluentes petroquímicos em sistema contínuo foram realizados em uma coluna de vidro de borossilicato (Kimble & Chase - Chromaflex) com 2,5 cm de diâmetro interno e 30 cm de comprimento. A coluna é equipada com dois filtros, localizado na parte superior e na parte inferior da coluna, evitando a perda da biomassa na corrente de saída e colmatação da tubulação de alimentação.

As extremidades superior e inferior da coluna possuem válvulas de três vias que possibilitam o direcionamento do fluxo, bem como a eliminação de bolhas de ar que eventualmente se formam dentro das tubulações. A alimentação da coluna com o efluente foi feita através de bombas peristálticas (Gilson Minipuls 2) ligada à válvula inferior da coluna, de forma a se manter um fluxo ascendente.

A coleta das amostras foi feita com auxílio de um amostrador automático (Eldex Universal) que permitia a obtenção das amostras em intervalos de tempo pré-definidos. O monitoramento do pH das amostras coletadas foi feito de forma não contínua com pHmetro (Hanna HI 4522). A Figura 11 mostra as instalações experimentais utilizadas na realização dos ensaios em coluna de leito fixo.

Figura 11 – Aparato experimental utilizados na realização dos ensaios em sistema contínuo instalado no LSRE.



Fonte: a autora (2017).

A alga *L. hyperborea* na sua forma bruta foi utilizada nos ensaios em coluna de leito fixo com efluente da matriz petroquímica. Antes do empacotamento, a biomassa foi colocada em um kitassato de 1000 mL

com água destilada e submetidos a vácuo por 2 h para remoção do ar presente no interior das partículas. Esta alga úmida foi introduzida cuidadosamente no interior da coluna, removendo-se as bolhas de ar presentes no leito:

Para o empacotamento desta primeira coluna, foram usados 18,8 g (em base seca) de *L. hyperborea* bruta, obtendo-se uma altura de leito de 26 cm. Para remover os compostos lixiviáveis e pequenas partículas antes do início da experiência, água da torneira foi bombeada através do leito durante a noite.

Após esta fase inicial, a água da torneira foi substituída pelo efluente contendo os íons metálicos Zn, Ni e Cu. A vazão de alimentação foi controlada periodicamente com uma proveta e um cronômetro durante todo o período de ensaio. As amostras foram coletadas em intervalos de 2 h com auxílio de um coletor automático programável (Eldex Universal Fraction Collector) e o pH foi mensurado de forma não contínua com pHmetro (Hanna HI 4522). A operação da coluna foi interrompida ao obter-se o ponto de ruptura do cobre.

Em seguida, procedeu-se a eluição da coluna com uma solução de HCl 0,4 M em fluxo ascendente e a vazão foi monitorada periodicamente. As amostras foram coletadas manualmente, durante 6 h, em intervalos de tempo pré-definidos. O monitoramento do pH das amostras foi feito com pHmetro (Hanna HI 4522 pH/ORP/ISE/EC). Após o período de eluição, água da torneira foi bombeada novamente para a coluna durante uma noite, para remoção do excesso de  $H^+$  presente no interior da coluna.

As concentrações dos íons metálicos (Zn, Ni, Cu e Ca) presentes nas amostras coletadas nas fases de saturação e eluição foram analisadas por EAA.

Uma segunda experiência de saturação em coluna de leito fixo foi realizada utilizando o efluente residual da primeira coluna, contendo Zn e Ni, que não haviam sido removidos na primeira coluna, e concentrações residuais de Cu < 0,03 mg/L. Para o empacotamento desta segunda coluna, foram usados 18,6 g (em base seca) de *L. hyperborea* bruta, obtendo-se uma altura de leito de 26 cm. A operação da coluna foi interrompida ao obterem-se as curvas completas de ruptura para o Zn e Ni e, em seguida, procedeu-se a eluição com uma solução de HCl 0,4 M, em fluxo ascendente.

As taxas de alimentação para a etapa de saturação e eluição dos ensaios em coluna de leito fixo foram de 5 mL/min e 2,5 mL/min (7,2 e 3,6 BV / h), respectivamente.

### 3.2.7 Químicos e reagentes

Os reagentes  $ZnCl_2$  (> 97 %, Acros organics),  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (99 %, Merck) e  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (98 %, Analar) foram utilizados na preparação do efluente feito a partir da matriz petroquímica portuguesa. Durante os ensaios, o pH de cada solução foi ajustado para o valor desejado com soluções diluídas de  $HNO_3$  (33% JMGS) e NaOH (> 99%, Synth). As soluções de HCl usadas para eluição também foram diluídas a partir do ácido concentrado. As soluções de lantânio foram preparadas por dissolução do seu respectivo óxido (> 99 %, Alfa Cesar). A água acidificada utilizada na diluição de amostras a serem analisadas no EAA foi preparada diluindo-se 1,5 mL de ácido nítrico para cada litro de água ultrapura, produzida por Millipore® system (Direct-Q model).

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% por no mínimo 4 h, enxaguado com água destilada e, em seguida, com água ultrapura e seco na estufa a 45 °C.

## 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.3.1 Características das águas residuais petroquímicas

O efluente petroquímico utilizado foi preparado a partir de uma matriz aquosa fornecida por uma refinaria petroquímica portuguesa. Esta matriz aquosa já havia sido submetida ao processo de tratamento de efluentes existente na indústria e, por este motivo, já se apresentava com baixos teores de poluentes.

A Tabela 10 mostra as principais características do efluente utilizado para os estudos em batelada (efluente A) e nos ensaios em coluna de leito fixo (efluentes B-1, B-2 e B-3). O efluente C corresponde ao efluente residual da primeira coluna, contendo os elementos Zn e Ni que não haviam sido removidos.

As análises de condutividade e turbidez, por não apresentarem valores expressivos, foram realizadas apenas para o primeiro efluente coletado.

Tabela 10 – Características físicas e químicas dos efluentes petroquímicos preparados a partir da matriz petroquímica: Efluente A – utilizados nos ensaios em batelada; Efluente B – utilizado nos ensaios em coluna de leito fixo; Efluente C – Efluente residual dos ensaios em coluna de leito fixo.

Parâmetros	(continua)				
	Efluente A	Efluente B-1	Efluente B-2	Efluente B-3	Efluente C
pH	5,97	6,04	6,07	6,06	6,00
Condutividade (mS)	1,13				
Turbidez (NTU)	8,5				
Óleos e graxas (mg/L)	0,9				
TC (mg C/L)	51	11	10	10	9
IC (mg C/L)	33	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
TOC (mg C/L)	18	11	10	10	9
TN (mg N/L)	20				
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	73	45	62	39	36
Sólidos Suspensos Totais (g/L)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Cloretos (mg Cl <sup>-</sup> /L)	357 ± 1	308 ± 7	267 ± 1	240 ± 1	229 ± 1
Nitritos (mg NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /L)	6,78 ± 0,02	0,29 ± 0,06	1,4 ± 0,1	1,37 ± 0,03	1,00 ± 0,06
Sulfatos (mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /L)	81,9 ± 0,4	75 ± 2	70,4 ± 0,1	70,3 ± 0,6	68,2 ± 0,1
Nitratos (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /L)	16,0 ± 0,9	16 ± 1	16,0 ± 0,1	16 ± 1	16 ± 1
Fosfatos (mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /L)	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Amônia (mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L)	18				

Tabela 10 – Características físicas e químicas dos efluentes petroquímicos preparados a partir da matriz petroquímica: Efluente A – utilizados nos ensaios em batelada; Efluente B – utilizado nos ensaios em coluna de leito fixo; Efluente C – Efluente residual dos ensaios em coluna de leito fixo.

Parâmetros	(conclusão)					
	Efluente A	Efluente B-1	Efluente B-2	Efluente B-3	Efluente C	
Lítio (mg/L)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Na (mg/L)	241 ± 6	222 ± 3	184 ± 1	172 ± 8	154 ± 4	154 ± 4
K (mg/L)	7,0 ± 0,7	9,30 ± 0,02	8,1 ± 0,1	8,09 ± 0,02	7,5 ± 0,1	7,5 ± 0,1
Mg (mg/L)	10,2 ± 0,3	8,8 ± 0,1	14,3 ± 0,2	13,6 ± 0,2	13,0 ± 0,2	13,0 ± 0,2
Ca (mg/L)	63,4 ± 0,6	45,1 ± 0,1	39,5 ± 0,2	39,1 ± 0,1	38,2 ± 0,3	38,2 ± 0,3
Ni (mg/L)	2,2 ± 0,1	2,4 ± 0,2	2,6 ± 0,2	2,2 ± 0,1	2,2 ± 0,1	2,2 ± 0,1
Zn (mg/L)	4,3 ± 0,1	4,18 ± 0,09	6,3 ± 0,1	6,5 ± 0,2	5,90 ± 0,01	5,90 ± 0,01
Cu (mg/L)	2,14 ± 0,03	2,46 ± 0,05	2,0 ± 0,1	1,95 ± 0,01	< L.D.	< L.D.

Nota: Cr, Cd, Pb, Mn e Fe abaixo do limite de detecção (L.D.) da curva de calibração, apresentados na Tabela 9.  
Fonte: a autora (2017).



As amostras dos efluentes simulados a partir da matriz petroquímica apresentam características semelhantes: de pH neutro, baixo conteúdo de matéria orgânica, quantidades residuais de sólidos em suspensão e uma alta condutividade, principalmente associada à presença de diferentes íons inorgânicos como cloreto, sulfato, sódio e cálcio. A quantidade dos metais de transição adicionados à matriz aquosa variou entre 2,2-2,6 mg/L para o níquel, 4,2-6,5 mg/L para o zinco e entre 2,0-2,5 mg/L para o cobre.

É possível observar que as matrizes aquosas são complexas, contendo uma infinidade de compostos orgânicos e inorgânicos, mesmo depois das etapas de tratamento convencionais adotadas na estação de tratamento de efluente da refinaria (AHMADUN et al., 2009). A formação de complexos metálicos orgânicos e inorgânicos pode afetar substancialmente a afinidade das espécies metálicas para os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa.

Além disso, os compostos orgânicos solúveis ionizados e espécies inorgânicas, como os metais leves, podem competir com os íons metálicos pelos mesmos grupos funcionais da superfície das algas, o que reduz a eficiência na remoção dos metais pesados (SIMMONS, TOBIN e SINGLETON, 1995; FERRAZ e TEIXEIRA, 1999; MACHADO, SOARES e SOARES, 2010).

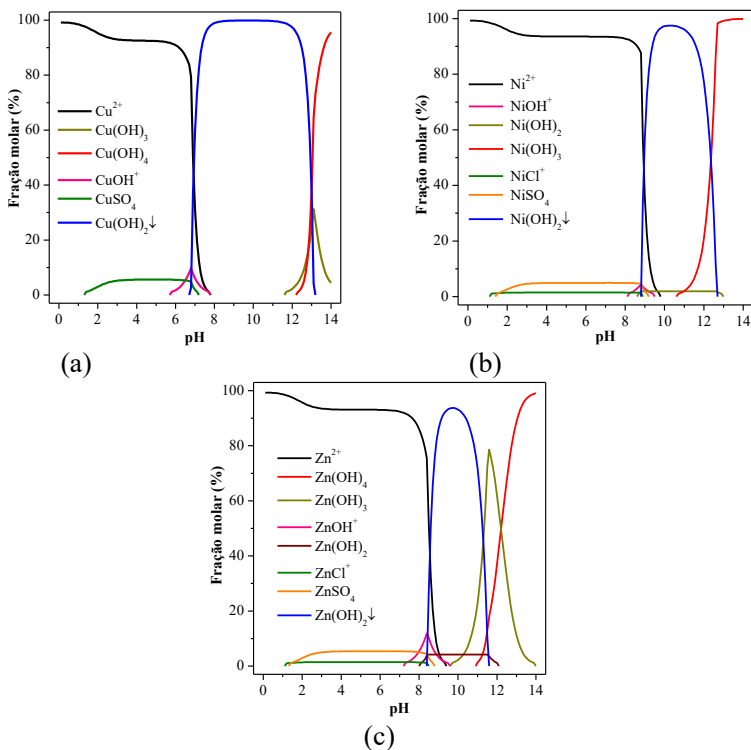
Conhecer o diagrama de especiação química do metal, isto é, as diferentes formas físicas ou químicas nas quais um metal se encontra em solução, pode ser uma ferramenta importante para compreender e prever os complexos metálicos que poderão estar presentes em uma matriz aquosa real (TIPPING, LOFTS e LAWLOR, 1998; HIROSE, 2006).

Os diagramas de especiação dos íons metálicos Zn, Ni e Cu, considerando as espécies inorgânicas presentes no efluente, estão apresentados na Figura 12.

Observa-se que a variação do pH da solução tem influência na concentração das espécies químicas presentes no efluente. Para valores de pH muito alcalinos ocorre a precipitação dos metais na forma de hidróxidos. Em pH ácidos, os metais estão presentes na sua forma livre, mas a elevada concentração de  $H^+$  em solução pode provocar a protonação dos ligantes na parede celular, diminuindo a capacidade de sorção.

É necessário ter em mente, entretanto, que as informações fornecidas pelos diagramas de especiação devem ser utilizadas com cuidado e não podem ser tidas como certas, uma vez que este tipo de efluente apresenta uma infinidade de compostos, o que também pode afetar o tipo de complexo metálico formado.

Figura 12 – Diagrama de especiação química dos metais (a) Cu, (b) Ni e (c) Zn nos efluentes produzidos a partir da matriz petroquímica.



Fonte: a autora (2017).

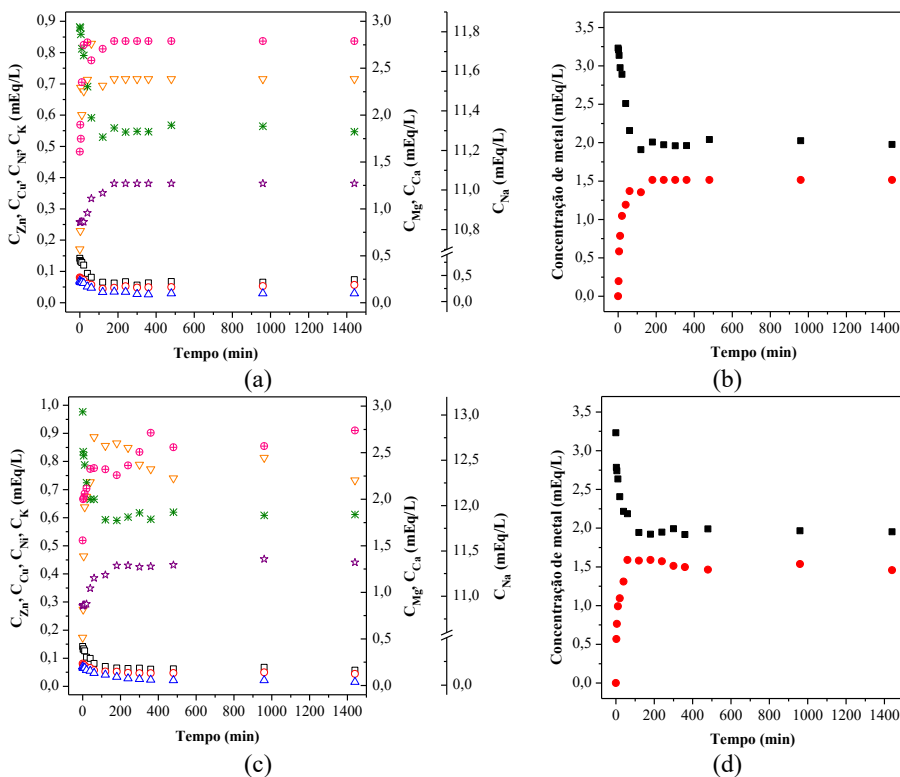
Por fim, de acordo com as informações fornecidas pelos diagramas de especiação, na faixa de pH em que o efluente se encontra (entre 5,5 e 6,5), a fração molar de  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  é de 93, 94 e 94 %, respectivamente. As demais espécies metálicas estão na forma de íons monovalentes ( $ZnCl^+$  e  $NiCl^+$ ) ou na forma de complexos solúveis não carregados ( $ZnSO_4$ ,  $CuSO_4$  e  $NiSO_4$ ).

Os diagramas de especiação das espécies Zn(II), Ni(II) e Cu(II) foram obtidos através do software de sistema de modelagem de equilíbrio químico MINEQL+ (SCHECHER e MINEQL, 2007), considerando as concentrações de todas as espécies iônicas determinadas na caracterização do efluente, a formação de hidróxidos insolúveis, as constantes de equilíbrio relacionadas aos complexos dos íons metálicos e as entalpias de reação.

### 3.3.2 Cinéticas de troca iônica em sistema batelada

A Figura 13 mostra os perfis cinéticos de troca iônica para os metais de transição (Zn, Ni e Cu) e os metais alcalinos e alcalino-terrosos (Na, K, Ca e Mg), para as algas *A. nodosum* (Fig. 11 a-c) e *P. canaliculata* (Fig. 11 b-d). Resultados semelhantes foram encontrados para as outras duas algas. O pH do efluente também foi avaliado e não foi observada variação considerável ao longo dos experimentos (entre 5,8 e 6,2).

Figura 13 – Perfil cinético de troca iônica para as espécies de Zn, Ni, Cu e Ca presentes no efluente petroquímico sintético usando as algas brutas *A. nodosum* (a-b) e *P. canaliculata* (c-d): □ - Zn, ○ - Ni, △ - Cu, \* - Ca, ⊕ - Na, ▽ - K, ☆ - Mg, ● - soma dos metais liberados, ■ - soma dos metais sorvidos.



Fonte: a autora (2017).

A remoção dos íons Zn, Ni e Cu ocorreu mais rapidamente na fase inicial do experimento e diminuiu até atingir o equilíbrio (cerca de 120 min para as quatro algas marrons). A Figura 13 também mostra que a ligação dos metais de transição ocorre pela liberação dos cátions dos metais Na, K, e Mg, inicialmente ligados aos grupos funcionais. Os íons cálcio presentes no efluente, ao contrário do que ocorre com os demais metais leves, foram ligados à superfície das algas. Outros estudos relatam que a afinidade dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  para os sítios ligantes é superior aos íons  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$ , respectivamente (MYKLESTA.S, 1968; KRATOCHVIL, FOUREST e VOLESKY, 1995; FIGUEIRA et al., 2000b; BHATNAGAR et al., 2012a; HACKBARTH et al., 2014), o que está em concordância com a força total de ligação entre os metais leves e os grupos funcionais doadores de O (NIEBOER e MCBRYDE, 1973).

Apesar dos íons zinco, cobre e níquel poderem deslocar os íons cálcio da superfície das macroalgas, como relatado por Girardi et al. (2014) e Bhatnagar et al. (2012a), a concentração molar dos íons Ca presente na água residuária é cerca de 20 vezes mais elevada do que as concentrações de Cu e Ni e 10 vezes mais elevadas do que a concentração de Zn, o que favorece a sua competição com os metais de transição para os mesmos sítios de ligação.

É possível concluir também que os íons Na e K foram os primeiros a serem trocados pelos íons metálicos e Ca presentes nos efluentes. Depois da liberação quase completa dos metais alcalinos, o íon Mg começa a ser trocado com o restante dos íons Ca ainda em solução. Observou-se também que a soma dos íons ligados à biomassa (Zn, Ni, Cu e Ca) foi semelhante à soma dos metais removidos da biomassa (Na, K e Mg). Isto confirma que a troca iônica é o mecanismo predominante envolvido na remoção dos metais de transição Zn, Ni e Cu presentes nos efluentes petroquímicos estudados utilizando as algas marinhas marrons *P. canaliculata*, *L. hyperborea*, *A. nodosum* e *F. spiralis*.

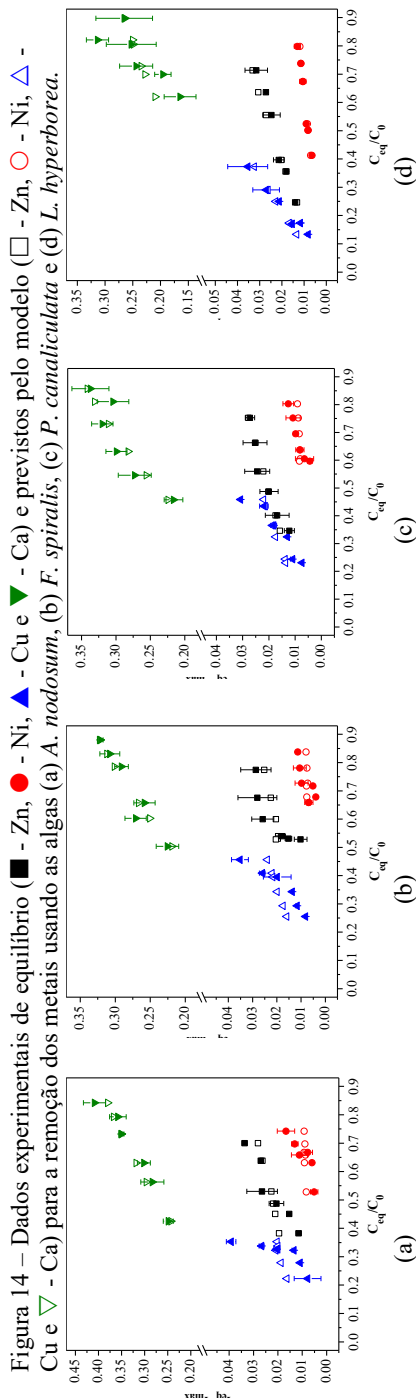
### 3.3.3 Estudos de equilíbrio de troca iônica

A Tabela 11 apresenta os parâmetros de equilíbrio obtidos a partir da equação de Langmuir multicomponente para todas as algas marinhas marrons.

Tabela 11 – Parâmetros do modelo de equilíbrio de Langmuir multicomponente para as algas marrons brutas *A. nodosum*, *F. spiralis*, *P. canaliculata* e *L. hyperborea*.

Alga	$q_{max}^a$ (mEq/g)	$K_{Cu}$ (L/mEq)	$K_{Ni}$ (L/mEq)	$K_{Zn}$ (L/mEq)	$K_{Ca}$ (L/mEq)	$R^2$	$S_R^2$ (mEq/g) <sup>2</sup>
<i>A. nodosum</i>	2,4 ± 0,1	1 ± 2	0,3 ± 0,5	0,5 ± 0,3	0,26 ± 0,01	0,995	0,02
<i>F. spiralis</i>	2,2 ± 0,1	1 ± 2	0,2 ± 0,5	0,4 ± 0,3	0,20 ± 0,01	0,996	0,002
<i>P. canaliculata</i>	2,4 ± 0,1	1 ± 2	0,2 ± 0,5	0,5 ± 0,3	0,23 ± 0,01	0,995	0,004
<i>L. hyperborea</i>	2,2 ± 0,2	2 ± 2	0,3 ± 0,5	0,5 ± 0,3	0,14 ± 0,01	0,969	0,02

Fonte: a autora (2017). Nota: <sup>a</sup>Valores obtidos pela titulação potenciométrica.



Fonte: a autora (2017).

Devido à alta complexidade da matriz aquosa utilizada nos experimentos, o equilíbrio de troca iônica foi descrito por uma equação de Langmuir multicomponente simples, em vez de uma lei de ação das massas mais complexa. Isto porque seria necessário a realização de ensaios monocomponente para obtenção dos coeficientes de seletividade entre todas as espécies que realizam a troca iônica.

A quantidade total de sítios ligantes presentes na superfície da biomassa,  $q_{max}$ , foi considerada como sendo igual à soma de Na, K, Ca e Mg presentes nas algas marrons obtidas por digestão de biomassa. Os valores de  $K_i$  foram determinados por regressão não linear usando o procedimento de iteração *Generalized Reduced Gradient* (IBC) do software Excel®.

A Figura 14 mostra que o modelo de Langmuir multicomponente é capaz de ajustar os dados de equilíbrio para Zn, Cu e Ni. As algas apresentaram bons resultados na remoção dos metais Zn, Ni e Cu. A alga *L. hyperborea* mostrou uma maior afinidade para os metais de transição presentes no efluente, seguida pelas algas *A. nodosum*, *P. canaliculata* e *F. spiralis*. Os valores de  $K_i$  mostram que a alga *L. hyperborea* tem uma maior afinidade para os íons Cu, Zn e Ni, do que para o íon Ca, o que poderia justificar a sua maior seletividade para os metais de transição do que as outras algas marrons. A baixa afinidade da alga *L. hyperborea* para o íon Ca pode ser justificada pela presença de uma maior concentração de cálcio em sua composição do que nas demais algas marrons, que apresentam concentrações maiores dos metais monovalentes  $Na^+$  e  $K^+$ , que são mais facilmente trocáveis pelos íons  $Ca^{2+}$  presente em elevada concentração no efluente petroquímico. As características físico-químicas das algas marinhas analisadas serão mais detalhadamente apresentadas na Tabela 12.

A *L. hyperborea* também apresentou o segundo menor valor para remoção de Ca entre as quatro algas, característica interessante para os estudos destinados a uma melhor remoção de metais pesados, visto que há uma menor competição entre os íons metálicos e os íons Ca.

As concentrações dos elementos metálicos Ni e Cu encontram-se abaixo do limite de detecção do método analítico (0,01 e 0,02 mg de Ni e Cu por grama de biomassa, respectivamente), enquanto que o elemento Zn aparece em concentrações muito baixas, entre 0,02 e 0,4 mg Zn/g de alga, nas amostras analisadas.

A presença predominante dos metais alcalinos ( $Na^+$  e  $K^+$ ) e alcalinos terrosos ( $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ ) na composição da biomassa já era esperada, visto que esses metais leves estão presentes na água marinha em elevadas concentrações e ligam-se naturalmente aos grupos funcionais

na superfície da parede celular das algas (BHATNAGAR et al., 2012a). Esses metais serão subsequentemente substituídos por íons dos metais de transição no processo de troca catiônica. Se a biomassa estiver em contato com uma alta concentração de metais pesados, eventualmente todos os metais leves são liberados na solução até um máximo de aproximadamente  $2,2 \pm 0,2$  mEq/g. O diâmetro equivalente foi determinado apenas para a alga *L. hyperborea* bruta, sendo igual 2,01 mm.

Tabela 12 – Características físico-químicas das algas marinhas analisadas.

Alga	Concentração (mEq/g) ± desvio				Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	
	Na	K	Ca	Mg	Aparente	Real
<i>A. nodosum</i>	0,65 ± 0,03	0,39 ± 0,03	0,71 ± 0,06	0,62 ± 0,08	1,27 <sup>a</sup>	1,52 <sup>a</sup>
<i>F. spiralis</i>	0,44 ± 0,01	0,50 ± 0,02	0,7 ± 0,1	0,57 ± 0,01	1,20 <sup>a</sup>	1,50 <sup>a</sup>
<i>L. hyperborea</i>	0,12 ± 0,01	0,47 ± 0,01	1,24 ± 0,04	0,72 ± 0,01	1,05 <sup>a</sup>	1,55 <sup>a</sup>
<i>P. canaliculata</i>	0,30 ± 0,02	0,6 ± 0,4	0,62 ± 0,01	0,75 ± 0,01	1,23 <sup>a</sup>	1,53 <sup>a</sup>

Fonte: a autora (2017); <sup>a</sup> POZDNIAKOVA et al. (2016).



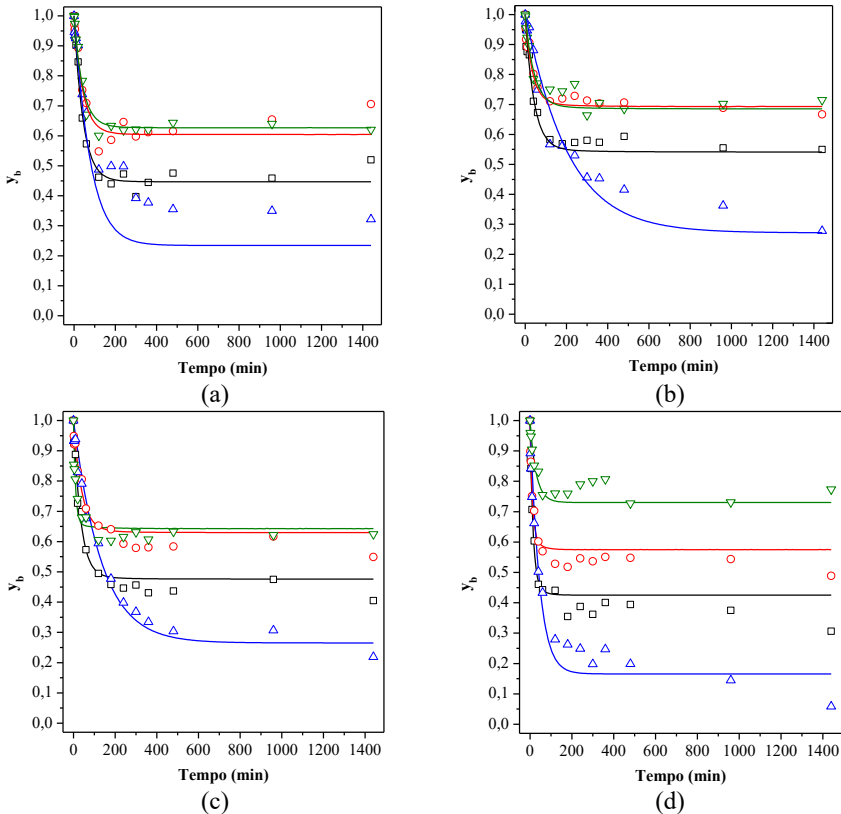
### 3.3.4 Modelagem cinética

Os modelos de transferência de massa aplicados neste trabalho foram capazes de prever o perfil de concentração dos íons Zn, Ni, Cu e Ca nas fases sólida e líquida, conforme apresentado nas Figuras 15 e 16.

A Tabela 13 apresenta as constantes de tempo para a difusão na partícula ( $\tau_d$ ) e o coeficiente de difusão homogênea intrapartícula ( $D_h$ ) para os quatro íons metálicos e para as quatro macroalgas marrons, considerando a espessura da placa de partículas finas como 0,1 mm ( $L_p = 0,05$  mm) (VILAR, BOTELHO e BOAVENTURA, 2006).

Os valores de  $D_h$  obtidos para todas as espécies metálicas e para todas as macroalgas testadas foram menores do que os seus coeficientes de difusão iônica em solução aquosa ( $D_{m,Cu} = 7,1 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s;  $D_{m,Zn} = 7,0 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s,  $D_{m,Ni} = 6,6 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s e  $D_{m,Ca} = 7,9 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s (MARCUS, 2015)), o que pode indicar que a tortuosidade da partícula dificulta a transferência de massa entre a fase aquosa e sólida. Em geral, a difusão ocorre mais rapidamente na fase líquida do que num material tipo gel, como é o caso do biossorbente. Os polissacarídeos presentes na estrutura do biossorbente estão na forma de um gel na parede celular (YANG e VOLESKY, 1999).

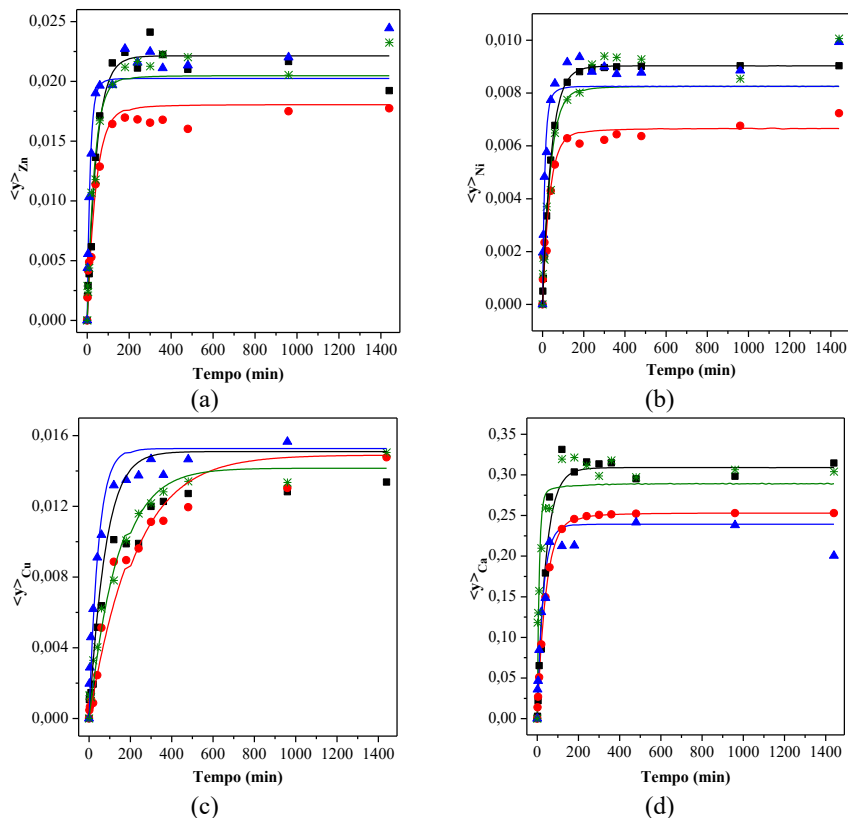
Figura 15 – Concentração experimental (símbolos) e estimada (linhas) das espécies iônicas na fase líquida durante o processo de troca iônica usando as algas: (a) *A. nodosum*, (b) *F. spiralis*, (c) *P. canaliculata* e (d) *L. hyperborea*: □ - Zn, ○ - Ni, △ - Cu, ▽ - Ca.



Fonte: a autora (2017).

A Figura 15 também apresenta um comportamento difusivo similar para todos os íons metálicos estudados, o que está de acordo com os valores do raio de íon hidratado (4,19 Å para Cu, 4,30 Å para Zn, 4,04 Å para Ni e 4,12 Å para Ca) (NIGHTINGALE, 1959). Os valores de  $\tau_d$  determinados para as macroalgas *L. hyperborea* são menores que os encontrados para as outras algas, confirmando sua alta afinidade pelos metais presentes nas águas residuais petroquímicas.

Figura 16 – Concentração experimental (símbolos) e estimada (linhas) dos metais (a) Zn, (b) Ni, (c) Cu e (d) Ca na fase sólida durante o processo de troca iônica usando as algas: ■ - *A. nodosum*, ● - *F. spiralis*, \* - *P. canaliculata* e ▲ - *L. hyperborea*.



Fonte: a autora (2017).

Comparando os dados obtidos para a remoção dos metais pesados presentes nos efluentes petroquímicos sintéticos usando as quatro algas estudadas, observou-se que a alga *L. hyperborea* apresentou os melhores resultados, sendo selecionada para a realização dos experimentos seguintes de dessorção e em coluna de leito fixo e caracterizada físico-quimicamente.

Tabela 13 – Parâmetros estimados pelo modelo de transferência de massa e capacidade de sorção no equilíbrio ( $L_p = 0,05$  mm;  $V = 0,05$  L;  $W = 0,075$  g).

	<b>Metal</b>	<i>A. nodosum</i>	<i>F. spiralis</i>	<i>P. canaliculata</i>	<i>L. hyperborea</i>
<b>q</b> (mEq/g)	Zn	0,051	0,036	0,052	0,054
	Ni	0,020	0,014	0,022	0,022
	Cu	0,027	0,024	0,031	0,036
	Ca	0,735	0,498	0,750	0,490
$k_{p,i} \times a_p$ (1/min)	Zn	0,013	0,015	0,015	0,034
	Ni	0,018	0,023	0,018	0,064
	Cu	0,002	0,001	0,002	0,004
	Ca	0,020	0,018	0,075	0,030
$\tau_{d,i}$ (min)	Zn	240	207	201	88
	Ni	170	133	170	47
	Cu	1875	2143	1429	732
	Ca	150	167	40	101
$D_{h,i}$ (cm <sup>2</sup> /s)	Zn	$1,7 \times 10^{-9}$	$2,0 \times 10^{-9}$	$2,1 \times 10^{-9}$	$4,7 \times 10^{-9}$
	Ni	$2,4 \times 10^{-9}$	$3,1 \times 10^{-9}$	$2,4 \times 10^{-9}$	$8,9 \times 10^{-9}$
	Cu	$2,2 \times 10^{-10}$	$1,9 \times 10^{-10}$	$2,9 \times 10^{-10}$	$5,7 \times 10^{-10}$
	Ca	$2,8 \times 10^{-9}$	$2,5 \times 10^{-9}$	$1,0 \times 10^{-8}$	$4,1 \times 10^{-9}$
$S_R^2$ (mEq/L) <sup>2</sup>	Zn	0,001	0,001	0,002	0,003
	Ni	0,002	0,001	0,002	0,002
	Cu	0,008	0,004	0,002	0,006
	Ca	0,001	0,001	0,001	0,002

Fonte: a autora (2017).

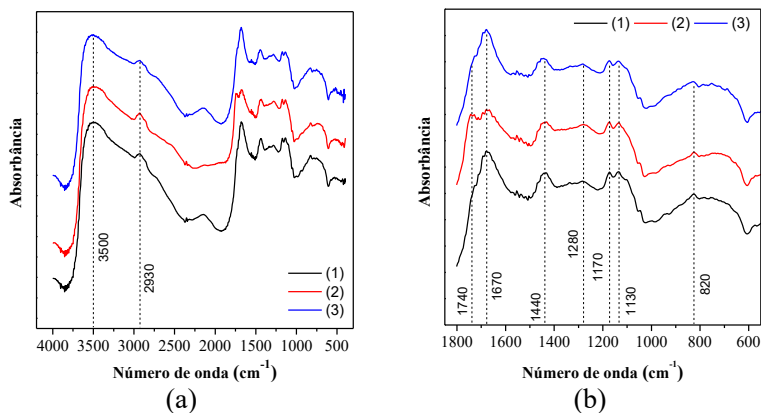
### 3.3.5 Caracterização da biomassa – *L. hyperborea*

#### 3.3.5.1 Análise por espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Como já mencionado neste trabalho, diversos grupos funcionais podem ser responsáveis pela ligação de íons metálicos na superfície das algas, tais como carboxílicos, aminos, sulfonatos e hidroxilos. A técnica de espectroscopia FTIR pode ser utilizada para avaliar a interação dos grupos funcionais de superfície com os íons metálicos. Segundo Naja et al. (2009), vários autores têm utilizado espectroscopia FTIR para detectar mudanças nas frequências vibracionais em algas e oferece informação sobre a natureza das ligações presentes na superfície das algas.

A Figura 17a mostra o espectro de infravermelho para a alga *L. hyperborea* em três diferentes formas: alga bruta, protonada e carregada com o efluente. A fim de observar mais claramente os picos e possíveis mudanças na alga, o espectro foi ampliado para número de onda menor que 1800  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 17b).

Figura 17 – (a) Espectro FTIR para diferentes formas da alga *L. hyperborea*: 1 – bruta; 2 – protonada; 3 - carregada com o efluente e (b) ampliação deste espectro FTIR.



Fonte: a autora.

A Tabela 14 apresenta a frequência dos principais picos obtidos para as algas analisadas e os correspondentes grupos funcionais. Analisando os espectros de infravermelho, é possível verificar a presença de diferentes picos de absorvância, que são o resultado da natureza complexa da biomassa.

O espectro do FTIR mostra, para todas as algas estudadas, uma larga banda entre os 3600 e 3000  $\text{cm}^{-1}$ , associada aos estiramentos dos grupos hidroxila (O–H) dos grupos carboxílicos da celulose e dos grupos amins (N–H) das proteínas presentes na parede celular da alga (HAN et al., 2007; BHATNAGAR et al., 2012a; DITTERT et al., 2012). O pico em torno de 2930  $\text{cm}^{-1}$  representa o estiramento C–H de grupos  $-\text{CH}_3$  e  $>\text{CH}_2$ , em cadeias alifáticas presentes na celulose (COATES, 2000; HAN et al., 2007; HACKBARTH et al., 2014).

O espectro da alga *L. hyperborea* protonada mostra pico de absorvância em aproximadamente 1740  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente à banda de estiramento da ligação dupla livre da carbonila do grupo funcional

carboxílico (FOUREST e VOLESKY, 1996; HACKBARTH et al., 2014). A banda de absorvência em aproximadamente  $1670\text{ cm}^{-1}$  também foi observada em todas as algas e corresponde ao estiramento da dupla ligação carbono-oxigênio nos grupos carboxílicos dos componentes da parede celular da alga (BHATNAGAR et al., 2012a).

Tabela 14 – Frequências de estiramento observadas nos espectros de FTIR das algas marinhas analisadas.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ligação	Referência
3500 – 3000	O–H / N–H	(HAN et al., 2007; BHATNAGAR et al., 2012a; DITTERT et al., 2012)
3000 – 2800	C–H	(COATES, 2000; HAN et al., 2007; HACKBARTH et al., 2014)
1740	C=O	(FOUREST e VOLESKY, 1996; HACKBARTH et al., 2014)
1680 – 1630	C=O	(BHATNAGAR et al., 2012a)
1430	C=O	(HAN et al., 2007; BHATNAGAR et al., 2012a)
1280	C–O	(FOUREST e VOLESKY, 1996; BHATNAGAR et al., 2012a)
1170	–SO <sub>3</sub>	(BHATNAGAR et al., 2012a; DITTERT et al., 2012)
1130	C–O	(SHENG et al., 2004)
830	S=O	(YUN et al., 2001)

Fonte: a autora (2017).

A região em torno de  $1430\text{ cm}^{-1}$  exibe um pico de vibração da ligação simétrica O–C–O dos terminais aminoácidos da biomassa (HAN et al., 2007; BHATNAGAR et al., 2012a). Outro pico em torno de  $1280\text{ cm}^{-1}$  está associado à complexação do oxigênio da ligação carbonila (FOUREST e VOLESKY, 1996; BHATNAGAR et al., 2012a). Picos de absorvência na faixa entre  $1170\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação –SO<sub>3</sub> em grupos sulfônicos presentes na biomassa, principalmente em polissacarídeos, como os fucoidans (BHATNAGAR et al., 2012a; DITTERT et al., 2012).

As bandas de absorvência em aproximadamente  $1130\text{ cm}^{-1}$  são devidas ao estiramento da ligação –C–O de grupos éter (SHENG et al., 2004). Finalmente, o pico de absorvência em torno de  $830\text{ cm}^{-1}$

corresponde à ligação S=O, confirmando a existência de grupos sulfonatos, geralmente encontrados em algas (YUN et al., 2001).

### 3.3.5.2 Titulação potenciométrica

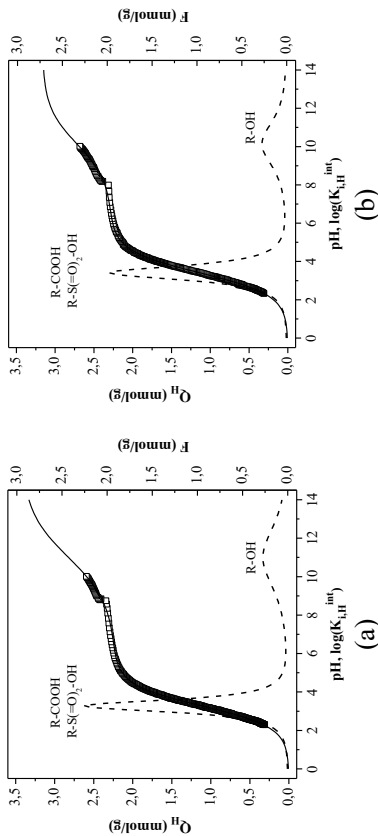
A Figura 18 apresenta os dados experimentais obtidos na titulação potenciométrica para alga *L. hyperborea* bruta e protonada. Observa-se que o modelo contínuo ajustou bem os dados experimentais, que apresenta um ponto de inflexão, indicando que há, predominantemente, a presença de dois grupos funcionais nas algas estudadas. Os parâmetros de ajuste encontram-se na Tabela 15.

A quantidade de grupos funcionais ácidos obtida para a alga bruta ( $Q_{max,1} = 2,22 \pm 0,01$  mmol/g) e protonada ( $Q_{max,1} = 2,27 \pm 0,01$  mmol/g), está de acordo com o somatório da concentração dos metais leves (Na, K, Ca e Mg) obtidos pela digestão da biomassa bruta, confirmando que a capacidade máxima de troca iônica é de, aproximadamente, 2,2 mEq/g. Observa-se, também, que o tratamento ácido submetido à alga *L. hyperborea* não modificou a quantidade de grupos funcionais disponíveis para a biossorção de metais pesados.

Os valores de  $pK'_{H,1}$  obtidos para todas as algas estudadas estão na faixa de  $3 < \text{pH} < 5$  relacionada aos grupos carboxílicos, que geram uma carga negativa na superfície de algas, responsáveis pela interação eletrostática com os íons metálicos (MURPHY, HUGHES e MCLOUGHLIN, 2007; VILAR et al., 2012; HACKBARTH et al., 2014). Em valores de pH mais ácidos, os grupos ácidos sulfônicos, que apresentam  $pK_a$  entre 1,0 e 2,5, podem contribuir substancialmente para os metais de ligação, pois representam até 40 % dos grupos funcionais ácidos (HACKBARTH et al., 2014). Apesar de não terem sido detectados por meio de titulação, a presença destes grupos sulfônicos na superfície de algas marinhas já foi detectada na análise de FTIR e uma parte dos grupos ácidos determinados pelo modelo pode ser devido aos grupos sulfônicos.

Os valores de  $pK'_{H,2}$  estão associados aos grupos hidroxilas dos polissacarídeos da parede celular das algas, que são relativamente mais fracos do que os grupos ácidos. A interação deste grupo com os cátions ocorre apenas em valores de pH elevado, normalmente  $\text{pH} > 10$  (BHATNAGAR et al., 2012a; VILAR et al., 2012).

Figura 18 – Dados experimentais e curvas do modelo para titulação potenciométrica e função de distribuição de afinidade para íons de hidrogênio para as macroalgas marinhas *L. hyperborea* bruta e protonada (b): ○ dados experimentais (força iônica = 0,1 M); — modelo contínuo; - - - distribuição de Sips.



Fonte: a autora (2017).

Tabela 15 – Parâmetros do modelo de distribuição contínua para as algas marinhas marrons estudadas (Força iônica = 0,1 M).

Alga	$Q_{max,1}$ (mmol/g)	$Q_{max,2}$ (mmol/g)	$pK'_{H,1}$	$pK'_{H,2}$	$m_{H,1}$	$m_{H,2}$	$R^2$	$S_R^2$ (mmol/g) <sup>2</sup>
<i>L. hyperborea</i> bruta	$2,22 \pm 0,01$	$1,2 \pm 0,1$	$3,27 \pm 0,01$	$11 \pm 1$	$0,78 \pm 0,01$	$0,4 \pm 0,1$	0,999	$1,28 \times 10^{-4}$
<i>L. hyperborea</i> protonada	$2,27 \pm 0,01$	$0,9 \pm 0,1$	$3,41 \pm 0,01$	$10,1 \pm 0,3$	$0,75 \pm 0,01$	$0,4 \pm 0,1$	0,999	$2,84 \times 10^{-4}$

Fonte: a autora (2017).



A heterogeneidade dos sítios de ligação é representada pela largura da distribuição, dado por  $m_H$ . Como já foi apresentado neste trabalho, valores baixos de  $m_H$  correspondem a uma distribuição mais ampla e uma elevada heterogeneidade dos grupos. Os resultados apresentados na Tabela 15 mostram que a largura da distribuição para os grupos hidroxilo,  $m_{H,2}$ , é maior do que para os grupos carboxílicos,  $m_{H,1}$ , e, conseqüentemente, os grupos hidroxilo são mais heterogêneos.

### **3.3.6 Estudos cinéticos e de equilíbrio de dessorção usando a alga *L. hyperborea* saturada**

Um importante aspecto na exploração de materiais biossorventes é a investigação de um processo eficiente de dessorção e regeneração da biomassa (KUYUCAK e VOLESKY, 1989). O processo de dessorção usando soluções ácidas é baseado no mecanismo de troca iônica, onde os metais são deslocados da biomassa pelos íons hidrogênio, obtendo-se uma pequena quantidade de solução eluente concentrada de metais (VILAR, BOTELHO e BOAVENTURA, 2007).

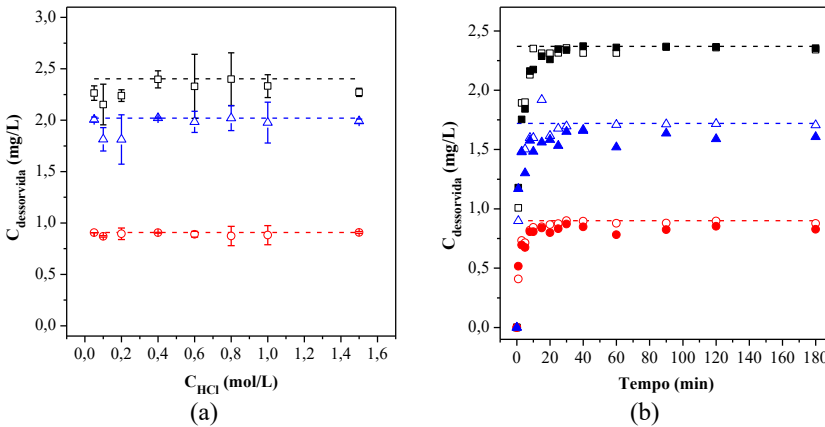
Vários autores reportaram uma elevada eficiência de dessorção usando soluções ácidas, como apresentado na Tabela 8. Neste estudo, optou-se por utilizar soluções de HCl como eluente devido a sua elevada eficiência de dessorção, como apresentado na literatura (KUYUCAK e VOLESKY, 1989; ALDOR, FOUREST e VOLESKY, 1995; ZHOU, HUANG e LIN, 1998; HASHIM, TAN e CHU, 2000; CHEN e YANG, 2005; GONG et al., 2005; POZDNIAKOVA et al., 2016), ao fácil manuseio e armazenamento e por não causar precipitações no leito de resina. A Figura 19 apresenta os resultados cinéticos e de equilíbrio de dessorção realizado com diferentes concentrações de HCl.

A partir dos dados representados na Figura 19a, pode-se concluir que a eficiência de dessorção dos íons Zn, Ni e Cu são maiores que 90 % para a faixa de concentração de HCl testada (entre 0,1 e 1,5 M). A Figura 19b mostra um comportamento similar para as duas concentrações de HCl testadas. A dessorção é rápida, visto que o equilíbrio é atingido em menos do que 40 min, e perto de 100 % de eficiência para os íons metálicos em ambas as soluções eluentes.

Além de potencializar a reutilização da biomassa em um novo ciclo de remoção de metais, o processo de dessorção possibilita que os íons metálicos concentrados na solução eluente possam ser recuperados - por exemplo, por um processo de eletrólise - e devolvidos ao setor industrial como matéria-prima, em vez de serem depositados em aterros sanitários

como resíduos, mitigando os problemas ambientais causados pelo depósito de resíduos tóxicos.

Figura 19 – (a) Dados de equilíbrio de dessorção para a alga saturada *L. hyperborea* usando diferentes concentrações de HCl: □ - Zn; ○ - Ni; △ - Cu; (b) Cinética de dessorção para a alga saturada *L. hyperborea* usando HCl. [HCl] = 0,4 M (□ - Zn, ○ - Ni, △ - Cu); [HCl] 1,0 M (■ - Zn, ● - Ni, ▲ - Cu). --- concentração de metal na fase líquida considerando a remoção total do metal presente na biomassa saturada.

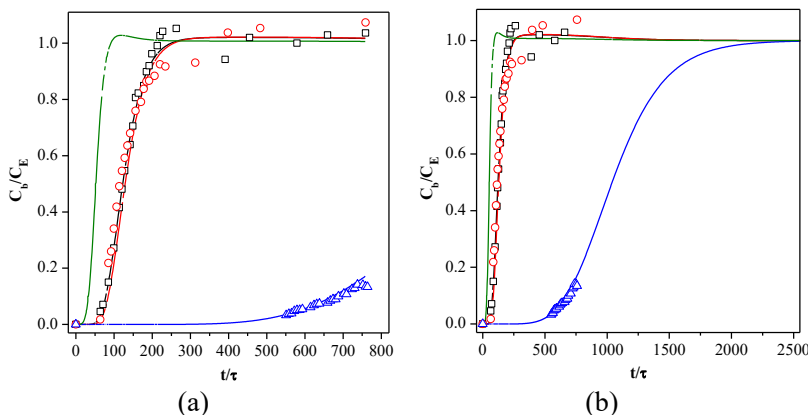


Fonte: a autora (2017).

### 3.3.7 Curvas de ruptura de troca iônica usando uma coluna de leito fixo

A Figura 20 apresenta as curvas de ruptura obtidas para o efluente petroquímico sintético contendo os íons metálicos Zn, Ni e Cu (efluente B) usando a alga *L. hyperborea* bruta, bem como as curvas previstas pelo modelo de transferência de massa para os cátions metálicos. O modelo apresenta boa correlação com os dados experimentais e pode ser utilizado como uma adequada ferramenta matemática para a otimização do processo de troca iônica. A Figura 20a apresenta as curvas de ruptura até  $t/\tau = 800$ , aproximadamente, que se refere à duração total do experimento, enquanto que a Figura 20b mostra os valores previstos para a curva de ruptura do Cu até  $C/C_0 = 1,0$ .

Figura 20 – Curvas de ruptura obtidas para as espécies  $\square$  - Zn,  $\circ$  - Ni,  $\triangle$  - Cu e  $---$  Ca usando o efluente B até  $t/\tau \approx 600$  (a) e  $t/\tau \approx 2000$  (b): — predição do modelo de transferência de massa.



Fonte: a autora (2017).

Observa-se que as curvas de ruptura para os íons Zn, Ni e Ca são obtidas muito mais rapidamente do que para o íon Cu, o que está em concordância com as constantes de afinidade para os sítios ativos na superfície da alga. O modelo também prediz um pequeno *overshoot* na concentração de saída do Ca, que pode ser explicada por uma troca iônica competitiva entre os íons metálicos. Uma vez que as constantes de afinidade dos íons Cu, Zn e Ni são maiores do que a constante do íon Ca, estes deslocam os metais leves presentes na parede celular da alga, inclusive os íons Ca inicialmente ligados aos grupos funcionais.

O ciclo de serviço corresponde ao tempo de operação da coluna necessário para alcançar determinado ponto de ruptura/saturação, dado em volumes de leito (DARDEL e ARDEN, 2008), conforme apresentado na Seção 2.4.4. Neste trabalho, adotou-se como ciclo de serviço o tempo de operação para que a concentração na saída da coluna alcançasse 10 % da concentração de alimentação. O ciclo de serviço obtido para os íons zinco, níquel e cobre foi de 179, 148 e 1432 BV, respectivamente, para obter as concentrações finais de 0,59, 0,26 e 0,22 mg/L a uma vazão de 7,2 BV/h (5 mL/min). Deste modo, 18,8 g da alga *L. hyperborea* são capazes de tratar aproximadamente 58 L do efluente sintético, considerando a remoção dos íons cobre.

De acordo com Dardel (2016), a capacidade de operação é definida como a quantidade efetiva de íons carregados na biomassa trocadora

catiônica entre as regenerações, dada em mEq/g. A capacidade de operação obtida até a concentração de saída do cobre ser igual a 10 % da concentração da alimentação foi de 0,368 mEq/g, sendo 0,102; 0,054 e 0,212 mEq/g para o Zn, Ni e Cu, respectivamente. A capacidade de operação obtida para cada metal de transição está de acordo com a constante de afinidade apresentada na Tabela 14, onde o cobre possui a maior afinidade do que os íons Zn e Ni. Embora a constante de afinidade do níquel seja quase a metade da constante de afinidade do zinco, o ciclo de serviço para ambos os metais foi similar, o que pode ser atribuído ao fato da concentração de alimentação do zinco ser praticamente o dobro da concentração do níquel.

Com base nesses resultados, propõe-se que a melhor estratégia de tratamento para obter-se maior rendimento seria o uso de duas colunas empacotadas acopladas em série, onde os íons cobre seriam removidos, principalmente, na primeira coluna, alcançando um ciclo de serviço de aproximadamente 1400 BV, e os íons zinco e níquel poderiam ser facilmente separados na segunda coluna.

Assim, a fim de verificar o comportamento das curvas de ruptura e os parâmetros de operação, uma segunda coluna de leito fixo foi utilizada para a remoção dos íons metálicos presentes no efluente C, gerado pelo experimento da primeira coluna, contendo 0,180 e 0,08 mEq/L de Zn e Ni, respectivamente, e uma concentração de cobre abaixo do limite de detecção. A Figura 21 mostra as curvas de ruptura experimentais e as curvas previstas pelo modelo de transferência de massa para os íons Zn e Ni.

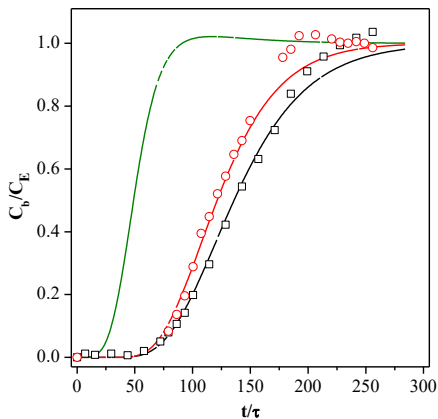
De forma análoga à primeira coluna, a curva de ruptura do cálcio é obtida antes das curvas dos íons Zn e Ni, o que também está de acordo com as constantes de afinidade de equilíbrio apresentadas na Tabela 13.

O ciclo de serviço obtido para os íons Zn e Ni foi de 186 e 166 BV, respectivamente, para obtenção da concentração final de 0,59 e 0,23 mg/L a uma vazão de 7,3 BV/h (5 mL/min). A capacidade de operação obtida até a concentração de saída de Ni ser igual a 10 % da concentração de alimentação foi de 0,101 mEq/g, sendo 0,069 mEq/g para o Zn e 0,032 mEq/g para o Ni, que são valores similares aos obtidos na primeira coluna.

O comprimento da zona de transferência de massa ( $L_{MTZ}$ ) para a primeira coluna está entre 14,9 e 21,9 cm e a fração do leito não utilizada ( $f_{LUB}$ ) está entre 29 e 42 % para as diferentes espécies metálicas. Para a segunda coluna, o  $L_{MTZ}$  está entre 15,9 e 22,2 cm e a  $f_{LUB}$  está entre 31 e 43 % para as diferentes espécies metálicas. A obtenção de um  $L_{MTZ}$  menor que a altura do leito indica um completo desenvolvimento da zona de

transferência de massa. O valor de  $f_{LUB}$ , apesar de não ser muito elevado, pode indicar a presença de caminhos preferenciais dentro da coluna.

Figura 21 – Curvas de ruptura obtidas para as espécies  $\square$  - Zn,  $\circ$  - Ni e  $---$  - Ca usando o efluente C: — predição do modelo de transferência de massa.

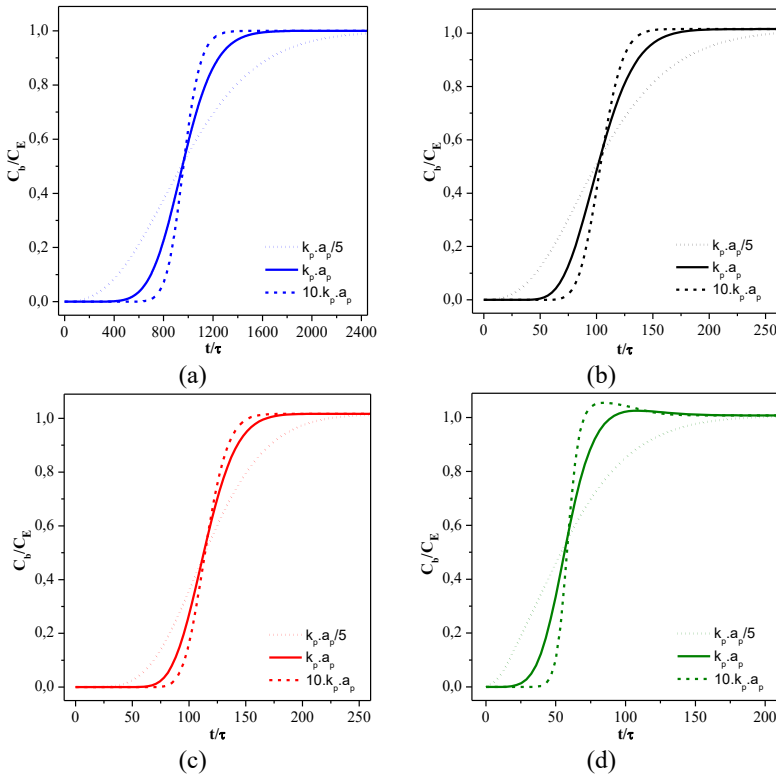


Fonte: a autora (2017).

A razão entre a altura do leito e o diâmetro da partícula ( $L_b/D_p = 130$ ) e a razão entre a altura do leito e o diâmetro da coluna ( $L_b/D_c = 10,4$ ) estão em concordância com os valores sugeridos na literatura ( $L_b/d_p \geq 50-150$  e  $L_b/D_c \geq 5$ ) (INAMUDDIN e LUQMAN, 2012). A razão entre diâmetro da coluna e o diâmetro da partícula ( $D_c/d_p = 12,5$ ) é menor que o recomendado na literatura ( $D_c/d_p \geq 30$ ) (SCHWARTZ e SMITH, 1953), o que significa que os efeitos de parede podem não ser desprezíveis. Uma baixa  $D_c/d_p$  causa vazios no leito empacotado, interferindo na capacidade de troca iônica. Um número de Peclet igual a 129 ( $Pe = 2L_b/D_p$ ) para as duas colunas foi utilizado na simulação, resultando em um coeficiente de dispersão axial igual a  $0,005 \text{ cm}^2/\text{s}$  ( $D_{az} = u_i L_b/Pe$ ), também para as duas colunas.

O efeito da variação do parâmetro  $k_p a_p$  sobre as curvas de ruptura também foi avaliado e é apresentado na Figura 22. O aumento no valor do coeficiente de transferência de massa torna as curvas de ruptura mais íngremes, ocorrendo uma saída prematura dos íons metálicos.

Figura 22 – Efeito do valor de  $k_p a_p$  nas curvas de ruptura para o (a) Cu, (b) Zn, (c) Ni e (d) Ca:  $k_p a_p/5$ ; —  $k_p a_p$ ; ---  $10k_p a_p$ .



Fonte: a autora (2017).

A Tabela 16 apresenta os parâmetros de transferência de massa obtidos em todos os experimentos realizados em coluna de leito fixo utilizando a alga *L. hyperborea*. A resistência à transferência de massa de cada uma das espécies metálicas utilizadas para a simulação foi obtida a partir dos ensaios cinéticos em batelada.

Tabela 16 – Parâmetros de transferência de massa para a troca iônica dos metais presentes nos efluentes petroquímicos sintéticos em coluna de leito fixo.

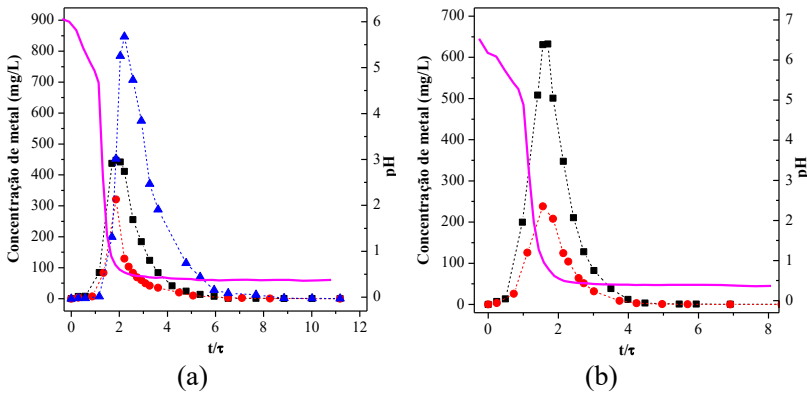
Efluente	$\varepsilon$	$L$ (cm)	BV/h (l/h)	$D_{az}$ (cm <sup>2</sup> /s)	Metal	$t_{b,i}$ (h)	$t_{st,i}$ (h)	$t_{e,i}$ (h)	$L_{MRZ}$ (cm)	$f_{LUB}$ (%)	$C_{10\%,i}^c$ (BV)
Zn/Ni/Cu	0,67	26	7,2 <sup>a</sup>	0,005	Zn	19	29	42	18,5	36	148
					Ni	23	32	43	14,9	29	179
					Cu	180	19	384	17,7	34	1432
			3,6 <sup>b</sup>		Ca	9	272	23	21,9	42	77
Zn/Ni	0,68	26	7,3 <sup>a</sup>	0,005	Zn	22	39	61	22,0	42	186
					Ni	20	35	54	22,2	43	166
					Ca	11	16	20	15,9	31	86

Nota: <sup>a</sup> etapa de saturação; <sup>b</sup> etapa de eluição; <sup>c</sup>  $C_{10\%,i}$  indica o número de volumes de leito necessários até a concentração de saída ser 10% a concentração de entrada.

Fonte: a autora (2017).

Como já apresentado neste trabalho, a etapa de regeneração da biomassa contida no leito fixo é bastante importante para redução dos custos de tratamento das águas residuárias, sendo simultaneamente possível a recuperação dos metais extraídos da fase líquida. A Figura 23 apresenta as curvas de eluição para os dois experimentos realizados em coluna com o efluente produzido com a matriz aquosa petroquímica.

Figura 23 – Curvas de ruptura de eluição usando HCl 0,4 M após a saturação da alga *L. hyperborea* com o efluente B (a) e C (b): ■ Zn, ● Ni, ▲ Cu e — pH.



Fonte: a autora (2017).

A Figura 23a apresenta a curva de ruptura de eluição para a primeira coluna de saturação. A dessorção com 10 BV ( $t/\tau = 5$ ) de HCl 1,2 % (0,4 M) a uma vazão de 3,6 BV/h (2,5 mL/min) obteve uma eficiência de remoção em torno de 90 % para os íons Zn, Ni e Cu. A primeira metade da solução eluente (6 BV) contém maior quantidade dos metais de transição, em concentrações acima de 900, 400 e 300 mg/L de Cu, Zn e Ni, respectivamente. É possível recuperar os metais de transição a partir desta fração de tempo e reciclar a segunda metade do eluente passado para a próxima etapa de dessorção.

A curva de ruptura do pH pode ser usada como um indicador das curvas de eluição dos metais, como apresentado na Figura 23. Quando o pH na saída da coluna atinge o valor de pH da solução de entrada, a primeira metade do volume de eluente foi consumido, atingindo o pico de concentração de metal na curva de eluição.

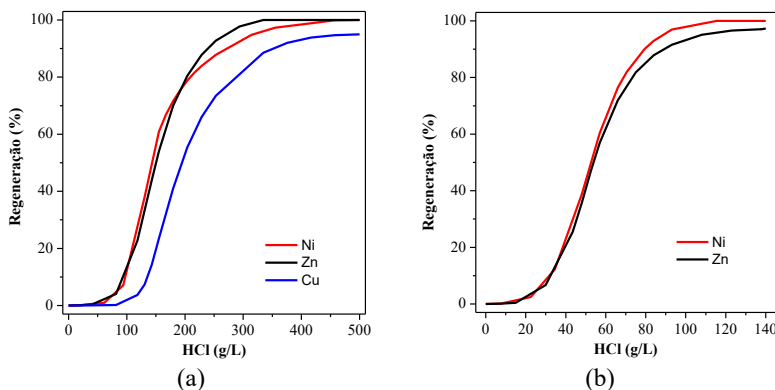
A Figura 23b mostra as curvas de eluição para o Zn e o Ni no segundo experimento em contínuo. Neste caso, foi necessário apenas 6 BV ( $t/\tau = 3$ ) da solução de HCl 1,2 % (0,4 M) a uma vazão de 3 BV/h,



obtendo-se uma eficiência de dessorção de aproximadamente 90 % para os metais Zn e Ni. A razão entre o volume de efluente tratado pelo volume de efluente concentrado obtido após a eluição da coluna foi de 135 e 28 para a primeira e segunda coluna, respectivamente, considerando a remoção do cobre na primeira coluna e a remoção de zinco e níquel na segunda.

A porcentagem de dessorção é definida como a quantidade de metais de transição no eluente dividida pela quantidade de metais de transição carregados na biomassa durante o ciclo de saturação (DARDEL, 2016) e é apresentada na Figura 24.

Figura 24 – Porcentagem de dessorção em função da massa de HCl consumida (em g) por litro de resina natural após a saturação da alga *L. hyperborea* com os efluentes B (a) e C (b): — Cu, — Zn e — Ni.



Fonte: a autora (2017).

Com 150 g de HCl por litro de resina natural (alga *L. hyperborea*) foi obtida uma conversão de 90 % da biomassa para a forma protonada para a primeira coluna. Entretanto, para o segundo experimento, foram necessários apenas 90 g de HCl por litro de resina natural. Este resultado pode ser justificado comparando-se os tempos de serviço das colunas e também as quantidades de íons removidos do efluente sintético, visto que estes valores foram maiores na primeira coluna, sendo necessário um volume maior de eluente.

A razão de dessorção – ou razão de eluente – é calculada como a quantidade total de eluente (em equivalentes) dividida pela quantidade total de íons carregados (também em equivalentes) durante um ciclo (DARDEL e ARDEN, 2008).

Uma razão (teórica) de dessorção igual a 1,00 (isto é, de 100%) corresponderia à quantidade estequiométrica de íons  $H^+$  necessários para substituir os metais de transição carregados na resina. Entretanto, em condições reais de operação, todas as resinas precisam de um excesso de eluente acima da quantidade estequiométrica para melhor eficiência.

O efluente petroquímico sintético tem, em média, uma concentração total de íons Zn, Cu e Ni de aproximadamente 0,25 mEq/L, o que é insuficiente para saturar todos os grupos funcionais da biomassa durante o ciclo de serviço. Portanto, os grupos funcionais restantes estão carregados com Na, K, Ca e Mg. Durante a eluição, todos os íons ligados aos grupos funcionais são substituídos por íons  $H^+$ . Por este motivo, a razão de dessorção (%) foi calculada utilizando a capacidade total de ligação das algas e considerando a quantidade de eluente necessária para se alcançar uma eficiência de dessorção de 90 %. A razão de dessorção obtida para a primeira e segunda coluna, respectivamente, foi de 380 e 220 %. Isto indica que um grande excesso de ácido foi necessário para remover os metais carregados na resina. A razão de dessorção mais baixa para o segundo experimento em coluna está, principalmente, relacionado ao fato de os íons Zn e Ni possuírem uma menor afinidade para os grupos funcionais, sendo deslocados mais facilmente.

Normalmente, as resinas de troca catiônica fracamente ácidas (ou seja, que possuem grupos funcionais ácidos carboxílicos) requerem quantidade de eluente apenas um pouco acima da quantidade estequiométrica, sendo um valor de segurança entre 105 e 110 %. No entanto, as resinas de troca catiônica ácidas (que possuem grupos funcionais ácidos sulfônicos) requerem um excesso maior de ácido. A capacidade natural de troca catiônica da alga *L. hyperborea* é atribuída aos grupos carboxílicos e sulfônicos, o que poderia justificar a necessidade de um maior excesso de ácido para remover os metais da superfície da alga. Além disso, o processo de dessorção utilizado nesta etapa do trabalho foi de eluição *co-fluxo*, onde os fluidos circulam do fundo da coluna para o topo, tanto durante o ciclo de serviço como durante a dessorção. Nestas condições, para converter os grupos fortemente ácidos na forma  $H^+$ , é normalmente necessária uma quantidade maior de eluente. Assim, nos experimentos seguintes, optou-se por trabalhar com sistema de eluição em fluxo inverso, onde a corrente de alimentação é alternada de cima para baixo no ciclo de dessorção, o que pode diminuir substancialmente a quantidade necessária para converter a resina saturada na forma protonada.

### 3.4 CONCLUSÕES

As quatro macroalgas marrons estudadas - *Pelvetia canaliculata*, *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum* e *Fucus spiralis* - mostraram-se atuar como trocadores catiônicos naturais para remoção de metais pesados de águas residuais petroquímicas. Os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa, como os grupos carboxílico e sulfônico, são responsáveis pelas suas propriedades de trocador de cátions. A ligação dos íons metálicos (Zn, Ni, Cu e Ca) ocorre pela libertação de metais leves (Na, K e Mg), inicialmente ligados aos grupos funcionais.

A isoterma multicomponente de Langmuir foi capaz de prever o equilíbrio de troca iônica para as quatro macroalgas marrons. Um modelo de transferência de massa, considerando a difusão de intrapartícula como uma etapa limitante, foi capaz de ajustar o perfil de concentração das espécies ligadas ao metal na fase líquida e sólida. *L. hyperborea* mostrou maior afinidade para as espécies Zn, Ni e Cu do que as outras algas marrons. Os resultados de FTIR, titulação potenciométrica e digestão de biomassa foram capazes de identificar e quantificar os grupos funcionais presentes na *L. hyperborea*.

Numa coluna de leito fixo, as curvas de ruptura para os íons Zn, Ni e Ca são obtidas mais rapidamente do que para o íon Cu, o que está de acordo com as constantes de afinidade obtidas para os sítios de ligação. A estratégia de tratamento definida para as águas residuais petroquímicas inclui duas colunas de leito fixo consecutivas (em série), onde os íons de cobre são separados, principalmente, na primeira coluna e os íons de zinco e níquel são retidos na segunda coluna. O ciclo de serviço na primeira coluna, relativo à remoção de cobre, foi de 1432 BV (7,2 BV / h). Para a segunda coluna, a capacidade de serviço foi de 166 BV (7.3 BV / h), referente à remoção de zinco e níquel. 1 grama de biomassa foi capaz de tratar perto de 3,1 litros das águas residuais petroquímicas para a 1ª coluna e 0,4 litros para a 2ª coluna, considerando as condições de operação estipuladas. Um modelo de transferência de massa foi capaz de prever com êxito o processo de troca iônica para a etapa de saturação na coluna de leito empacotado.

Para se obter uma eficiência de dessorção de 90 %, utilizando uma solução de HCl a 1,2 % a uma taxa de fluxo de 3,0 BV/h, foram necessários apenas 10 BV e 6 BV de eluente para a primeira e segunda colunas, respectivamente. O perfil do pH durante a execução da eluição pode ser usado como um indicador para as curvas de eluição de metais de transição. A proporção de  $V_{\text{tratado}}/V_{\text{eluente}}$  foi de 135 e 28 para a primeira e

a segunda coluna, respectivamente. São necessários 150 e 90 g de HCl por litro da resina natural para conseguir uma conversão de 90 % da alga na forma  $H^+$ , para o primeiro e segundo ensaio em coluna, respectivamente.

## **4 APLICAÇÃO DE TROCADOR CATIÔNICO (*Gracilaria caudata* E *Gracilaria cervicornis*) PARA A SEPARAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS A PARTIR DE EFLUENTE PETROQUÍMICO SINTÉTICO: ESTUDOS EM BATELADA E EM COLUNA DE LEITO FIXO**

### **4.1 INTRODUÇÃO**

O uso de macroalgas marinhas como trocadores catiônicos naturais para a separação e recuperação de metais pesados tem sido considerado uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes. Entretanto, os trabalhos acerca do uso de macroalgas marinhas como trocadores catiônicos naturais utilizam majoritariamente espécies de algas marrons. As espécies de macroalgas marinhas vermelhas e verdes não foram suficientemente exploradas como trocadores iônicos naturais até o presente momento. Agregar essa funcionalidade técnica ao biomaterial pode aumentar o seu valor agregado, tornando sua produção mais vantajosa economicamente.

Além disso, a grande maioria dos trabalhos avalia a capacidade de remoção de um íon metálico em particular (solução pura de um só metal), sem considerar os efeitos que uma matriz aquosa multicomponente pode ocasionar durante o processo de tratamento de uma água residuária real (VIJAYARAGHAVAN e BALASUBRAMANIAN, 2015). Embora os metais de transição possam ser encontrados na forma de íons livres nos efluentes industriais, a presença de espécies orgânicas e inorgânicas nessas matrizes reais pode afetar o tipo e a distribuição molar de espécies metálicas. Esses complexos metálicos carregados e não carregados podem apresentar uma afinidade nula ou muito menor para os grupos funcionais presentes na superfície das algas quando comparados com íons de metais (MAZUR et al., 2016). Para águas contendo múltiplos íons metálicos, a capacidade de remoção de um metal pode ser consideravelmente afetada pela presença de outro metal e/ou pelos vários contaminantes presentes no mesmo (RODRIGUES et al., 2012). Assim, é importante obter mais informações sobre sistemas multicomponentes, especialmente para efluentes reais, para permitir a aplicação do processo em escala industrial.

Neste contexto, o objetivo principal do trabalho apresentado neste capítulo foi avaliar o potencial de uso de duas macroalgas marinhas vermelhas, *Gracilaria caudata* e *Gracilaria cervicornis*, comumente encontradas na costa nordeste brasileira, como trocadoras catiônicas

naturais para a separação e recuperação de metais de transição de um efluente petroquímico sintético contendo níquel, cobre e zinco. A capacidade máxima de troca catiônica foi avaliada através de testes de equilíbrio usando algas brutas e carregadas com Ca. Foram também realizados estudos em coluna de leito fixo para obtenção da capacidade de serviço, da razão de eluição e dados de regeneração.

## 4.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O procedimento experimental desta etapa da pesquisa foi realizado nos Laboratórios de Simulação Numérica de Sistemas Químicos e de Transferência de Massa (LABSIN-LABMASSA), localizado no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal de Santa Catarina.

### 4.2.1 Reagentes utilizados

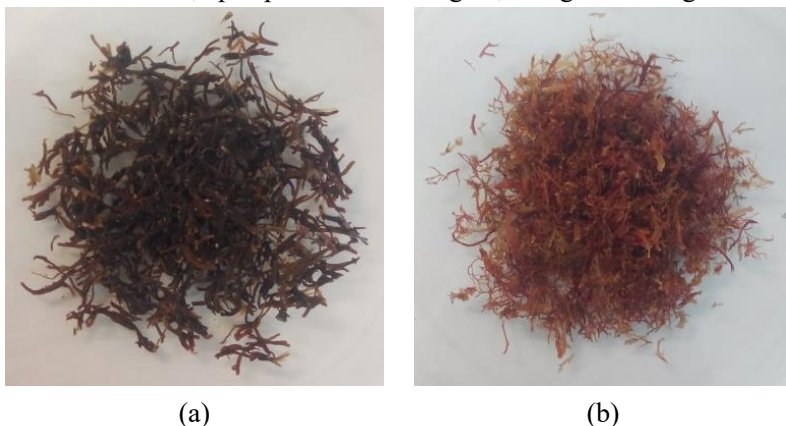
Os reagentes  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (> 96 %, Synth),  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (> 99 %, Vetec),  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (> 94,5 %, Sigma-Aldrich), NaCl (> 99 %, Synth),  $CaCl_2$  (> 96 %, Vetec),  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (> 99 %, Vetec),  $Na_2SO_4$  (> 99 %, Synth), KCl (> 99 %, Lafan) e KBr (> 99 %, Nuclear) foram utilizados na preparação do efluente petroquímico sintético utilizando água da torneira como matriz aquosa. O valor de pH foi ajustado, quando necessário, com soluções diluídas de HCl (36,5–40 %, Lafan) e NaOH (> 99%, Synth). As soluções de lantânio foram preparadas por dissolução do seu respectivo óxido (> 99 % Vetec). A água ultrapura foi produzida pelo sistema Millipore® (Direct-Q model) e usada na diluição das amostras. Soluções preparadas NaOH (> 99 %, Synth), NaCl (> 99 %, Synth),  $CaCl_2$  (> 96 %, Vetec),  $HNO_3$  (65 %, Neon), HCl (36,5–40 %, Lafan),  $H_2SO_4$  (95–98 %, Lafan) e água destilada foram utilizados no ensaio de eluição em sistema descontínuo. As soluções de cálcio utilizadas na modificação química de superfície foram preparadas por dissolução do seu respectivo sal de cloreto de baixa pureza (75,5 %, Lafan) em água destilada. Utilizou-se uma solução padrão de nitrato (1000 mg/L, Quimlab) para se obter o fator de inchamento.

### 4.2.2 Preparação e caracterização da biomassa

As algas vermelhas *Gracilaria caudata* e *Gracilaria Cervicornis* foram coletadas na costa nordeste brasileira e lavadas com água da

torneira e água destilada para remover areia e excesso de sais. Após processo de limpeza, as algas foram submetidas à secagem em estufa a 45 °C durante 48 h e a moagem (TECNAL TE-648) para obter partículas com tamanho entre 0,5 e 1 cm, conforme Figura 25.

Figura 25 – Algas marinhas (a) *Gracilaria caudata* e (b) *Gracilaria cervicornis* brutas, após processo de lavagem, secagem e moagem.



Fonte: a autora (2017).

A quantidade de metais alcalinos (Na e K), metais alcalino-terrosos (Ca e Mg) e metais de transição (Zn, Ni e Cu) presentes nas algas brutas foi determinada por digestão ácida de acordo com o procedimento descrito pelo Standard Methods (APHA, 2012). As concentrações dos metais presentes nas amostras digeridas foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica (EAA) (Shimadzu, AA - 6300), após filtração das amostras através de filtros de membrana de acetato de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$  (Specanalítica). A largura da fenda espectral, a corrente de trabalho, comprimento de onda e o tipo de chama para cada metal analisado são mostrados na Tabela 17.

A massa específica aparente das algas vermelhas foi determinada por porosimetria de intrusão de mercúrio utilizando um Quantachrome PoreMaster® e a densidade real foi determinada por pycnometria de hélio.

Tabela 17 – Condições operacionais do EAA Shimadzu AA – 6300 usadas para analisar os diferentes íons metálicos.

<b>Metal</b>	<b>Corrente de trabalho (mA)</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b>Largura da fenda espectral (nm)</b>	<b>Tipo de chama</b>
Na	10	330,2	0,2	Ar - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
K	8	766,5	0,7	Ar - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Ca	10	422,7	0,7	Ar - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Mg	8	285,2	0,7	Ar - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Cu	6	324,8	0,7	Ar - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Ni	12	232,0	0,2	Ar - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Zn	8	213,9	0,7	Ar - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>

Fonte: a autora (2017).

A identificação qualitativa dos grupos funcionais presentes na superfície da biomassa (previamente moídas em pó e secas a 45°C por 24 h) foi realizada por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Shimadzu FTIR IRAffinity e Pike Technologies, EasiDiff TM). Os espectros infravermelhos foram obtidos para o número de onda na faixa de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>. A titulação potenciométrica foi realizada em um sistema de titulação automática (Metrohm, 702 SM Titrino) e um módulo agitador (Metrohm, agitador 728). A metodologia para os ensaios de digestão ácida, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e titulação potenciométrica encontram-se detalhadamente descritos na Seção 3.2.4 desta tese.

A morfologia da superfície da biomassa foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando microscópio eletrônico de varredura ambiental de alta resolução (Schottky) (Quanta 400FEG ESEM). As análises MEV foram realizadas no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) seguindo o procedimento descrito por Mazur et al. (2017). Os materiais foram secos a 55 °C durante



48 h para remover a umidade. As amostras secas foram então montadas numa placa de cobre coberta com adesivo Araldite® e recobertas com uma camada fina de Au/Pd para torná-las condutoras. Para este fim, o revestimento foi realizado por pulverização catódica durante 100 segundos e com 15 mA de corrente, utilizando o equipamento SPI Module Sputter Coater. A altura de trabalho foi mantida a 10 mm, com 10 kV de corrente.

O diâmetro equivalente das partículas,  $D_p$ , utilizado neste trabalho foi determinado apenas para as macroalgas *G. cervicornis* de acordo com a metodologia descrita por no item 3.2.4 desta tese.

O fator de inchamento ( $f_s$ ) é um parâmetro importante na modelagem das curvas de ruptura de troca iônica, pois considera a variação do volume de resina natural devido ao inchaço causado pela sua imersão em água. Esse fator é obtido pela razão entre o volume de resina seca e o volume de resina inchada, na presença de um solvente inerte. Para isso, uma amostra das algas secas foi imersa em água ultrapura e submetida à vácuo durante 2 h para remover o ar presente no interior das partículas. Em seguida, a alga úmida foi introduzida numa coluna de borossilicato e uma solução padrão de nitrato de 10 mg/L foi bombeada através da coluna. Como o íon nitrato não é removido pelas algas, foi possível calcular o tempo de residência experimental dentro da coluna ( $\tau_{exp}$ ) e a porosidade real do leito ( $\varepsilon^*$ ). As amostras da coluna foram coletadas até a concentração de saída ser igual à concentração de alimentação (curva de ruptura de íons de nitrato) e as concentrações de nitrato foram determinadas utilizando kits Merck Spectroquant (1.14773.0001, 0,2-20 mg/L). O fator de inchamento foi calculado pela Equação 55:

$$f_s = \frac{V_{resina\ seca}}{V_{resina\ úmida}} \quad (55)$$

O volume de resina seca ( $V_{resina\ seca}$ ) e de resina úmida ( $V_{resina\ úmida}$ ) é dado pelas Equações 56 e 57, respectivamente:

$$V_{resina\ seca} = \frac{m_{resina}}{\rho_{resina}} \quad (56)$$

$$V_{resina\ úmida} = (1 - \varepsilon^*) \cdot V_b \quad (57)$$

sendo  $m_{\text{resina}}$ ,  $\rho_{\text{resina}}$  e  $V_b$ , respectivamente, a massa de resina, a massa específica da resina e o volume da coluna.

A porosidade real do leito foi obtida pela Equação 58:

$$\varepsilon^* = \frac{\tau_{\text{exp}} \cdot Q}{V_b} \quad (58)$$

com  $Q$  a vazão de alimentação e  $\tau_{\text{exp}}$  determinado através da curva de ruptura do íon de nitrato ( $\tau_{\text{exp}} = t_{\text{st}}$ ).

#### 4.2.3 Preparação e caracterização do efluente petroquímico sintético

O efluente petroquímico sintético utilizado neste trabalho foi preparado com base nas características físico-químicas dos efluentes apresentados no Capítulo 3 desta tese, utilizando água da torneira como matriz aquosa e adição dos produtos químicos listados na seção 4.2.1.

O carbono orgânico dissolvido (COD) foi medido utilizando equipamento Shimadzu - TOC - VCPH e o método 5220 D descrito no *Standard Methods* (APHA, 2012). A demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada usando kits Merck Spectroquant (1.14541.0001, 25-1500 mg/L). O pH do efluente foi mensurado utilizando um analisador multiparâmetro (AZ, 86505-pH/ORP/Cond./TDS/ Salinidade). Os íons nitrato, sulfato, fluoreto e cloreto foram quantificados por cromatografia iônica através do método 4110 B (APHA, 2012). O íon nitrito foi mensurado de acordo com o método HACH 8507 e o fosfato foi medido por ICP-OES (Método 3120 B - APHA (2012)). A concentração dos metais Na, K, Ca, Mg, Cu, Ni e Zn foi determinada por EAA.

#### 4.2.4 Estudos cinéticos e de equilíbrio em batelada

As macroalgas marinhas vermelhas *G. caudata* e *G. cervicornis*, na sua forma bruta, foram utilizadas como trocadores catiônicos naturais em ensaios cinéticos e de equilíbrio em sistema batelada.

Os ensaios cinéticos foram realizados em frascos Erlenmeyer de 100 mL, onde 50 mL do efluente sintético foram colocados em contato com as algas marinhas numa razão de 1,5 g/L. Os frascos foram colocados sob agitação e temperatura constantes (120 rpm e 25 ° C) num banho orbital dubnoff (TECNAL-0532). As amostras foram recolhidas em intervalos de tempo pré-determinados até 24 h, sendo cada Erlenmeyer correspondente a um ponto cinético. As amostras foram, então, filtradas

em filtros de membrana de acetato de celulose e as concentrações dos íons metálicos (Zn, Ni, Cu, Na, K, Ca e Mg) foram quantificadas por EAA.

Para os estudos de equilíbrio, variou-se a dosagem de algas marinhas de 0,5 a 3,0 g/L em frascos Erlenmeyer de 100 mL contendo 50 mL do efluente sintético, em duplicata, nas mesmas condições de temperatura e agitação já descritas para os ensaios. Após 24 h, as amostras foram recolhidas, filtradas e os conteúdos de metal residual foram determinados por EAA.

Os testes cinéticos e de equilíbrio também foram realizados utilizando-se a alga *G. cervicornis* carregada com  $\text{Ca}^{2+}$  (*Ca-G. cervicornis*), sob as condições de agitação e temperatura descritas acima. Para a obtenção da *Ca-G. cervicornis*, primeiramente, realizou-se a protonação de biomassa, de acordo com a metodologia descrita na Seção 3.2.4 desta tese. Em seguida, a alga protonada foi imersa em solução de  $\text{CaCl}_2$  0,5 M, em 3 ciclos de 12 h sob agitação constante (210 rpm, IKA RW20). Após cada ciclo, a solução de cálcio utilizada foi substituída por uma nova. Posteriormente, as algas carregadas com Ca foram lavadas com água destilada até se obter uma condutividade em torno de 15  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , secas a 45 °C em estufa durante 24 h e armazenadas até à utilização.

Para todos os testes descritos acima, as amostras inicial e final foram medidas usando um analisador multiparâmetro (AZ, 86505-pH/ORP/Condutividade/TDS/Salinidade).

#### 4.2.5 Estudos de eluição em sistema batelada

Os ensaios de eluição foram realizados apenas para a alga *G. cervicornis*, a fim de avaliar a extração e recuperação dos metais removidos do efluente sintético. Para isso, primeiramente, as algas foram carregadas com os metais presentes no efluente petroquímico sintético. A alga marinha, numa razão de 1,5 g/L, foi colocada em contato com o efluente sintético, sob agitação e temperatura constantes (210 rpm e 25 °C, IKA RW20) durante 24 h. Após o equilíbrio, a quantidade de metais removidos foi calculada medindo a concentração residual dos metais de interesse (Zn, Ni e Cu) na fase líquida. A alga foi, então, lavada com água destilada em dois ciclos de 1 h para remover o excesso de íons metálicos que poderiam estar presentes na sua superfície, mas não ligados aos grupos funcionais. Em seguida, a biomassa foi seca em estufa a 45 °C durante 24 h e armazenada até utilização. A alga carregada com íons metálicos foi denominada *Me-G. cervicornis*.

Para avaliar o potencial de eluição, foram testadas como eluentes soluções de 0,1 M de HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ , NaCl e NaOH, obtidas

pela diluição de seus respectivos produtos químicos em água ultrapura. A água ultrapura também foi testada como eluente. Os ensaios foram realizados com 50 mL da solução de eluente em contato com a alga *Me-G. Cervicornis* (razão de 1,5 g/L), sob agitação e temperatura constantes (120 rpm e 25 °C, TECNAL-0532) durante 6 h. Em seguida, as amostras foram filtradas através de filtros de membrana de acetato de celulose e as concentrações de íons metálicos foram quantificadas por EAA.

Os testes seguintes foram realizados apenas com o eluente que apresentou os resultados mais promissores entre as soluções testadas. Assim, os ensaios de equilíbrio de eluição foram realizados utilizando soluções de eluente em concentrações entre 0,01 M e 1,5 M, colocadas em contato com a alga *Me-G. Cervicornis* (razão de 1,5 g/L), sob agitação e temperatura constantes (120 rpm e 25 °C, TECNAL-0532) durante 6 h. Essa etapa foi realizado para verificar a faixa de concentração ótima de eluente para se obter uma eluição eficiente. Após o tempo de eluição, as amostras foram filtradas através de filtros de membrana de acetato de celulose e a concentração dos metais libertados para a solução foi determinada por EAA. A concentração de eluente com maior eficiência de eluição e melhor aplicabilidade foi utilizada nos ensaios cinéticos de eluição.

Os ensaios cinéticos de eluição foram realizados com a alga *Me-G. Cervicornis*, numa razão de 1,5 g/L, em contato com a solução de eluente na concentração previamente determinada. Essas experiências foram realizadas para se obter o tempo mínimo necessário para conseguir uma maior remoção dos íons metálicos ligados à biomassa. As amostras foram mantidas sob agitação e temperatura constantes (120 rpm e 25 °C, TECNAL-0532), e foram recolhidas em intervalos de tempo pré-determinados até 6 h. Em seguida, as amostras foram filtradas e as concentrações dos íons metálicos foram medidas por EAA.

As condições ótimas de concentração de eluente e tempo de eluição foram utilizadas nos ensaios de regeneração seguintes. A perda de massa da alga, causada pelo processo de eluição ácida, também foi avaliada pela medição da diferença entre a massa da alga antes e após o processo de eluição.

Por fim, para avaliar se o processo de eluição altera a capacidade de remoção de íons metálicos, em comparação com as algas brutas, amostras de alga carregada com H<sup>+</sup> após eluição (*H-G. cervicornis*) foram colocadas em contato com o efluente petroquímico sintético (razão de 1,5 g/L), sob agitação e temperatura constantes (210 rpm e 25 °C, IKA RW20) durante 24 h. Após o equilíbrio, a quantidade de metais removida

foi calculada mensurando-se a concentração residual dos metais de interesse (Zn, Ni e Cu) na fase líquida.

#### 4.2.6 Estudos de regeneração em sistema batelada

A avaliação da capacidade de regeneração de biomassa é de crucial importância para sua potencial aplicabilidade industrial. Conhecendo isto, a regeneração da alga *G. cervicornis* após a etapa de eluição foi realizada utilizando soluções de NaCl e CaCl<sub>2</sub> 0,5 M, obtidas a partir da diluição de seus respectivos sais em água ultrapura. A escolha destes sais baseou-se nos resultados apresentados em estudos anteriores (POZDNIAKOVA et al., 2016; MAZUR et al., 2017), realizados em algas marrons e por esses sais serem reagentes baratos.

Para realizar o ensaio de regeneração, a alga *Me-G. Cervicornis* foi inicialmente submetida a um processo de eluição com HCl 0,5 M durante 3 h, numa razão de 1,5 g/L. Em seguida, as algas protonadas (*H-G. cervicornis*) foram lavadas com água destilada em 3 ciclos de 1 h (razão de 1,5 g/L) para remover o excesso de íons H<sup>+</sup> que poderiam estar presentes em excesso na superfície da biomassa. Em seguida, colocou-se a alga *H-G. cervicornis* em contato com soluções de 0,5 M de NaCl e CaCl<sub>2</sub>, também a uma razão de 1,5 g/L, em 3 ciclos de 12 h. Após cada ciclo, as soluções salinas utilizadas eram substituídas por uma nova. As amostras carregadas com Ca ou carregadas com Na foram lavadas com água destilada em 3 ciclos de 1 h para remover o excesso de Ca<sup>2+</sup> ou Na<sup>+</sup> que poderia estar presente na superfície da biomassa. A perda de massa de alga, causada pelo processo de regeneração, também foi avaliada pela medição da diferença entre a massa da alga antes e após a regeneração.

Posteriormente, as amostras carregadas com Ca e carregadas com Na foram colocadas em contato com o efluente petroquímico sintético para um novo ciclo de troca catiônica, a fim de verificar se o processo de regeneração altera a capacidade de remoção de íons metálicos, em comparação com as algas brutas. As amostras de algas, com uma razão de 1,5 g/L, foram mantidas em contato com o efluente petroquímico sintético sob agitação e temperatura constantes (120 rpm e 25 °C, TECNAL-0532) durante 24 h. Após o equilíbrio, a quantidade de metais removidos foi calculada medindo a concentração residual dos metais de interesse (Zn, Ni e Cu) na fase líquida.

#### 4.2.7 Experiências em colunas

Os ensaios de coluna de leito fixo foram realizados numa coluna de borossilicato (Figura 26), que está detalhadamente descrita na Seção 3.2.6 desta tese.

O efluente petroquímico sintético foi bombeado, no sentido ascendente, através da coluna empacotada com aproximadamente 8,0 g da alga *Gracilaria cervicornis* bruta, utilizando-se uma bomba peristáltica (Gilson Minipuls 3) a uma vazão de 10 mL/min, que foi frequentemente mensurada de modo a mantê-la constante. A altura obtida do leito foi de 20,5 cm. A coleta das amostras foi feita com auxílio de um amostrador automático programável (Gilson FC 204), em intervalos de tempo pré-definidos, e as amostras foram analisadas por EAA. A operação da coluna foi interrompida após obterem-se as curvas de ruptura completas de todos os metais de transição (Zn, Ni e Cu).

Figura 26 – Aparato experimental instalado no LABMASSA utilizado na realização dos ensaios em sistema contínuo.



Fonte: a autora (2017).

Em seguida, a eluição em coluna foi realizada no modo de contra-fluxo. A vazão foi ajustada para 5 mL/min e monitorada periodicamente. O pH das amostras coletadas pelo amostrador automático foi monitorado de forma descontínua. A etapa de eluição foi realizada até que o pH de saída fosse aproximadamente igual ao pH de entrada. Depois disso, iniciou-se o procedimento de regeneração da coluna com 1 L de uma solução de  $\text{CaCl}_2$  a 0,5 M e pH 8, que foi bombeada através da coluna num fluxo ascendente. O sistema de tubulações da coluna foi organizado de forma a recircular a solução de  $\text{CaCl}_2$  durante o processo de regeneração do leito. O pH da solução de regeneração foi ajustado continuamente com solução de NaOH 0,5 M. A regeneração do leito foi interrompida quando o pH de saída foi aproximadamente 4.

Após a etapa de regeneração, foi realizado um novo ciclo de saturação com o efluente sintético até a obtenção da curva de ruptura completa para Zn, Ni e Cu. A concentração de metal (Zn, Ni e Cu) presente nas amostras foi analisada por EAA. A vazão de alimentação para as etapas de saturação e eluição neste ciclo também foi mantida em 10 e 5 mL/min, respectivamente.

## 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.3.1 Características da biomassa

A Tabela 18 apresenta as propriedades físico-químicas das quatro algas marinhas estudadas como biossorventes.

A quantidade total dos metais leves (Na, K, Ca e Mg) presentes nas algas *G. caudata* e *G. cervicornis* foi de aproximadamente 1,2 mEq/g e 1,1 mEq/g, respectivamente. No entanto, a composição foi bastante diferente, uma vez que *G. caudata* apresenta maior quantidade de metais monovalentes (Na e K), enquanto *G. cervicornis* tem maior concentração de metais divalentes (Ca e Mg). Os dados sugerem que as algas *G. cervicornis* e *G. caudata* possuem alta afinidade para íons magnésio e potássio, respectivamente. Estes metais leves estão inicialmente ligados aos grupos funcionais presentes na superfície da parede das células de macroalgas vermelhas e podem ser subsequentemente substituídos por um processo de troca catiônica quando em contato com os íons de metal de transição (BHATNAGAR et al., 2012a). As concentrações de Zn, Ni e Cu estão abaixo do limite de detecção do método analítico.

Tabela 18 – Características das macroalgas vermelhas *G. caudata* e *G. cervicornis* (valor médio de 4 amostras  $\pm$  desvio padrão).

Características	<i>G. caudata</i>	<i>G. cervicornis</i>
Na (mEq/g)	0,35 $\pm$ 0,01	0,21 $\pm$ 0,01
K (mEq/g)	0,46 $\pm$ 0,01	0,03 $\pm$ 0,01
Mg (mEq/g)	0,16 $\pm$ 0,01	0,50 $\pm$ 0,01
Ca (mEq/g)	0,26 $\pm$ 0,05	0,34 $\pm$ 0,01
Soma dos metais leves (mEq/g)	1,23	1,08
Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	1,32	1,08
Densidade real (g/cm <sup>3</sup> )	1,43	1,31
Porosidade da partícula	0,074	0,145
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	11,3	15,4

Fonte: a autora (2017).

A Figura 27 mostra a morfologia das algas *G. caudata* (a-b) e *G. cervicornis* (c-d), onde é possível observar que a superfície das macroalgas apresenta uma estrutura rugosa com pequenos fragmentos, que podem ser resíduos do ambiente marinho e/ou cristais de sal.

A estrutura não possui poros evidentes, o que está de acordo com a baixa área superficial obtida por porosimetria de mercúrio, que corresponde a 11,3 e 15,4 m<sup>2</sup>/g para as algas *G. caudata* e *G. cervicornis*, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 18.

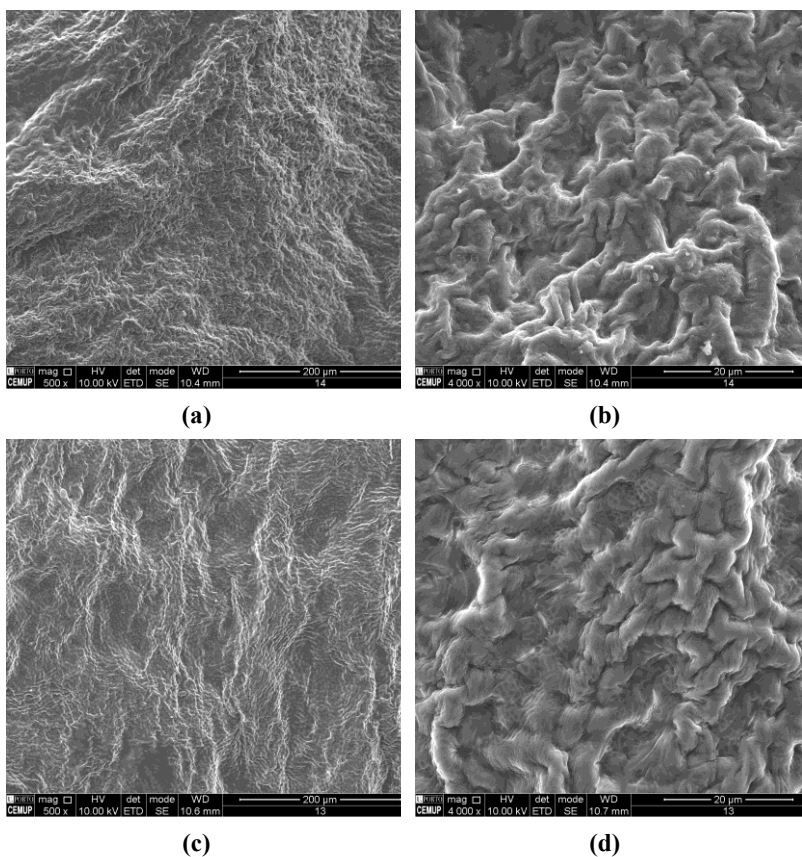
Através do espectro de FTIR apresentado na Figura 28 é possível observar a presença de vários picos de absorbância, o que está de acordo com a natureza complexa da biomassa e corresponde aos grupos funcionais que são capazes de interagir com os cátions.

Os espectros de FTIR mostraram um largo pico entre 3600 e 3200 cm<sup>-1</sup>, que sugere a presença do estiramento hidroxílico (O-H) de grupos amino e carboxílicos da celulose e proteínas presentes nas paredes celulares (ATA, NALCACI e OVEZ, 2012; HE e CHEN, 2014; ANASTOPOULOS e KYZAS, 2015). Os picos em torno de 2930 cm<sup>-1</sup> e 1570 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídos às vibrações da ligação alifática C-H dos grupos -CH, -CH<sub>2</sub> e -CH<sub>3</sub> presentes na celulose (ATA, NALCACI e OVEZ, 2012; ANASTOPOULOS e KYZAS, 2015). A banda de absorção a 2100 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída as ligações C $\equiv$ C de alcino (RATHOD, MODY e BASHA, 2014).



Os íons carboxilatos são identificados em dois picos: a banda em cerca de  $1670\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento assimétrico e o estiramento simétrico é representado pelo pico em torno de  $1430\text{ cm}^{-1}$  (SHENG et al., 2004; SARİ e TUZEN, 2008). A região em torno de  $1430\text{ cm}^{-1}$  também pode ser devida à vibração de estiramento simétrico O–C–O de aminoácidos da biomassa (HE e CHEN, 2014). A presença de ésteres sulfatados é atribuída à banda de vibração a  $1250$  e  $1370\text{ cm}^{-1}$  (FREILE-PELEGRIN e MURANO, 2005).

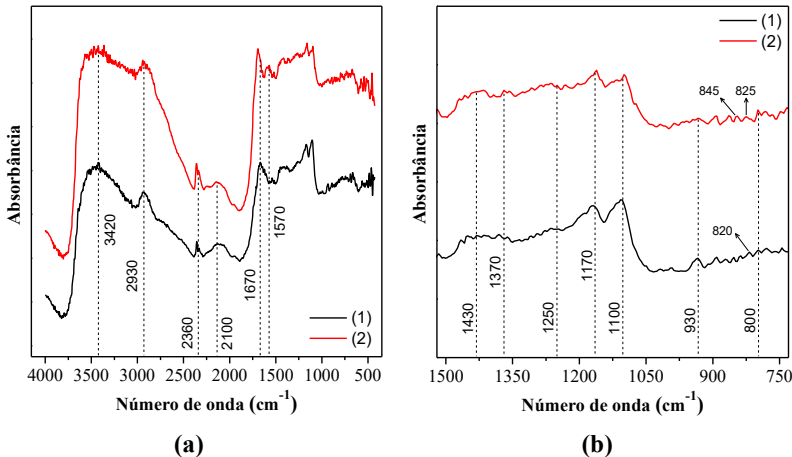
Figura 27 – Micrografias MEV das algas *G. caudata* (a-c) e *G. cervicornis* (b-d) ampliadas (a) 500 vezes e (b) 4000 vezes.



Fonte: a autora (2017).

Os picos de absorvância em torno de  $1170\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao alongamento simétrico da banda  $-\text{SO}_3$  em ácidos sulfônicos (ATA, NALCACI e OVEZ, 2012), presente principalmente nos polissacáridos de biomassa. O grupo fosfato também é identificado no pico de  $2360\text{ cm}^{-1}$  como fosfato dibásico ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) (EL-SIKAILY, EL NEMR e KHALED, 2011; EL NEMR et al., 2015). As bandas de absorvância a aproximadamente  $1110\text{ cm}^{-1}$  são devidas ao alongamento das ligações  $-\text{C}-\text{O}$  em grupos alcoólicos (SHENG et al., 2004; HE e CHEN, 2014). A absorvância a  $930\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a vibração do grupo  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  de 3,6-anidro- $\alpha$ -L-galactose (SOUZA et al., 2012; BARROS et al., 2013).

Figura 28 – Dados experimentais obtidos para (a) espectro FTIR das algas *G. caudata* (1) e *G. cervicornis* (2); e (b) Ampliação do espectro FTIR para número de onda menor que  $1500\text{ cm}^{-1}$ .



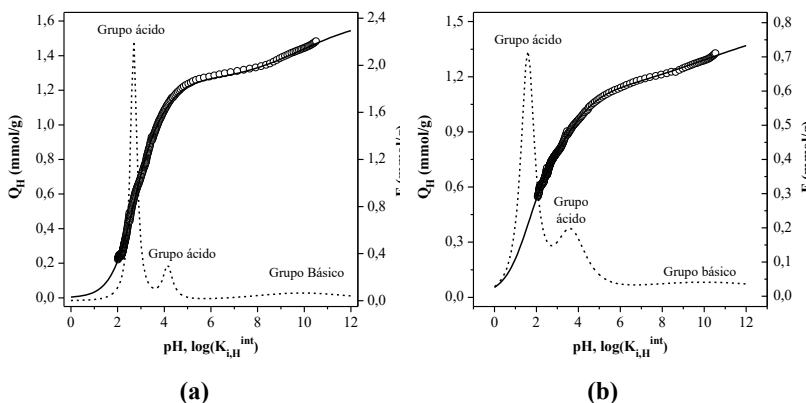
Fonte: a autora (2017).

A posição de grupos sulfatados pode ser sugerida por bandas entre  $850$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ . Vários pequenos picos são observados neste intervalo nos dois espectros de infravermelho, destacando-se a presença dos picos em  $845$  e  $825\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídos aos grupos  $4-\text{O}-\text{sulfato}$  e  $2-\text{O}-\text{sulfato}$  presentes em *d*-galactose, respectivamente. Os picos a  $820$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  são atribuído à sulfatação em C6 de 1-galactose e C2 da 3,6-anidro-1-galactose, respectivamente (BARROS et al., 2013).

O modelo heterogêneo desenvolvido foi capaz de ajustar os dados experimentais obtidos por titulação potenciométrica, como pode ser

observado na Figura 29. O modelo utilizado para quantificação dos grupos funcionais está descrito na Seção 2.7 desta tese.

Figura 29 – Dados experimentais e curvas do modelo para titulação potenciométrica e função de distribuição de afinidade para íons de hidrogênio para as macroalgas vermelhas *G. caudata* (a) e *G. cervicornis*: ○ dados experimentais (força iônica = 0,1 M); — modelo contínuo; - - - distribuição de Sips



Fonte: a autora (2017).

A soma dos grupos funcionais ácidos com constante de dissociação  $pK_a$  entre 1,6 e 2,7 (conforme apresentado na Tabela 19), obtida para a alga *G. caudata* ( $Q_{\max,1} = 1,1 \pm 0,1$  mmol/g) e *G. cervicornis* ( $Q_{\max,1} = 0,7 \pm 0,1$  mmol/g), e de grupos funcionais ácidos com constante de dissociação ( $pK_a$ ) entre 3,6 e 4,1, obtida para a alga *G. caudata* ( $Q_{\max,2} = 0,2 \pm 0,1$  mmol/g) e *G. cervicornis* ( $Q_{\max,2} = 0,4 \pm 0,1$  mmol/g) são muito próximos dos valores obtidos para a soma das quantidades de metais leves (Na, K, Ca e Mg) presentes na biomassa. Esses resultados comprovam que a capacidade máxima de troca iônica das algas está em torno de 1,2 e 1,1 mEq/g.

O potencial de biossorção de macroalgas vermelhas é atribuído à presença de polissacarídeos como carrageninas e ágar. Como apresentado na fundamentação teórica desta tese, o ágar é uma mistura de polissacarídeos que podem ser divididos em dois subgrupos: agaroses e agarpectinas. A agarose é um polissacárido neutro e linear, enquanto a agarpectina é um polímero ácido contendo grupos sulfato, metilo e piruvato de metilo (RIOUX e TURGEON, 2015). A carragenina, outro

grupo de polissacarídeos que contribui para o potencial de remoção dos íons metálicos, é constituído por longas cadeias lineares de D-galactose e D-anidrogalactose com sulfatos de éster (grupos sulfato) normalmente neutralizados por cátions como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  que podem ser trocáveis com os metais de transição presentes nas águas residuárias (LIU et al., 2015).

Tabela 19 – Parâmetros do modelo de distribuição contínua para as macroalgas vermelhas *G. caudata* e *G. cervicornis* (Força iônica = 0.1 M).

	<i>G. caudata</i>	<i>G. cervicornis</i>
$Q_{\max,1}$ (mmol/g)	$1,1 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$
$Q_{\max,2}$ (mmol/g)	$0,2 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,2$
$Q_{\max,3}$ (mmol/g)	$0,4 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,5$
$pK'_{H,1}$	$2,69 \pm 0,06$	$1,6 \pm 0,1$
$pK'_{H,2}$	$4,1 \pm 0,4$	$3,6 \pm 0,3$
$pK'_{H,3}$	$10 \pm 2$	$10 \pm 2$
$m_{H,1}$	$0,89 \pm 0,03$	$0,8 \pm 0,1$
$m_{H,2}$	$0,8 \pm 0,4$	$0,6 \pm 0,1$
$m_{H,3}$	$0,3 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,2$
$R^2$	0,998	0,999
$S_R^2$ (mmol/g) <sup>2</sup>	$2,6 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-5}$

Fonte: a autora (2017).

Os grupos funcionais mais frequentemente presentes nestes polissacáridos são grupos carboxílicos e carboximetilcelulose ( $pK_a$  em torno de 3,5), grupos sulfato ( $pK_a$  em torno de 2,0) e grupos amino ( $pK_a$  em torno de 6,5) (YAN e ZHANG, 2014). De acordo com os valores experimentais de  $pK_a$  para as algas *G. cervicornis*, acredita-se que os grupos ácidos são constituídos, principalmente, de grupos sulfatados, o que estaria de acordo com a constituição dos polissacarídeos presentes nas algas vermelhas: carrageninas são galactanos altamente sulfatados (20- 38 %) e agaroses são galactanos de baixo teor de sulfatos (2 %) (BARNES e BARNES, 2005).

Para a alga *G. caudata*, um valor de  $pK_a$  em torno de 4,1 indica que pode haver influência de grupos amino e/ou carboxílicos no montante de

grupos ácidos. Este resultado está de acordo com o valor da largura de distribuição ( $m_{H,1}$ ), que sugere uma alta heterogeneidade dos grupos ácidos. Os valores  $pK_{H,2}^{\prime}$  estão relacionados com os grupos hidroxilo e a sua interação com íons metálicos ocorre apenas para valores de pH elevados, normalmente  $pH > 10$ .

Por fim, a largura da distribuição ( $m_H$ ) dos grupos básicos de ambas as algas ( $m_{H,2}$  entre 0,2 e 0,3) foi inferior à dos grupos ácidos ( $m_{H,1}$  entre 0,4 e 0,7), o que corresponde a uma distribuição mais ampla e a uma elevada heterogeneidade dos grupos hidroxilo quando comparados com os grupos ácidos.

### 4.3.2 Equilíbrio de troca iônica em sistema batelada

Inicialmente, a Tabela 20 apresenta as principais características do efluente petroquímico sintético utilizado neste estudo. O efluente apresentava pH neutro, baixo teor de matéria orgânica e presença de diferentes íons inorgânicos, principalmente cloreto, sódio e cálcio. A quantidade de metais de transição presentes nas águas residuais foi de  $2,2 \pm 0,1$  mg/L para o níquel,  $4,3 \pm 0,2$  mg/L para o zinco e  $2,0 \pm 0,3$  mg/L para o cobre.

Tabela 20 – Características físico-químicas do efluente petroquímico sintético.

Parâmetros	Valores	Parâmetros	Valores
Na (mg/L)	$224 \pm 3$	pH	$6,3 \pm 0,3$
K (mg/L)	$14 \pm 1$	Cloretos (mg Cl <sup>-</sup> /L)	534,5
Mg (mg/L)	$11 \pm 2$	Nitritos (mg NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /L)	< 0,1
Ca (mg/L)	$38 \pm 4$	Sulfatos (mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /L)	93
Ni (mg/L)	$2,2 \pm 0,1$	Nitratos (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /L)	4,3
Zn (mg/L)	$4,3 \pm 0,2$	Fosfatos (mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /L)	< 0,3
Cu (mg/L)	$2,0 \pm 0,3$		
		Demanda Química de Oxigênio (DQO) (mg O <sub>2</sub> /L)	99
		Carbono total (TC) (mg C/L)	4,8
		Carbono inorgânico total (IC) (mg C/L)	0,8
		Carbono orgânico total (TOC) (mg C/L)	4,0

Fonte: a autora (2017).

Além disso, considerando a espécie de íons presentes na solução e o pH de trabalho, a fração molar para os íons  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  é de aproximadamente 93, 94 e 94 %, respectivamente, sendo o percentual restante composto por outras espécies solúveis não carregadas ( $ZnSO_4$ ,  $CuSO_4$  e  $NiSO_4$ ).

O modelo de Langmuir multicomponente apresentado na Seção 2.5 desta tese também foi utilizado para descrever o comportamento de equilíbrio de troca iônica entre os íons metálicos presentes no efluente e a superfície celular das macroalgas vermelhas. Porém, neste caso a remoção do cálcio pela biomassa não foi observada nos ensaios e, por este motivo, não foi considerada no cálculo do modelo. O modelo foi capaz de descrever os dados experimentais de equilíbrio para todos os metais de transição, conforme apresentado na Figura 30. O pH também foi avaliado e nenhuma variação considerável foi observada ao longo dos experimentos.

Considerou-se que a quantidade total de sítios ligantes presentes na superfície de biomassa e utilizada no modelo de equilíbrio,  $q_{max}$ , corresponde à quantidade obtida pela técnica de titulação potenciométrica, a qual está de acordo com a soma do metais alcalinos e alcalino-terrosos presentes na biomassa obtida por digestão ácida.

A Tabela 21 mostra os parâmetros de equilíbrio de Langmuir para as algas vermelhas brutas *G. caudata* e *G. cervicornis* e também para o *Ca-G. cervicornis*.

Tabela 21 – Parâmetros do modelo de equilíbrio de Langmuir multicomponente para as algas *G. caudata*, *G. cervicornis* e *Ca-G. cervicornis*.

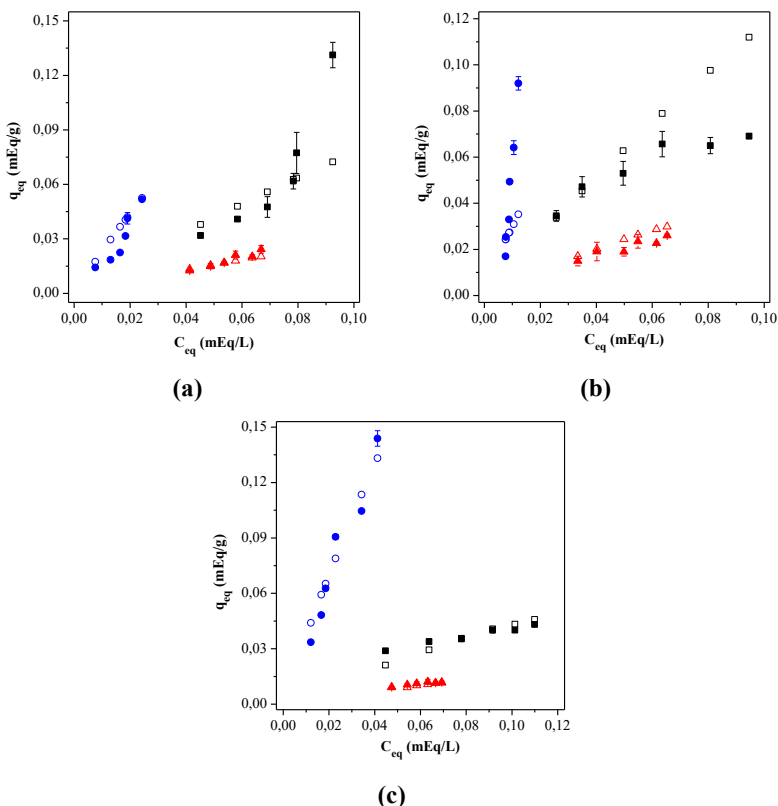
Parâmetro	Algas		
	<i>G. caudata</i>	<i>G. cervicornis</i>	<i>Ca-G. cervicornis</i>
$q_{max}$ (mEq/g)	1,28 ± 0,08	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1
$K_{Cu}$ (L/mEq)	2,0 ± 0,6	3 ± 2	4 ± 2
$K_{Ni}$ (L/mEq)	0,28 ± 0,08	0,51 ± 0,07	0,2 ± 0,5
$K_{Zn}$ (L/mEq)	0,7 ± 0,4	1,3 ± 0,3	0,5 ± 0,9
$R^2$	0,903	0,986	0,994
$S_R^2$ (mEq/g) <sup>2</sup>	$1,70 \times 10^{-3}$	$1,22 \times 10^{-4}$	$1,33 \times 10^{-4}$

Fonte: a autora (2017).

Embora o efluente sintético apresente uma elevada concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos, a resina natural remove

preferencialmente os íons metálicos de transição. A elevada seletividade da biomassa para estes metais pode ser explicada por alguns fatores: para baixas concentrações em fase aquosa, as resinas de permuta catiônica convencionais preferem geralmente remover íons de valências mais elevadas. Quando a valência dos cátions é igual, o cátion com o menor raio hidratado é preferido pela resina (BAUER e VELDE, 2014). Neste caso, a ligação ocorre, preferencialmente, com os íons divalentes presentes no efluente sintético (Zn, Ni, Cu, Ca e Mg) do que com os monovalentes (Na e K).

Figura 30 – Equilíbrio de troca iônica para as espécies de Zn, Ni e Cu presentes no efluente petroquímico sintético usando a alga *G. caudata* bruta (a), *G. cervicornis* bruta (b) e *Ca-G. cervicornis* (c): dados experimentais (■ Zn, ▲ Ni e ● Cu) e predição do modelo (□ Zn, △ Ni e ○ Cu).



Fonte: a autora (2017).

Outro fator interessante é a possível correlação da preferência de ligação dos metais de transição com suas características intrínsecas, de acordo com a teoria HSAB (PEARSON, 1963). Os íons metálicos podem ser classificados de acordo com sua polarizabilidade e eletronegatividade como ácidos macios, ácidos limítrofes (*borderline*) ou ácidos duros. Os íons macios tendem a formar complexos mais estáveis com doadores macios, enquanto os íons duros tendem a formar ligações fortes com doadores altamente eletronegativos, que são difíceis de polarizar (doadores duros - O ou F) (MAZUR et al., 2017). De acordo com YIPMANTIN et al. (2011), o sulfato é considerado como uma base limítrofe, enquanto que os íons metálicos de transição  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  são classificados como ácidos limítrofes e  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  são classificados como ácidos duros (ALFARRA, FRACKOWIAK e BÉGUIN, 2004; PUSZYŃSKA-TUSZKANOW et al., 2011). Com base na teoria de HSAB e no papel desempenhado pelos polissacáridos sulfatados na ligação do metal, é possível justificar a maior afinidade entre os grupos sulfato da resina natural para os metais de transição.

As algas vermelhas apresentaram maior seletividade para os íons Cu, seguidos pelos íons Zn e Ni, respectivamente. A maior seletividade para  $Cu^{2+}$  também pode ser justificada por sua menor dureza em comparação com outros metais de ( $\eta_{Cu} = 8,3$ ,  $\eta_{Ni} = 8,5$ ,  $\eta_{Zn} = 10,8$  (PEARSON, 1988)), sendo este íon preferencialmente ligado aos grupos galactanos. Com base nos dados de dureza, o níquel deveria ser o íon seguinte na ordem de seletividade. No entanto, como a concentração de Zn no efluente sintético é duas vezes a concentração de Ni e Cu, é provável que a sua afinidade para a biomassa tenha sido afetada positivamente.

Comparando os resultados obtidos entre as algas *G. cervicornis* na sua forma bruta e saturada com Ca, observou-se uma diminuição dos valores  $K_{Ni}$  e  $K_{Zn}$  em mais de 50 %. É possível que os íons Zn e Ni desloquem mais facilmente os íons monovalentes Na e K que estão presentes na alga bruta, mas que não estão presentes na biomassa carregada com Ca. Por outro lado, o  $K_{Cu}$  obtido para as algas *G. cervicornis* bruta e na forma Ca não apresenta diferença significativa dentro da faixa de erro, indicando que as duas formas de algas têm uma afinidade muito semelhante para os íons Cu.

Por fim, observa-se que as constantes de afinidade obtidas para as macroalgas marrons, apresentadas no Capítulo 3 na Tabela 11, apresentam o mesmo comportamento de afinidade para os íons metálicos obtidos para as macroalgas vermelhas, sendo o cobre o íon com maior



afinidade para os grupos funcionais, seguido pelos íons Zn e Ni, respectivamente.

### 4.3.3 Cinéticas de troca iônica em sistema batelada

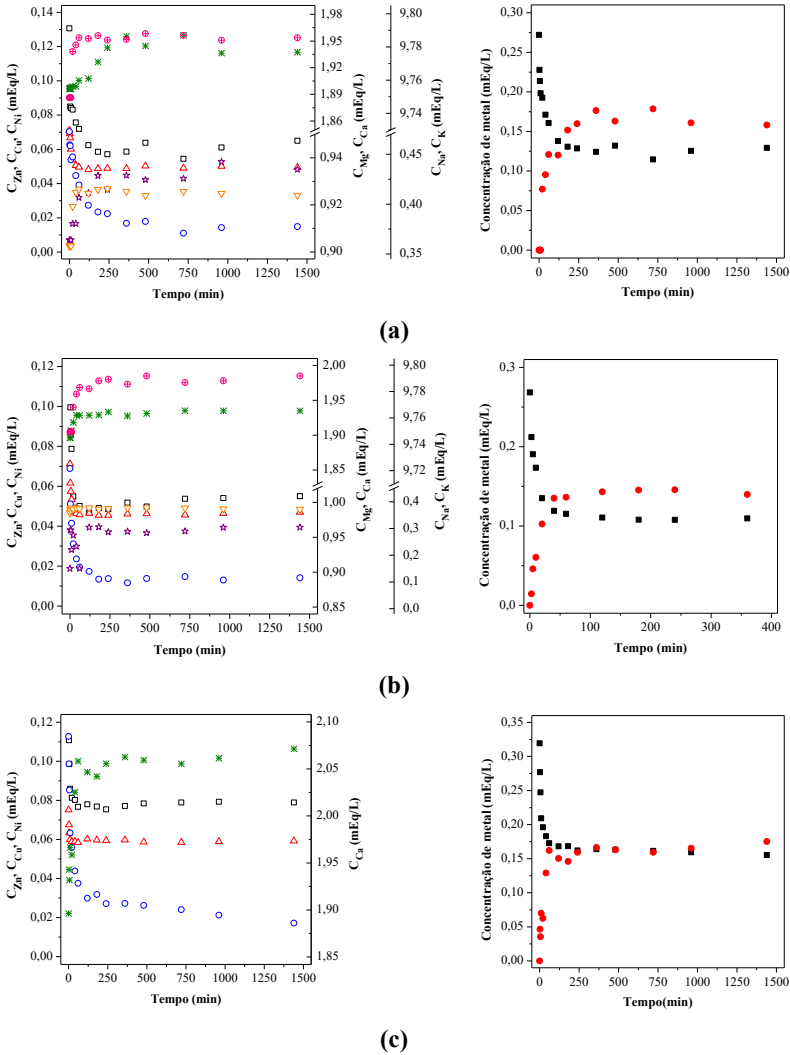
A Figura 31 mostra os perfis cinéticos de troca iônica para metais de transição (Zn, Ni e Cu) e metais leves (Na, K, Ca e Mg) e para as macroalgas vermelhas *G. caudata*, *G. cervicornis* e *Ca-G. Cervicornis* a fim de ilustrar o mecanismo de troca iônica que ocorre na ligação dos metais de transição.

Observa-se que a remoção de Cu, Zn e Ni ocorre mais rapidamente na fase inicial do experimento e reduz até atingir o equilíbrio (cerca de 120 min). A Figura 31 também mostra que, quando em contato com o efluente petroquímico sintético por um tempo suficiente, ocorre o deslocamento de cátions de metais leves (Na, K, Ca e Mg), originalmente ligados aos grupos funcionais em quantidades muito próximas aos íons de transição que são removidos da solução. Este resultado confirma que a troca iônica é o mecanismo predominante envolvido na remoção de metais de transição presentes no efluente estudado, utilizando-se as algas vermelhas *G. caudata* e *G. cervicornis*, com uma razão estequiométrica 2:1 entre os cátions monovalentes e 1:1 para os cátions divalente e 1:1.

A capacidade de remoção de Zn, Ni e Cu, em condições de equilíbrio, utilizando as três algas variou entre 0,03 e 0,05 mEq/g para Zn, entre 0,03 e 0,06 mEq/g para Cu e entre 0,01 e 0,02 mEq/g para Ni. A alga *G. cervicornis* apresentou uma capacidade de remoção total ligeiramente maior que *G. caudata* (0,105 mEq/g e 0,096 mEq/g, respectivamente). A alga *Ca-G. cervicornis* apresentou uma capacidade de remoção total de 0,104 mEq/g, muito semelhante à obtida para alga bruta, o que indica que o tratamento com Ca não afeta o desempenho da alga. No entanto, a *Ca-G. cervicornis* apresenta uma maior capacidade de remoção de cobre (de 0,037 na alga bruta para 0,058 mEq/g na forma Ca) e menor ligação para zinco (de 0,052 para 0,035 mEq/g) e níquel (de 0,017 para 0,011 mEq/g).

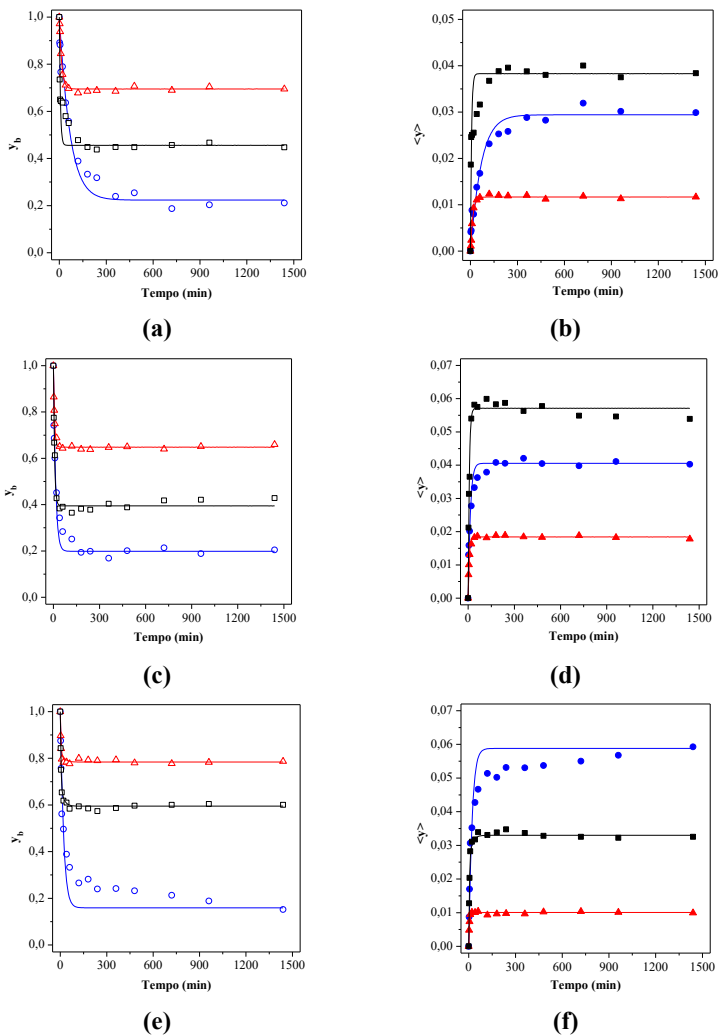
A Figura 32 (a-f) mostra que o modelo de transferência de massa aplicado neste trabalho foi capaz de prever satisfatoriamente o perfil de concentração dos íons Zn, Ni e Cu nas fases sólida e líquida.

Figura 31 – Cinéticas de troca iônica para as espécies de Zn, Ni e Cu presentes no efluente petroquímico sintético usando a alga *G. caudata* bruta (a), *G. cervicornis* bruta (b) e *Ca-G. cervicornis* (c): □ - Zn, △ - Ni, ○ - Cu, \* - Ca, ⊕ - Na, ▽ - K, ☆ - Mg, ● - soma dos metais liberados, ■ - soma dos metais removidos.



Fonte: a autora (2017).

Figura 32 – Concentração experimental (símbolos) e estimada (linha) das espécies iônicas em fase líquida (símbolos vazados) e fase sólida (símbolos preenchidos) para a remoção dos metais pela alga *G. caudata* bruta (a-b), *G. cervicornis* bruta (c-d) e *Ca-G. cervicornis* (e-f):  $\square$  - Zn,  $\circ$  - Cu e  $\triangle$  - Ni.



Fonte: a autora (2017).

Os valores de  $D_h$  obtidos para todas as espécies metálicas e para todas as macroalgas testadas foram menores do que os seus coeficientes

de difusão iônica em solução aquosa ( $D_{m, Cu} = 7,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ;  $D_{m, Zn} = 6,9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  e  $D_{m, Ni} = 6,79 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) (MARCUS, 2015), o que pode indicar que a estrutura de gel das macroalgas constitui uma resistência à transferência de íons para os sítios de ligação. De acordo com os resultados obtidos experimentalmente, os íons zinco e níquel difundem mais rapidamente do que os íons cobre.

A Tabela 22 lista as constantes de tempo de difusão ( $\tau_d$ ), os coeficientes de transferência de massa para a difusão intrapartícula ( $k_p \times a_p$ ) e o coeficiente de difusão homogênea intrapartícula ( $D_h$ ) obtidas pela modelagem cinética de troca catiônica, em sistema batelada, considerando a resistência de transferência de massa interna na partícula descrita pelo modelo de força motriz linear (LDF), descrito na Seção 2.5 desta tese.

Tabela 22 – Parâmetros estimados pelo modelo de transferência de massa e capacidade de sorção no equilíbrio ( $L_p = 0,235 \text{ mm}$ ;  $V = 0,05 \text{ L}$ ;  $W = 0,075 \text{ g}$ ).

	<b>Metal</b>	<i>G. caudata</i>	<i>G. cervicornis</i>	<i>Ca-G. cervicornis</i>
<b>q</b> (mEq/g)	Zn	0,047	0,051	0,036
	Ni	0,015	0,017	0,011
	Cu	0,035	0,037	0,058
<b><math>k_{p,i} \times a_p</math></b> (1/min)	Zn	$7,6 \times 10^{-2}$	$6,4 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-1}$
	Ni	$4,9 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-1}$	$3,1 \times 10^{-1}$
	Cu	$4,0 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-2}$	$9,0 \times 10^{-3}$
<b><math>\tau_{d,i}</math></b> (min)	Zn	39	47	19
	Ni	61	29	10
	Cu	800	179	330
<b><math>D_{h,i}</math></b> ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	Zn	$2,3 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^{-7}$
	Ni	$1,5 \times 10^{-7}$	$3,2 \times 10^{-7}$	$9,5 \times 10^{-7}$
	Cu	$1,2 \times 10^{-8}$	$5,1 \times 10^{-8}$	$2,8 \times 10^{-8}$
<b><math>S_R^2</math></b> (mEq/L) <sup>2</sup>	Zn	$1,9 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-4}$
	Ni	$1,8 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$
	Cu	$3,8 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-3}$	$8,6 \times 10^{-3}$

Fonte: a autora (2017).

Correlacionando-se esses resultados com os dados obtidos no Capítulo 3, em especial na Tabela 13, observa-se que, embora as algas

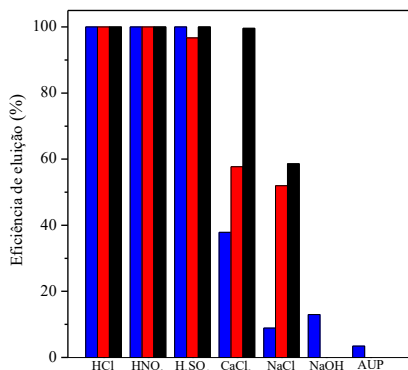
marrons apresentem quase o dobro de grupos funcionais disponíveis para troca iônica (aproximadamente 2,2 mEq/g e 1,2 meq/g para macroalgas marrons e vermelhas, respectivamente), as capacidades de sorção para os íons metálicos presentes no efluente petroquímico são muito semelhantes quando submetidas às mesmas condições iniciais. Com isso, é possível supor que para efluentes com baixa concentração de íons metálicos, ambas as espécies de macroalgas podem ser usadas em sistemas de tratamento com considerável eficiência.

#### 4.3.4 Estudos de eluição e regeneração em sistema batelada

Além de potenciar a reutilização de biomassa num novo ciclo de saturação, o processo de eluição permite que os íons metálicos concentrados na solução de eluente possam ser recuperados - por exemplo, por um processo de eletrólise - e retornar ao setor industrial como matéria-prima. Além disso, uma remoção dos metais da biomassa também diminui os problemas ambientais causados pelo depósito de resíduos tóxicos em aterros sanitários. É importante, contudo, que após a etapa de eluição a biomassa apresente características próximas das iniciais, isto é, com uma pequena quantidade de metal ligado e sem danos ou alterações na sua estrutura.

No que diz respeito à determinação do melhor eluente para o processo, a Figura 33 mostra as eficiências de eluição obtidas para os metais de transição usando diferentes reagentes, após um tempo de contato de 24 h.

Figura 33 – Eficiência de eluição para ■ - Zn, ■ - Ni e ■ - Cu usando diferentes soluções eluentes a 0,1 M: AUP – água ultrapura.



Fonte: a autora (2017).

As eficiências de eluição para os metais Zn, Ni e Cu são muito próximas a 100 % para todos os ácidos testados (HCl, HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), o que está de acordo com os resultados relatados na literatura (SINGH, KUMAR e GAUR, 2008; BAKATULA et al., 2014; HACKBARTH et al., 2015; JAYAKUMAR, RAJASIMMAN e KARTHIKEYAN, 2015). Os íons metálicos, tais como Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Mn<sup>2+</sup>, que são sorvidos a pH > 5, podem ser dessorvidos a pH < 2 (WASE e FORSTER, 1997).

Para a solução de CaCl<sub>2</sub>, as eficiências de eluição foram aproximadamente 100, 58 e 38 % para Zn, Ni e Cu, respectivamente. Isto indica que o Zn pode ser facilmente deslocado pelo Ca, enquanto a ligação entre os íons Cu e os grupos funcionais presentes na superfície da alga parece ser mais "forte". Estes resultados estão de acordo com as constantes de afinidade obtidas através do modelo de equilíbrio.

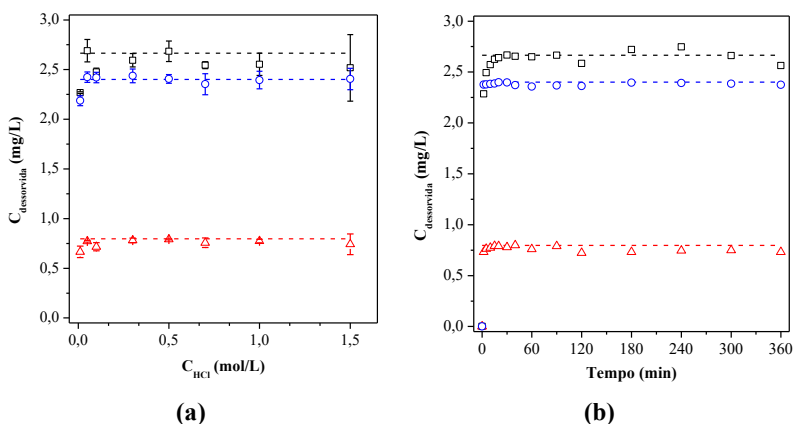
Foram obtidos resultados de eluição ineficientes para os testes realizados com soluções de água ultrapura (AUP), NaCl e NaOH. Para solução de NaCl, as eficiências de eluição foram de 59, 52 e 9 % para Zn, Ni e Cu, respectivamente. Em relação ao uso de NaCl, MAZUR et al. (2017) relataram uma modificação na estrutura da biomassa para uma consistência pastosa quando ela foi regenerada com solução de NaCl após a etapa de eluição. Esta condição pode ser um resultado da solubilização dos alginatos pelo íon Na<sup>+</sup> (DAVIS, VOLESKY e MUCCI, 2003) e/ou devido ao aumento da pressão osmótica dentro das células durante a lavagem com água destilada, causando sua desintegração por ruptura da parede celular (ALVINO, SKRIBA e KUNIN, 1983). É possível que a eficiência de eluição obtida para NaCl seja devido à solubilização parcial dos polissacáridos presentes na parede celular. A eluição quase nula obtida com a solução de NaOH 0,1 M (pH em torno de 13) evidencia que um valor de pH elevado inibe a remoção de metal da biomassa, confirmando que os íons metálicos são mais facilmente removidos da biomassa pela ação dos íons H<sup>+</sup> presentes nas soluções ácidas. Além disso, valores de pH acima de 9 podem acelerar a degradação da estrutura das células das algas. Finalmente, a água ultrapura não foi capaz de deslocar os íons metálicos da superfície da biomassa, o que confirma que o mecanismo principal no processo de eluição é um processo de troca catiônica.

Com base nos resultados obtidos, optou-se por utilizar soluções de HCl como eluente, devido à sua elevada eficiência de eluição, tal como apresentado na literatura, a facilidade de manuseio e armazenamento e por evitar processos de precipitação no leito (KUYUCAK e VOLESKY,

1989; ALDOR, FOUREST e VOLESKY, 1995; HASHIM, TAN e CHU, 2000; CHEN e YANG, 2005; GONG et al., 2005).

Os testes de eluição seguintes foram realizados utilizando soluções de HCl com diferentes concentrações, variando entre 0,01 M (0,03 % HCl) e 1,5 M (HCl a 4,5 %), como pode ser observado na Figura 34a. Verifica-se que a eficiência de eluição para as espécies de Zn, Ni e Cu foi superior a 90 % para toda a faixa de concentração testada. Embora uma solução de HCl menos concentrada já exibe elevada eficiência de eluição, foi escolhida uma concentração intermédia de HCl 0,5 M (1,5 %) nos seguintes testes, uma vez que uma elevada concentração de  $H^+$  potencializa a transferência de massa dos prótons presente na solução para a parede da biomassa. Por outro lado, uma alta concentração de  $H^+$  pode causar sérios danos à biomassa e, conseqüentemente, reduzir a capacidade de remoção nos ciclos seguintes (CHOJNACKA, CHOJNACKI e GÓRECKA, 2005).

Figura 34 –(a) Dados de equilíbrio de eluição para *Me-G. cervicornis* usando diferentes concentrações de HCl. (b) Cinética de eluição para *Me-G. cervicornis* usando HCl 0,5 M:  $\square$  - Zn;  $\circ$  - Cu;  $\triangle$  - Ni; - - - concentração de metal na fase líquida considerando o deslocamento total dos metais presentes na biomassa.



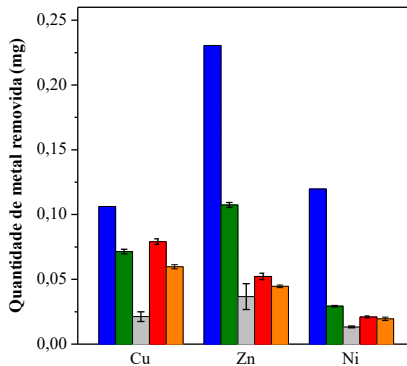
Fonte: a autora (2017).

A Figura 34b mostra o comportamento cinético de eluição das espécies metálicas a partir da biomassa carregada. O processo de eluição utilizando HCl a 1,5 % (0,5 M) é rápido, sendo o equilíbrio atingido em cerca de 30 min, o que é um resultado interessante, uma vez que a etapa de eluição deve ser mais rápida do que a etapa de saturação.

A perda de massa causada pelo processo de eluição em batelada também foi avaliada, sendo de aproximadamente 20 % ( $15 \pm 2$  mg). De acordo com Pozdniakova et al. (2016), a libertação de material solúvel presente na estrutura da biomassa, como íons e moléculas orgânicas menores, está relacionada com a perda de biomassa após a etapa de eluição (ou de lavagem com ácido). Este fator necessita de ser considerado na concepção de uma instalação de troca catiônica para vários ciclos de saturação/eluição/regeneração numa coluna de leito fixo.

Em relação ao processo de regeneração, realizado com soluções de NaCl 0,5 M e CaCl<sub>2</sub>, a Figura 35 apresenta a influência deste processo sobre a capacidade de remoção dos metais de transição em um segundo ciclo de saturação (após o processo de eluição).

Figura 35 – Quantidade de metal removida do efluente petroquímico sintético usando a alga *G. cervicornis* nas formas: ■ - bruta (primeiro ciclo), ■ - protonada após eluição - ■ regenerada com CaCl<sub>2</sub> e ■ - regenerada com NaCl. ■ - quantidade de metal inicialmente em solução.



Fonte: a autora (2017).

Observa-se que o uso de biomassa protonada resultou em uma redução considerável na capacidade de remoção de todos os metais de transição. A etapa de eluição provoca a protonação dos sítios de ligação e, assim, os íons H<sup>+</sup> realizam a troca com os cátions metálicos num segundo ciclo de saturação. Isto resultou numa diminuição do pH da solução de 6,3 para 3,6 e também numa competição entre os íons H<sup>+</sup>, em maior concentração, com os íons metálicos pelos mesmos sítios, conforme já relatado por Hackbarth et al. (2014).

A biomassa regenerada com CaCl<sub>2</sub> e NaCl apresentou maior capacidade de remoção dos metais de transição quando comparadas à alga



protonada. Nesses ensaios, a variação do pH foi pequena (de 6,3 a 5,3 e 4,9 para as algas regeneradas com  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{NaCl}$ , respectivamente), o que indica que a conversão dos grupos funcionais na forma Na foi menos eficiente que a forma Ca e pequena quantidade de sítios de ligação podem ainda estar protonados.

Observou-se uma diminuição na capacidade de remoção de 36 % para Zn e 10 % para Ni quando se utilizou  $\text{CaCl}_2$  como regenerante, em comparação com o primeiro ciclo utilizando algas brutas. Para o cobre, o desempenho foi muito semelhante ao obtido no primeiro ciclo de saturação. Os resultados obtidos quando o  $\text{NaCl}$  foi utilizado como regenerante foram significativamente piores, com uma diminuição na capacidade de remoção de 41 % para o Zn, 12 % para o Ni e 16 % para o Cu. A perda de massa após a etapa de regeneração também foi avaliada, sendo de aproximadamente 21 e 23 % para  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{NaCl}$ , respectivamente.

Com base nestes resultados, conclui-se que a biomassa regenerada com solução de cloreto de cálcio apresentou um melhor desempenho para a remoção dos metais de transição do que as algas regeneradas de Na.

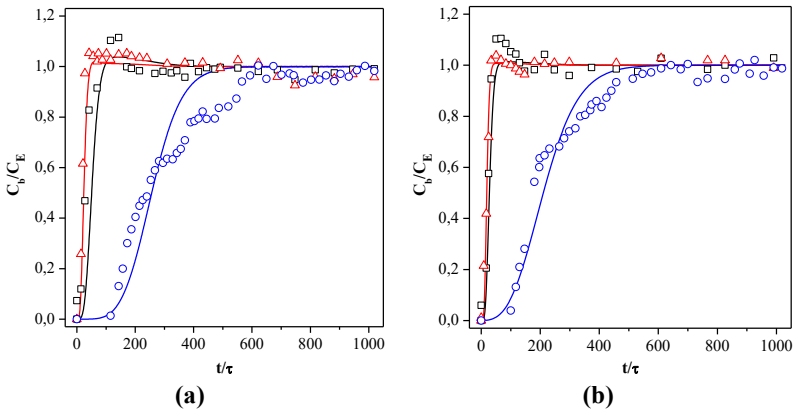
Esse resultado pode estar diretamente relacionado à conversão não eficiente dos grupos funcionais na forma Na. À medida que os íons  $\text{Ca}^{2+}$  apresentam maior afinidade para os grupos funcionais, o processo de regeneração ocorre mais rapidamente quando comparado à regeneração com sais de sódio. Este fato foi crucial para a escolha de  $\text{CaCl}_2$  como regenerante para aplicação em uma coluna de leito fixo.

A escolha adequada do regenerante é essencial para otimizar o processo de troca iônica usando algas como resinas naturais em sistema contínuo, uma vez que esta decisão afeta diretamente a vida útil do leito e, conseqüentemente, sua viabilidade econômica. Nesse sentido, considerando a operabilidade da coluna e sabendo que a etapa de eluição/regeneração deve levar o menor tempo possível, foi decidido usar soluções de cloreto de cálcio no passo de regeneração.

#### **4.3.5. Curvas de ruptura de troca iônica usando uma coluna de leito fixo**

A Figura 36 apresenta as curvas de ruptura de troca iônica para as espécies de Cu, Zn e Ni, presentes no efluente petroquímico sintético, utilizando as algas *G. cervicornis* bruta e após a etapa de eluição e regeneração, bem como as curvas de ruptura preditas pelo modelo de transferência de massa, apresentado na Seção 2.6 desta tese.

Figura 36 – Curvas de ruptura de troca iônica para as espécies de  $\square$  - Zn,  $\circ$  - Cu e  $\triangle$  - Ni usando a alga (a) *G. cervicornis* bruta e (b) após etapa de regeneração com  $\text{CaCl}_2$  até  $t/\tau \approx 1000$ : — predição do modelo de transferência de massa.



Fonte: a autora (2017).

Pode-se observar que, para ambos os ciclos, as curvas de ruptura de Zn e Ni são obtidas mais rapidamente do que as curvas para o Cu, resultado que está em conformidade com as constantes de afinidade obtidas nos ensaios em batelada. Para o primeiro ciclo, a capacidade total de operação foi de 0,25 mEq/g, sendo 0,22, 0,02 e 0,01 mEq/g para Cu, Zn e Ni, respectivamente, enquanto que a capacidade total de operação para o segundo ciclo foi 0,24 mEq/g, sendo 0,21, 0,02 e 0,01 mEq/g para Cu, Zn e Ni. A capacidade de operação obtida para cada cátion metálico está de acordo com a ordem de constantes de afinidade de equilíbrio apresentada na Tabela 21. O comportamento observado para esta alga é semelhante ao observado para a macroalga marrom *L. hyperborea* apresentada no Capítulo 3 desta tese.

Para a 1ª saturação foram utilizados os parâmetros de equilíbrio obtidos para a alga bruta e para a 2ª saturação foram utilizados os parâmetros de equilíbrio obtidos para a alga carregada com Ca. É importante ressaltar também que a perda de massa foi considerada no cálculo das capacidades de operação apresentadas anteriormente.

Como observado na Fig. 36, há um pequeno *overshoot* nas curvas de ruptura para as espécies de Zn e Ni. Isso significa que parte destes íons, que se ligaram a biomassa num primeiro momento, foi sendo gradativamente substituída pelo Cu ao longo do processo de saturação. Além disso, é possível que parte dos metais divalentes (Ca e Mg)

presentes no efluente sintético em concentrações muito superiores a dos metais de transição, também se liguem parcialmente à superfície da biomassa, libertando as espécies de Zn e Ni.

É interessante ressaltar que a concentração inicial dos metais leves no efluente sintético, em mEq/L, é cerca de 50 vezes maior do que a concentração dos íons Cu, Ni e Zn. Se consideradas apenas as concentrações de íons divalentes presentes na solução, sua concentração é 5 vezes maior do que a concentração de íons de metais de transição. Como a seletividade é uma função da concentração iônica, ela pode ser alterada com a variação da concentração interna no leito. Portanto, a substituição dos íons metálicos inicialmente ligados aos locais ativos por outros presentes em solução pode ocorrer até atingir determinado equilíbrio.

Para o primeiro ciclo de saturação, foi obtida uma capacidade de serviço, até o ponto de ruptura de 0,5 mg Cu/L, de 1209 BV, tratando 18 L de influente. Uma capacidade de serviço semelhante (1225 BV) foi obtida para o 2º ciclo, tratando 14 L de influente. A concentração utilizada como ponto de ruptura está abaixo do limite de descarga proposto pela legislação brasileira para efluentes industriais, conforme apresentado na Tabela 1 (CONAMA, 2005).

As análises geométricas para as colunas de leito fixo são importantes para um comportamento hidrodinâmico adequado tanto em laboratório ou em escala piloto. As seguintes analogias são das mais importantes para evitar a má distribuição do escoamento e a contenção de líquido:

$L_b/D_C \geq 5$ ;  $D_C/D_p \geq 12 - 30$ ;  $L_b/D_p \geq 50 - 150$   
(INGLEZAKIS e ZORPAS, 2012). De acordo com os valores apresentados na Tabela 23, os parâmetros  $L_b/D_C$  e  $L_b/D_p$  estão de acordo

com os valores recomendados na literatura, enquanto o parâmetro  $D_C/D_p$  está ligeiramente abaixo do valor esperado. É interessante enfatizar que as partículas de algas são bastante irregulares em tamanho e diâmetro. O valor de  $D_p$  utilizado neste trabalho é uma aproximação para um diâmetro de partícula esférico e, sendo este um valor aproximado, é possível considerar que o desvio do valor esperado para a razão  $D/D_p$  não provoque danos no comportamento hidrodinâmico da coluna.

Observa-se que para uma altura de leito de 20,5 cm e uma taxa de alimentação de 41,3 BV/h (primeira coluna), a região de transferência de massa ( $L_{MTZ}$ ) para o Cu foi de 20,1 cm, com uma fração de leito não utilizado ( $f_{LUB}$ ) de 49 %. Para a segunda coluna, o  $L_{MTZ}$  foi de 14,0 cm para o Cu, utilizando uma altura de leito de 17,0 cm e uma taxa de alimentação de 51,6 BV/h, gerando uma ( $f_{LUB}$ ) de 41 %.

Tabela 23 – Resultados para a troca iônica das espécies metálicas presentes no efluente petroquímico sintético obtidos em coluna de leito fixo com a alga *G. cervicornis* bruta (1º ciclo) e após regeneração com  $\text{CaCl}_2$  (2º ciclo).

(continua)

Parâmetros	1º ciclo	2º ciclo
$L_b$ (cm)	20,5	17
$L_b/D_c$	8,2	6,8
$L_b/D_p$	83,4	69,1
$D_c/D_p$	10,2	10,2
$W$ (g)	8,55	6,84
$Q$ (mL/min – BV/h)	10,0 – 41,3 <sup>a</sup>	10,0 – 51,6 <sup>a</sup>
	5,0 – 20,6 <sup>b</sup>	
$\varepsilon$	0,86	0,86
$Pe$	167	138
$f_s$	0,45	0,45
$\tau$ (min)	8,61 <sup>a</sup>	7,18 <sup>a</sup>
	17,22 <sup>b</sup>	14,36 <sup>b</sup>
$u$ (cm/s)	0,04 <sup>a</sup>	0,04 <sup>a</sup>
	0,02 <sup>b</sup>	
$D_{az}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$4,9 \times 10^{-3}$ <sup>a</sup>	$4,9 \times 10^{-3}$ <sup>a</sup>
	$2,4 \times 10^{-3}$ <sup>b</sup>	
$V_{\text{tratado}}/V_{\text{eluição}}$	511	
Quantidade de eluente (g <sub>HCl</sub> /L <sub>resina</sub> ) <sup>c</sup>	215	

<sup>a</sup> etapa de saturação; <sup>b</sup> etapa de eluição; <sup>c</sup> para eficiência de eluição de 90 %.

Tabela 23 – Resultados para a troca iônica das espécies metálicas presentes no efluente petroquímico sintético obtidos em coluna de leito empacotado com a alga *G. cervicornis* bruta (1º ciclo) e após regeneração com  $\text{CaCl}_2$  (2º ciclo).

(conclusão)

Parâmetros	1º ciclo			2º ciclo		
	Zn	Ni	Cu	Zn	Ni	Cu
$R^2$	0,817	0,874	0,846	0,943	0,979	0,930
$q_{E,i}$ (mEq/g)	0,02	0,01	0,22	0,02	0,01	0,21
$\zeta_i$	0,8	1,5	1,3	0,7	1,3	1,4
$N_{d,i}$	0,18	0,30	0,05	0,39	0,74	0,02
$\tau_{d,i}$ (min)	47	29	179	19	10	330
$t_{b,i}$ (BV)	35	16	735	26	12	633
$t_{st,i}$ (BV)	172	110	1438	146	119	1079
$t_{e,i}$ (BV)	463	162	3415	210	196	3202
$L_{MTZ}$ (cm)	32,8	35,1	20,1	28,1	30,4	14,0
$f_{LUB}$ (%)	80	86	49	83	90	41
Volume de eluente (BV)	13	12	13			

<sup>a</sup> etapa de saturação; <sup>b</sup> etapa de eluição; <sup>c</sup> para eficiência de eluição de 90 %.

Fonte: a autora (2017).

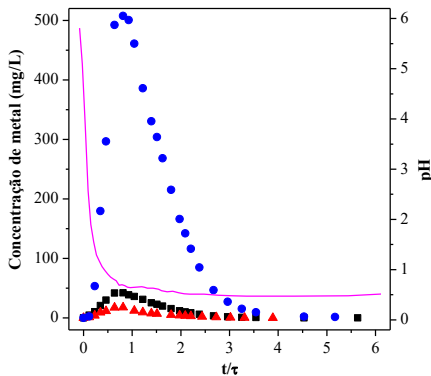
No entanto, a região de transferência de massa para as espécies de Zn e Ni apresentou um comportamento inverso ao obtido para as espécies de cobre. Na 1ª coluna, o valor de  $L_{MTZ}$  obtido foi de 32,8 e 35,1 cm, com uma  $f_{LUB}$  de 80 e 86 % para Zn e Ni, respectivamente. Para a 2ª coluna, o valor de  $L_{MTZ}$  obtido foi de 28,1 e 30,4, com uma  $f_{LUB}$  de 83 e 90 % para Zn e Ni, respectivamente. Como o comprimento da zona de transferência de massa é maior do que a altura do leito pode concluir-se que a zona de troca não estava totalmente desenvolvida dentro da coluna e as espécies de Zn e Ni saem da coluna antes do equilíbrio ser atingido. Em vazões mais baixas, a distribuição hidráulica no leito fixo pode ser fraca, e em vazões elevadas os efeitos cinéticos podem afetar a taxa de troca iônica, resultando na deterioração da qualidade da solução tratada em ambos os casos (MAZUR et al., 2017). Assim, é recomendado uma faixa de vazão entre 4 e 40 BV/h (DARDEL e ARDEN, 2008), e os fluxos utilizados

neste trabalho estão muito próximos do limite superior de acordo com esta faixa.

O modelo apresentou correlação com os valores experimentais e poderá ser uma ferramenta matemática para a otimização do processo de troca catiônica. O modelo também prediz o *overshoot* verificado nos experimentos, o que indica uma troca iônica competitiva entre todas as espécies metálicas. A resistência à transferência de massa de cada espécie metálica utilizada para simulação foi obtida a partir do estudo cinético de batelada. Para as simulações no 1º e 2º ciclos, foi utilizado o número de Peclet de 167 e 138 ( $Pe = 2L_b/D_p$ ), calculado utilizando as alturas do leito (20,5 cm e 17 cm), resultando em um coeficiente de dispersão axial de 0,005 cm<sup>2</sup>/s ( $D_{az} = u_i L_b / Pe$ ).

A Figura 37 mostra a curva de eluição para as espécies de Zn, Ni e Cu. A etapa de eluição foi realizada no modo contracorrente, pois as camadas que estão menos saturadas serão as primeiras eluídas, sendo necessário um menor volume de eluente, uma vez que as espécies metálicas não têm de ser empurrados através de todo o leito (DARDEL e ARDEN, 2008).

Figura 37 – Curvas de eluição usando 0,5 M HCl após primeiro ciclo de saturação da alga *G. cervicornis* bruta: ■ Zn, ● Cu, ▲ Ni e — pH.



Fonte: a autora (2017).

Os resultados da eluição utilizando HCl a 1,5 % (0,5 M) e uma vazão de 20,6 BV/h são mostrados na Tabela 23. Obteve-se 90 % de eficiência de eluição para todas as espécies metálicas, com volume de eluente entre 12 e 13 BV e tempo de 34 min para Ni, 37 min para Zn e 39 min para Cu. A proporção de  $V_{tratado}/V_{eluição}$  foi de 511, considerando o

menor BV obtido para cada um dos metais. Apesar de ser uma razão considerável, utilizou-se uma quantidade elevada de g de HCl por litro de biomassa na experiência, o que denota que foi necessário um excesso de ácido para deslocar os metais ligados na resina.

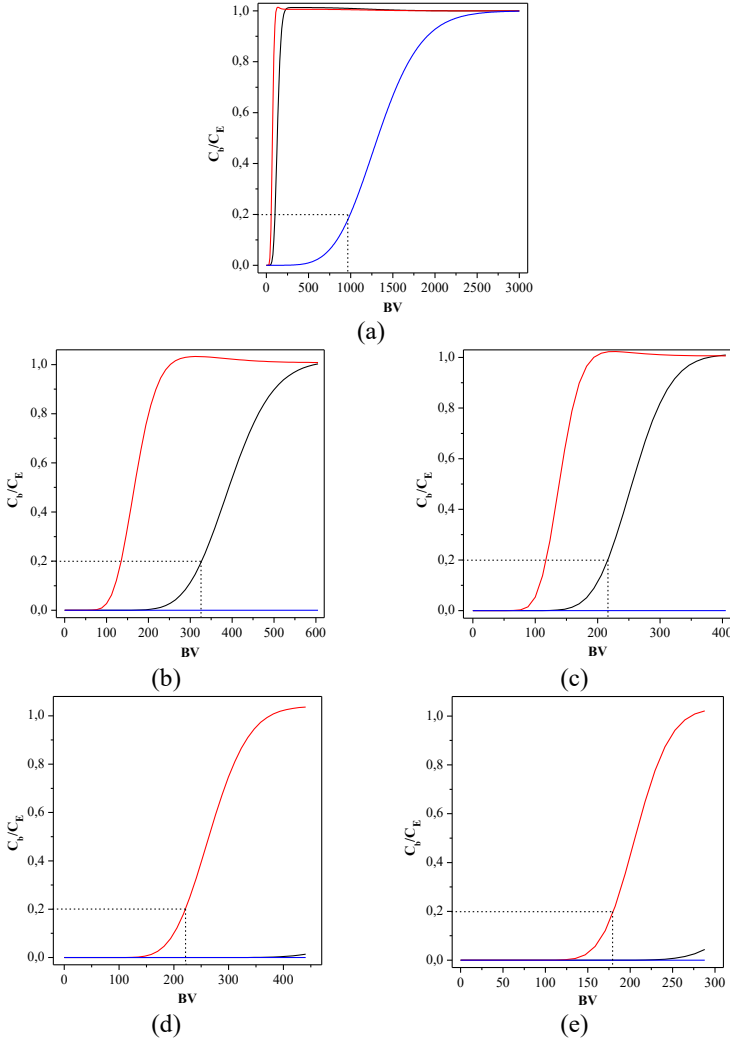
O perfil da curva de eluição apresenta um pico de concentração observado nos primeiros minutos de operação, seguido por uma cauda prolongada. A concentração máxima foi obtida com 5 BV e contém os metais de transição em concentrações de 507, 42 e 17 mg/L para Cu, Zn e Ni, respectivamente. O perfil de ruptura do pH pode ser utilizado como um indicador das curvas de eluição dos metais de transição, como mostrado na Figura 37. Quando o valor de pH na saída da coluna atinge o pH da solução de eluente, o pico de concentração de metal na curva de eluição é atingido e metade do volume de eluente requerido é consumido.

A fim de separar e recuperar cada espécie metálica individualmente foi proposta uma estratégia de tratamento para o efluente petroquímico sintético. O sistema proposto é constituído por 3 colunas em série: a primeira coluna é preenchida com *Ca-G. cervicornis*, onde as espécies de Cu são preferencialmente removidas, pois, como visto nos resultados de equilíbrio, as algas na forma de Ca têm uma afinidade menor para as espécies de Zn e Ni. A corrente de saída da primeira coluna, contendo principalmente Zn e Ni não removidos na primeira coluna, alimentará a segunda coluna. Como a afinidade da alga *G. cervicornis* bruta e *Ca-G. cervicornis* para as espécies de zinco e níquel são bastante diferentes, o Zn será preferencialmente removido nesta coluna. Finalmente, uma terceira coluna será alimentada com a corrente de saída da segunda coluna, onde as espécies de Ni serão retidas. O sistema proposto ainda possui 3 colunas em repouso projetadas para operar durante o processo de eluição das primeiras colunas.

Para determinar o empacotamento das colunas 2 e 3, foram utilizados os perfis de troca iônica obtidos com modelo matemático, considerando dois designs de operação: 1) três colunas em série empacotadas com *Ca-G. cervicornis* e 2) a primeira coluna contendo *Ca-G. cervicornis*, seguida por duas colunas em série empacotadas com a macroalga bruta.

As simulações, apresentadas na Figura 38, foram realizadas com base nos dados obtidos experimentalmente, com uma massa de 8 g de resina natural e altura do leito de 20,5 cm para cada uma das colunas e uma vazão de alimentação de 10 mL/min (44 BV/h).

Figura 38 – Modelo de transferência de massa predito para o esquema de tratamento do efluente petroquímico sintético com (a) 1ª coluna empacotada com *Ca-G. cervicornis*; (b) 2ª coluna empacotada com *G. cervicornis* bruta; (c) 2ª coluna empacotada com *Ca-G. cervicornis*; (d) 3ª coluna empacotada com *G. cervicornis* bruta e (e) 3ª coluna empacotada com *Ca-G. cervicornis*: — Zn, — Ni, — Cu e - - - ciclo de serviço.



Fonte: a autora (2017).



A Coluna 1 (Fig. 39a) foi simulada considerando uma concentração de alimentação de 2,0 mg Cu/L, 2,0 mg Ni/L e 4,0 mg Zn/L e estimou-se que 13,1 L de efluente seriam tratados até uma concentração de ponto de ruptura de Cu de  $C_b/C_E = 0,2$ , removendo 3,4 mg de Cu por g de resina natural, num tempo de 1312 min (964 BV - 21,9 h). Nesta primeira coluna, a capacidade de sorção de Zn e Ni seria de 0,2 e 0,1 mg/g, respectivamente. O comportamento descrito na modelagem para este ciclo de saturação está de acordo com os resultados experimentais, que podem ser observados na Figura 37b.

As Figuras 38b e 38c mostram os perfis previstos para a 2ª coluna empacotada com a alga *G. cervicornis* bruta e *Ca-G. cervicornis*, respectivamente, sendo alimentadas com a corrente de saída da 1ª coluna, isto é, a composição da alimentação da 2ª coluna varia ao longo do tempo e é dependente do rendimento da primeira coluna. Os tempos necessários para obter a concentração do ponto de ruptura, definida como 20% da entrada de Zn ( $C_b/C_E = 0,2$ ), foram de 445 min (327 BV - 7,4 h) e 294 min (216 BV - 4,9 h), respectivamente para a alga *G. cervicornis* bruta e *Ca-G. cervicornis*, obtendo-se 4,4 L e 2,9 L de efluente tratado com concentração de Zn inferior a 0,8 mg/L.

Para a terceira coluna, as Figuras 38d e 38c apresentam os perfis preditos para as colunas empacotadas com a alga *G. cervicornis* bruta e *Ca-G. cervicornis*, respectivamente. A concentração de ponto de ruptura para esta coluna foi definida como 20% de entrada de Ni ( $C_b/C_E = 0,2$ ) e foi obtida em 245 min (180 BV - 4,1 h) e 301 min (221 BV - 5,0 h), respectivamente para as algas *Ca-G. cervicornis* e *G. cervicornis* bruta, obtendo-se 2,4 L e 3,0 L do efluente tratado com concentração de Ni inferior a 0,4 mg/L. A Tabela 24 apresenta um resumo dos resultados obtidos pelas simulações.

Com base nestes resultados, sugere-se que as colunas 2 e 3 sejam empacotadas com a alga *G. cervicornis* bruta, no primeiro ciclo de saturação. No entanto, com relação à fase de regeneração, propõe-se que a 2ª e a 3ª colunas sejam submetidas apenas ao processo de eluição com HCl, seguido por uma fase de percolação de água para remover o excesso de  $H^+$  do leito. Esta estratégia foi escolhida tendo em vista as séries de seletividade dos grupos sulfônicos:  $Cu^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+ > H^+$  (MAZUR et al., 2017), ou seja, quando as algas estão na forma bruta, é provável que os íons Zn e Ni sejam trocados com íons Na e K, pois a capacidade de troca iônica destes íons foi claramente diminuída quando as algas estavam na forma de Ca. Desta forma, pode ser previsto que os íons Zn e Ni serão facilmente trocados com a biomassa na forma de  $H^+$ . Além disso, como a concentração de zinco e níquel na alimentação destas

colunas é baixa, bem como a capacidade de remoção para esses metais, presume-se que a troca desses metais de transição com  $H^+$  não promoveria uma diminuição significativa do pH do leito, que poderia afetar a capacidade de remoção do leito para metais de transição. Para provar esta hipótese, são necessários ensaios futuros com algas protonadas e efluentes livres de Cu. A estratégia completa de tratamento proposta pode ser vista na Figura 39.

Tabela 24 – Predições obtidas pelo modelo de transferência de massa para o esquema de tratamento do efluente petroquímico sintético:  $[Zn] = 4,0 \text{ mg/L}$ ;  $[Ni] = 2,0 \text{ mg/L}$ ,  $[Cu] = 2,0 \text{ mg/L}$ ,  $W = 8,0 \text{ g}$ ;  $Q = 10 \text{ mL/min}$ ;  $L_b = 20,5 \text{ cm}$ .

	<b>Empacotamento</b>	<b>Volume tratado (L)</b>	<b>Tempo</b>
<b>Coluna 1</b>	<i>Ca-G. cervicornis</i>	13,1 <sup>a</sup>	1312 min
		964 BV	
<b>Coluna 2</b>	<i>Ca-G. cervicornis</i>	2,9 <sup>b</sup>	294 min
		216 BV	
		4,4 <sup>b</sup>	
<b>Coluna 3</b>	<i>G. cervicornis</i> bruta	327 BV	445 min
		2,4 <sup>c</sup>	
		180 BV	
		3,0 <sup>c</sup>	
	<i>Ca-G. cervicornis</i>	221 BV	245 min
	<i>G. cervicornis</i> bruta		301 min

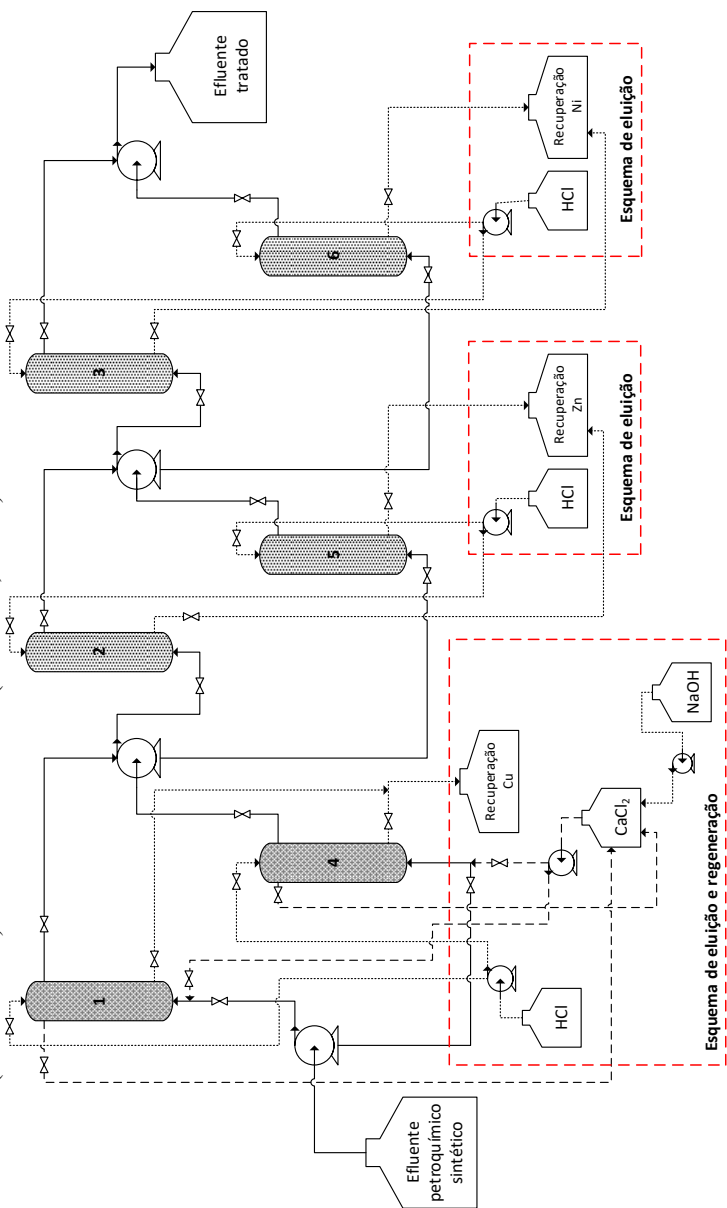
<sup>a</sup> até  $[Cu] = 0,4 \text{ mg/L}$ ; <sup>b</sup> até  $[Zn] = 0,8 \text{ mg/L}$ ; <sup>c</sup> até  $[Ni] = 0,4 \text{ mg/L}$ .

Fonte: a autora.

O esquema de regeneração proposto para as Colunas 1 e 4 segue o procedimento realizado nas experiências em colunas, descrito na Seção 4.2.7.

Outro aspecto interessante do esquema de tratamento é o ciclo de serviço obtido para cada coluna. Note que o tempo de saturação para a 1ª coluna é cerca de 3,0 vezes o tempo necessário para saturar a 2ª coluna e 4,4 vezes o tempo necessário para a 3ª coluna. Com isso, é necessário ter mais três colunas em *stand-by*, que operam durante o processo de regeneração das colunas iniciais. Uma vez que os parâmetros operacionais para estas colunas são idênticos ao das colunas iniciais, os resultados esperados são os mesmos que os obtidos anteriormente.

Figura 39 – Esquema simplificado para o tratamento do efluente petroquímico sintético utilizando colunas empacotadas com a alga *Ca-G. cervicornis* (Colunas 1 e 4) e *G. cervicornis* bruta (Colunas 2, 3 e 6).



Fonte: a autora (2017).

Desta forma, para o tratamento de 13 L de efluente petroquímico sintético em escala de laboratório, serão necessários aproximadamente 1300 min, equivalente a um ciclo na Coluna 1, 3 ciclos para a recuperação de Zn (Coluna 2 e 5) e 5 ciclos de recuperação de Ni (Coluna 3 e 6).

#### 4.4 CONCLUSÕES

As macroalgas vermelhas *Gracilaria caudata* e *Gracilaria cervicornis* foram aplicadas com êxito como trocadores catiônicos naturais para o tratamento de efluentes petroquímicos sintéticos contendo três cátions de metais de transição (Cu, Ni e Zn), permitindo a separação e recuperação dos metais de transição presentes na matriz aquosa complexa. O uso de um modelo heterogêneo considerando a presença de três grupos ligantes foi capaz de identificar a composição predominante de grupos sulfônicos na superfície das algas vermelhas, que está de acordo com os polissacarídeos presentes na sua estrutura.

A ligação das espécies metálicas ocorre pelo deslocamento de cátions metálicos leves (Na, K, Ca e Mg) ligados aos grupos funcionais. O equilíbrio de troca catiônica pode ser satisfatoriamente descrito usando o modelo multicomponente de Langmuir. As algas vermelhas apresentaram maior seletividade para os íons Cu, seguido pelos íons Zn e Ni, respectivamente.

Os ensaios de eluição em batelada mostraram bons resultados com solução eluente de HCl 0,5 M e tempo de contato mínimo de 3 h, recuperando todo o metal ligado à biomassa. A solução de CaCl<sub>2</sub> 0,5 M foi eficiente para a regeneração da alga *G. cervicornis* após o processo de eluição, preservando a capacidade de remoção para as espécies de cobre, mas com menor afinidade para o Zn e Ni, apresentando uma redução na capacidade de remoção em cerca de 50 e 15 % respectivamente.

Em relação aos ensaios de colunas de leito fixo, as curvas para o Zn e Ni rompem mais rapidamente do que a curva para o Cu, de acordo com as constantes de afinidade obtidas nos ensaios em batelada. A capacidade de operação no primeiro ciclo foi de 0,22, 0,02 e 0,01 mEq/g para Cu, Zn e Ni, respectivamente, após passagem de 88 L de efluente pela coluna (41,3 BV/h). 1 g de biomassa foi capaz de tratar 2,1 litros de efluente petroquímico sintético, com relação à remoção de Cu até o ponto de ruptura. Na segunda coluna, a capacidade de operação permaneceu constante, com 0,21, 0,02 e 0,01 mEq/g para Cu, Zn e Ni, respectivamente, após passagem de 87 L de efluente pela coluna (51,6 BV/h). Eficiências de eluição de 90 % foram obtidas com 13 BV de solução de HCl a 1,5 % após o 1º ciclo de saturação.

Um modelo de transferência de massa, considerando que a difusão intrapartícula dos íons é a etapa limitante e que o equilíbrio é dado pela equação multicomponente de Langmuir, foi capaz de prever o perfil de concentração das espécies metálicas na fase líquida e sólida nos ensaios em batelada e em coluna em leito fixo.

Com base nos resultados obtidos, foi proposta uma estratégia para aumentar o rendimento do tratamento do efluente utilizando uma coluna empacotada com a alga *G. cervicornis* saturada com Ca, ligada em série a outras 2 colunas, empacotadas com a alga *G. cervicornis* bruta, e com mais três colunas em stand-by, que serão usadas durante o processo de eluição e regeneração das demais colunas.



## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresentou a utilização de macroalgas marinhas marrons e vermelhas como resinas de troca iônica para a remoção de íons metálicos presentes em efluentes petroquímicos sintéticos e como uma alternativa de baixo custo. As principais conclusões obtidas com o estudo são apresentadas a seguir:

- as macroalgas estudadas - *Pelvetia canaliculata*, *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum*, *Fucus spiralis*, *Gracilaria caudata* e *Gracilaria cervicornis* – atuam como trocadores catiônicos naturais no processo de remoção de metais pesados de águas contaminadas devido aos grupos funcionais presentes na superfície da biomassa, que estão inicialmente ligados a cátions leves e que são trocados pelos metais de transição.

- a isoterma multicomponente de Langmuir foi capaz de fornecer informações importantes sobre a afinidade dos íons metálicos pelos grupos funcionais presentes nas seis macroalgas estudadas;

- a afinidade dos íons metálicos para os grupos funcionais presentes na superfície celular das macroalgas marrons e vermelhas segue a seguinte sequência:  $Cu > Zn > Ni$ ;

- o modelo de transferência de massa, considerando a difusão intrapartícula como uma etapa limitante, foi capaz de ajustar o perfil de concentração das espécies metálicas na fase líquida e sólida para os ensaios em batelada e em coluna de leito fixo;

- para as macroalgas marrons, a *L. hyperborea* apresentou maior afinidade para as espécies Zn, Ni e Cu do que as outras algas marrons. Para as algas vermelhas, a macroalga *G. cervicornis* apresentou melhores resultados de remoção das espécies metálicas;

- as capacidades de sorção das macroalgas vermelhas e marrons apresentaram valores muito próximos, sendo possível utilizar as duas espécies em sistemas de tratamento para remoção de íons metálicos;

- nos ensaios em colunas de leito fixo utilizando a alga *L. hyperborea*, as curvas de ruptura das espécies de Zn, Ni e Ca são obtidas em menor tempo do que para o Cu. O ciclo de serviço na primeira coluna,

relativo à remoção de cobre, foi de 1432 BV (7,2 BV/h). Para a segunda coluna, a capacidade de serviço foi de 166 BV (7.3 BV/h), referente à remoção de zinco e níquel. 1 grama de *L. hyperborea* foi capaz de tratar perto de 3,1 e 0,4 L das águas residuais petroquímicas, considerando as condições de operação estipuladas. A estratégia de tratamento definida para esse sistema inclui duas colunas de leito fixo em série, onde as espécies de Cu são separadas na primeira coluna e as espécies de zinco e níquel são retidos na segunda;

- com relação à eluição das colunas empacotadas com a alga *L. hyperborea*, uma eluição com 90 % de eficiência foi obtida com 10 BV e 6 BV de HCl a 1,2 %, para a primeira e segunda colunas, com uma proporção de  $V_{\text{tratado}}/V_{\text{efluente}}$  de 135 e 28, respectivamente. O perfil do pH durante a execução da eluição pode ser usado como um indicador para as curvas de eluição de metais de transição;

- nos ensaios em colunas de leito fixo utilizando a alga *G. cervicornis*, as curvas de ruptura dos íons Zn e Ni são obtidas mais rapidamente do que a curva do íon Cu. Foi obtida uma capacidade de serviço de 1209 e 1225 BV para o primeiro e segundo ciclos de saturação, respectivamente, até o ponto de ruptura do cobre. 1 g de biomassa foi capaz de tratar 2,1 litros de efluente petroquímico sintético, com relação à remoção dos íons Cu até o ponto de ruptura. Eficiências de eluição de 90 % foram obtidas com 13 BV de solução de HCl a 1,5 % após o 1º ciclo de saturação;

- com base nos resultados obtidos, foi proposta uma estratégia para aumentar o rendimento do tratamento do efluente utilizando uma coluna empacotada com a alga *G. cervicornis* saturada com Ca, ligada em série a outras 2 colunas, empacotadas com a alga *G. cervicornis* bruta, e com mais três colunas em stand-by, que serão usadas durante o processo de eluição e regeneração das demais colunas;

Considerando as conclusões acima apresentadas, pode-se afirmar que a utilização de materiais de origem biológica para a remoção de espécies metálicas de águas contaminadas tem um grande potencial para competir com as tecnologias convencionais.

Desta forma, sugerem-se os seguintes tópicos para desenvolvimento futuro do trabalho:



- ensaios em coluna de leito fixo utilizando as macroalgas *Laminaria hyperborea* e *Gracilaria cervicornis*, variando-se parâmetros como tamanho de partícula, vazão e pré-tratamento da biomassa;

- estudo mais aprofundado acerca da regeneração da biomassa para vários ciclos de saturação/eluição/regeneração/lavagem, a fim de avaliar a eficiência de dessorção e a deterioração da biomassa;

- estudo de uma proposta de tratamento do efluente petroquímico sintético que utilize colunas de leito fixo em série, sendo a primeira coluna empacotada com a alga *L. hyperborea*, para a remoção preferencial dos íons Cu, as segunda e terceira colunas empacotadas com a alga *G. cervicornis*, permitindo, assim, separar os íons Zn e Ni, respectivamente;

- identificação dos principais interferentes presentes nos efluentes reais e avaliação do seu efeito inibidor e/ou potenciador na troca iônica;

- realização de ensaios de troca catiônica usando outros efluentes industriais, tais como da indústria de galvanização e revestimento metálico.



## 6 REFERÊNCIAS

AGUAYO-VILLARREAL, I. A.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; MONTES-MORÁN, M. A.; REYNEL-AVILA, H. E. Batch and column studies of Zn<sup>2+</sup> removal from aqueous solution using chicken feathers as sorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 1, p. 67-76, 2011.

AHMADUN, F. R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2-3, p. 530-551, Oct 30 2009.

AHMADY-ASBCHIN, S.; ANDRES, Y.; GERENTE, C.; CLOIREC, P. L. Biosorption of Cu(II) from aqueous solution by *Fucus serratus*: surface characterization and sorption mechanisms. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6150-5, Sep 2008.

AJJABI, L. C.; CHOUBA, L. Biosorption of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> from aqueous solutions by dried marine green macroalga *Chaetomorpha linum*. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 11, p. 3485-9, Aug 2009.

AKSU, Z.; SAG, Y.; KUTSAL, T. The Biosorption of Copper(II) by *C. Vulgaris* and *Z-Ramigera*. **Environmental Technology**, v. 13, n. 6, p. 579-586, Jun 1992.

ALDOR, I.; FOUREST, E.; VOLESKY, B. Desorption of Cadmium from Algal Biosorbent. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 73, n. 4, p. 516-522, Aug 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, 4/30/ 2004.

ALVINO, W. M.; SKRIBA, M. C.; KUNIN, R. Osmotic shock stability of ion-exchange resins. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 22, n. 1, p. 150-157, 1983/03/01 1983.

ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 77-86, 9// 2015.

ANP. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**. Rio de Janeiro: 2015.

APHA, A. P. H. A. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. New York: The Association: v. p. 2012.

ARECO, M. M.; DOS SANTOS AFONSO, M. Copper, zinc, cadmium and lead biosorption by *Gymnogongrus torulosus*. Thermodynamics and kinetics studies. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 81, n. 2, p. 620-628, 12/1/ 2010.

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, Apr 30 2012.

ATA, A.; NALCACI, O. O.; OVEZ, B. Macro algae *Gracilaria verrucosa* as a biosorbent: A study of sorption mechanisms. **Algal Research**, v. 1, n. 2, p. 194-204, 10// 2012.

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Chemical principles : the quest for insight**. 5th. New York: W.H. Freeman, 2010.

AWUAL, M. R.; ISMAEL, M.; YAITA, T.; EL-SAFETY, S. A.; SHIWAKU, H.; OKAMOTO, Y.; SUZUKI, S. Trace copper(II) ions detection and removal from water using novel ligand modified composite adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p. 67-76, 4/15/ 2013.

BAKATULA, E. N.; CUKROWSKA, E. M.; WEIERSBYE, I. M.; MIHALY-COZMUTA, L.; PETER, A.; TUTU, H. Biosorption of trace elements from aqueous systems in gold mining sites by the filamentous green algae (*Oedogonium sp.*). **Journal of Geochemical Exploration**, v. 144, p. 492-503, 9// 2014.

BARNES, H.; BARNES, M. **Oceanography and Marine Biology: An Annual Review**. CRC Press, 2005.

BARROS, F. C. N.; DA SILVA, D. C.; SOMBRA, V. G.; MACIEL, J. S.; FEITOSA, J. P. A.; FREITAS, A. L. P.; DE PAULA, R. C. M. Structural characterization of polysaccharide obtained from red seaweed *Gracilaria caudata* (J Agardh). **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 1, p. 598-603, 1/30/ 2013.

BASHA, S.; JAISWAR, S.; JHA, B. On the biosorption, by brown seaweed, *Lobophora variegata*, of Ni(II) from aqueous solutions: equilibrium and thermodynamic studies. **Biodegradation**, v. 21, n. 5, p. 661-80, Sep 2010.

BASHA, S.; MURTHY, Z. V. P.; JHA, B. Isotherm modeling for biosorption of Cu(II) and Ni(II) from wastewater onto brown seaweed, *Cystoseira indica*. **AIChE Journal**, v. 54, n. 12, p. 3291-3302, 2008.

BAUER, A.; VELDE, B. D. **Geochemistry at the Earth's Surface**. 1. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014. XIII, 315

BERMÚDEZ, Y. G.; RICO, I. L. R.; BERMÚDEZ, O. G.; GUIBAL, E. Nickel biosorption using *Gracilaria caudata* and *Sargassum muticum*. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 1, p. 122-131, 1/1/ 2011.

BESSA, E.; SANT'ANNA, G. L.; DEZOTTI, M. Photocatalytic/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of oil field produced waters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 29, n. 2, p. 125-134, 1/15/ 2001.

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, 6/15/ 2012a.

BHATNAGAR, A.; VILAR, V. J. P.; SANTOS, J. C.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Valorisation of marine *Pelvetia canaliculata* Ochrophyta for separation and recovery of nickel from water: Equilibrium and kinetics modeling on Na-loaded algae. **Chemical Engineering Journal**, v. 200-202, p. 365-372, 8/15/ 2012b.

BLÁZQUEZ, G.; MARTÍN-LARA, M. A.; DIONISIO-RUIZ, E.; TENORIO, G.; CALERO, M. Copper biosorption by pine cone shell and thermal decomposition study of the exhausted biosorbent. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 5, p. 1741-1750, 9/25/ 2012.

BRADL, H.; KIM, C.; KRAMAR, U.; STÜBEN, D. Chapter 2 - Interactions of heavy metals. In: BRADL, H. B. (Ed.). **Interface Science and Technology**: Elsevier, v. Volume 6, 2005. p.28-164.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938/02/01 1938.

BUENO, C. I. D. C.; CARVALHO, W. A. Lead(II) removal in discontinuous systems by carbon activated by phosphoric acid and vapor. **Química Nova**, v. 30, p. 1911-1918, 2007.

CAKMAKCI, M.; KAYAALP, N.; KOYUNCU, I. Desalination of produced water from oil production fields by membrane processes. **Desalination**, v. 222, n. 1-3, p. 176-186, Mar 1 2008.

CAMPOS, J. C.; BORGES, R. M.; OLIVEIRA FILHO, A.; NOBREGA, R.; SANT'ANNA, G. L., JR. Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes. **Water Research**, v. 36, n. 1, p. 95-104, Jan 2002.

CAZON, J. P.; 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, p. 195-203, Jul 2012.

CAZON, J. P.; 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, p. 423-434, Nov 15 2013.

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, Dec 21 2005.

CHEN, Z.; MA, W.; HAN, M. Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): application of isotherm and kinetic models. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 1-2, p. 327-33, Jun 30 2008.

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

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

CHONG, K. H.; VOLESKY, B. Description of 2-Metal Biosorption Equilibria by Langmuir-Type Models. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 47, n. 4, p. 451-460, Aug 20 1995.

COATES, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In: MEYERS, R. A. (Ed.). **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2000. p.10815-10837.

ÇOLAK, F.; OLGUN, A.; ATAR, N.; YAZICI OĞLU, D. Heavy metal resistances and biosorptive behaviors of *Paenibacillus polymyxa*: Batch and column studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 3, p. 863-869, 5/25/ 2013.

COMAN, V.; ROBOTIN, B.; ILEA, P. Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 73, p. 229-238, 4// 2013.

CONAMA. **Resolução nº 357**. Brasília/DF: Diário Oficial da República Federativa do Brasil, 2005.

CRISTIAN, P.; VIOLETA, P.; ANITA-LAURA, R.; RALUCA, I.; ALEXANDRESCU, E.; ANDREI, S.; DANIELA, I.-E.; RALUCA, M. A.; CRISTINA, M.; IOANA, C. A. Removal of zinc ions from model wastewater system using bicopolymer membranes with fumed silica. **Journal of Water Process Engineering**, v. 8, p. 1-10, 12// 2015.

DARDEL, F. D. Ion Exchange. 2016. Disponível em: <  
<http://dardel.info/IX/index.html>>. Acesso em: 10 de fevereiro.

DARDEL, F. D.; ARDEN, T. V. Ion Exchangers. In: (Ed.). **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 2008.

DAS, N.; VIMALA, R.; KARTHIKA, P. Biosorption of heavy metals - An overview. **Indian Journal of Biotechnology**, v. 7, n. 2, p. 159-169, Apr 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, Nov 2003.

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, 6/15/ 2012.

EL-SIKAILY, A.; EL NEMR, A.; KHALED, A. Copper sorption onto dried red alga *Pterocladia capillacea* and its activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 707-714, 4/1/ 2011.

EL HASSOUNI, H.; ABDELLAOUI, D.; EL HANI, S.; BENGUEDDOUR, R. Biosorption of cadmium(II) and copper(II) from aqueous solution using red alga (*Osmundea pinnatifida*) biomass. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 5, n. 4, p. 967-974, 2014.

EL NEMR, A.; EL-SIKAILY, A.; KHALED, A.; ABDELWAHAB, O. Removal of toxic chromium from aqueous solution, wastewater and saline water by marine red alga *Pterocladia capillacea* and its activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 105-117, 1// 2015.

ESMAEILI, A.; BEIRAMI, P.; RUSTAIYAN, A.; RAFIEI, F.; GHASEMI, S.; ASSADIAN, F. Evaluation of the Marine Alga *Gracilaria Corticata* for the Biosorption of Cu (II) from Wastewater in a Packed Column. **Journal of Marine Environmental Engineering**, v. 9, n. 1, p. 65-73, 2008.



FERRAZ, A. I.; TEIXEIRA, J. A. The use of flocculating brewer's yeast for Cr(III) and Pb(II) removal from residual wastewaters. **Bioprocess Engineering**, v. 21, n. 5, p. 431-437, Nov 1999.

FIGUEIRA, M. M.; VOLESKY, B.; AZARIAN, K.; CIMINELLI, S. T. Biosorption column performance with a metal mixture. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 20, p. 4320-4326, Oct 15 2000a.

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

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, Jan 1996.

FREILE-PELEGRÍN, Y.; MURANO, E. Agars from three species of *Gracilaria (Rhodophyta)* from Yucatán Peninsula. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 3, p. 295-302, 2// 2005.

FREILE-PELEGRÍN, Y.; ROBLEDO, D. R.; GARCÍA-REINA, G. Seasonal agar yield and quality in *Gelidium canariensis* (Grunow) Seoane-Camba (*Gelidiales, Rhodophyta*) from Gran Canaria, Spain. **Journal of Applied Phycology**, v. 7, n. 2, p. 141-144, 1995.

FREITAS, O. M.; MARTINS, R. J.; DELERUE-MATOS, C. M.; BOAVENTURA, R. A. 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, May 01 2008.

FREUNDLICH, H. **Über die Adsorption in Lösungen.** W. Engelmann, 1906.

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, 5/25/ 2013.

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 exchanger for metal ions separation: A case study on copper and zinc ions removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 247, n. 0, p. 320-329, 7/1/ 2014.

GLUECKAUF, E.; COATES, J. I. Theory of chromatography: the influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation. **Journal of the Chemical Society**, n. Oct, p. 1315-21, Oct 1947.

GONG, R.; DING, Y.; LIU, H.; CHEN, Q.; LIU, Z. Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *Spirulina maxima* biomass. **Chemosphere**, v. 58, n. 1, p. 125-30, Jan 2005.

GROUDEVA, V. I.; GROUDEV, S. N.; DOYCHEVA, A. S. Bioremediation of waters contaminated with crude oil and toxic heavy metals. **International Journal of Mineral Processing**, v. 62, n. 1-4, p. 293-299, May 2001.

GUPTA, V. K.; RASTOGI, A.; NAYAK, A. Biosorption of nickel onto treated alga (*Oedogonium hatei*): Application of isotherm and kinetic models. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 342, n. 2, p. 533-9, Feb 15 2010.

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, 4/15/ 2014.

HACKBARTH, F. V.; GIRARDI, F.; SANTOS, J. C.; DE SOUZA, A. A. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; DE SOUZA, S. M. A. G. U.; VILAR, V. J. P. Ion-exchange breakthrough curves for single and multi-metal systems using marine macroalgae *Pelvetia canaliculata* as a natural cation exchanger. **Chemical Engineering Journal**, v. 269, p. 359-370, Jun 1 2015.

HAN, X.; WONG, Y. S.; WONG, M. H.; TAM, N. F. Biosorption and bioreduction of Cr(VI) by a microalgal isolate, *Chlorella miniata*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1-2, p. 65-72, Jul 19 2007.

HANSEN, B. R. Review of potential technologies for the removal of dissolved components from produced water. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 72, n. A2, p. 176-188, 1994.

HASHIM, M. A.; TAN, H. N.; CHU, K. H. Immobilized marine algal biomass for multiple cycles of copper adsorption and desorption. **Separation and Purification Technology**, v. 19, n. 1-2, p. 39-42, Jun 1 2000.

HAUG, A. The Affinity of Some Divalent Metals for Different Types of Alginates. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 15, p. 1794-1795, 1961.

HE, J.; CHEN, J. P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 67-78, 5// 2014.

HENDERSON, S. B.; GRIGSON, S. J. W.; JOHNSON, P.; RODDIE, B. D. Potential Impact of Production Chemicals on the Toxicity of Produced Water Discharges from North Sea Oil Platforms. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, n. 12, p. 1141-1151, 12// 1999.

HENDRICKS, D. W. **Water treatment unit processes : physical and chemical**. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 2005.

HIROSE, K. Chemical speciation of trace metals in seawater: a review. **Analytical Sciences**, v. 22, n. 8, p. 1055-63, Aug 2006.

IAEA. **Application of Ion Exchange Processes for the Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers**. 2002

IHSANULLAH, A. A.; AL-AMER, A. M.; LAOUI, T.; AL-MARRI, M. J.; NASSER, M. S.; KHRAISHEH, M.; ATIEH, M. A. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. **Separation and Purification Technology**, v. 157, p. 141-161, 1/8/ 2016.

INAMUDDIN, M.; LUQMAN, M. **Ion Exchange technology I: Theory and Materials**. Springer, 2012.

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis - Design of Operations and Environmental Applications**. Amsterdam: Elsevier, 2006. 614

INGLEZAKIS, V. J.; ZORPAS, A. Fundamentals of Ion Exchange Fixed-Bed Operations. In: DR, I. e LUQMAN, M. (Ed.). **Ion Exchange Technology I: Theory and Materials**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012. p.121-161. ISBN 978-94-007-1700-8.

ISLAM, M. S.; AHMED, M. K.; HABIBULLAH-AL-MAMUN, M.; RAKNUZZAMAN, M. The concentration, source and potential human health risk of heavy metals in the commonly consumed foods in Bangladesh. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 122, p. 462-9, Dec 2015.

JAYAKUMAR, R.; RAJASIMMAN, M.; KARTHIKEYAN, C. Optimization, equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies on the sorption of Cu(II) from an aqueous solution using marine green algae: *Halimeda gracilis*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 121, p. 199-210, Nov 2015.

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 & Industrial Research**, v. 67, n. 9, p. 647-658, Sep 2008.

KARTHIKEYAN, S.; BALASUBRAMANIAN, R.; IYER, C. S. 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. 452-5, Jan 2007.

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, Apr 2011.

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, Jul 1995.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. **Trends in Biotechnology**, v. 16, n. 7, p. 291-300, Jul 1998.

KULKARNI, R. M.; SHETTY, K. V.; SRINIKETHAN, G. Cadmium (II) and nickel (II) biosorption by *Bacillus laterosporus* (MTCC 1628). **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 4, p. 1628-1635, 7// 2014.

KUMAR, R.; BHATIA, D.; SINGH, R.; RANI, S.; BISHNOI, N. R. Sorption of heavy metals from electroplating effluent using immobilized biomass *Trichoderma viride* in a continuous packed-bed column. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, n. 8, p. 1133-1139, Dec 2011.

KUMAR, Y. P.; KING, P.; PRASAD, V. S. R. K. Removal of copper from aqueous solution using *Ulva fasciata sp* - A marine green algae. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 367-373, Sep 1 2006.

KUYUCAK, N.; VOLESKY, B. Desorption of cobalt-laden algal biosorbent. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 33, n. 7, p. 815-22, Feb 20 1989.

LAL HOMAGAI, P.; GHIMIRE, K. N.; INOUE, K. Adsorption behavior of heavy metals onto chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 6, p. 2067-9, Mar 2010.

LAM, Y. F.; LEE, L. Y.; CHUA, S. J.; LIM, S. S.; GAN, S. Insights into the equilibrium, kinetic and thermodynamics of nickel removal by environmental friendly *Lansium domesticum* peel biosorbent. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 127, p. 61-70, May 2016.

LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918/09/01 1918.

LEE, Y. C.; CHANG, S. P. The biosorption of heavy metals from aqueous solution by *Spirogyra* and *Cladophora filamentous* macroalgae. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 9, p. 5297-304, May 2011.

LI, G.; AN, T.; CHEN, J.; SHENG, G.; FU, J.; CHEN, F.; ZHANG, S.; ZHAO, H. Photoelectrocatalytic decontamination of oilfield produced wastewater containing refractory organic pollutants in the presence of high concentration of chloride ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, n. 2, p. 392-400, Nov 16 2006.

LI, Q. Z.; CHAI, L. Y.; ZHAO, J.; YANG, Z. H.; WANG, Q. W. Lead desorption from modified spent grain. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 19, n. 5, p. 1371-1376, Oct 2009.

LI, Y.; HELMREICH, B.; HORN, H. Biosorption of Cu(II) Ions from Aqueous Solution by Red Alga *Palmaria Palmata* and Beer Draff. **Materials Sciences and Applications**, v. 02, n. 02, p. 70-80, 2011.

LIU, J.; ZHAN, X.; WAN, J.; WANG, Y.; WANG, C. Review for carrageenan-based pharmaceutical biomaterials: Favourable physical features versus adverse biological effects. **Carbohydrate Polymers**, v. 121, p. 27-36, 5/5/ 2015.

LIU, Y. H.; CAO, Q. L.; LUO, F.; CHEN, J. Biosorption of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions from aqueous solutions by pretreated biomass of brown algae. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2-3, p. 931-938, Apr 30 2009.

LUNA, A. S.; COSTA, A. L.; DA COSTA, A. C.; HENRIQUES, C. A. Competitive biosorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5104-11, Jul 2010.

MACHADO, M. D.; SOARES, E. V.; SOARES, H. M. V. M. Removal of heavy metals using a brewer's yeast strain of *Saccharomyces cerevisiae*: Chemical speciation as a tool in the prediction and improving of treatment efficiency of real electroplating effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1-3, p. 347-353, Aug 15 2010.

MARCUS, Y. **Ions in Solution and their Solvation**. John Wiley & Sons, Inc, 2015.

MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. Rio de Janeiro/RJ: Interciência, 2005.

MATA, Y. N.; BLAZQUEZ, M. L.; BALLESTER, A.; GONZALEZ, F.; MUNOZ, J. A. Characterization of the biosorption of cadmium, lead and copper with the brown alga *Fucus vesiculosus*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, n. 2-3, p. 316-23, Oct 30 2008.

MAZUR, L. P.; POZDNIAKOVA, T. A.; MAYER, D. A.; BOAVENTURA, R. A.; VILAR, V. J. Design of a fixed-bed ion-exchange process for the treatment of rinse waters generated in the galvanization process using *Laminaria hyperborea* as natural cation exchanger. **Water Research**, v. 90, p. 354-68, Mar 01 2016.

MAZUR, L. P.; POZDNIAKOVA, T. A.; MAYER, D. A.; DE SOUZA, S. M. A. G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Cation exchange prediction model for copper binding onto raw brown marine macro-algae *Ascophyllum nodosum*: Batch and fixed-bed studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 255-276, 2017.

MEGATELI, S.; SEMSARI, S.; COUDERCHET, M. Toxicity and removal of heavy metals (cadmium, copper, and zinc) by *Lemna gibba*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 72, n. 6, p. 1774-80, Sep 2009.

MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K.; WITEK-KROWIAK, A. State of the art for the biosorption process - a review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 170, n. 6, p. 1389-416, Jul 2013.

MISHRA, A.; TRIPATHI, B. D.; RAI, A. K. Biosorption of Cr(VI) and Ni(II) onto *Hydrilla verticillata* dried biomass. **Ecological Engineering**, v. 73, p. 713-723, 12// 2014.

MONTAZER-RAHMATI, M. M.; RABBANI, P.; ABDOLALI, A.; KESHTKAR, A. R. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 401-7, Jan 15 2011.

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. 731-40, Feb 2007.

MYKLESTA.S. Ion-Exchange Properties of Brown Algae .I. Determination of Rate Mechanism for Calcium-Hydrogen Ion Exchange for Particles from *Laminaria Hyperborea* and *Laminaria Digitata*. **Journal of Applied Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 30-+, 1968.

NAJA, G. M.; MURPHY, V.; VOLESKY, B.; FLICKINGER, M. C. Biosorption, Metals. In: (Ed.). **Encyclopedia of Industrial Biotechnology**: John Wiley & Sons, Inc., 2009. ISBN 9780470054581.

NASEF, M. M.; UJANG, Z. Introduction to Ion Exchange Processes. In: DR, I. e LUQMAN, M. (Ed.). **Ion Exchange Technology I**: Springer Netherlands, 2012. cap. 1, p.1-39. ISBN 978-94-007-1699-5.

NIEBOER, E.; MCBRYDE, W. A. E. Free-Energy Relationships in Coordination Chemistry .3. Comprehensive Index to Complex Stability. **Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie**, v. 51, n. 15, p. 2512-2524, 1973.

NIGHTINGALE, E. R. Phenomenological Theory of Ion Solvation - Effective Radii of Hydrated Ions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 9, p. 1381-1387, 1959.

OSSAI, C. I.; DURU, U. I.; OSSAI, I. A.; ARUBI, I. M. T. **Industrial Operations and Water Quality: A Case Study of UTU River Pollution by Oil Production Activities**. Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference. Cartagena, Colombia: SPE International: 6 p. 2009.

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, 10/1/ 2009.

OZER, A.; GURBUZ, G.; CALIMLI, A.; KORBAHTI, B. K. Investigation of nickel(II) biosorption on *Enteromorpha prolifera*: optimization using response surface analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 2, p. 778-88, Apr 01 2008.



PAHLAVANZADEH, H.; KESHTKAR, A. R.; SAFDARI, J.; ABADI, Z. Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by brown algae: equilibrium, dynamic and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1-3, p. 304-10, Mar 15 2010.

PARK, I.; KNAEBEL, K. S. Adsorption Breakthrough Behavior - Unusual Effects and Possible Causes. **Aiche Journal**, v. 38, n. 5, p. 660-670, May 1992.

PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533-3539, 1963/11/01 1963.

PEARSON, R. G. Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. **Inorganic Chemistry**, v. 27, n. 4, p. 734-740, 1988/02/01 1988.

PÉREZ, L. S.; RODRIGUEZ, O. M.; REYNA, S.; SÁNCHEZ-SALAS, J. L.; LOZADA, J. D.; QUIROZ, M. A.; BANDALA, E. R. Oil refinery wastewater treatment using coupled electrocoagulation and fixed film biological processes. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 91, p. 53-60, 2016.

PETROBRAS. **Relatório de sustentabilidade**. Rio de Janeiro 2014

PIMENTEL, P. M.; ANJOS, M. J.; MELO, D. M.; MELO, M. A.; GONCALVES, L. M., JR.; SILVA, C. N., JR.; LOPES, R. T. Multi-elemental analysis of produced water by synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence. **Talanta**, v. 74, n. 5, p. 1231-5, Feb 15 2008.

POZDNIAKOVA, T. A.; MAZUR, L. P.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Brown macro-algae as natural cation exchangers for the treatment of zinc containing wastewaters generated in the galvanizing process. **Journal of Cleaner Production**, v. 119, p. 38-49, 2016.

PRASHER, S. O.; BEAUGEARD, M.; HAWARI, J.; BERA, P.; PATEL, R. M.; KIM, S. H. Biosorption of Heavy Metals by Red Algae (*Palmaria palmata*). **Environmental Technology**, v. 25, n. 10, p. 1097-1106, 2004/10/01 2004.

PRAVEEN, R. S.; VIJAYARAGHAVAN, K. Optimization of Cu(II), Ni(II), Cd(II) and Pb(II) biosorption by red marine alga *Kappaphycus alvarezii*. **Desalination and Water Treatment**, v. 55, n. 7, p. 1816-1824, 2015/08/14 2015.

PUSZYŃSKA-TUSZKANOW, M.; DASZKIEWICZ, M.; MACIEJEWSKA, G.; STASZAK, Z.; WIETRZYK, J.; FILIP, B.; CIEŚLAK-GOLONKA, M. HSAB principle and nickel(II) ion reactivity towards 1-methyhydantoin. **Polyhedron**, v. 30, n. 12, p. 2016-2025, 8/2/ 2011.

RAHMAN, M. S.; SATHASIVAM, K. V. Heavy metal biosorption potential of a Malaysian Rhodophyte (*Eucheuma denticulatum*) from aqueous solutions. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 8, p. 1973-1988, 2016// 2016.

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. 451-8, Aug 20 2004.

RAJFUR, M.; KLOS, A.; WACLAWEK, M. Sorption of copper(II) ions in the biomass of alga *Spirogyra* sp. **Bioelectrochemistry**, v. 87, p. 65-70, Oct 2012.

RATHOD, M.; MODY, K.; BASHA, S. Efficient removal of phosphate from aqueous solutions by red seaweed, *Kappaphycus alvarezii*. **Journal of Cleaner Production**, v. 84, p. 484-493, 12/1/ 2014.

RIOUX, L.-E.; TURGEON, S. L. Chapter 7 - Seaweed carbohydrates. In: TROY, D. J. (Ed.). **Seaweed Sustainability: Food and Non-Food Applications**. San Diego: Academic Press, 2015. p.141-192. ISBN 978-0-12-418697-2.

ROBALDS, A.; NAJA, G. M.; KLAVINS, M. Highlighting inconsistencies regarding metal biosorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 304, p. 553-6, Mar 05 2016.

ROCHA, J. H. B.; GOMES, M. M. S.; FERNANDES, N. S.; DA SILVA, D. R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Application of electrochemical oxidation as alternative treatment of produced water

generated by Brazilian petrochemical industry. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 80-87, 4// 2012.

RODRIGUES, M. S.; FERREIRA, L. S.; CARVALHO, J. C. M. D.; LODI, A.; FINOCCHIO, E.; CONVERTI, A. Metal biosorption onto dry biomass of *Arthrospira (Spirulina) platensis* and *Chlorella vulgaris*: Multi-metal systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 217–218, p. 246-255, 5/30/ 2012.

RØE UTVIK, T. I. Chemical characterisation of produced water from four offshore oil production platforms in the North Sea. **Chemosphere**, v. 39, n. 15, p. 2593-2606, // 1999.

ROMERA, E.; GONZALEZ, F.; BALLESTER, A.; BLAZQUEZ, M. L.; MUNOZ, J. A. Biosorption with algae: a statistical review. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 26, n. 4, p. 223-35, Oct-Dec 2006.

ROMERA, E.; GONZALEZ, F.; BALLESTER, A.; BLAZQUEZ, M. L.; MUNOZ, J. A. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 17, p. 3344-3353, Dec 2007.

ROMERA, E.; GONZALEZ, F.; BALLESTER, A.; BLAZQUEZ, M. L.; MUNOZ, J. A. Biosorption of heavy metals by *Fucus spiralis*. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 11, p. 4684-93, Jul 2008.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: Wiley, 1984. xxiv, 433 p.

SAEED, E. A.-J.; ABDULAH, H. H.; AL-HALEEM, A. A. Components and Treatments of Oilfield Produced Water. **Al-Khwarizmi Engineering Journal**, v. 6, n. 1, p. 24-30, 2010.

SANTELICES, B.; DOTY, M. S. A review of *Gracilaria* farming. **Aquaculture**, v. 78, n. 2, p. 95-133, 1989/05/01 1989.

SARİ, A.; TUZEN, M. Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 2–3, p. 349-355, 12/30/ 2008.

SCHECHER, W.; MINEQL, D. M. A Chemical Equilibrium Modeling System, Version 4.6, 4.5. **Environmental Research Software: Hallowell, ME**, 2007.

SCHWARTZ, C. E.; SMITH, J. M. Flow Distribution in Packed Beds. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 45, n. 6, p. 1209-1218, 1953.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation process principles : chemical and biochemical operations**. 3rd. Hoboken, NJ: Wiley, 2011. xxvi, 821 p.

SENTHILKUMAR, R.; VIJAYARAGHAVAN, K.; THILAKAVATHI, M.; IYER, P. V.; VELAN, M. Seaweeds for the remediation of wastewaters contaminated with zinc(II) ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 791-9, Aug 25 2006.

SHANMUGAPRAKASH, M.; SIVAKUMAR, V. Batch and fixed-bed column studies for biosorption of Zn(II) ions onto pongamia oil cake (*Pongamia pinnata*) from biodiesel oil extraction. **Journal of Environmental Management**, v. 164, p. 161-70, Dec 01 2015.

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, 7/1/ 2004.

SIMMONS, P.; TOBIN, J. M.; SINGLETON, I. Considerations on the Use of Commercially Available Yeast Biomass for the Treatment of Metal-Containing Effluents. **Journal of Industrial Microbiology**, v. 14, n. 3-4, p. 240-246, Mar-Apr 1995.

SINGH, A.; KUMAR, D.; GAUR, J. P. Copper(II) and lead(II) sorption from aqueous solution by non-living *Spirogyra neglecta*. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 18, p. 3622-9, Dec 2007.

SINGH, A.; KUMAR, D.; GAUR, J. P. Removal of Cu(II) and Pb(II) by *Pithophora oedogonia*: sorption, desorption and repeated use of the biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 3, p. 1011-9, Apr 15 2008.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. **Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490-495, 1948.

SOUZA, B. W. S.; CERQUEIRA, M. A.; BOURBON, A. I.; PINHEIRO, A. C.; MARTINS, J. T.; TEIXEIRA, J. A.; COIMBRA, M. A.; VICENTE, A. A. Chemical characterization and antioxidant activity of sulfated polysaccharide from the red seaweed *Gracilaria birdiae*. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 2, p. 287-292, 6// 2012.

STANLEY, N. F. Agars. In: (Ed.). **Food Polysaccharides and Their Applications**: CRC Press, 2006. p.217-238. ISBN 978-0-8247-5922-3.

STEPHENSON, M. T. Components of Produced Water - a Compilation of Industry Studies. **Journal of Petroleum Technology**, v. 44, n. 5, p. 548-&, May 1992.

TABARAKI, R.; NATEGHI, A. Multimetal biosorption modeling of  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  by *Sargassum ilicifolium*. **Ecological Engineering**, v. 71, p. 197-205, 10// 2014.

TEIMOURI, A.; ESLAMIAN, S.; SHABANKARE, A. Removal of heavy metals from aqueous solution by red alga *Gracilaria corticata* as a new biosorbent **Trends in Life Sciences**, v. 5, n. 1, p. 236-243, 2016.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro/RJ: Editora Interciência, 2001.

TIPPING, E.; LOFTS, S.; LAWLOR, A. J. Modelling the chemical speciation of trace metals in the surface waters of the Humber system. **Science of the Total Environment**, v. 210-211, n. 1-6, p. 63-77, Mar 24 1998.

VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. **Journal of Environmental Management**, v. 160, p. 283-296, 9/1/ 2015.

VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of cobalt(II) and nickel(II) by seaweeds: batch and

column studies. **Separation and Purification Technology**, v. 44, n. 1, p. 53-59, Jul 2005.

VIJAYARAGHAVAN, K.; TEO, T. T.; BALASUBRAMANIAN, R.; JOSHI, U. M. Application of *Sargassum* biomass to remove heavy metal ions from synthetic multi-metal solutions and urban storm water runoff. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2-3, p. 1019-23, May 30 2009.

VILAR, V. J. **Remoção de íons metálicos em solução aquosa por resíduos da indústria da extracção de Agar**. 2006. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Portugal.

VILAR, V. J.; BOTELHO, C. M.; BOAVENTURA, R. A. Equilibrium and kinetic modelling of Cd(II) biosorption by algae *Gelidium* and agar extraction algal waste. **Water Research**, v. 40, n. 2, p. 291-302, Jan 2006.

VILAR, V. J.; BOTELHO, C. M.; BOAVENTURA, R. A. Copper desorption from *Gelidium* algal biomass. **Water Research**, v. 41, n. 7, p. 1569-79, Apr 2007.

VILAR, V. J.; BOTELHO, C. M.; BOAVENTURA, R. A. Copper removal by algae *Gelidium*, agar extraction algal waste and granulated algal waste: kinetics and equilibrium. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 4, p. 750-62, Mar 2008a.

VILAR, V. J.; BOTELHO, C. M.; BOAVENTURA, R. A. Effect of Cu(II), Cd(II) and Zn(II) on Pb(II) biosorption by algae *Gelidium*-derived materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1-3, p. 711-20, Jun 15 2008b.

VILAR, V. J.; BOTELHO, C. M.; PINHEIRO, J. P.; DOMINGOS, R. F.; BOAVENTURA, R. A. Copper removal by algal biomass: biosorbents characterization and equilibrium modelling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2-3, p. 1113-22, Apr 30 2009a.

VILAR, V. J.; LOUREIRO, J. M.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Continuous biosorption of Pb/Cu and Pb/Cd in fixed-bed column using algae *Gelidium* and granulated agar

extraction algal waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1-3, p. 1173-1182, Jun 15 2008.

VILAR, V. J.; MARTINS, R. J. E.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Removal of Cu and Cr from an industrial effluent using a packed-bed column with algae *Gelidium*-derived material. **Hydrometallurgy**, v. 96, n. 1-2, p. 42-46, 3// 2009b.

VILAR, V. J.; VALLE, J. A. B.; BHATNAGAR, A.; SANTOS, J. C.; DE SOUZA, S. M. A. G. U.; 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, p. 140-148, Aug 15 2012.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2-3, p. 203-216, Feb 2001.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. Biosorption of Heavy-Metals. **Biotechnology Progress**, v. 11, n. 3, p. 235-250, May-Jun 1995.

VOLESKY, B.; NAJA, G. Treatment of Metal-Bearing Effluents. In: (Ed.). **Heavy Metals in the Environment**: CRC Press, 2009. (Advances in Industrial and Hazardous Wastes Treatment). ISBN 978-1-4200-7316-4.

WANG, J.; CHEN, C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. **Biotechnology Advances**, v. 24, n. 5, p. 427-51, Sep-Oct 2006.

WANG, J. L.; CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 2, p. 195-226, Mar-Apr 2009.

WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. **Biosorbents for metal ions**. London ; Bristol, Pa.: Taylor & Francis, 1997. x, 238 p.

WEBER, W. J. **Physicochemical processes for water quality control**. New York.: Wiley-Interscience, 1972. xxvi, 640 p.

WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N. **Carbohydrate Chemistry for Food Scientists**. St. Paul, MN: Eagan Press, 1997.

WUANA, R. A.; OKIEIMEN, F. E. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. **ISRN Ecology**, v. 2011, p. 1-20, 2011.

YAN, C.; ZHANG, W. Chapter 12 - Coacervation Processes. In: (Ed.). **Microencapsulation in the Food Industry**. San Diego: Academic Press, 2014. p.125-137. ISBN 978-0-12-404568-2.

YANG, F.; LIU, H.; QU, J.; PAUL CHEN, J. Preparation and characterization of chitosan encapsulated *Sargassum sp.* biosorbent for nickel ions sorption. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2821-8, Feb 2011.

YANG, J.; VOLESKY, B. Modeling Uranium-Proton Ion Exchange in Biosorption. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 22, p. 4079-4085, 1999/11/01 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. 922-929, 1/30/ 2011.

YUN, Y. S.; PARK, D.; PARK, J. M.; VOLESKY, B. Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 21, p. 4353-8, Nov 01 2001.

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. 786-96, Jan 2011.

ZHOU, J. L.; HUANG, P. L.; LIN, R. G. Sorption and desorption of Cu and Cd by macroalgae and microalgae. **Environmental Pollution**, v. 101, n. 1, p. 67-75, // 1998.