



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

Karla Acemano de Jesus

**Estudo cinético e do equilíbrio da bio sorção dos íons chumbo e cobre pela
macroalga *Sargassum* sp. em sistemas monocomponente e binário**

Rio de Janeiro
2010

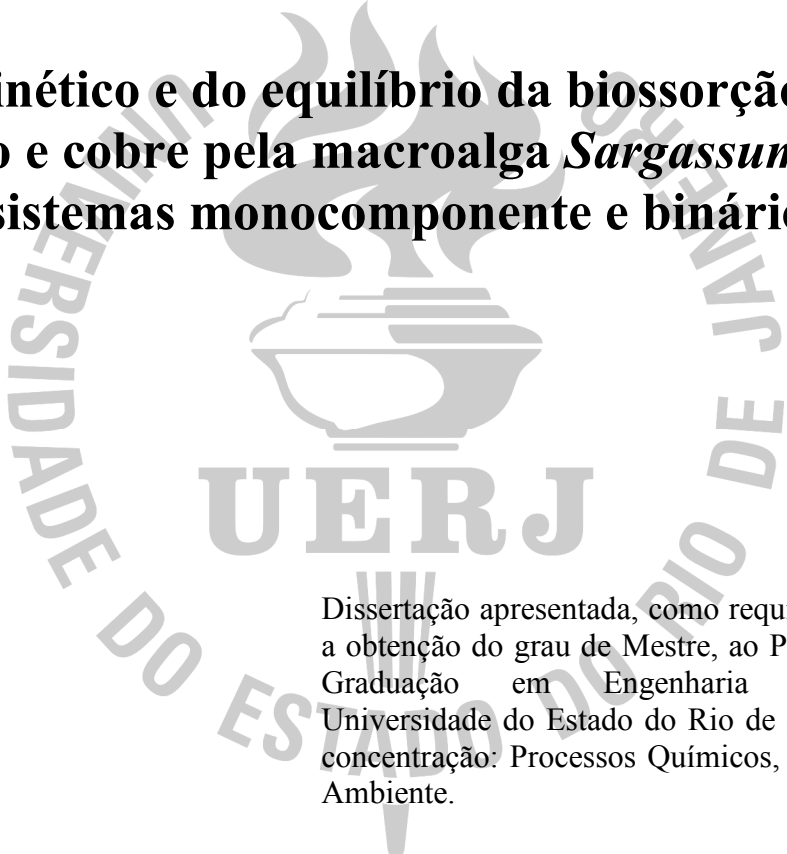
Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Karla Acemano de Jesus

Estudo cinético e do equilíbrio da bioissorção dos íons chumbo e cobre pela macroalga *Sargassum* sp. em sistemas monocomponente e binário



Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadores: Prof. Dr. Antonio Carlos Augusto da Costa
Prof. Dr. Aderval Severino Luna

Rio de Janeiro
2010

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

J58 Jesus, Karla Acemano de.
Estudo cinético e do equilíbrio da biossorção dos íons chumbo e cobre pela macroalga *Sargassum* sp. em sistemas monocomponente e binário. / Karla Acemano de Jesus. - 2010.
95 f

Orientador: Antonio Carlos Augusto da Costa.
Orientador: Aderval Severino Luna.
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Biossorção - Teses. 2. Metais pesados – Teses. 3. Alga parda - Teses. I. Costa, Antonio Carlos Augusto da. II. Luna, Aderval Severino. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU628.163

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

Assinatura

Data

Karla Acemano de Jesus

Estudo cinético e do equilíbrio da bioissorção dos íons chumbo e cobre pela macroalga *Sargassum* sp. em sistemas monocomponente e binário

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovado em: _____
Banca examinadora:

Prof. Dr. Antonio Carlos Augusto da Costa (orientador)
Instituto de Química da UERJ

Prof. Dr. Aderval Severino Luna (orientador)
Instituto de Química da UERJ

Prof.^a. Dra. Cristiane Assumpção Henriques
Instituto de Química da UERJ

Prof.^a. Dra. Fátima Maria Zanon Zotin
Instituto de Química da UERJ

Dra. Ana Cristina de Melo Ferreira
Instituto de Radioproteção e Dosimetria / CNEN

Rio de Janeiro
2010

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu esposo Paulo Sérgio Ferreira.

Se tudo o mais percesse e enquanto ele perdurasse, eu ainda continuaria a existir; e se tudo o mais restasse e ele fosse aniquilado, o universo se tornaria muito mais estranho (Emily Brontë, 1847).

AGRADECIMENTOS

À Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) pela infra-estrutura disponibilizada.

Aos Prof^s Dr. Antonio Carlos Augusto da Costa e Dr. Aderval Severino Luna pela disponibilidade, sugestões, críticas, ensinamentos transmitidos e orientação na execução desse trabalho.

Agradecimento especial ao Prof Dr. André Luiz Hemerly Costa do Departamento de Operações e Projetos Industriais pela disponibilidade, disposição e ensinamentos.

A todos os professores do curso, pelos ensinamentos preciosos.

Aos meus colegas de curso pelo companheirismo e amizade.

Aos meus pais por sempre se orgulharem de mim.

Aos meus irmãos pela admiração.

Ao meu amado esposo, companheiro da vida inteira, pela força, apoio incondicional, dedicação, paciência e por estar sempre ao meu lado.

RESUMO

JESUS, Karla Acemano de. *Estudo cinético e do equilíbrio da bioissorção dos íons chumbo e cobre pela macroalga Sargassum sp. em sistemas monocomponente e binário*. 2010. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

As algas marrons do gênero *Sargassum* têm sido estudadas como potenciais candidatas ao processo de bioissorção, objetivando tratar efluentes contaminados com metais pesados. A estrutura celular deste gênero de alga apresenta moléculas carregadas, como o ácido algínico, capazes de atrair e captar cátions metálicos. A proposta deste trabalho foi avaliar a capacidade de captação dos íons cobre e chumbo pela alga marinha *Sargassum* através de ensaios cinéticos e de acumulação com modelagem cinética e das isotermas para sistemas monocomponente e binário. O equilíbrio de captação foi atingido em 30 minutos e a cinética do processo foi representada por um modelo de segunda ordem. No sistema monocomponente, onde as soluções continham inicialmente 10 mg/L de cada íon metálico a captação no equilíbrio foi 0,06 mmol/g de íons Cu (II) e 0,02 mmol/g de íons Pb (II). Para as soluções contendo 50 mg/L a captação no equilíbrio foi 0,37 mmol/g de íons Cu (II) e 0,11 mmol/g de íons Pb (II), individualmente. A capacidade de bioissorção foi reduzida no sistema binário mostrando que a presença de um segundo metal afeta a captação dos íons. Os valores de q_{max} para íons Pb (II) no sistema binário foi 0,6 mmol/g contra 1,2 mmol/g no sistema monocomponente; para íons Cu (II) a captação foi 0,7 mmol/g contra 1,8 mmol/g. Na bioissorção binária a captação de íons Pb (II) manteve o percentual de remoção mesmo em soluções com elevadas concentrações de íons Cu (II); o contrário não foi observado para o Pb(II), indicando que íons Pb (II) interferem mais na captação de íons Cu (II). Para o estudo do equilíbrio monocomponente foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich; para o sistema binário, o Langmuir competitivo, Langmuir modificado, Langmuir-Freundlich e Freundlich estendido. Os modelos não foram conclusivos, porém elucidaram aspectos relacionados ao mecanismo, apresentando alto grau de dispersão entre a captação experimental e as teóricas.

Palavras chaves: Bioissorção, metais pesados, cobre, chumbo, alga marrom, *Sargassum* sp.

ABSTRACT

Brown seaweeds from the genus *Sargassum* are widely studied for use as potential candidates for biosorption purposes, particularly in the treatment of heavy-metals contaminated effluents. The cellular structure of this seaweed presents charged molecules, such as alginic acid, able to attract and recover metal cation ions. The objective of this work was to study the uptake capacity of copper and lead by the seaweed *Sargassum*, through kinetic and isotherm studies with the help of kinetic and isotherm models for monocomponent and binary solutions. Equilibrium uptake was reached in 30 minutes and the kinetic behavior of the process followed a second-order model. In monocomponent systems, at 10 mg/L metal concentration, equilibrium uptake indicated a recovery of 0.06 mmol Cu(II)/g biomass and 0.02mmol/g Pb(II)/g biomass. When a 50 mg/L solution was used, the individual uptake was equal to 0.37 mmol Cu(II)/g biomass and 0.11 mmol Pb(II)/g biomass. Uptake was markedly reduced by the presence of the second metal in solution indicating the interference in biosorption in a multi-ion solution. Values of q_{max} for Pb(II) in the binary system was equal to 0.6 mmol/g biomass, against 1.2 mmol/g biomass in the monocomponent situation; for Cu(II) the uptake was equal to 0.7 mmol/g biomass against 1.8 mmol/g biomass, in the monocomponent solution. In the binary solution, Pb(II) uptake kept the same percent removal, even in the presence of high concentrations of Cu(II); an opposite behavior was observed for Cu(II), indicating that Pb(II) interfere in the uptake of Cu(II) more than the opposite situation. In the monocomponent equilibrium models such as Langmuir and Freundlich were used to fit experimental data. In binary systems, Competitive Langmuir, Modified Langmuir, Langmuir-Freundlich and Extended Freundlich Extended were used. All the models were not conclusive to fit experimental results, however they contributed for a better understanding of the mechanism involved in biosorption, because a high level of dispersion between actual biosorption and theoretical prediction was observed.

Key-words: Biosorption, heavy metals, copper, lead, brown seaweed, *Sargassum* sp.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Monômero da molécula de laminarina.....	26
Figura 2.2 - Ácido algínico	27
Figura 2.3 - Ácido β -D-manurônico	27
Figura 2.4 - Ácido α -L-gulurônico.	27
Figura 3.1 - Procedimento para preparo das suspensões contendo 50 mL de soluções sintéticas de Cu (II) e de Pb (II) com 0,1 g de biomassa seca para ensaio cinético	37
Figura 3.2 - Procedimento para preparo das suspensões contendo 50 mL de soluções sintéticas de Cu (II) e de Pb (II) com 0,1 g de biomassa seca para estudo das isotermas	38
Figura 3.3 - Preparo das suspensões contendo 50 mL de soluções sintéticas de Cu (II) e Pb (II) combinados com 0,1 g de biomassa seca para levantamento das isotermas no sistema binário	40
Figura 4.1 - Cinética de biossorção de íons Pb (II) pela biomassa <i>Sargassum</i> sp a partir de soluções nas concentrações 0,05 e 0,24 mmol/L.....	43
Figura 4.2 - Cinética de biossorção de íons Cu (II) pela biomassa <i>Sargassum</i> sp a partir de soluções nas concentrações 0,16 e 0,79 mmol/L.....	44
Figura 4.3 - Modelagem cinética de pseudo-primeira ordem da biossorção de íons Pb (II) pela biomassa <i>Sargassum</i> sp a partir de soluções nas concentrações 0,05 e 0,24 mmol/L.....	45
Figura 4.4 - Modelagem cinética de segunda ordem da biossorção de íons Pb (II) pela biomassa <i>Sargassum</i> sp a partir de soluções nas concentrações 0,05 e 0,24 mg/L	45
Figura 4.5 - Modelagem cinética de pseudo-primeira ordem da biossorção de íons Cu (II) pela biomassa <i>Sargassum</i> sp a partir de soluções nas concentrações 0,16 e 0,79 mmol/L	46
Figura 4.6 - Modelagem cinética de segunda ordem da adsorção de íons Cu (II) pela biomassa <i>Sargassum</i> sp a partir de soluções nas concentrações 0,16 e 0,79 mmol/L.....	46
Figura 4.7 - Isoterma de biossorção de íons Pb (II) pela biomassa <i>Sargassum</i> sp	49
Figura 4.8 - Isoterma de biossorção de íon Cu (II) pela biomassa <i>Sargassum</i> sp	50
Figura 4.9 - Modelagem dos dados experimentais obtidos através do modelo de Langmuir para a biossorção de íons Pb (II) pela biomassa <i>Sargassum</i> sp	51

Figura 4.10 - Modelagem dos dados experimentais obtidos através do modelo de Freundlich para a bioissorção de íons Pb (II) pela biomassa <i>Sargassum</i> sp.....	51
Figura 4.11 - Modelagem dos dados experimentais obtidos através do modelo de Langmuir para a bioissorção de íons Cu (II) pela biomassa <i>Sargassum</i> sp.....	52
Figura 4.12 - Modelagem dos dados experimentais obtidos através do modelo de Freundlich para a bioissorção de íons Cu (II) pela biomassa <i>Sargassum</i> sp.....	52
Figura 4.13 - Isoterma de bioissorção binária de íons Pb (II) pela biomassa <i>Sargassum</i> sp a temperatura controlada de 303 K.....	55
Figura 4.14 - Isoterma de bioissorção binária de íons Cu (II) pela biomassa <i>Sargassum</i> sp a temperatura controlada de 303 K.....	55
Figura 4.15 - Superfície de resposta dada pela quantidade removida q (mmol/g) de íons Pb (II) em função das concentrações de equilíbrio C_e (mmol/L) de Pb (II) + Cu (II) - Processo de bioissorção binária pela <i>Sargassum</i> sp. na temperatura controlada de 303 K.....	61
Figura 4.16 - Superfície de resposta dada pela quantidade removida q (mmol/g) de íons Cu (II), em função das concentrações de equilíbrio C_e (mmol/L) de Pb (II) + Cu (II) - Processo de bioissorção binária pela <i>Sargassum</i> sp. na temperatura controlada de 303 K.....	62
Figura 4.17 - Superfície de resposta dada pela quantidade removida q (mmol/g) de íons Pb (II) + Cu (II), em função das concentrações de equilíbrio C_e (mmol/L) de Pb (II) + Cu (II) - Processo de bioissorção binária pela <i>Sargassum</i> sp. na temperatura controlada de 303 K.....	63
Figura 4.18 - Langmuir competitivo - Dispersão entre q_{exp} e q_{calc} em mmol/g para íons Pb (II) - Bioissorção binária pela biomassa <i>Sargassum</i> sp. na temperatura controlada de 303 K.....	65
Figura 4.19 - Langmuir competitivo - Dispersão entre q_{exp} e q_{calc} em mmol/g para íons Cu (II) - Bioissorção binária pela biomassa <i>Sargassum</i> sp. na temperatura controlada de 303 K.....	65
Figura 4.20 - Langmuir modificado - Dispersão entre q_{exp} e q_{calc} em mmol/g para íons Pb (II) - Bioissorção binária pela biomassa <i>Sargassum</i> sp. na temperatura controlada de 303 K.....	66
Figura 4.21 - Langmuir modificado - Dispersão entre q_{exp} e q_{calc} em mmol/g para íons Cu (II) - Bioissorção binária pela biomassa <i>Sargassum</i> sp. na temperatura controlada de 303 K.....	66
Figura 4.22 - Langmuir-Freundlich - Dispersão entre q_{exp} e q_{calc} em mmol/g para íons Pb (II) - Bioissorção binária pela biomassa <i>Sargassum</i> sp. na temperatura controlada de 303 K.....	67

Figura 4.23 - Langmuir-Freundlich - Dispersão entre q_{exp} e q_{calc} em mmol/g para íons Cu (II) - Processo de biossorção binária pela <i>Sargassum</i> sp na temperatura controlada de 303 K.....	67
Figura 4.24 - Freundlich estendido - Dispersão entre q_{exp} e q_{calc} em mmol/g para íons Pb (II) - Processo de biossorção binária pela <i>Sargassum</i> sp na temperatura controlada de 303 K.....	68
Figura 4.25 - Freundlich estendido - Dispersão entre q_{exp} e q_{calc} em mmol/g para íons Cu (II) - Processo de biossorção binária pela <i>Sargassum</i> sp na temperatura controlada de 303 K.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Principais contaminantes presentes em descargas industriais e suas origens.....	6
Tabela 2.2 - Principais minerais e o percentual de cobre em cada composição	9
Tabela 2.3 - Mecanismos utilizados por alguns tipos de micro-organismos para captação de íons de metais pesados	22
Tabela 2.4 - Características diferenciais dos principais grupos de algas.....	25
Tabela 4.1 - Valores de q calculados e experimentais - Biossorção monocomponente de íons Cu (II) e Pb (II) pela biomassa <i>Sargassum</i> sp	47
Tabela 4.2 - Parâmetros cinéticos - Biossorção monocomponente de íons Cu (II) e Pb (II) pela biomassa <i>Sargassum</i> sp.	48
Tabela 4.3 - Parâmetros das isotermas Langmuir e Freundlich - Biossorção monocomponente de Cu (II) e Pb (II) pela biomassa <i>Sargassum</i> sp a temperatura controlada de 303 K	52
Tabela 4.4 - Valores de q_{max} na biossorção monocomponente de íons Cu (II) e Pb (II) com outros tipos de biossorventes.	53
Tabela 4.5 - Valores das concentrações iniciais dos íons Cu (II) e Pb (II) nas combinações do sistema binário, as respectivas quantidades removidas da fase líquida no equilíbrio e os percentuais de remoção - Primeiro ensaio	56
Tabela 4.6 - Valores das concentrações iniciais dos íons Cu (II) e Pb (II) nas combinações do sistema binário, as respectivas quantidades removidas da fase líquida no equilíbrio e os percentuais de remoção – Segundo ensaio	57
Tabela 4.7 - Dados para análise da interferência provocada por íons Pb (II) na captação de íons Cu (II) na biossorção binária Cu (II) / Pb (II) pela biomassa <i>Sargassum</i> sp - Terceiro ensaio.....	58
Tabela 4.8 - Dados para análise da interferência provocada por íons Cu (II) na captação de íons Pb (II) na biossorção binária Cu (II) / Pb (II) pela biomassa <i>Sargassum</i> sp - Quarto ensaio	59
Tabela 4.9 - Parâmetros obtidos nas modelagens de isotermas binárias utilizadas para estudo de equilíbrio de biossorção de íons Cu (II) / Pb (II) pela <i>Sargassum</i> sp	69
Tabela 4.10 - Erros associados aos modelos binários de biossorção de íons Cu (II) / Pb (II) pela <i>Sargassum</i> sp na temperatura controlada de 303 K	70

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
1 OBJETIVOS	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 Metais pesados	5
2.1.1 <u>Chumbo</u>	6
2.1.2 <u>Cobre</u>	8
2.2 Modelos cinéticos	10
2.2.1 <u>Modelos Cinéticos Utilizados</u>	11
2.2.1.1 Modelo de Lagergren - Pseudo-primeira ordem.....	11
2.2.1.2 Modelo de Ho e Mckay - Segunda ordem	12
2.3 Adsorção	13
2.4 Isotermas de Adsorção	13
2.4.1 <u>Modelagem de equilíbrio para sistemas monocomponentes</u>	13
2.4.1.1 Isoterma de Langmuir	14
2.4.1.2 Isoterma de Freundlich	15
2.4.2 <u>Modelagem de equilíbrio para sistemas multicomponentes</u>	16
2.4.2.1 Isoterma de Langmuir não modificada	16
2.4.2.2 Isoterma de Langmuir modificada.....	17
2.4.2.3 Isoterma de Langmuir competitiva	17
2.4.2.4 Isoterma de Langmuir-Freundlich	18
2.4.2.5 Isoterma de Freundlich estendida	18
2.5 Bioissorção	19
2.5.1 <u>Vantagens da bioissorção</u>	20
2.5.2 <u>Desvantagens da bioissorção</u>	21
2.5.3 <u>Mecanismos envolvidos no processo de bioissorção</u>	21
2.6 Bioissorventes	23
2.6.1 <u>Algas</u>	24
2.6.1.1 Algas marrons	26
2.7 Bioissorção de cobre e de chumbo – isolados e / ou combinados	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS	

3.1 Biomassa	35
3.2 Preparo das soluções-estoque de chumbo e de cobre	35
3.3 Determinação dos íons Cu (II) e do Pb (II) por espectrometria de absorção atômica	35
3.4 Estudo da bioissorção em sistema monocomponente - Estudo da cinética e das isotermas	36
3.4.1 <u>Remoção do metal</u>	38
3.5 Estudo da bioissorção em sistema binário – Levantamento das isotermas	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1 Estudo cinético - Bioissorção de íons Cu (II) e Pb (II) pela biomassa <i>Sargassum</i> sp em sistema monocomponente	42
4.2 Estudo do equilíbrio - Bioissorção de Cu (II) e de Pb (II) pela biomassa <i>Sargassum</i> sp em sistema monocomponente	49
4.3 Estudo do equilíbrio - Bioissorção de íons Cu (II) e Pb (II) pela biomassa <i>Sargassum</i> sp em sistema multicomponente	54
5 CONCLUSÕES	72
SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, o desenvolvimento industrial trouxe vários benefícios para a humanidade, tais como o aumento da expectativa de vida, maior conforto, desenvolvimento tecnológico, entre outros (Alessandretti *et al.*, 2005). Os avanços na tecnologia têm permitido que as áreas de pesquisa e da indústria entendam cada vez mais os fenômenos físicos e químicos (Calfa *et al.*, 2007). No entanto, ao se realizarem progressos, inevitáveis danos ambientais são criados ou intensificados. Surgem vários problemas, como os altos índices de poluição, degradação dos ecossistemas, esgotamento ou consumo desordenado dos recursos naturais, entre outros (Alessandretti *et al.*, 2005). Esse desenvolvimento, sem planejamento ambiental, tem sido um dos principais responsáveis pela contaminação do meio ambiente.

A poluição do meio ambiente é tema constante em discussões por todo o mundo. Na década de 70 surgiu a preocupação com o meio ambiente e suas transformações. A Reunião de Estocolmo em 1972 e a Conferência Mundial Rio 92 são exemplos desse fato e foram realizadas a fim de propor soluções para os problemas ambientais que estavam surgindo.

Com toda essa problemática ambiental, tecnologias vêm sendo desenvolvidas ao longo dos anos e em vários segmentos industriais, com o objetivo de minimizar os impactos negativos adversos causados pelos processos que geram poluição.

Alguns dos mais graves poluentes são os metais tóxicos como Cu, Pb, Ni, Zn e Cr. Normalmente eles estão presentes em todos os ecossistemas. No entanto, as atividades humanas vêm aumentando a quantidade circulante destes no ambiente (Costa *et al.*, 2007). Tais poluentes estão presentes em resíduos industriais, principalmente nos efluentes líquidos, no setor de galvanoplastia e metalurgia extrativa (GEA - UFPR, 2003). A poluição causada por eles afeta não só o solo, mas também as águas, o ar e todo o sistema bio (organismos vivos, plantas e vegetais através da cadeia alimentar).

A recuperação de metais tóxicos presentes em resíduos industriais é necessária por estar associada a problemas de impacto ambiental e econômico. Do ponto de vista de impacto ambiental, estes efluentes contendo íons metálicos mesmo em baixas concentrações, podem constituir efluentes muito tóxicos podendo ocasionar vários tipos de poluição, tais como, formação de bancos de lodo, extermínio da vida aquática e problemas relacionados com a saúde humana (GEA - UFPR, 2003).

Alguns dos processos adotados para o tratamento de efluentes contaminados por metais são: precipitação; oxidação / redução; separação: sólido / líquido, tais como sedimentação ou flotação; tecnologia de membranas, troca-iônica e adsorção. O tratamento

pode ser operado tanto em batelada ou em processo contínuo. A seleção do processo de tratamento do efluente líquido em questão dependerá dos metais e sua respectiva físico-química em soluções aquosas (Calfa *et al.*, 2007).

As técnicas tradicionais como a precipitação, oxidação e redução química, e as operações de separação física como filtração e sedimentação são os processos mais utilizados para a remoção de metais pesados (Silva, 2006). Entretanto, além de não serem tão eficientes podem gerar subprodutos indesejáveis e resíduos sólidos, aumentando o custo com a necessidade de novas etapas de tratamento tornando os processos inviáveis. Com isso, surgiu a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias.

A tecnologia da biossorção, captação de metais pesados usando como sólidos biossorventes materiais de origem biológica, tem sido intensivamente estudada nas últimas décadas e surgiu como alternativa para o tratamento de efluentes líquidos contendo metais pesados. Esse processo é conhecido como “biossorção”.

A biossorção é um processo no qual organismos inativos captam, toleram e acumulam metais pesados em soluções aquosas diluídas. Logo se pode definir biossorção como a remoção de espécies, compostos ou particulados metálicos em solução por biomassa sem que o metabolismo da mesma influencie o processo de captação. No caso da biomassa estar viva, o termo a ser usado é bioacumulação (Calfa *et al.*, 2007).

A biossorção é regida por diversos mecanismos físico-químicos que dependem de fatores ambientais externos, do tipo de metal, sua forma iônica na solução e do tipo de sítio ativo de ligação responsável pela retenção do metal (Cossich, 2000). As investigações sobre o processo de biossorção revelaram ser um fenômeno complexo, onde a espécie metálica pode ser depositada nos sólidos biossorventes através de processos de diferentes tipos, como troca iônica, complexação, quelação, microprecipitação, etc (Bueno, 2007).

Entende-se por biomassa, vegetais, bactérias, fungos, algas, cascas e restos de materiais biológicos em geral (Calfa *et al.*, 2007). Alguns tipos de biomassa vêm de resíduos gerados como subprodutos de fermentações industriais, como por exemplo, a produção de enzimas como a protease pela *Bacillus subtili*. Outros tipos de biomassa, como as algas (particularmente a alga marrom *Sargassum*), se encontram de forma abundante no litoral e podem ser facilmente coletadas dos oceanos (Volesky e Holan, 1995). Estes tipos de biomassa podem acumular um excesso de 25% do seu peso seco em depósito de metais pesados, assim como o chumbo e o cobre. A biomassa age como uma substância química, como um permutador de íons de origem biológica, sendo a estrutura da parede celular de certas algas, fungos e bactérias, considerada a responsável por este fenômeno (McGill University, 2009).

A biossorção apresenta muitos pontos positivos para o seu desenvolvimento, os principais são: o uso de biomassa morta, pois não requer renovação do meio de cultura e não apresenta limitações quanto à toxicidade do meio (Calfa *et al.*, 2007), apresenta alta eficiência na remoção de metais, é de fácil acesso e custo reduzido. Enquanto as resinas de troca iônica são vendidas na faixa de 30 a 50 dólares por quilo, com a mesma performance os novos biossorventes custam de 3 a 5 dólares o quilo. O custo baixo da biomassa torna o processo altamente econômico e competitivo, sobretudo para aplicações ambientais na desintoxicação de efluentes, por exemplo (McGill University, 2009):

- ❖ Galvanização de metais e operações de acabamento,
- ❖ Operações de mineração e processamento do minério,
- ❖ Tratamento de metais, bateria e operações de fabrico de acumuladores,
- ❖ Geração de energia térmica (centrais movidas a carvão, em particular),
- ❖ Geração de energia nuclear, (etc.).

Além disso, a biomassa pode ser regenerada diversas vezes no processo de dessorção, o que também permite a recuperação desses metais. A otimização do ciclo biossorção / dessorção resulta em efluente livre de metal e pequeno volume de solução dessorvida com alta concentração de metal, facilitando a recuperação desse metal por processos convencionais (Alessandretti *et al.*, 2005). É necessário conhecer o desempenho da biomassa em relação a algumas variáveis, e isto inclui: acumulação e dessorção do metal, bioquímica das células em termos da sua interação com os íons metálicos e a seletividade da biomassa em contacto com a solução metálica (Universidade do Minho, 2008).

Deste modo, pode-se escolher acertadamente o tipo de biossorvente para remoção de metais tóxicos específicos; assim como o cobre e o chumbo, que são alguns dos metais mais difundidos no meio ambiente.

1 OBJETIVOS

Geral

Como objetivo geral, este trabalho visou avaliar o potencial emprego do processo de biossorção, em batelada, utilizando a macroalga *Sargassum* sp para remoção dos metais tóxicos cobre e chumbo de soluções sintéticas contendo estes elementos isoladamente ou em combinação.

Específicos

Para isso, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

1. Determinação dos parâmetros cinéticos e levantamento das isotermas de equilíbrio da biossorção dos íons metálicos chumbo $2+$ e cobre $2+$ em sistemas monocomponentes;
2. Utilização de modelos matemáticos para adequação dos dados experimentais obtidos no processo de biossorção dos íons metálicos chumbo $2+$ e cobre $2+$ em sistemas monocomponentes;
3. Levantamento das isotermas de equilíbrio da biossorção dos íons metálicos chumbo $2+$ e cobre $2+$ em sistema binário;
4. Utilização de modelos matemáticos para adequação dos dados experimentais obtidos no processo de biossorção dos íons metálicos chumbo $2+$ e cobre $2+$ em sistema binário.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metais pesados

Atualmente, o termo “metal pesado” não possui uma definição própria, embora seja um termo bastante usado, em cada área profissional existe uma definição distinta (Silva, 2006). Algumas definições associam o termo a elementos que possuem densidade cinco vezes maior que a da água, outras definem o mesmo termo como sendo os elementos que possuem efeito tóxico nos seres vivos, mesmo em níveis baixos de concentração.

Na área de Tecnologia Ambiental elemento-traço é definido como substâncias que compreendem tanto os elementos, quanto seus compostos químicos, e ocorrem naturalmente em níveis de parte por milhão ou abaixo disso. Os metais pesados são um caso particular de elemento-traço (CQ-UFAM, 2009).

Independentemente do termo usual ou correto, a presença desses elementos altamente tóxicos, mesmo em baixíssimas concentrações no meio ambiente, tem gerado graves problemas ambientais e de saúde pública.

O descarte de efluentes contaminados com esses metais tóxicos provoca severas modificações no meio ambiente. Desde redução da biodiversidade e contaminação de organismos vivos até alterações nas características físico-químicas da água, como pH e tensão superficial, prejudicando a vida aquática (Vieira, 2008). Esses elementos possuem a tendência de persistirem nos ecossistemas, devido ao fato de não serem biodegradáveis, através da cadeia alimentar contaminando os organismos vivos, causando alterações metabólicas e doenças (Borba, 2006).

Segundo Vieira (2008) a presença dos metais tóxicos nos ecossistemas pode ser gerada tanto por fontes naturais como por atividades antropogênicas, isto é, pelo desenvolvimento tecnológico dos seres humanos. As principais fontes de atividades humanas que geram contaminação do ambiente com metais tóxicos são as atividades industriais de mineração, galvanoplastia, metalurgia, indústria têxtil e fabricação de baterias (Amarasinghe e Williams, 2007).

A partir destas fontes de contaminação os seres humanos recebem doses diárias desses elementos. A assimilação de metais tóxicos acontece no mundo microbiano e também nas plantas persistindo na natureza e concentrando à medida que progride na cadeia alimentar (Volesky e Naja, 2007).

A preocupação com meio ambiente e o surgimento de doenças relacionadas com a exposição a esses elementos tóxicos, levou muitos países a introduzir uma legislação mais rigorosa, com o objetivo de controlar este tipo de poluição. O desenvolvimento de processos de descontaminação de efluentes contendo íons metálicos de forma eficaz se tornou uma questão imprescindível nos dias de hoje (Amarasinghe e Williams, 2007), pois a contaminação do ambiente por metais tóxicos tornou-se um problema de relevância mundial. A Tabela 2.1 a seguir apresenta alguns dos principais contaminantes presentes em descartes industriais e os respectivos processos que os originam.

Tabela 2.1 - Principais contaminantes presentes em descargas industriais e suas origens.

Contaminantes	Aplicação industrial que origina o descarte contaminado
Cloreto de bário	Manufaturas de tinta, operações de curtimento.
Cromo hexavalente	Galvanização, curtumes, tintas, explosivos.
Cobalto	Tecnologia nuclear, pigmentos.
Cloreto de cobre	Galvanoplastia do alumínio.
Nitrato de cobre	Tinturas têxteis, inseticidas.
Sulfato de cobre	Curtimento, galvanoplastia, tintura.
Acetato de chumbo	Impressoras, tinturarias, fabricação de outros sais de chumbo.
Cloreto de chumbo	Fósforos, explosivos.
Sulfato de chumbo	Pigmentos, baterias, litografia.
Cloreto de mercúrio	Fabricação de monômeros.
Nitrato de mercúrio	Explosivos.
Cloreto de níquel	Galvanoplastia.
Nitrato de níquel	Galvanização.
Zinco	Galvanização.
Cloreto de níquel	Fabricação de papel, tintas.

(Adaptado de Gaspar, 2003).

2.1.1 Chumbo

O chumbo é um metal tóxico de cor prateada que a temperatura ambiente é sólido. Pode ser encontrado na natureza em minérios juntamente com alguns outros elementos químicos, como cobre, prata e zinco. O mineral mais comum do chumbo é a galena que contém cerca de 87% do metal (Machado, 2002, Santos *et al.*, 2005).

O chumbo ocorre naturalmente no ambiente; no entanto, os altos níveis encontrados em todo o ambiente são provenientes de atividades humanas. Níveis ambientais de chumbo aumentaram mais de mil vezes ao longo dos últimos três séculos como resultado da atividade humana. O maior aumento ocorreu entre os anos de 1950 e 2000, e refletiu no aumento do uso mundial de gasolina com chumbo (ATSDR, 2007). O Chumbo é o quinto metal mais utilizado na indústria e é usado para diversos fins em muitos processos industriais, devido as suas características físicas e químicas (UNIMEP, 2007, Silva, 2006).

É um dos metais mais resistentes à corrosão sendo bastante utilizado para reservatórios e tubulações industriais de ácidos e outros produtos químicos corrosivos. Pode ser utilizado na sua forma metálica pura ou ligado a outros metais ou outros compostos químicos, principalmente na forma de óxidos. Existem diversas outras aplicações do chumbo, este metal é usado em lâminas, tubos, soldas, como revestimentos de cabos e na indústria automotiva, e ainda para proteção contra radiações ionizantes, baterias, e adicionado a ligas como latão, bronze e aço (Moreira *et al.*, 2004). A indústria de produção de baterias é o maior consumidor mundial de chumbo e seus compostos (Silva, 2006). Os seus óxidos possuem variadas aplicações, desde pigmentos em indústrias de tintas até como ingredientes na composição de inseticidas. O carbonato e o sulfato de chumbo, por exemplo, são usados na composição de pigmentos brancos e os cromatos nos pigmentos: amarelo, laranja, vermelho e verde. O arseniato de chumbo pode ser usado como inseticida (UNIMEP, 2007).

A vasta gama de aplicações industriais desse metal e seus compostos propicia poluição contínua do meio ambiente e contaminação dos seres vivos. Instituições e órgãos governamentais recomendam um valor máximo admissível para descarte de efluentes contaminados em redes de distribuição de água para abastecimento público. A Organização Mundial de Saúde (OMS) elevou esse valor de 0,05 mg/L para 0,1 mg/L, afirmando que nenhum efeito nocivo foi observado na população ao consumir água com este valor, em estatísticas de vários países ao longo de vários anos. Para descarte em efluentes o CONAMA nº 357 estabelece para chumbo total o valor máximo de 0,5 mg/L. A Portaria 1.469 do Ministério da Saúde fixa o valor máximo permissível em 0,01 mg/L.

A exposição exagerada ao chumbo pode ser perigosa, existem diversas formas do metal penetrar no corpo humano (Moreira *et al.*, 2004). No entanto, a maior parte do chumbo entra no organismo humano pelas vias respiratórias e gastrintestinais. Ele pode penetrar pela boca, nariz e pele. Após absorção, o chumbo pode atingir pulmões, estômago e intestinos e ser encontrado no sangue, tecidos moles e mineralizados, como os ossos (ATSDR, 2007). O corpo normalmente elimina o chumbo através das fezes e urina, quando em quantidades

toleráveis; os problemas de saúde aparecem quando a quantidade de chumbo no organismo é superior à capacidade de eliminação do corpo (Moreira *et al.*, 2004). O chumbo tem potencial carcinogênico e pode afetar tanto animais quanto humanos. A intoxicação por chumbo é chamada de Saturnismo e as interferências causadas pelo chumbo nas vias metabólicas nos seres humanos se processam nas várias etapas de formação do sangue. Por outro lado, lesões cancerosas no cérebro são resultantes da intoxicação pelo chumbo orgânico, enquanto lesões ósseas são provocadas por envenenamento pelo chumbo inorgânico (Brasil Medicina, 2010)

Experimentos em animais comprovaram esse potencial e um estudo epidemiológico sobre carcinoma gástrico humano mostrou que esta doença ocorre com maior frequência em áreas onde o solo contém grande quantidade de chumbo (Santos *et al.*, 2005).

2.1.2 Cobre

O cobre é um metal de coloração avermelhada que ocorre naturalmente no ambiente em níveis baixos, pode ser encontrado em diversos minerais e na forma metálica, sendo sua concentração média na crosta terrestre cerca de 50 ppm. É encontrado no solo, ligado fortemente à matéria orgânica, argila, areia, etc. O cobre também é encontrado em uma gama de concentrações em muitos alimentos e bebidas, incluindo água potável (ATSDR, 2004). Na água, livre ou em forma de compostos, o cobre dissolvido aparece ligado às partículas em suspensão na água. Pesquisadores encontraram cobre em diversas plantas; nas cinzas do sangue; e em órgãos humanos, como fígado e rins (SCIELO, 2007). Considerado um micronutriente é essencial a diversos processos metabólicos para plantas e micro-organismos (Sodré *et al.*, 2000).

Possui elevada resistência à tensão física e a corrosão, sendo também um ótimo condutor de calor e eletricidade. O cobre é sólido a temperatura ambiente, agrupado com outros elementos químicos, tais como o ferro, zinco, ouro e a platina. A Tabela 2.2 a seguir, apresenta os principais minerais de cobre e o percentual deste metal em cada mineral.

Tabela 2.2 - Principais minerais e o percentual de cobre em cada composição.

Mineral	Composição	% Cu
cuprita	Cu_2O	88
calcosina	Cu_2S	79
tenorita	CuO	79
covelina	CuS	66
bornita	Cu_5FeS_4	63
malaquita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	57
azurita	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	55
crisocola	$\text{Cu}_2\text{H}_2(\text{Si}_2\text{O}_3)(\text{OH})_4$	36
calcopirita	CuFeS_2	34

(Adaptado de Panigassi, 1993).

O cobre é amplamente extraído e utilizado principalmente como metal puro ou em liga metálica na fabricação de fios, chapas, tubos e outros produtos metálicos (ATSDR, 2004). Dentre as diversas aplicações, a principal é como material condutor nas indústrias elétricas e eletrônicas. Na transmissão de energia os fios e cabos feitos de cobre são amplamente utilizados e nas indústrias eletrônicas o metal compõem equipamentos como bobinas, chaves, fusíveis, etc (Panigassi, 1993). Devido a sua elevada capacidade de conduzir energia, seu uso tornou-se imprescindível nas indústrias de energia. E apesar de não ser um metal altamente tóxico, seu descarte contínuo no meio ambiente é motivo de preocupação.

Valores permissíveis para descarte deste metal foram estipulados por diversos órgãos e instituições. O CONAMA estipulou o valor máximo admissível para descarte em efluentes Segundo a Resolução nº 357 de cobre dissolvido em 1 mg/L (Silva, 2006). O valores limites ambientais são de 0,2 mg/m³ para vapor de cobre e 1 mg/m³ para o pó e névoas de cobre. A Organização Mundial da Saúde (OMS) no *Guia para a qualidade da água potável* recomenda um nível máximo de 2,0 mg/L, mesmo valor adotado na União Européia. Nos Estados Unidos a *Agência de Proteção Ambiental* tem estabelecido um limite de 1,3 mg/L. O Water Quality Criteria indica a concentração de 1,0 mg/L de cobre como máxima permissível para águas reservadas para o abastecimento público.

O cobre não é altamente tóxico para os seres humanos, estando presente em diversos sistemas metabólicos, mas seu uso extensivo e níveis crescentes no ambiente tem sido motivos de preocupação (Chong e Volesky, 1995). A deficiência deste metal resulta na incapacidade de aproveitar o ferro armazenado no fígado, provocando, desta forma, anemia

(Borba, 2006). Por outro lado, exposição a altas doses pode ser prejudicial e causar diversos danos à saúde. O cobre em altas concentrações pode provocar problemas graves de saúde, como dores, diarreia, taquicardia, dificuldade respiratória, anemia hemolítica, deficiência no fígado e nos rins, e morte (Vieira, 2008). A inalação e ingestão podem causar irritação nas vias respiratórias, olhos e boca, dores de cabeça, tonturas, náuseas, vômitos, dores de estômago ou diarreia. Os principais órgãos afetados pelo consumo elevado de cobre são fígado e rins, podendo causar morte (ATSDR, 2004).

2.2 Modelos Cinéticos

Existem diversos modelos cinéticos que são frequentemente utilizados para descrever como é influenciada a variação da concentração do adsorbato ao passar do tempo e como características específicas dos biossorbentes afetam essa variação.

A análise cinética do processo de biossorção informa as expressões das taxas de variação de captação de metal pela biomassa. Os dados cinéticos auxiliam na identificação do mecanismo da biossorção e são indispensáveis para o projeto de reatores de uma planta de tratamento (Calfa, 2007).

No processo de biossorção, os caminhos percorridos pelos íons metálicos até a superfície do biossorbente podem ocorrer de duas formas: através da solução pela difusão dos componentes à superfície do sólido e através do sólido biossorbente pela difusão desses componentes até os sítios de ligação. Para cada um destes diferentes mecanismos a cinética de reação deve ser considerada (Vieira, 2008).

O efeito da difusão dos íons metálicos sobre a variação da concentração de equilíbrio ao passar do tempo pode ser considerado desprezível se as suspensões forem mantidas em alta agitação. Logo, pode-se considerar que as concentrações de equilíbrio determinadas são iguais às concentrações da superfície da biomassa (Dursum, 2005).

Em dado sistema, onde se considera que a agitação é alta o suficiente para que a difusão dos íons à superfície do sólido seja desprezível, os modelos cinéticos mais utilizados são os de Weber e Morris, de Urano e Tachikawa e de Crank. No entanto, existem modelos que consideram que a cinética de biossorção é controlada principalmente pela difusão dos íons metálicos à superfície do sólido biossorbente. Tais modelos são os de Spahn e Schlünder, de Furusawa e Smith, de Lagergren, e de Ho e McKay. Existem ainda os modelos cinéticos que consideram que as duas formas são válidas na descrição do fenômeno biossorbivo (Vieira, 2008).

A determinação da cinética do processo de bioadsorção de metais é importante para estabelecer o tempo de remoção desses elementos a partir da solução previamente preparada. É desejável que o tempo de remoção do metal seja rápido. Este tempo determinará o tamanho do equipamento de contato, que por sua vez envolve um estudo de custos e de viabilidade do processo. A caracterização do equilíbrio do processo de bioadsorção é importante, pois possibilita a avaliação quantitativa e qualitativa da capacidade do bioadsorvente no processo de remoção de metais dissolvidos em uma solução (Amorim, 2000).

2.2.1 Modelos Cinéticos Utilizados

Neste estudo dois modelos foram utilizados para descrever a cinética do processo de bioadsorção dos íons Cu (II) e Pb (II) pela macroalga *Sargassum* sp, o modelo de pseudo-primeira ordem e o de segunda ordem.

2.2.1.1 Modelo de Lagergren – Pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de Lagergren ou pseudo-primeira ordem apresentado na Equação 2.1, considera que a taxa de ocupação dos sítios de adsorção é proporcional ao número de sítios não ocupados.

$$\frac{dq}{dt} = k_{1ads} (q_e - q) \quad (2.1)$$

Onde k_{1ads} (min^{-1}) é a constante da taxa de bioadsorção, q_e (mmol/g) é a quantidade de íons metálicos bioadsorvidos no equilíbrio e q (mmol/g) a quantidade de íons metálicos bioadsorvidos em dado tempo t .

Geralmente é utilizada a forma linearizada desta equação, que pode ser obtida através de cálculos matemáticos simples, conforme mostrados a seguir. A partir da integração da Equação diferencial 2.1 nas condições de contorno: $q = 0$ em $t = 0$ e $q = q$ em $t = t$ obtém-se:

$$\int_0^q \frac{dq}{(q_e - q)} = \int_0^t k_{1ads} dt$$

$$\ln(q_e - q) \Big|_0^q = k_{1ads} t \Big|_0^t$$

$$2,303[\log q_e - \log(q_e - q)] = -k_{1ads} t$$

Isolando e rearranjando os termos chega-se à forma linearizada da Equação 2.1:

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{1ads}}{2,303} t \quad (2.2)$$

2.2.1.2 Modelo de Ho e Mckay – Segunda ordem

O segundo modelo utilizado foi o modelo de Ho e Mckay apresentado na Equação 2.3. O modelo é baseado no fato de que o íon metálico desaloja íons de metais alcalinos terrosos, cálcio ou magnésio, dos sítios das algas. Este modelo assume que a taxa de ocupação dos sítios de ligação é proporcional ao quadrado do número de sítios não ocupados (Volesky, 2003).

$$\frac{dq}{dt} = k_{2ads} (q_e - q)^2 \quad (2.3)$$

Onde k_{2ads} ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) é a constante da taxa de bioissorção, q_e (mmol/g) é a quantidade de íons metálicos bioisorvidos no equilíbrio e q (mmol/g) a quantidade de íons metálicos bioisorvidos em dado tempo t .

Conforme o modelo de pseudo-primeira ordem, neste modelo também é usual utilizar a forma linearizada da equação. A partir da integração da Equação diferencial 2.3, nas condições de contorno: $q = 0$ em $t = 0$, e $q = q$ em $t = t$.

$$\frac{1}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + k_{2ads} t$$

Multiplicando todos os termos por $(q_e - q) \cdot q_e$ obtém-se:

$$k_{2ads} \cdot t \cdot q_e^2 - k_{2ads} \cdot t \cdot q_e \cdot q = q$$

Dividindo todos os termos por $(k_{2ads} \cdot q \cdot q_e^2)$ e rearranjando os lados da equação, chega-se à forma linearizada da Equação 2.3:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2ads} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.4)$$

2.3 Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico no qual componentes de fase fluida são transferidos para superfície da fase sólida (Borba, 2006). A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido, a partir da qual fica evidenciada a capacidade de certos sólidos em acumular na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas (Silva, 2006).

Existe uma grande variedade de materiais sólidos que podem ser usados como adsorventes. Os processos mais convencionais utilizam adsorventes não específicos, como por exemplo, carvão ativado, óxidos metálicos e resinas de troca iônica. Há algum tempo têm-se buscado realizar ensaios com tipos de adsorventes mais específicos, como os quelantes, que são específicos para determinados metais, suportados em uma matriz orgânica ou polimérica (Silva, 2006). O processo de adsorção que utiliza como sólido adsorvente material biológico é chamado biossorção. Aspectos econômicos e técnicos vantajosos na remoção de metais pesados usando este tipo de adsorvente vêm sendo intensivamente estudados.

A necessidade de levantamento dos parâmetros que definem o sistema ótimo de adsorção exige o uso de modelos matemáticos. Esses modelos são aplicados ao projeto e otimização dos processos à escala piloto e industrial. A partir desses modelos, os parâmetros obtidos permitem o levantamento das variáveis operacionais ideais e as dimensões adequadas da coluna ou reator adaptadas ao sistema em estudo (Universidade do Minho, 2007).

2.4 Isotermas de adsorção.

2.4.1 Modelagem de equilíbrio para sistemas monocomponentes.

2.4.1.1 Isoterma de Langmuir.

A isoterma de Langmuir é a modelagem mais utilizada para ajuste de dados de sistemas de equilíbrio apresentada na literatura e o modelo assume as seguintes hipóteses (Cossich, 2000):

- ❖ A superfície é tratada como sendo composta por somente um tipo de sítio de adsorção;
- ❖ Todas as espécies adsorvidas interagem somente com um sítio ativo e não uns com os outros, ou seja, cada sítio pode acomodar somente uma espécie química;
- ❖ Somente uma espécie de adsorbato pode ser adsorvida (ausência de competitividade);
- ❖ A adsorção está limitada a uma monocamada;
- ❖ A energia de adsorção, para todos os sítios, é idêntica e independente da presença de espécies adsorvidas nos sítios vizinhos.

Este modelo apresenta desvios em relação às condições reais devido à heterogeneidade da superfície do adsorvente e as diferentes interações que ocorrem devido à afinidade dos sítios, sugerindo a existência de mais de um tipo de sítio ativo. Provavelmente, à medida que um sítio ativo é ocupado por uma molécula, a interação entre outra molécula e o sítio vizinho é afetada de forma a diminuir ou aumentar a probabilidade dessa ligação (Amorim, 2000).

Apesar disso a isoterma de Langmuir possui vantagens, como o fato de seus parâmetros serem facilmente interpretáveis (Volesky, 2001). Este modelo consegue prever o comportamento na maioria dos casos em que se trabalha com soluções diluídas (Silva, 2006) e apesar de não levar em conta o processo químico real envolvido, ele tem sido amplamente utilizado nos estudos de biossorção, devido à facilidade de obtenção de parâmetros, como a capacidade máxima de adsorção (Cossich, 2000).

O modelo matemático da isoterma de Langmuir está apresentado na Equação 2.5.

$$q_e = \frac{q_o K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.5)$$

Na qual C_e é a concentração da espécie em solução no equilíbrio, q_e é a quantidade adsorvida no sólido, K_L é a constante de adsorção de Langmuir e q_o é a máxima capacidade de adsorção.

O parâmetro K_L está relacionado à energia de adsorção e seu valor indica se a adsorção é ou não favorável; quanto maior o valor de K_L maior é a afinidade do adsorvente pelo adsorbato. O parâmetro q_o pode ser interpretado como a máxima capacidade de adsorção correspondente ao número de sítios ativos disponíveis (Vieira, 2008).

Uma forma simples e prática de estimar os valores das constantes deste modelo é o uso de sua forma linearizada, conforme descrita na Equação 2.6.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_o K_L} + \frac{1}{q_o} C_e \quad (2.6)$$

2.4.1.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico onde não é considerado que a superfície alcance a saturação pela espécie adsorvida. Sendo assim, o modelo não prevê a saturação da superfície sólida pelo adsorbato e permite a existência de uma cobertura superficial infinita (Pafumé, 2007 e Cossich, 2000).

O modelo matemático de Freundlich pode ser descrito conforme a Equação 2.6:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.7)$$

Na qual q_e é a quantidade de adsorbato na fase sólida no equilíbrio e C_e a concentração de adsorbato na fase líquida no equilíbrio; K_F e n são as constantes deste modelo e estão relacionadas com a capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente.

A forma linearizada está apresentada na Equação 2.8.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.8)$$

Este modelo de isoterma assume a adsorção em sítios não uniformes; e essa não uniformidade pode já existir ou ser causada por forças repulsivas, existentes entre os íons em solução e as moléculas da estrutura do adsorvente (Silva, 2006).

Uma das vantagens deste modelo é o fato de ser uma expressão simples que pode ser facilmente trabalhada (Volesky, 2001).

2.4.2 Modelagem de equilíbrio para sistemas multicomponentes.

A modelagem para sistemas de bioadsorção multicomponente pode ser abordada de duas maneiras principais. Uma é usando um modelo de equações empíricas, a outra é desenvolvendo modelos capazes de representar, explicar e prever o comportamento experimental (Pagnanelli *et al.*, 2002). O uso adequado dessas equações empíricas fornece uma previsão satisfatória do comportamento desses sistemas de adsorção. Assim, para aplicações práticas, modelos de adsorção multicomponentes devem ser criteriosamente utilizados (Volesky, 2001). Na literatura encontram-se extensivos estudos, onde modelos matemáticos de adsorção foram desenvolvidos com o objetivo de elucidar a compreensão desses complexos processos.

2.4.2.1 Isoterma de Langmuir não modificada

Essa isoterma é baseada na utilização de dados do sistema de monocomponentes para descrever o comportamento da bioadsorção de misturas usando a isoterma de Langmuir (Aksu *et al.*, 2002). A expressão que representa a isoterma de Langmuir não modificada está apresentada na Equação 2.9.

$$q_{e,i} = \frac{Q_{o,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^2 K_{L,j} C_{e,j}} \quad (2.9)$$

Para $i = 1, 2$. Onde $Q_{o,i}$ é a absorção do componente i no sistema multicomponente e $C_{e,j}$ é a concentração de equilíbrio de cada componente. Os parâmetros $Q_{o,i}$ e $K_{L,j}$ são obtidos nos sistemas monocomponentes.

2.4.2.2 Isoterma de Langmuir modificada

Nesta alternativa, os parâmetros η_i são estimados dos dados binários usando-se os parâmetros da isoterma de Langmuir não modificada. A adição desses coeficientes leva o clássico modelo de Langmuir não modificada a uma forma mais flexível e representativa da complexidade desses sistemas (Pagnanelli *et al.*, 2002). A Equação 2.10 apresenta a modelagem da isoterma de Langmuir modificada.

$$q_{e,i} = \frac{Q_{o,i} K_{L,i} (C_{e,i} / \eta_i)}{1 + \sum_{j=1}^2 K_{L,j} (C_{e,i} / \eta_j)} \quad (2.10)$$

Para $i = 1, 2$. Onde os parâmetros $Q_{o,i}$ e $K_{L,i}$ são estimados através de dados de isotermas monocomponentes e o parâmetro η_i é determinado através da estimação envolvendo dados dos dois componentes em solução.

2.4.2.3 Isoterma de Langmuir competitiva

O modelo competitivo baseado na isoterma de Langmuir simula um sistema no qual a presença de outros adsorbatos em solução pode afetar apenas a afinidade aparente do adsorbato pelo sítio de interação. No uso do modelo de Langmuir competitivo o parâmetro q_{max} deve ter um único valor, significando que todos os metais obedecem à hipótese fundamental do modelo de Langmuir. Esta hipótese sugere uma superfície uniforme, com sítios iguais e de concentração constante, todos os íons competem pelos mesmos sítios e sem competição entre si (Pagnanelli *et al.*, 2002).

Quando a capacidade de captação máxima muda de acordo com os diferentes sistemas multicomponentes, provavelmente é devido à heterogeneidade da superfície, sendo alguns sítios específicos para determinados íons metálicos. A restrição deste tipo de modelo é a inconsistência termodinâmica causada pelas diferentes capacidades de saturação prevista para cada um dos componentes (Silva, 2001). A Equação 2.11 apresenta a modelagem da isoterma de Langmuir competitiva.

$$q_{e,i} = \frac{Q_o K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^2 K_{L,j} C_{e,j}} \quad (2.11)$$

Para $i = 1, 2$. Onde $q_{e,i}$ corresponde às quantidades adsorvidas no sólido adsorvente, $C_{e,j}$ corresponde às concentrações de equilíbrio. Neste modelo os dados utilizados são obtidos de sistema multicomponente.

2.4.2.4 Isoterma de Langmuir-Freundlich

Adicionando o parâmetro n na forma de potência ao numerador e ao denominador da isoterma de Langmuir, obtém-se a isoterma de Langmuir-Freundlich representada pela Equação 2.12. Todos os parâmetros deste modelo são obtidos com dados de sistema multicomponente.

$$q_e = \frac{Q_o K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + K_{LF} C_e^{1/n}} \quad (2.12)$$

Onde n é um parâmetro empírico que varia com o grau de heterogeneidade da superfície do adsorvente (Fagundes *et al*, 2008). Dependendo dos valores de n e K_{LF} , esta isoterma tende ao modelo de Lanmguir ou ao de Freundlich; se $n = 1$, então se torna isoterma de Langmuir, se K_{LF} é muito pequena, torna-se a isoterma de Freundlich (Luna *et al*, 2010).

2.4.2.5 Isoterma de Freundlich estendida

O desenvolvimento do modelo empírico de Freundlich para sistemas multicomponentes fornece uma ferramenta útil na análise desses processos. Uma derivação da isoterma de Freundlich restrito a descrição dos dados de equilíbrio de sistemas binários é dada pela Equação 2.13 (Pagnanelli *et al.*, 2002).

$$q_{e,i} = \frac{K_{F,i} C_{e,i}^{1/n_i+x_i}}{C_{e,i}^{x_i} + y_i C_{e,j}^{z_i}} \quad (2.13)$$

Para $i, j = 1, 2$, sendo $i \neq j$. Onde $K_{F,i}$ e n_i são os valores das constantes de Freundlich obtidas nos sistemas monocomponentes e os parâmetros x_i , y_i e z_i são os coeficientes de correção determinados através da estimação envolvendo dados do sistema binário.

2.5 Bioissorção

Segundo Naja e Volesky (2006) bioissorção é uma propriedade que certos tipos de materiais inativos de origem biológica possuem para captar e acumular metais pesados de soluções muito diluídas.

A captação e o acúmulo de metais pesados por micro-organismos podem ocorrer de duas formas. A primeira considera o metabolismo celular, isto é, depende do metabolismo celular; o que significa que é necessário que a célula microbiana esteja em sua forma ativa. A chamada “bioacumulação”. A segunda forma é a utilização da célula microbiana em sua forma inativa, isto é, o processo de captação e acúmulo de metais é independente do metabolismo celular. Esta última forma realizada por micro-organismos na captação e acúmulo de metais pesados é chamada “bioissorção”.

A bioissorção ocorre através de interações físico-químicas entre as espécies metálicas em solução e os constituintes da estrutura da parede celular do micro-organismo. Neste caso, a remoção do íon metálico da solução pela célula microbiana não exige gasto de energia (Marini, 2009).

Esta técnica envolve o uso de material biológico, que pode ser de qualquer tipo, como bioissorventes. Desde micro-organismos inativos, tais como bactérias, fungos e algas até restos industriais de processos de fermentação e produtos agrícolas (Kratochvil *et al.*, 1998).

A remoção de metais pesados através da técnica da bioissorção pode ser considerada uma tecnologia alternativa às técnicas convencionais no tratamento desses efluentes. A necessidade de um processo efetivo e econômico tem estimulado um aumento de interesse na capacidade de vários organismos na remoção de íons metálicos (Borba, 2006).

Os tratamentos convencionais mais utilizados são a precipitação, a coagulação, a redução química e a troca iônica. Contudo, a aplicação de tais processos é muitas vezes restringida por causa de aspectos técnicos e econômicos. Por exemplo, o processo de

precipitação não garante que os valores das concentrações dos íons metálicos no descarte estejam dentro dos limites exigidos pelas normas regulamentares. Além disso, produzem resíduos sólidos de difícil tratamento. Já a troca iônica e os processos de adsorção são muito eficazes, mas necessitam de materiais caros e adsorventes de difícil acesso e utilização (Espósito *et al.*, 2000).

Para aperfeiçoar o processo de biossorção é necessário que os íons metálicos estejam em contato por tempo suficiente com a superfície do biossorvente. Existem algumas maneiras de promover este contato. Equipamentos são projetados para esta finalidade e as configurações possíveis podem ser sistemas de tanques agitados, em fluxo descontínuo e contínuo, leitos fluidizados ou estacionários (Vilar *et al.*, 2007).

2.5.1 Vantagens da biossorção

As vantagens da biossorção compreendem tanto o bom desempenho na remoção de metais, quanto à viabilidade econômica do processo.

A reutilização de biomassas provenientes de alimentos, restos industriais, produtos farmacêuticos e de tratamentos de águas residuais, que seriam descartadas, é um aspecto importante, por auxiliar na redução de resíduos industriais. Esta técnica promove a remoção dos metais pesados sem a criação de resíduos sólidos tóxicos, a custos muito inferiores se comparados aos convencionalmente utilizados. A regeneração e reutilização da biomassa, e a possibilidade de recuperação do metal aumentam o custo benefício do processo de biossorção (Kratohvil e Volesky, 2000).

O processo de dessorção tem a finalidade de recuperar esses metais, enquanto a regeneração da biomassa permite que o material seja utilizado em subseqüentes ciclos de biossorção e dessorção. Os metais recuperados poderiam ser utilizados para a aplicação do processo com soluções mais concentradas e poderiam ser obtidos a partir de biossorção contínua / ciclos de dessorção em um reator de coluna de leito fixo. Estudos de dessorção têm fornecido dados sobre a reversibilidade do processo de biossorção utilizando como eluente o HCl, que constitui um dos mais utilizados. Entre os agentes utilizados no processo de dessorção estão os ácidos clorídrico e nítrico, nitrato de cálcio e EDTA (Diniz *et al.*, 2005).

Outra vantagem é a seletividade da biossorção. Alguns tipos de biomassa são bastante seletivos por alguns íons metálicos, mesmo na presença de outros íons como alcalinos e alcalino-terrosos (Espósito *et al.*, 2000).

2.5.2 Desvantagens da biossorção

Apesar de a biossorção tratar-se de um processo efetivo no tratamento de efluentes que contenham metais, os mecanismos de retenção desses metais não são completamente conhecidos. Conseqüentemente, a modelagem da biossorção é tema de discussão e objeto de muitas pesquisas (Borba, 2006).

A capacidade dos micro-organismos na captação e acúmulo de espécies metálicas é influenciada por diversos fatores experimentais. O pH, a força iônica, a concentração da biomassa, a temperatura e a presença de diferentes íons metálicos em solução interferem de forma específica. Para eficiência no tratamento de efluentes reais faz-se necessário o conhecimento do modo como esses fatores e suas variações influenciam o desempenho do processo de biossorção.

Toda essa variabilidade torna a compreensão dos processos de biossorção muito complexo e exige um estudo tanto da solução química dos íons metálicos quanto do pH, dos ligantes aniônicos em solução e os mecanismos de captação do metal (Espósito *et al.*, 2000).

2.5.3 Mecanismos envolvidos no processo de biossorção

O processo de biossorção não envolve apenas um mecanismo. Muitos estudos em desenvolvimento buscam informações sobre esses mecanismos ainda não completamente elucidados. Quando há dependência do metabolismo celular, a captação envolve o transporte ativo de metais através do envoltório celular para o interior da célula, mas se a célula está no seu estado inativo, os íons metálicos são capturados na superfície do organismo (Moreira, 2007).

Existem numerosas indicações de que o principal mecanismo de biossorção por biomassa inativa é a troca iônica. No entanto, a maioria dos estudos de biossorção mantém a análise de dados experimentais obtidos, utilizando modelos originalmente desenvolvidos para adsorção com carvão ativado granular (GAC) (Kratochvil e Volesky, 2000). Alguns mecanismos baseados em fenômenos físico-químicos diferentes da troca iônica podem estar envolvidos, dentre eles:

- ❖ Complexação (formação de um complexo a partir da associação de duas espécies);
- ❖ Coordenação (ligação de um átomo central de um complexo com outros átomos por ligação covalente);

- ❖ Quelação (complexos formados por um composto orgânico unido ao metal por pelo menos dois sítios);
- ❖ Adsorção (sorção através da superfície do tecido orgânico);
- ❖ Precipitação inorgânica (alteração no meio aquoso levando a uma precipitação do despejo).

Pode ser caracterizado como um processo de reação rápida e reversível dos íons metálicos com os grupos poliméricos funcionais da parede celular (Pietrobelli, 2007).

A complexidade dessa análise está no fato de que a bioadsorção não só depende do tipo de bioadsorvente utilizado como também das condições experimentais em que o processo ocorre. A capacidade de alguns tipos de biomassa captar e acumular íons metálicos em sua superfície é uma consequência da presença de moléculas que através de ligações covalentes e iônicas podem estar envolvidas na bioadsorção. Tais moléculas são a quitina, os ácidos nucleicos, as proteínas e os polissacarídeos (Cossich, 2000). A Tabela 2.3 apresenta os mecanismos prováveis na captação de íons de metais pesados de soluções aquosas por parte de diferentes micro-organismos.

Tabela 2.3 - Mecanismos utilizados por alguns tipos de micro-organismos para captação de íons de metais pesados.

Metal	Micro-organismo	Mecanismos de remoção
Cádmio	<i>Arthrobacter viscosus</i> <i>Escherichia coli</i> <i>Tetraselmis suecica</i> e <i>Chlorella</i> sp. <i>Citrobacter</i> sp.	Adsorção a polissacarídeos extracelulares Acumulação intracelular Acumulação intracelular e na parede celular Precipitação na superfície celular por ação enzimática.
Chumbo	<i>Micrococcus luteus</i>	Adsorção à membrana e parede celular.
Níquel	<i>Bradyrhizobium japonicu</i> <i>Pseudomonas aeruginosa</i> <i>Pseudomonas fluorescens</i> e <i>Rhizopus</i> sp. <i>Aspergillus niger</i>	Acumulação intracelular Acumulação no periplasma e membrana celular. Acumulação na superfície celular Acumulação intracelular, parede celular.

(Adaptado de Universidade do Minho, 2007).

É de grande importância o entendimento dos mecanismos pelos quais os organismos acumulam metais na otimização dos processos. Com o conhecimento adequado das reações químicas ou fisiológicas que ocorrem durante a bio-sorção é possível especificar e controlar os parâmetros de processos de tratamento de efluentes contaminados com metais pesados.

2.6 Biossorventes

Biossorvente é um material sólido de origem biológica utilizado para sorção e remoção de elementos iônicos de soluções aquosas. Materiais biossorventes podem ser micro-organismos, como fungos, bactérias e algas e resíduos de produção industrial, como bagaço de cana.

A biomassa é colhida a partir de fontes naturais podendo ser imobilizada por várias técnicas de imobilização, formação do biofilme, etc., ou usada como granulado (Hatzikioseyan *et al.*, 2000). Existem vários requisitos necessários para conferir competitividade técnica e econômica ao processo de bio-sorção, tais como (Pietrobelli, 2007):

- ❖ Possuir elevada capacidade de acumulação;
- ❖ Ser naturalmente abundante e apresentar baixo custo;
- ❖ Conferir um processo de bio-sorção rápido e eficiente;
- ❖ Ter a capacidade de reutilização;
- ❖ Ser facilmente adaptável a diferentes tipos de reatores;
- ❖ Permitir fácil recuperação do metal biossorvido a custo reduzido.

Além disso, o material biossorvente deve possuir algumas características físicas e químicas importantes que podem definir o processo de bio-sorção em relação à capacidade de remoção e os tipos de elementos que podem ser removidos. É essencial o conhecimento dos tipos de interação estabelecido entre os íons metálicos e o biossorvente, para compreensão do processo e adequado tratamento dos dados quantitativos, que constituem o princípio para a modelagem do processo (Volesky, 2001).

A porosidade e a área superficial, assim como a constituição da membrana celular dos materiais biossorventes, tem grande relevância na seleção de um biossorvente. A área superficial necessária está diretamente relacionada com a porosidade do material. No caso da remoção de íons metálicos de um efluente contaminado, a quantidade de íons que pode ser coletada por unidade de área superficial da biomassa é pequena; assim, quanto maior for sua área superficial mais eficiente será a remoção desses íons. Os tipos de interações químicas e

físicas que ocorrem entre o material bioissorvente e os elementos iônicos da solução aquosa também têm grande importância e merecem atenção (Borba, 2006). As moléculas da estrutura celular do material bioissorvente devem ser capazes de atrair e fixar os elementos iônicos de forma que facilite a recuperação dos mesmos no processo de dessorção, e a quantidade acumulada neste material deve ser a maior possível. Alguns tipos de materiais bioissorventes podem ser seletivos em relação ao tipo de elemento iônico a ser sorvido e acumulado; essa capacidade seletiva é uma característica que precisa de investigações aprofundadas.

Em especial, as bactérias, algas e fungos são eficientes bioissorventes metálicos e em muitos casos a ligação inicial pode ser seguida pela deposição de quantidades crescentes de metal em multicamadas (Cossich, 2000). Dentre estes, as algas tem sido alvo de muitas pesquisas por sua elevada capacidade de acumular íons de metais tóxicos. As algas marinhas, que apresentam elevada área superficial devido a sua porosidade e capacidade de captação e acúmulo de diversos metais, possuem grande potencial para utilização nos processos de bioissorção (Borba, 2006). O fácil acesso e o baixo custo combinados com a abundância tornaram as algas fontes renováveis e potencialmente viáveis ao tratamento de efluentes contaminados com metais pesados.

2.6.1 Algas

As algas compreendem vários grupos de seres vivos aquáticos fotossintetizantes e que possuem capacidade de produção da energia necessária ao seu metabolismo, sendo considerados seres autotróficos (Silva, 2001).

As primeiras classificações das algas foram baseadas em suas cores. As algas que apresentavam coloração verde foram chamadas de clorofíceas, as de coloração vermelha, chamadas de rodofíceas, e as de coloração marrom foram chamadas de feofíceas. Assim foram divididos em três principais grupos (Amorin, 2000). As clorofíceas contêm basicamente em sua estrutura a celulose. As feofíceas apresentam os pigmentos carotenos e fucoxantinas, responsáveis por sua coloração. As paredes celulares contêm basicamente alginas, fucoïdinas e celulose. As rodofíceas apresentam pigmentos de ficoeritrinas e ficocianina. A sua parede celular contêm basicamente ésteres poligalactoses e celulose, também comumente presente carbonato de cálcio (Gaspar, 2003).

Classificações mais atuais diferenciam as algas de acordo com seu habitat, suas características morfológicas, os tipos de pigmentação que possuem, as reservas energéticas e composição da parede celular. A Tabela 2.4 apresenta as divisões dos principais grupos de

algas e suas principais características, assim como a morfologia e composição da parede celular.

Tabela 2.4 - Características diferenciais dos principais grupos de algas.

Divisão	Habitat	Morfologia	Pigmentos	Reservas	Composição da parede celular
Algas verdes (Chlorophyta)	Maioria de Água doce	Uni/multicelular, microscópicas	Clorofila, carotenóides	Amido	Celulose, pectina
Algas marrons (Phaeophyta)	Quase todas marinhas	Multicelulares, macroscópicas	Clorofila, carotenóides	Laminarina, gorduras	Celulose, ácidos algínicos
Algas vermelhas (Rhodophyta)	Maioria marinha	Multicelulares, macroscópicas	Clorofila, carotenóides, ficobilinas	amido	Celulose, pectina
Algas douradas (Chlorophyta)	Maioria marinha	Unicelulares, microscópicas	Clorofila, carotenóides	Crisolaminarina, óleos	Compostos pecticos, material silicioso
Dinoflagelados (Pyrrophyta)	Marinha, água doce	Unicelulares, microscópicas	Clorofila, carotenóides	Amido; óleo	Sem parede celular
Euglenóides (Euglenophyta)	Água doce	Unicelulares, microscópicas	Clorofila, carotenóides	Paramilon óleo	Sem parede celular

Fonte: Pelczar *et al*, 1997.

A superfície exterior das algas tem uma composição fibrosa de proteínas e carboidratos com as quais as espécies metálicas podem reagir (Amorin, 2000). As algas possuem células com grande área superficial e sítios capazes de promover ligações rápidas e reversíveis com cátions. A estrutura da parede celular das algas é muito complexa e freqüentemente porosa, permitindo a passagem de moléculas e íons. Essa porosidade e seus constituintes podem promover um arranjo de ligantes químicos e ligações de grupos funcionais (Silva, 2006).

As algas podem ser utilizadas em sua forma ativa ou inativa. Os melhores resultados para biossorção foram encontrados utilizando as algas inativas; devido principalmente, ao fato de as algas ativas apresentarem fragilidade e suscetibilidade à ruptura durante a adsorção (Amorin, 2000).

2.6.1.1 Algas Marrons

As algas marrons são encontradas em abundância na costa brasileira. Bancos de *Sargassum* podem representar mais de 80% da cobertura de biomassa de algas em determinadas áreas do litoral dos Estados de São Paulo e Rio de Janeiro (Jacobucci, 2005).

Essas algas têm uma estrutura química muito complexa e são quase todas marinhas. Bolhas flutuantes lhe conferem densidade adequada ao ambiente marinho (Luna *et al.*, 2007). Sua morfologia é multicelular e macroscópica; apresentam zoósporo e flagelos laterais; pigmentos de clorofila e carotenóides, além de reservas de laminarina e gorduras.

O principal produto de reserva das algas marrons é a laminarina, um tipo de carboidrato que aparece na forma de polímeros de glucose. A laminarina é constituída de β -D glucopyranose (Cavalcante, 2003). A Figura 2.1 mostra a estrutura química de um monômero da molécula de laminarina e suas funções químicas.

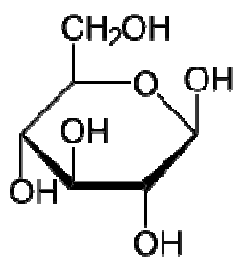


Figura 2.1 - Monômero da molécula de laminarina.

Fonte: Wapedia, 2010.

A parede celular é constituída de ácido algínico, celulose e fucoidina (Pelczar *et al.*, 1997) e possuem um pigmento conhecido como fucoxantina que confere sua coloração. Na Figura 2.2 está apresentada a estrutura química da molécula do ácido algínico e seus grupos funcionais.

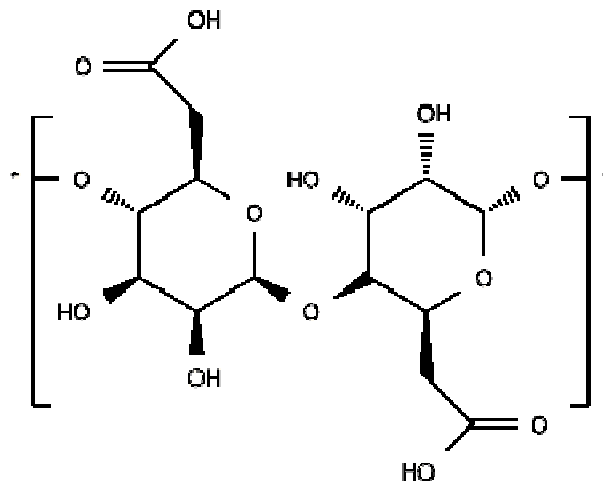


Figura 2.2 - Ácido algínico.

Fonte: Massa Crítica, 2010.

O ácido algínico é encontrado principalmente no centro das lamelas das algas marrons (Cavalcante, 2003) e é o principal polissacarídeo estrutural apresentando grande interesse comercial. É constituído por dois monômeros cujas estruturas estão apresentadas nas Figuras 2.3 e 2.4.

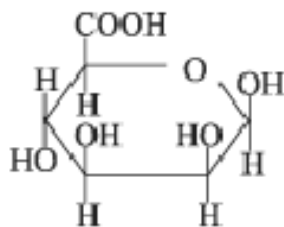


Figura 2.3 - ácido β -D-manurônico.

Fonte: Scielo, 2010.

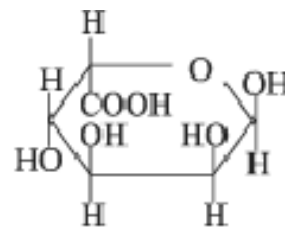


Figura 2.4 - ácido α -L-gulurônico.

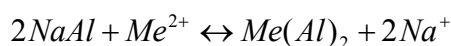
Fonte: Scielo, 2010.

Os grupos funcionais provavelmente responsáveis por atrair os cátions metálicos para captação pela alga são os grupos carboxila do ácido algínico (ácido manurônico e gulurônico) e os grupos carboxilas e sulfatos da fucoidina. Os grupamentos carboxilas e sulfatos são grupos ácidos e a disponibilidade dos sítios livres tem dependência com o valor do pH (Silva, 2001). Em valores de pH entre 4,0 e 5,0 os grupos da biomassa estarão dissociados gerando superfície negativamente carregada. Muitos dos elementos metálicos em pH 4,0 ou 5,0 estão ionizados como espécies catiônicas (Cossich, 2000).

Uma das espécies mais estudadas para o processo de biossorção de íons metálicos é a *Sargassum* sp., esta alga contém em sua estrutura grupos carboxilas capazes de capturar

cátions presentes em solução. Em sua composição, o ácido algínico é o constituinte principal, e possui afinidade por certos tipos de íons e a habilidade de ligar-se a estes íons é seletiva. Os blocos do ácido α -L-gulurônico podem ser ligados por cátions divalentes (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Na^{2+} , K^+ , e Mg^{2+}) como sais de alginato conduzindo a formação de gel. Como a matriz alginato está presente como uma fase de gel, permite que este material seja adequado como biossorvente, devido à sua alta porosidade, facilitando para os íons de mover-se através deste material (Diniz *et al*, 2005).

A determinação do conteúdo de sais de alginato na forma de sais de sódio e cálcio é de fundamental importância para quantificar o processo de troca iônica (Cruz, 2004). Ao contato dos íons metálicos com a parede celular contendo proteínas e carboidratos, ocorre uma interação onde íons metálicos provavelmente são trocados pelos íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} dos polissacarídeos estruturais. Como exemplo desta interação (Cossich, 2000):



2.7 Biossorção de cobre e de chumbo – isolados e / ou combinados

Matheickal *et al* (1998) realizou experimentos com biomassa de alga marinha quimicamente modificada para remover metais de águas residuais. Algas marinhas Australianas (*Durvillaea potatorum* e *Ecklonia radiata*) biossorventes base (DP95Ca e ER95Ca) foram desenvolvidos e estudados por suas propriedades de remoção de metais pesados em soluções aquosas. Um processo de modificação em duas fases melhorou substancialmente as características de lixiviação da biomassa. Experimentos de equilíbrio em batelada mostraram que a capacidade máxima de adsorção de DP95Ca para chumbo e cobre foram 1,6 e 1,3 mmol / g, respectivamente. Os valores correspondentes para ER95Ca foram de 1,3 e 1,1 mmol / g. Estas capacidades são comparáveis com as resinas comerciais de troca iônica e são muito superiores aos das zeólitas natural e carvão ativado em pó. O processo de captação de metais pesados foi rápido com 90% de biossorção concluída em cerca de 10 min em condições de batelada. A biossorção de metal pesado foi observada em valores de pH a partir de 2,0 e valores máximos de biossorção foram obtidos aproximadamente em pH 4,5. Ambos biossorventes foram efetivos na remoção de chumbo e cobre na presença de agentes quelantes e outros íons de metal leve em águas residuais.

Pagnanelli *et al* (2002) testou a biomassa de bactéria *Sphaerotilus natans* como bioissorvente para soluções binárias de Cu-Cd, Cu-Pb e Cu-Zn em diferente pH de equilíbrio. Os resultados experimentais descreveram o efeito da proteção do H⁺ em pH baixo, o que mascara a competição entre os metais. Em cada sistema binário a afinidade da biomassa segue as propriedades ácidas dos metais pesados, provavelmente devido a um mecanismo de troca iônica operando entre sítios ativos e metais em solução. Os resultados experimentais foram ajustados de acordo com uma abordagem empírica, com crescente complexidade que descreve a insuficiência dos modelos de previsão e as interações não-ideais entre os metais.

Antunes *et al* (2003) realizaram uma investigação básica para a remoção de íons cobre (II) de soluções aquosas por *Sargassum* sp em sistema descontínuo. A influência de diferentes parâmetros experimentais como pH inicial, taxa de agitação, tempo de sorção, temperatura, condições de equilíbrio e concentração inicial de íons de cobre na bioissorção foram avaliadas. Resultados indicaram que para taxas de agitação superiores a 100 rpm não foram observadas alterações significativas no acúmulo de íons cobre (II), bem como para os valores de pH entre 3,0 e 5,0. Nenhum efeito significativo na bioissorção de íons cobre (II) foi detectado em temperaturas entre 298 e 328 K. O modelo de Langmuir representou melhor o processo de sorção, em comparação com o modelo de Freundlich. O processo seguiu uma cinética de segunda ordem e sua energia de ativação calculada foi de 5,2 kcal / mol. O grupo chegou à conclusão que devido à sua excepcional capacidade de captação de íons cobre (II) (1,48 mmol / g biomassa), a *Sargassum* sp provou ser um excelente biomaterial para acúmulo e recuperação de cobre de soluções industriais.

Sag *et al* (2003) estudaram a sorção de íons chumbo (II) e cobre (II) em sistemas monocomponente e binários utilizando lodo ativado em batelada e fluxo contínuo. O experimento foi realizado em três diferentes fases: com células em crescimento, em repouso e mortas ou secas. Devido à baixa capacidade de sorção em lodo ativado, especialmente no caso de íons chumbo (II), a bioissorção dos íons na mistura binária foi realizada utilizando as células em repouso. Os dados de bioissorção foram melhor ajustados no modelo de isoterma de Freundlich. Utilizando um modelo matemático baseado em balanço de massa de sistema contínuo para a fase líquida e o balanço de massa de sistema em batelada para a fase sólida, as constantes de velocidade para a bioissorção de íons chumbo (II) e cobre (II) foram 0,793 e 0,242 L / (mmol min)⁻¹, Respectivamente.

Dursun (2005) estudou a cinética e a termodinâmica da bioissorção de cobre (II) e chumbo (II) com *Aspergillus niger* pré-tratados com NaOH com relação ao pH, temperatura e concentração inicial de íons metálicos. Os valores de pH considerados ótimos foram 5,0 e 4,0

para o cobre (II) e chumbo (II) a 25 °C, respectivamente. Valores de capacidade de bioadsorção da biomassa aumentaram com o aumento da concentração inicial de íons metálicos e da temperatura. A capacidade máxima de bioadsorção obtidas foram 28,7 e 32,6 mg g⁻¹ a 250 mg dm⁻³ de concentração inicial de cobre (II) e chumbo (II) a 35 °C, respectivamente. Os dados de equilíbrio foram analisados usando modelos de adsorção de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson. Os parâmetros do modelo foram estimados pela análise de regressão não-linear. Foi visto que os dados de equilíbrio foram melhor ajustados no modelo de adsorção de Langmuir em todas as temperaturas estudadas. A aplicabilidade do modelo cinético de saturação para o sistema metal-biomassa foi testada em diferentes temperaturas na faixa de 20 a 35 °C. A energia de ativação da bioadsorção foi determinada como 27,48 e 36,76 kJ mol⁻¹ para sistemas Cu (II) e Pb (II) – *Aspergillus niger*, respectivamente. Utilizando os coeficientes de equilíbrio termodinâmico obtidos para diferentes temperaturas, as mudanças de energia livre de Gibbs (-18,97 kJ mol⁻¹ para Cu (II) e -22,97 kJ mol⁻¹ para Pb (II) (a 35 °C)), mudanças de entalpia (28,9 kJ mol⁻¹ para Cu (II) e 38,3 kJ mol⁻¹ para Pb (II)) e mudanças de entropia (0,168 kJ mol⁻¹ K⁻¹ para Cu (II) e 0,186 kJ mol⁻¹ K⁻¹ para Pb (II)) de bioadsorção foram também determinados. Os resultados mostraram que a bioadsorção de cobre (II) e chumbo (II) em *Aspergillus niger* foi endotérmica e espontânea.

Alimohamadi *et al* (2005) investigou a bioadsorção de íons Pb (II) e Cu (II), tanto individualmente quanto em misturas, por *Rhizopus arrhizus* em um sistema descontínuo. O valor inicial de pH estudado para sistema monocomponente para Pb (II) e Cu (II) foi de 5. Foi observado que o efeito co-íon na bioadsorção de equilíbrio se tornou mais perceptível quando a co-concentração de íons em solução aumentou. As isotermas de adsorção foram desenvolvidas tanto para o sistema monocomponente quanto para o binário, neste valor de pH e expressa pelos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros do modelo foram estimados por regressão não-linear usando os softwares MATLAB e EXCEL. Observou-se que os dados de equilíbrio de adsorção monocomponente foram adequadamente ajustados em ambos os modelos, para ambos os componentes e no valor de pH estudado, enquanto o modelo de adsorção multicomponente de Freundlich previu os dados de equilíbrio de adsorção multicomponente para as concentrações iniciais das combinações estudadas e no valor de pH utilizado.

França *et al* (2005) examinaram a capacidade da biomassa alga marinha *Sargassum* sp na recuperação de cobre iônico de soluções altamente concentradas simulando efluentes provenientes da produção de semicondutores. No caso de soluções contendo cobre na forma de cloreto, sulfato e nitrato de sais, o melhor pH para a recuperação do cobre foi de 4,5.

Observaram que a biossorção de cobre a partir de soluções de nitrato de cobre foi maior que a recuperação de cobre de soluções de cloreto de cobre ou sulfato. O sistema contínuo utilizado foi constituído por quatro reatores tipo coluna, preenchidos com biomassa de *Sargassum* sp e mostrou alta estabilidade operacional. A biomassa de *Sargassum* sp nos reatores foi gradualmente saturada desde a base até o topo de cada reator. A biomassa de *Sargassum* sp na primeira coluna foi saturada em primeiro lugar, em seguida ocorreu uma saturação gradual nas colunas restantes devido à pré-concentração causada pela biomassa na primeira coluna. A biomassa de *Sargassum* sp nos biorreatores biossorveu completamente o cobre iônico contido em 63 L de solução de sulfato de cobre. Os efluentes produzidos após biossorção apresentaram concentrações de cobre inferiores a 0,5 mg / L.

Luna *et al* (2006) investigaram a remoção de íons cobre (II) de soluções aquosas por *Sargassum filipendula* em sistema batelada. Parâmetros experimentais, tais como pH inicial, tempo de sorção, condições de equilíbrio e concentração inicial de cobre (II) na biossorção com a alga *Sargassum filipendula* foram considerados. Resultados indicaram que a capacidade de remoção de cobre aumentou de pH 2,0 a 3,0, sendo constantes em valores entre 4,0 e 5,0. Ressonância Paramagnética Eletrônica provou ser uma ferramenta útil para estudar o mecanismo envolvido na biossorção do cobre pela *Sargassum filipendula*. Para as concentrações de cobre inicial menor do que $250 \mu\text{g mL}^{-1}$ espectros do tipo axial foram obtidos, típica de íons de cobre isolados imobilizados e de uma estrutura hiperfina foi observada. A concentração inicial de cobre superior a $250 \mu\text{g mL}^{-1}$, ($q_e = 53,3 \text{ mg g}^{-1}$), uma linha distorcida típica dos agregados foi observada, devido a interações dipolo-dipolo magnético. O modelo de Langmuir representou melhor o processo de biossorção em comparação com o modelo de Freundlich. O processo seguiu uma cinética de segunda ordem e o equilíbrio foi alcançado após 10 min de contato entre a biomassa e a solução de metal. Os resultados mostram que a biomassa tem capacidade de sorção comparável com outras biomassas e materiais de troca iônica convencionais.

Han *et al* (2006) investigou a biossorção de íons de cobre e chumbo de efluentes em sistema batelada com resíduos de levedura de cerveja localmente disponíveis como subproduto da indústria cervejeira, de baixo custo e promissor adsorvente. A quantidade biossorvida no equilíbrio foi determinada como função do pH da solução, tempo de contato, concentração de levedura de cerveja, concentração de sal e concentração inicial de íons cobre (II) e chumbo (II). Os resultados experimentais foram bem ajustados ao modelo de isothermas de Langmuir e Freundlich. De acordo com os parâmetros da isoterma de Langmuir, a capacidade máxima biossorção de íons cobre e chumbo para a levedura de cerveja foram

0,0228 e 0,0277 mmol g⁻¹ a 293 K, respectivamente. Os valores negativos da mudança de energia livre padrão (-G°) indicam a natureza espontânea do processo. A bioissorção Competitiva de dois íons metálicos foi investigada em termos de quantidade de sorção. A quantidade de um íon metálico adsorvido em peso unitário de bioissorvente (qe) diminuiu com o aumento da concentração de íons metálicos concorrentes. A capacidade de ligação para o chumbo é mais do que para o cobre. A troca iônica é provavelmente o principal mecanismo durante o processo de bioissorção.

Uslu *et al* (2006) investigou a bioissorção de íons chumbo (II) e cobre (II), em sistemas de único componente e binário por bactérias *Pseudomonas putida* secas em sistema batelada. Os efeitos do pH inicial, temperatura inicial, e concentrações iniciais dos íons em soluções de único componente e binário na cinética de bioissorção e no equilíbrio foram investigados. A biomassa bacteriana exibiu a mais alta capacidade de captação em sistema monocomponente e binário em 25 e 30 °C, respectivamente; no valor inicial de pH de 5,5 e na concentração inicial de íons metálicos de 100 mg dm⁻³. Os Modelos de adsorção de Freundlich e Langmuir foram utilizados para a descrição matemática do equilíbrio de bioissorção e as constantes isotérmicas foram avaliadas em diferentes temperaturas. Os dados de bioissorção foram bem descritos pelo modelo de Langmuir, embora pudessem ser modelados pela equação de Freundlich. As constantes termodinâmicas do processo de adsorção: H°, S° e G° foram avaliadas. Os resultados mostraram que a bioissorção dos íons chumbo (II), nos sistemas monocomponente e binário, por *Pseudomonas putida* foi exotérmica e espontânea. Enquanto que a bioissorção dos íons cobre (II), nos sistemas monocomponente e binário, por *Pseudomonas putida* foi endotérmica e espontânea.

Vieira *et al* (2007) estudaram a bioissorção de íons chumbo (II) pela alga marrom *Sargassum filipendula* em pH igual a 4,0; considerado o valor ideal. As isotermas indicaram que para soluções contendo 0,03 ± 0,001 até 3,27 ± 0,04 mmol / L de íons chumbo (II), a concentração 2,0 g / L de biomassa foi ótima. O modelo de Langmuir foi ajustado para representar os dados experimentais, e a cinética de bioissorção apresentou equilíbrio em 30 min. O sistema contínuo operou por 56 h apresentando 100% de ligação iônica de chumbo, o que corresponde a um acúmulo de 168 g de íons chumbo (II), o equivalente a uma carga de 1,7 mmol de chumbo iônico / g *Sargassum filipendula*. Os resultados que foram obtidos em um sistema contínuo mostraram uma saturação gradual da biomassa nos reatores.

El-Naas *et al* (2007) realizou experimentos em batelada para avaliar o efeito de íons Cu (II) e Zn (II) sobre a bioissorção de íons Pb (II) por *Chlorella vulgaris* inativos. A bioissorção de Pb (II) foi estudada por soluções monocomponente, binárias e ternárias, em

diferentes concentrações iniciais e diferentes valores de pH. Os resultados experimentais mostraram que a biossorção aumenta com o aumento do pH de 3,0 a um valor ótimo de 5,0. A biossorção de íons Pb (II) foi negativamente afetada pela presença de íons Cu (II), enquanto íons Zn (II) mostraram efeito insignificante no processo. Os dados de equilíbrio foram ajustados por quatro modelos de isoterma: Langmuir, Freundlich, SIPS e Dubinin-Radushkevich; a isoterma SIPS apresentou o melhor ajuste para os dados. As modelagens dos mecanismos controladores indicaram que tanto a cinética intrínseca e transferência de massa desempenharam papéis importantes no controle do processo. Um novo parâmetro adimensional, Ψ , foi definido para avaliar as contribuições relativas dos dois mecanismos para a biossorção de chumbo (II). A transferência de massa parece ser o mecanismo dominante em baixa concentração inicial de chumbo (II), enquanto a cinética intrínseca domina o processo em altas concentrações.

Mata *et al* (2008) caracterizou e quantificou a recuperação de cádmio, chumbo e cobre com a alga marrom *Fucus vesiculosus*. Os dados de biossorção foram ajustados no modelo de pseudo-segunda ordem e no modelo de isoterma de Langmuir, mas não se ajustaram ao modelo de difusão intrapartícula. A captação prevista no modelo cinético de pseudo-segunda ordem e no modelo de isoterma de Langmuir seguiu a seqüência: Cu > Cd \approx Pb. As captações máximas de Langmuir foram: 0,9626 mmol / g para Cd, 1,02 mmol / g para Pb e 1,66 mmol / g para Cu. De acordo com as constantes de equilíbrio deste modelo de isoterma, a afinidade dos metais com a biomassa, seguiu a ordem: Pb > Cu > Cd. A biossorção foi realizada por troca iônica entre metais em solução e prótons, cálcio e outros metais leves da alga, e pela complexação dos metais adsorvidos com grupos carboxila da parede celular da alga. O espectro FTIR mostrou uma mudança nas faixas de grupos carboxila, hidroxila e sulfonato.

Riaz *et al* (2008) estudou a capacidade biossortiva de *Gossypium hirsutum* (Algodão) salientando o menor tamanho do biossorvente (0,355 mm), a dose mais elevada de biomassa (0,20 g), pH 5 e concentração inicial de 100 mg / L de íons Pb (II) mais adequado para otimizar a biossorção dos íons em meio aquoso. O modelo de isoterma de Langmuir e o modelo cinético de pseudo-segunda ordem ajustou bem os dados de biossorção de íons Pb (II). O alto valor negativo da energia livre de Gibbs ($-G^\circ$) indicou que o processo foi de natureza espontânea. Além disto, a cobertura de superfície e os valores de distribuição dos coeficientes do processo de biossorção de Pb (II) foram também determinados. Em condições otimizadas a captação de Pb (II) foi mais rápida no caso de efluentes industriais em comparação às soluções sintéticas. A análise espectroscópica FTIR revelou que os principais

grupos funcionais envolvidos na captação de Pb (II) na superfície da biomassa *Gossypium hirsutum* foram carboxila, carbonila, amino e álcoois.

Singh *et al* (2009) realizou um estudo para otimizar as diversas condições ambientais para a biossorção de Pb (II), Cd (II) e Cu (II), investigando o processo como uma função da concentração inicial de íons metálicos, temperatura, pH e carga de biossorvente. Foi utilizada a biomassa de fungo *Trichoderma viride* como biossorvente. A biossorção dos íons em solução aquosa foi otimizada em sistema descontínuo utilizando a metodologia de superfície de resposta. Os valores de R^2 iguais a 0,9716, 0,9699 e 0,9982 para os íons Pb (II), Cd (II) e Cu (II), respectivamente, indicaram a validade do modelo. As propriedades termodinâmicas G° , H° , E° e S° foram analisadas através do valor das constantes de equilíbrio obtidas a partir dos dados experimentais em diferentes temperaturas. Os resultados mostraram que a biossorção de íons chumbo (II) por *Trichoderma viride* é mais endotérmica e espontânea. O estudo objetivou oferecer uma melhor compreensão da representação das isotermas de biossorção e termodinâmica com especial enfoque no mecanismo de ligação utilizando a espectroscopia FTIR.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Biomassa

A biomassa utilizada no experimento foi a alga marinha marrom *Sargassum* sp coletada do oceano no litoral do nordeste brasileiro.

A quantidade de 5 kg dessa biomassa foi lavada extensivamente em água corrente para retirada de materiais particulados de natureza diversa, assim como outros tipos de algas, areia e pequenos pedaços de conchas. Depois foi colocada à temperatura ambiente para evaporação do excesso de água e em seguida foi levada a estufa a 303 K durante 48 h.

3.2 Preparo das soluções-estoque de chumbo (II) e de cobre (II)

Uma solução estoque de Cu (II) na concentração de 1000 mg/L foi preparada dissolvendo-se 3,8017 g de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), em água destilada e deionizada e posteriormente diluída para 1000 mL em balão volumétrico. As demais soluções de nitrato de cobre de 10 mg/L e 50 mg/L foram preparadas por diluição adequada da solução-estoque.

O mesmo procedimento foi realizado para preparo da solução estoque de Pb (II) 1000 mg/L dissolvendo-se 1,5984 g de nitrato de chumbo anidro ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). As demais soluções de nitrato de chumbo de 10 mg/L e 50 mg/L foram preparadas por diluição adequada da solução-estoque.

3.3 Determinação dos íons Cu (II) e do Pb (II) por espectrometria de absorção atômica

As concentrações dos íons Cu (II) e Pb (II) nas soluções antes e depois do equilíbrio, assim como todas as determinações dos íons provenientes dos estudos cinéticos, foram determinadas por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS), usando um espectrômetro de absorção atômica Perkin-Elmer AAnalyst 300, equipado com arco de deutério como corretor de fundo, um queimador ar-acetileno e controlado por um computador pessoal IBM. As condições de operação do equipamento usadas foram às recomendadas pelo fabricante. Frascos de vidros e polipropileno usados foram imersos durante a noite em solução de HNO_3 10% v/v e enxaguados diversas vezes com água destilada e deionizada antes de armazenar as soluções sob análise.

3.4 Estudo da biossorção em sistema monocomponente - Estudo da cinética e das isothermas

As cinéticas de biossorção do chumbo e do cobre pela alga *Sargassum* sp. foram realizadas usando a quantidade de 0,1 g de biomassa seca adicionada a 50 mL de solução diluída em frascos de polipropileno de 250 mL posicionados sobre mesa vibratória. Os frascos foram mantidos sobre agitação constante em 150 rpm e temperatura controlada de 303 K. A rotação de 150 rpm foi estipulada a fim de se evitar ou minimizar os efeitos difusionais, já a temperatura estipulada foi a ambiente, por ser de fácil controle além do fato de estudos anteriores demonstrarem que a temperatura afeta pouco o processo de biossorção (Da Costa *et al.*, 2007).

Os ensaios foram realizados em duas concentrações diferentes para cada íon metálico, 10 mg/L e 50 mg/L. O período total do ensaio cinético foi de cinco horas. Nos intervalos de tempo predeterminados, de 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 240 e 300 min, os frascos foram retirados da mesa vibratória e através de filtração, cerca de 10,0 mL de amostra de solução final foi separada da biomassa. As soluções foram enviadas para determinação das concentrações dos íons por espectrometria de absorção atômica por chama.

As Figuras 3.1 e 3.2 representam o fluxograma das duas etapas experimentais realizadas para o sistema monocomponente. Para obtenção dos dados da cinética do processo, a Figura 3.1 apresenta os passos respectivos ao preparo da biomassa, determinação das concentrações dos íons e intervalos de tempo. Para levantamento das curvas isothermas a Figura 3.2 apresenta fluxograma similar, porém com preparo das soluções sintéticas em várias e diferentes concentrações.

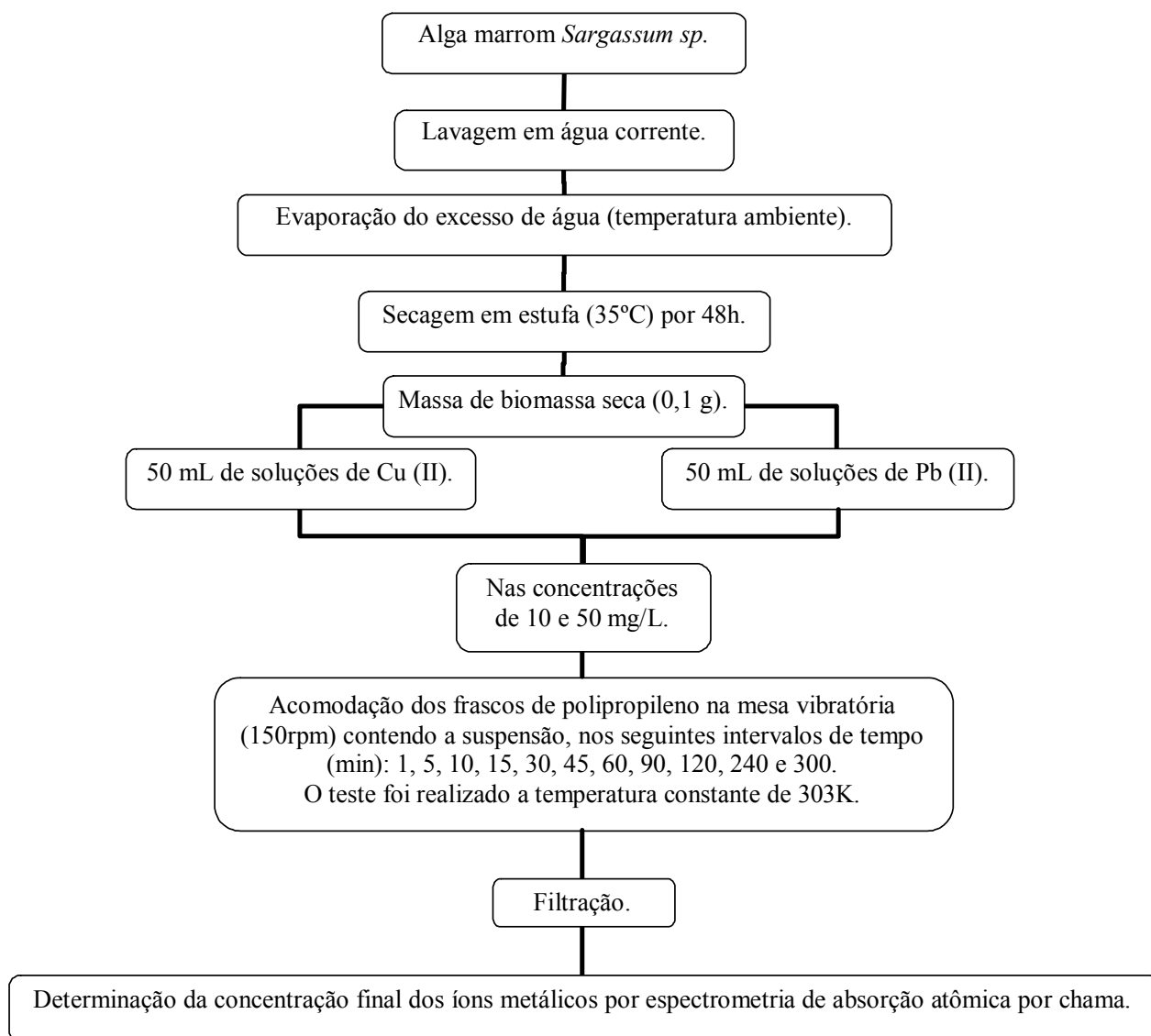


Figura 3.1 - Procedimento para preparo das suspensões contendo 50 mL de soluções sintéticas de Cu (II) e de Pb (II) com 0,1 g de biomassa seca para ensaio cinético.

As condições operacionais para o levantamento das isotermas foram similares aos utilizados no estudo cinético, diferenciando apenas as concentrações, que ficaram na faixa de 10 a 500 mg/L, e o período de tempo total, que foi de 120 min.

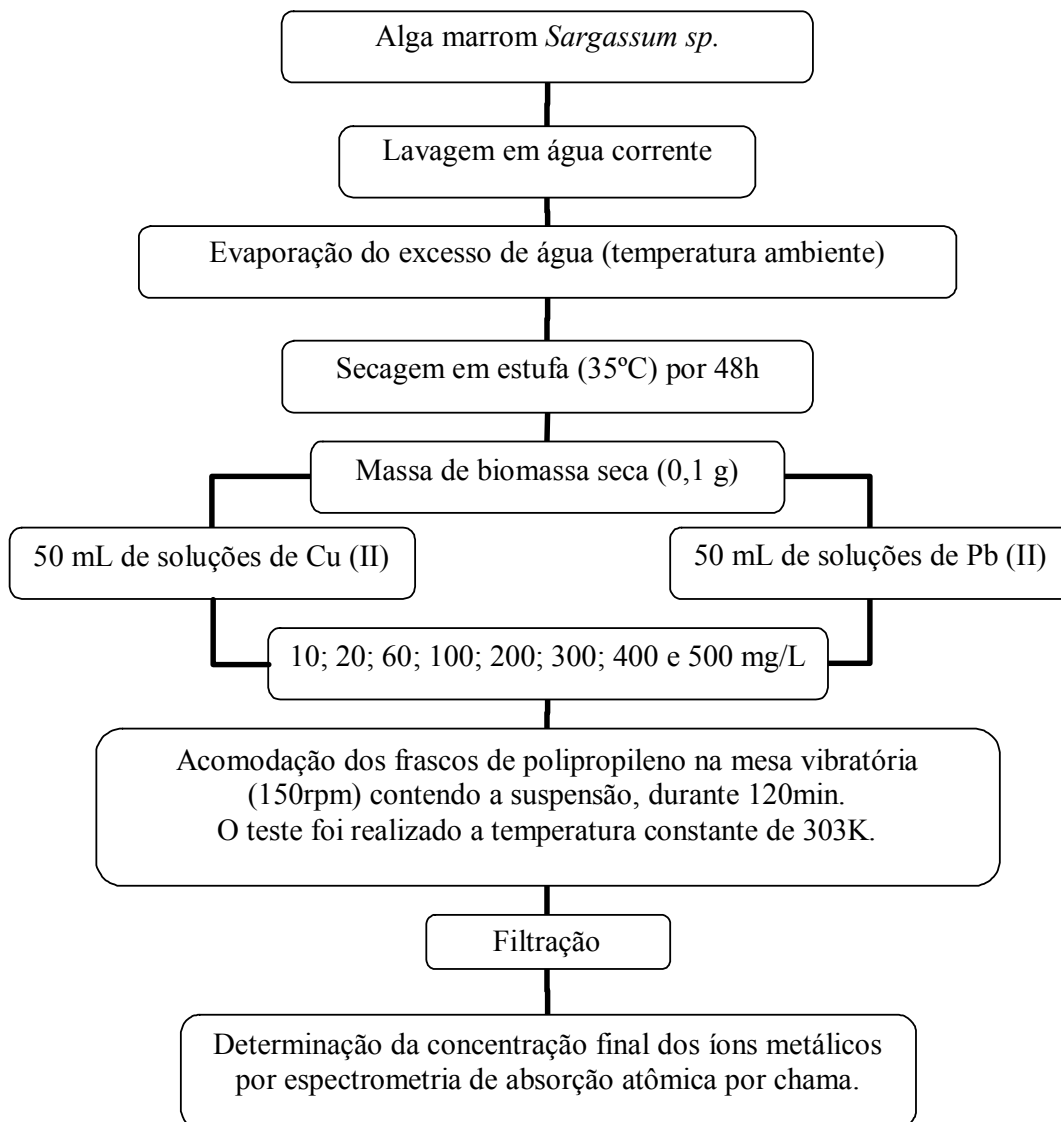


Figura 3.2 - Procedimento para preparo das suspensões contendo 50 mL de soluções sintéticas de Cu (II) e de Pb (II) com 0,1 g de biomassa seca para estudo das isotermas.

3.4.1 Remoção do metal

A concentração de equilíbrio do íon metálico na fase sólida, q (mg de metal bioissorvido / g de bioissorvente), foi calculada a partir da concentração inicial, C_0 (mg/L), e da concentração num tempo qualquer, C_t (mg/L), para cada frasco, usando a expressão do balanço de massa conforme a Equação 3.1 apresentada a seguir.

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{1000W} \quad (3.1)$$

Onde V é o volume da solução em mL e W a massa de biossorvente em g.

3.5 Estudo da biossorção em sistema binário – Levantamento das isothermas

As isothermas de adsorção em sistemas binários dos íons metálicos chumbo (II) e cobre (II) pela alga marinha *Sargassum* foram construídas usando a quantidade de 0,1 g de biomassa seca adicionada a 50 mL de solução binária diluída. As suspensões foram colocadas em frascos de polipropileno de 250 mL, posicionados sobre mesa vibratória e mantidos sobre agitação constante de 150 rpm e temperatura ajustada para 303 K. Os ensaios foram realizados com a mistura dos íons cobre (II) e chumbo (II) em diversas concentrações, onde os seus valores variaram de 10 a 500 mg/L. O período total do ensaio foi de 120 minutos, e após esse período os frascos foram retirados da mesa vibratória e através de filtração, cerca de 40 mL de amostra de solução final foi separada da biomassa. As soluções foram enviadas para análise por espectrometria de absorção atômica para determinação das concentrações dos dois íons em solução após o equilíbrio.

A Figura 3.3 apresenta os passos respectivos ao preparo da biomassa e determinação das concentrações dos íons cobre (II) e chumbo (II) combinados nas soluções sintéticas para levantamento das curvas isothermas do sistema binário.

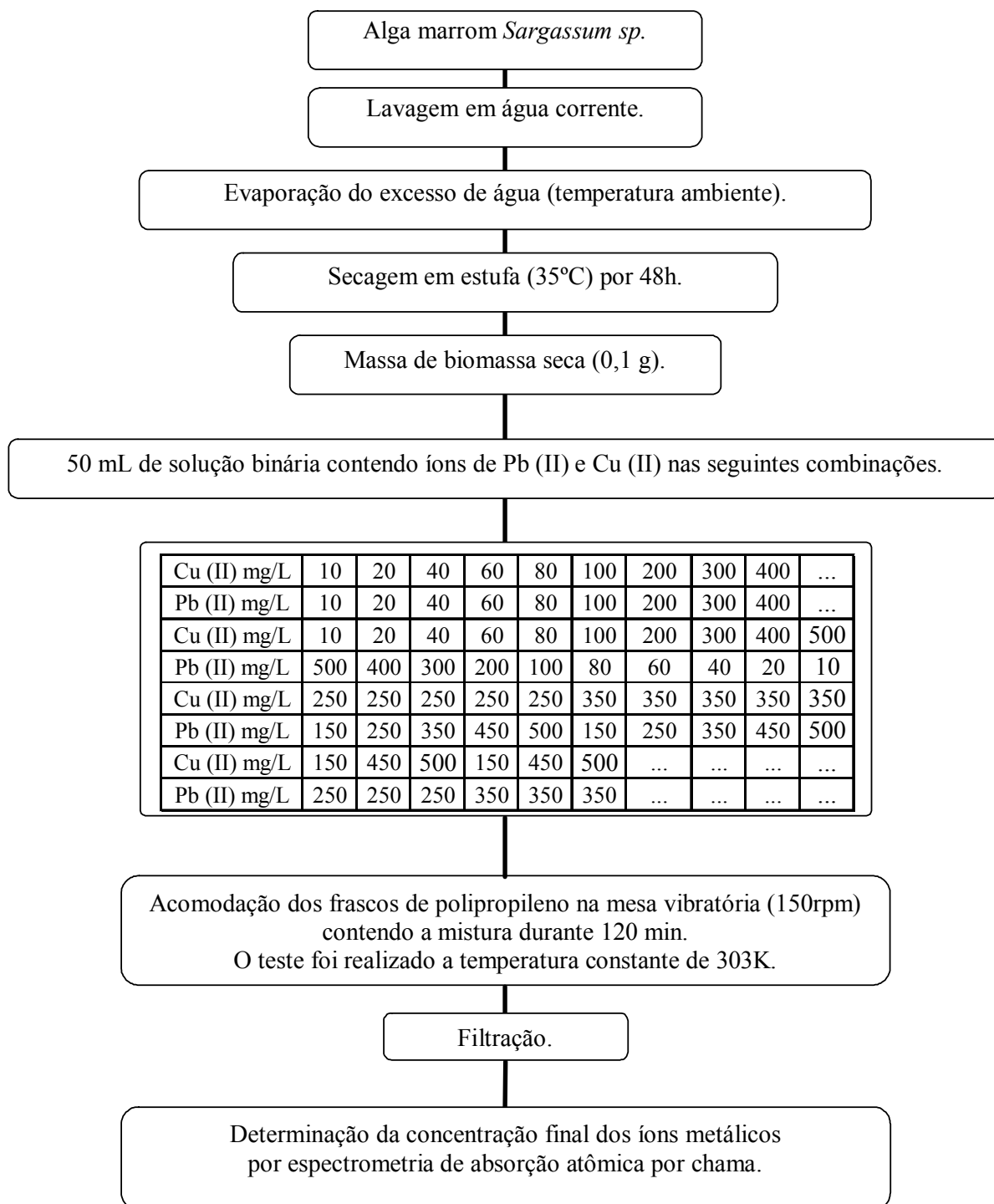


Figura 3.3 - Preparo das suspensões contendo 50 mL de soluções sintéticas de Cu (II) e Pb (II) combinados com 0,1 g de biomassa seca para levantamento das isotermas no sistema binário.

A primeira combinação (apresentadas nas duas primeiras linhas do fluxograma na Figura 3.3) foi estipulada de forma que as concentrações dos íons em solução fossem iguais. Assim as concentrações iniciais de cobre e chumbo começaram em 10 mg/L e foram até 400 mg/L. Na segunda combinação só os valores de concentração inicial de chumbo foram

invertidos iniciando em 500 mg/L e indo até 10 mg/L. Quando o cobre teve sua concentração inicial fixada em 10 mg/L a concentração inicial do chumbo, na mesma solução, foi igual a 500mg/L.

As outras duas combinações foram estabelecidas com o objetivo de cobrir o máximo possível as superfícies de resposta, visto que os primeiros dois pares de combinações poderiam gerar pontos aglomerados. Os resultados obtidos para as duas primeiras combinações exigiram pares de concentrações mais elevadas para os dois íons em solução. Por isso foram combinadas concentrações iniciais de cobre (II) e chumbo (II) iguais ou maiores que 150 mg/L com o limite máximo de 500 mg/L.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho foram divididos em três partes. A primeira parte apresenta os resultados experimentais referentes aos testes cinéticos realizados somente para o sistema monocomponente. A segunda parte refere-se ao estudo de equilíbrio da bioissorção de íons chumbo (II) e cobre (II) no sistema monocomponente e o tratamento dos dados obtidos utilizando os modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich. A terceira parte refere-se ao estudo de equilíbrio do sistema binário e ao tratamento dos dados obtidos utilizando os modelos de isothermas: Langmuir competitivo, Langmuir modificado, Langmuir-Freundlich e Freundlich estendido.

4.1 Estudo cinético - Bioissorção de íons Cu (II) e Pb (II) pela biomassa *Sargassum* sp em sistema monocomponente.

O estudo cinético do processo de bioissorção do íon Pb (II) pela *Sargassum* sp foi realizado em dois experimentos em duplicata. Para avaliação das curvas cinéticas de captação o ensaio foi realizado em duas concentrações: 0,05 e 0,24 mmol/L de íon Pb (II).

A Figura 4.1 a seguir apresenta as curvas cinéticas obtidas no processo de bioissorção dos íons Pb (II) nas duas concentrações estudadas. Essas curvas foram obtidas através da relação entre a quantidade captada q em mmol/g e o tempo t em min. Pode-se observar que o sistema alcançou o equilíbrio em aproximadamente 30 min e independente do valor da concentração inicial, o tempo para o sistema alcançar o equilíbrio foi o mesmo.

A quantidade removida de Pb (II) na solução menos concentrada quando alcançado o equilíbrio ficou em torno de 0,02 mmol/g, já na solução mais concentrada em íons Pb (II) a quantidade removida foi um pouco maior que 0,11 mmol/g. Esse fato indica que a remoção de íons Pb (II) pela macroalga *Sargassum* sp é rápida, corroborando com dados relatados na literatura.

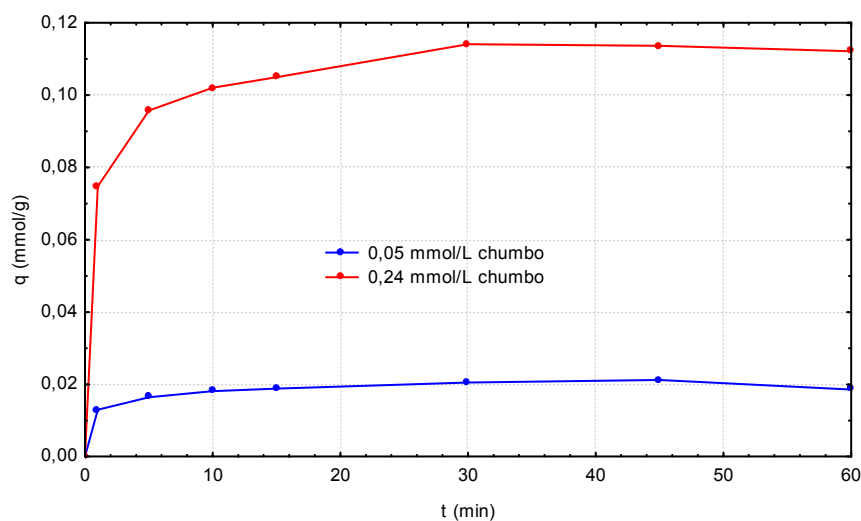


Figura 4.1 - Cinética de biossorção de íons Pb (II) pela biomassa *Sargassum* sp a partir de soluções nas concentrações 0,05 e 0,24 mmol/L.

Estudo similar foi realizado para avaliação da cinética da biossorção de íons Cu (II) pela macroalga *Sargassum* sp. Foram realizados experimentos em duplicatas nas concentrações 0,16 e 0,79 mmol/L e os resultados estão apresentados na Figura 4.2, onde foi plotada a quantidade captada q em mmol/g *versus* o tempo t em min. Pode-se observar que o sistema alcançou o equilíbrio em aproximadamente em 30 min e nas duas concentrações estudadas para íons Cu (II) de forma análoga ao observada com a cinética para íons Pb (II).

A quantidade removida pela biomassa quando alcançado o equilíbrio foi cerca de 0,07 mmol/g na solução menos concentrada em Cu (II) e na solução mais concentrada em Cu (II) a captação foi um pouco maior que 0,35 mmol/g.

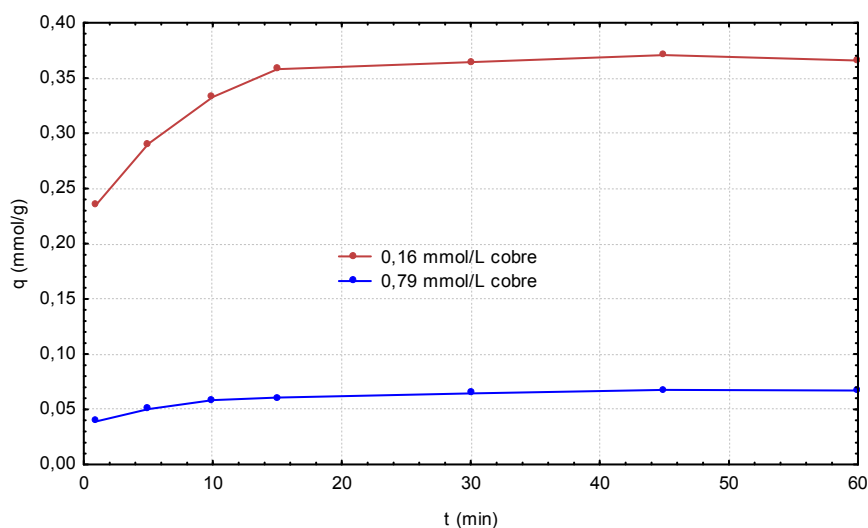


Figura 4.2 - Cinética de bioadsorção de íons Cu (II) pela biomassa *Sargassum* sp a partir de soluções nas concentrações 0,16 e 0,79 mmol/L.

Os dados obtidos no estudo cinético da bioadsorção de íons Pb (II) pela *Sargassum* sp foram modelados pela expressão de Lagergreen e a representação gráfica está apresentada na Figura 4.3. Para modelagem de segunda ordem a representação gráfica está apresentada na Figura 4.4. As retas foram construídas com os dados experimentais obtidos dentro dos 30 min necessários para estabilização do sistema.

Comparando as retas obtidas, apresentadas nas Figuras 4.3 e 4.4, observa-se que a modelagem cinética de pseudo-primeira ordem não adequou bem os dados experimentais quando comparados à modelagem de segunda ordem mostrada. O resultado indica que o sistema de bioadsorção de íons Pb (II) pela *Sargassum* sp segue o modelo de segunda ordem, pois este apresentou melhor ajuste no tratamento dos dados experimentais nas duas concentrações estudadas.

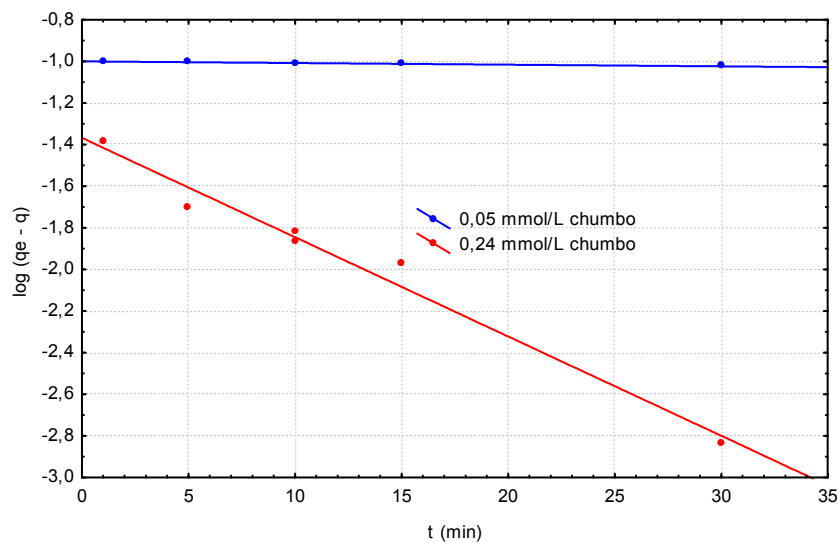


Figura 4.3 - Modelagem cinética de pseudo-primeira ordem da biossorção de íons Pb (II) pela biomassa *Sargassum* sp a partir de soluções nas concentrações 0,05 e 0,24 mmol/L.

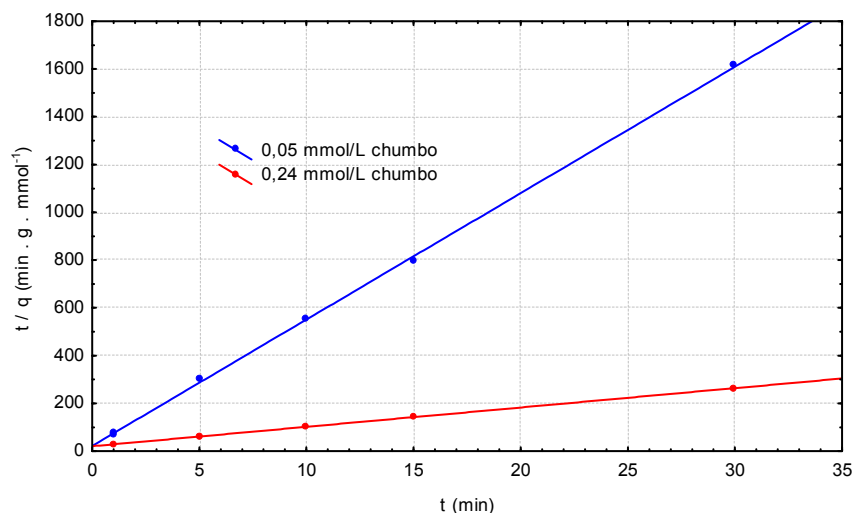


Figura 4.4 - Modelagem cinética de segunda ordem da biossorção de íons Pb (II) pela biomassa *Sargassum* sp a partir de soluções nas concentrações 0,05 e 0,24 mg/L.

As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam os gráficos gerados para íons Cu (II) utilizando as modelagens de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem. As retas foram construídas no intervalo de 30 min, considerado o tempo necessário para a estabilização do sistema.

De maneira similar, a modelagem cinética de segunda ordem propiciou um melhor ajuste dos dados experimentais para as concentrações estudadas 0,16 e 0,79 mmol/L na biossorção de íons Cu (II) pela biomassa *Sargassum* sp.

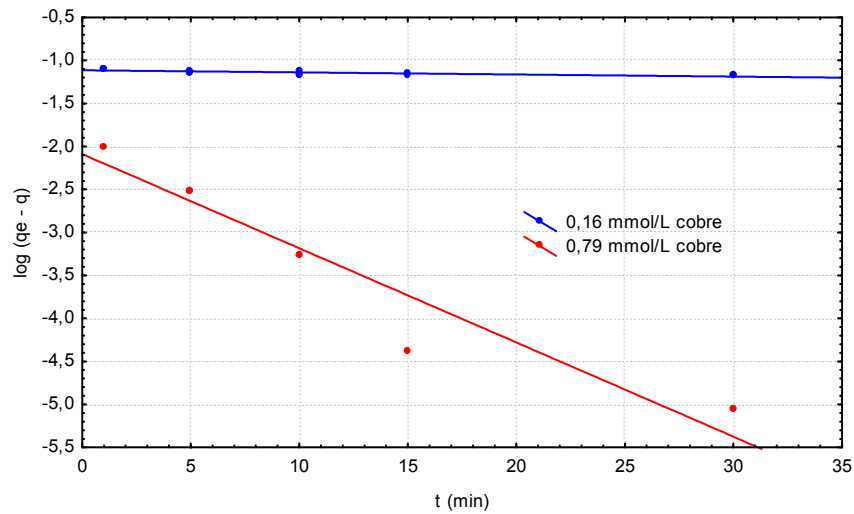


Figura 4.5 - Modelagem cinética de pseudo-primeira ordem da biossorção de íons Cu (II) pela biomassa *Sargassum* sp a partir de soluções nas concentrações 0,16 e 0,79 mmol/L.

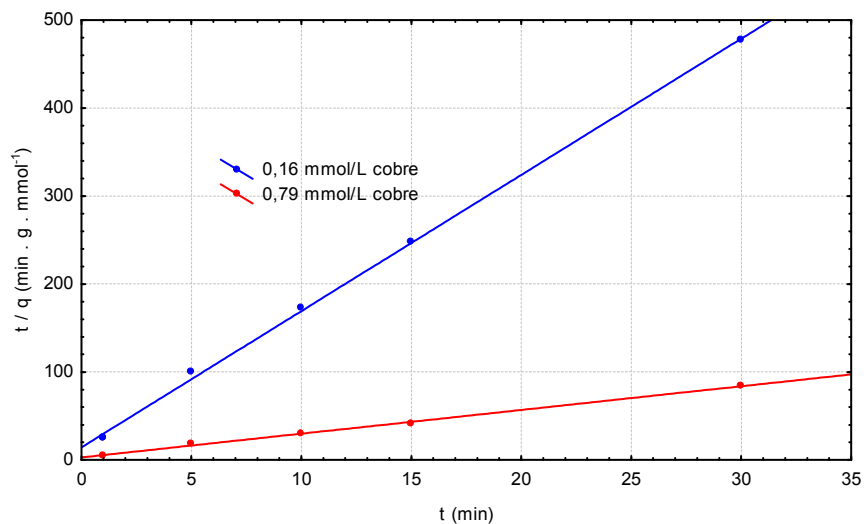


Figura 4.6 - Modelagem cinética de segunda ordem da biossorção de íons Cu (II) pela biomassa *Sargassum* sp a partir de soluções nas concentrações 0,16 e 0,79 mmol/L.

Os valores de captação no equilíbrio q experimentais e calculados dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para os íons Cu (II) e Pb (II) estão apresentados na Tabela 4.1. Os parâmetros cinéticos q e k_{ads} dos modelos cinéticos foram calculadas a partir dos coeficientes lineares e angulares das expressões linearizadas dos respectivos modelos, conforme itens 2.2 e 2.3. O parâmetro R^2 foi estimado pelo software Statística 7.0.

Tabela 4.1 - Valores de q calculados e experimentais - Biossorção monocomponente de íons Cu (II) e Pb (II) pela biomassa *Sargassum* sp.

Íons	C (mmol/L)	Pseudo-primeira ordem	Segunda ordem	Experimental
		q_{calc} (mmol g ⁻¹)	q_{calc} (mmol g ⁻¹)	q_{exp} (mmol g ⁻¹)
Cu (II)	0,16	0,08	0,06	0,07
	0,79	0,01	0,37	0,37
Pb (II)	0,05	0,10	0,02	0,02
	0,24	0,04	0,12	0,11

Pode-se observar que os valores calculados a partir do modelo de segunda ordem foram os que mais se aproximaram dos valores obtidos experimentalmente que foram 0,37 e 0,11 mmol/g nas soluções mais concentradas e 0,07 e 0,02 mmol/g nas soluções menos concentradas em íons Cu (II) e Pb (II), respectivamente. Pode-se verificar que nas soluções menos concentradas em Cu (II) e Pb (II), os valores de q calculados no modelo de segunda ordem os valores foram 0,06 e 0,02 mmol/g, enquanto na modelagem de pseudo-primeira ordem foram de 0,08 e 0,10 mmol/g. Para as soluções mais concentradas em Cu (II) e Pb (II), os valores de q calculados no modelo de segunda ordem os valores foram 0,37 mmol/g para o Cu (II) e 0,12 mmol/g para o Pb (II), enquanto na modelagem de pseudo-primeira ordem foram iguais a 0,01 e 0,04 mmol/g. De forma geral os valores de captação e a concentração inicial dos íons em solução tem relação diretamente proporcional; isto é, a medida que a concentração inicial dos íons foi aumentada o valor da captação no ponto de equilíbrio aumentou .

Uslu *et al* (2006) realizou ensaios com a biomassa *Pseudomonas putida* na biossorção do íon Pb (II). Observou que quando a concentração inicial foi 0,06 mmol/L a captação no equilíbrio foi de 0,05 mmol/g e para a concentração inicial de 1,31 mmol/L a captação no equilíbrio foi 0,87 mmol/g. Ao realizar os ensaios com o íon Cu (II) o mesmo ocorreu; quando a concentração inicial foi 0,20 mmol/L a captação no equilíbrio foi 0,09 mmol/g; e partindo da concentração inicial de 3,84 mmol/L a captação no equilíbrio foi de 0,78 mmol/g.

Dursun (2005), utilizando a biomassa *Aspergillus niger* pré-tratada com NaOH na biossorção de Cu (II) e Pb (II) observou o mesmo padrão. Ao realizar o ensaio com concentração inicial de Cu (II) igual a 0,40 mmol/L a captação no equilíbrio foi de 0,17 mmol/g; quando a concentração inicial foi 3,94 mmol/L a biomassa removeu 0,45 mmol/g da solução. Para o íon Pb (II) na concentração inicial de 0,12 mmol/L a captação no equilíbrio

foi de 0,06 mmol/g; enquanto na concentração inicial igual a 1,21 mmol/L a captação no equilíbrio foi 0,16 mmol/g.

Han *et al* (2006), em ensaios usando levedura de cerveja mostrou que a captação do íon Pb (II) foi de 0,020 mmol/g na solução de concentração inicial igual a 0,30 mmol/L e 0,024 mmol/g com concentração inicial de 0,50 mmol/L. Já para o íon Cu (II) a captação no equilíbrio foi de 0,010 mmol/g para concentração inicial de 0,25 mmol/L e 0,012 mmol/g quando a concentração inicial foi de 0,50 mmol/L.

A Tabela 4.2 apresenta os valores calculados dos parâmetros R^2 e k_{ads} pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem. O parâmetro R^2 , coeficiente de determinação, aponta o quanto afastado do comportamento real do processo está um modelo. Desta forma, quanto mais próximo da unidade for o valor deste parâmetro, melhor será o modelo no ajuste dos dados obtidos experimentalmente. Os valores do parâmetro k_{ads} calculados nos dois modelos cinéticos apresentam variação em relação às concentrações iniciais das soluções sintéticas de Cu (II) e Pb (II). Esse fato sugere que não se trata da constante de velocidade cinética e sim de uma constante aparente que é função da concentração dos íons metálicos.

Tabela 4.2 - Parâmetros cinéticos - Biossorção monocomponente de íons Cu (II) e Pb (II) pela biomassa *Sargassum* sp.

Íons	C (mmol.L ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem		Segunda ordem	
		R ²	k _{1ads} (min ⁻¹)	R ²	k _{2ads} (g mmol ⁻¹ min ⁻¹)
Cu (II)	0,16	0,77	0,01	0,99	16,75
	0,79	0,92	0,25	0,99	2,50
Pb (II)	0,05	0,93	0,002	1,00	127,05
	0,24	0,98	0,11	1,00	3,15

Os resultados observados mostram que os processos de biossorção monocomponentes de íons Pb (II) e Cu (II) seguem uma cinética de segunda ordem, pois este modelo apresenta valores maiores e mais próximos da unidade para o parâmetro R^2 . Esse fato pode ser comprovado através de análise dos gráficos apresentados nas Figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 e sugere. Observa-se que os valores do coeficiente de determinação, R^2 , para íons Pb (II) na modelagem de segunda ordem foram iguais a 1,0 e na modelagem de primeira ordem, esses valores foram iguais a 0,93 e 0,98 para as concentrações iniciais iguais a 0,05 e 0,24 mmol/L;

respectivamente. A tendência nos valores de R^2 foi similar para íons Cu (II). Na modelagem de segunda ordem os valores foram 0,99 e na modelagem de pseudo-primeira ordem esses valores foram 0,77 e 0,92 para as concentrações iniciais iguais a 0,16 e 0,79 mmol/L, respectivamente.

4.2 Estudo do equilíbrio - Biossorção de íons Cu (II) e Pb (II) pela biomassa *Sargassum* sp em sistema monocomponente.

O estudo do equilíbrio dos processos de biossorção monocomponentes de Cu (II) e Pb (II) pela biomassa *Sargassum* sp foi realizado em dois experimentos e em duplicata.

A Figura 4.7 apresenta as curvas isotermas obtidas no processo de biossorção de íons Pb (II). Essa curva foi obtida através da relação entre a quantidade captada q em mmol/g e a concentração de equilíbrio C_e em mmol/L.

A curva apresentada na Figura 4.7 mostra que o perfil de captação de íons Pb (II) é crescente. Observa-se que o valor máximo de q está próximo de 0,95 mmol/g, a partir desse ponto o perfil de carregamento é menos acentuado indicando que começa a ocorrer à saturação da biomassa por íons Pb (II).

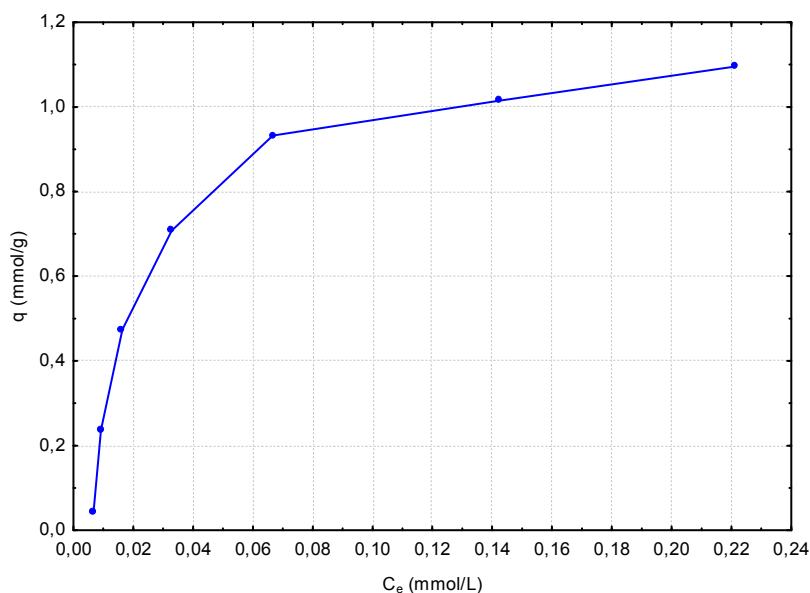


Figura 4.7 - Isoterma de biossorção de íons Pb (II) pela biomassa *Sargassum* sp.

Comportamento análogo foi observado para íons Cu (II). Conforme mostra o gráfico na Figura 4.8 o perfil de captação é crescente até alcançar o valor máximo de captação q . A

partir do valor 1,1 mmol/g a relação dq/dC_e é menos pronunciada, indicando que a partir desse ponto não há mais remoção e sim saturação da biomassa por íons Cu (II).

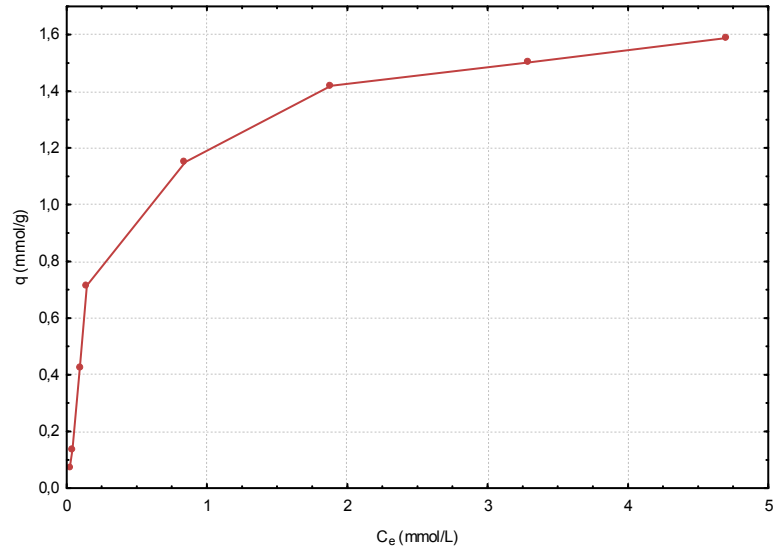


Figura 4.8 - Isoterma de biossorção de íon Cu (II) pela biomassa *Sargassum* sp.

Para ajuste dos dados experimentais obtidos no estudo de equilíbrio da biossorção monocomponentes pela biomassa *Sargassum* sp de íons Cu (II) e Pb (II) foram utilizados os modelos de isoterma de Langmuir e de Freundlich. As representações gráficas dos modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich estão apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10 para Pb (II) e 4.11 e 4.12 para Cu (II).

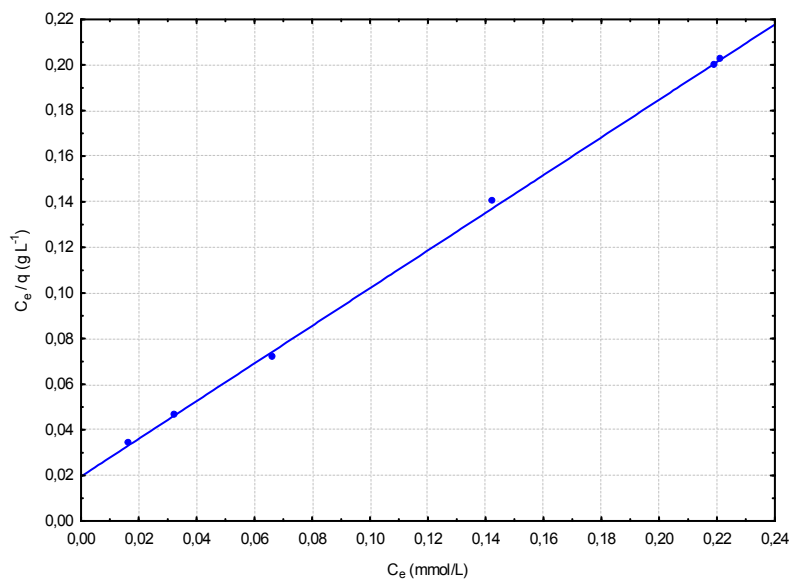


Figura 4.9 - Modelagem dos dados experimentais obtidos através do modelo de Langmuir para a biossorção de íons Pb (II) pela biomassa *Sargassum* sp.

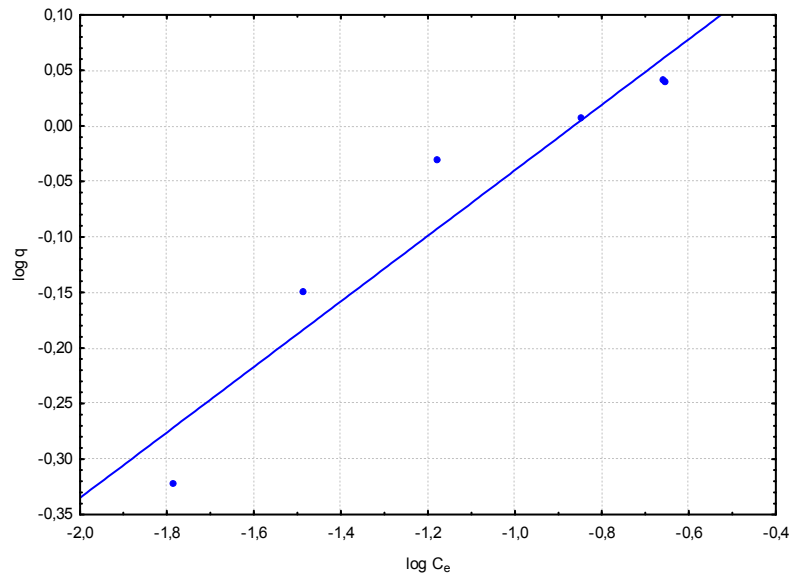


Figura 4.10 - Modelagem dos dados experimentais obtidos através do modelo de Freundlich para a bio sorção de íons Pb (II) pela biomassa *Sargassum* sp.

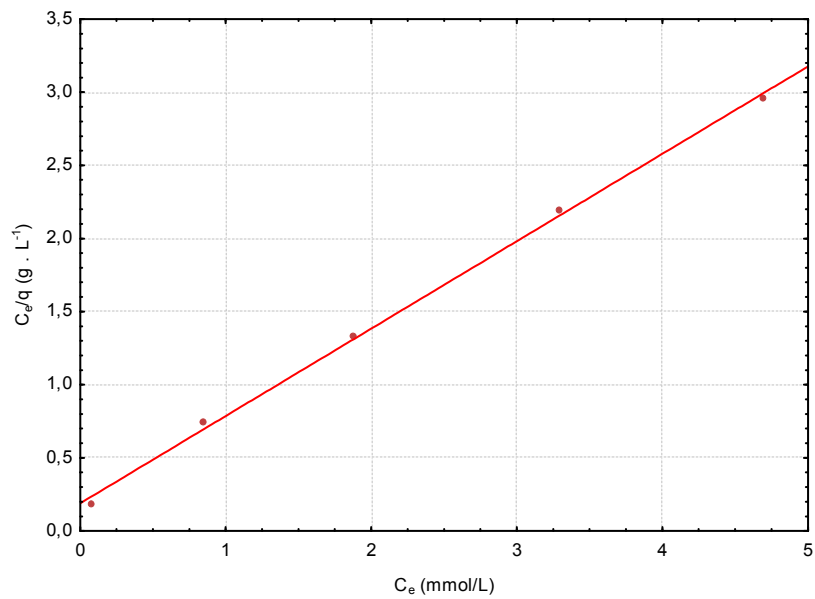


Figura 4.11 - Modelagem dos dados experimentais obtidos, através do modelo de Langmuir para a bio sorção de íons Cu (II) pela biomassa *Sargassum* sp.

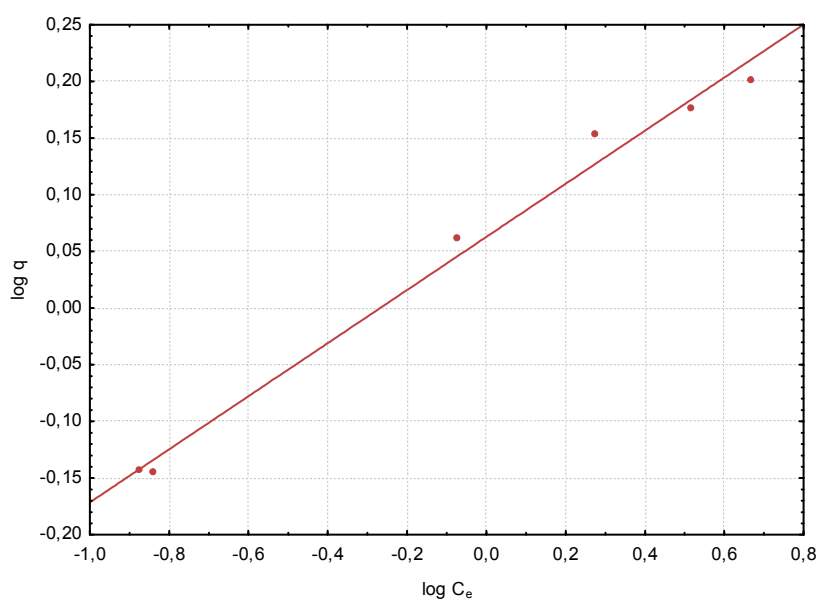


Figura 4.12 - Modelagem dos dados experimentais obtidos através do modelo de Freundlich para a bioadsorção de íons Cu (II) pela biomassa *Sargassum* sp.

Observa-se que a isoterma de Langmuir para a bioadsorção de íons Pb (II) (Figura 4.9) realiza um melhor ajuste dos dados experimentais que o modelo de isoterma de Freundlich (Figura 4.10), pois o primeiro modelo apresenta um menor número de pontos dispersos. A análise das modelagens de isotermas segundo Langmuir e Freundlich para íons Cu (II) apresentaram comportamento análogo ao observado para íons Pb (II). A isoterma de Langmuir realiza um melhor ajuste dos dados experimentais. Esse resultado prediz que a bioadsorção de íons Cu (II) e Pb (II) em sistemas monocomponentes ocorre com formação de monocamada e as prováveis interações entre sítios ocupados e vazios são desprezíveis.

A Tabela 4.3 apresenta uma síntese dos valores estimados para os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich. Esses parâmetros foram obtidos a partir dos coeficientes lineares e angulares das equações linearizadas, conforme ilustrado no Capítulo 3 pelas Equações 3.6 e 3.8.

Tabela 4.3 - Parâmetros das isotermas Langmuir e Freundlich – Bioadsorção monocomponente de Cu (II) e Pb (II) pela biomassa *Sargassum* sp a temperatura controlada de 303 K.

íons	Parâmetros de Langmuir			Parâmetros de Freundlich		
	Q_o (mmol.g ⁻¹)	K_L	R^2	K_F	n	R^2
Cu (II)	1,7	3,2	0,99	1,2	4,3	0,99
Pb (II)	1,2	42,1	0,99	1,8	3,4	0,92

Pode-se observar que o parâmetro q_{max} apresenta maior valor de captação para íons Cu (II). O valor calculado para íons Pb (II) foi 1,2 mmol/L e para íons Cu (II) foi 1,7 mmol/L. O parâmetro b apresenta valores diferentes para os dois íons estudados. Enquanto para íons Pb (II) esse valor foi 42,1 para íons Cu (II) foi 3,2 sugerindo que a afinidade da biomassa por íons Pb (II) é maior. Para os dois íons metálicos e nas duas modelagens, os valores do coeficiente de determinação R^2 foram próximos à unidade, sendo este valor maior no modelo de Langmuir. Na isoterma de Langmuir o valor de R^2 calculado foi 0,99 para os dois íons já na isoterma de Freundlich foram de 0,99 para íons Cu (II) e 0,92 para íons Pb (II). Esse resultado indica que a bioissorção monocomponente dos íons Cu (II) e Pb (II) seguem o modelo de isoterma de Langmuir, pois os valores R^2 foram maiores.

Na Tabela 4.4 foram reunidos alguns valores de q_{max} encontrados em relatos na literatura na bioissorção de Pb (II) e Cu (II) com outros tipos de bioissorventes. Observa-se que a captação desses íons não obedece a uma regra geral, em função, provavelmente, das linhagens empregadas e das características das biomassas. Alguns bioissorventes captam mais íons Cu (II) que íons Pb (II), já outros captam mais íons Pb (II).

Tabela 4.4 - Valores de q_{max} na bioissorção monocomponente de íons Cu (II) e Pb (II) com outros tipos de bioissorventes.

Bioissorvente	q_{max} (mmol/g) de íons Pb (II)	q_{max} (mmol/g) de íons Cu (II)	Referência
Células bacterianas	0,37	0,54	Vecchio <i>et al.</i> , 1998
<i>Rhizopus arrhizus</i>	0,35	0,98	Ozer <i>et al.</i> , 1997
<i>Scenedesmus. subspicatus</i>	0,19	0,22	Schmitt <i>et al.</i> , 2001
<i>Pseudomomas aeruginosa</i>	0,33	0,29	Chang <i>et al.</i> , 1997
<i>Rhizopus arrhizus</i>	0,50	0,25	Volesky, 1990
<i>Potatorum durvillaea</i>	1,55	1,30	Matheickal <i>et al.</i> , 1998
<i>Ecklonia radiata</i>	1,26	1,11	Matheickal <i>et al.</i> , 1998

(Adaptado de Han *et al.*, 2006 e de Matheickal *et al.*, 1998).

Visto que as condições experimentais em que esses estudos foram realizados são diferentes, não há como afirmar se há preferência por um ou outro íon. No entanto, é conclusivo que a remoção destes íons através do processo de bioissorção, independente do bioissorvente utilizado, apresenta valores significativos. Esse fato mostra o potencial do processo e justifica sua investigação e desenvolvimento.

4.3 Estudo do equilíbrio - Biossorção de íons Cu (II) e Pb (II) pela biomassa *Sargassum* sp em sistema multicomponente.

O estudo do equilíbrio do processo de biossorção multicomponente de Cu (II) e Pb (II) pela biomassa *Sargassum* sp foi realizado em dois experimentos e em duplicata.

A Figura 4.13 apresenta a curva isoterma obtida no processo de biossorção binária de íons Pb (II) / Cu (II). Essa curva foi obtida através da relação entre a quantidade captada q em mmol/g de íons Pb (II) e a concentração de equilíbrio C_e em mmol/L. A curva apresentada mostra que o perfil de captação de íons Pb (II) no sistema binário foi crescente tendendo ao equilíbrio em um valor de q próximo a 0,60 mmol/g. Observa-se que a razão dq/dC_e foi bem pronunciada até o valor 0,40 mmol/g, a partir desse ponto começa a ocorrer à saturação da biomassa por íons Pb (II).

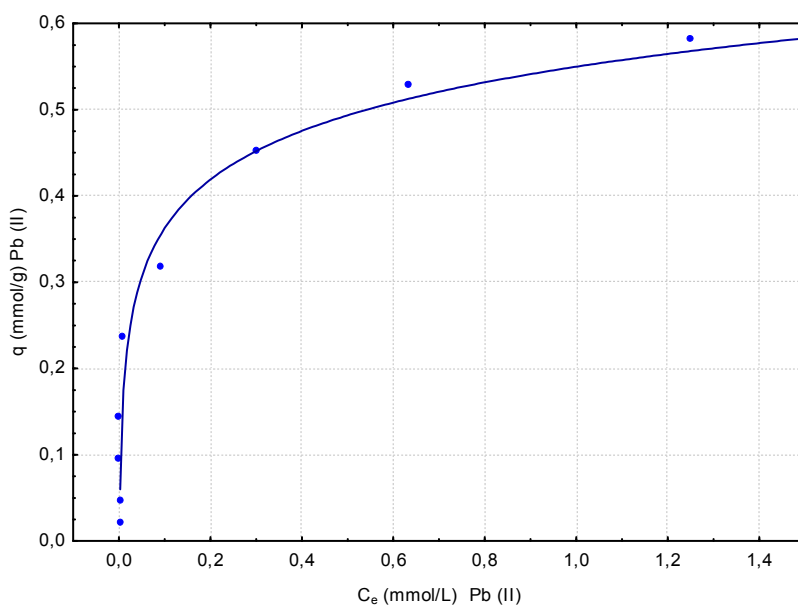


Figura 4.13 - Isoterma de biossorção binária de íons Pb (II) pela biomassa *Sargassum* sp a temperatura controlada de 303 K.

A Figura 4.14 apresenta a curva isoterma da biossorção binária para íons Cu (II) através da relação entre a quantidade captada q em mmol/g e a concentração de equilíbrio C_e em mmol/L. A curva apresenta tendência similar à curva isoterma de íons Pb (II), onde o perfil de captação foi crescente.

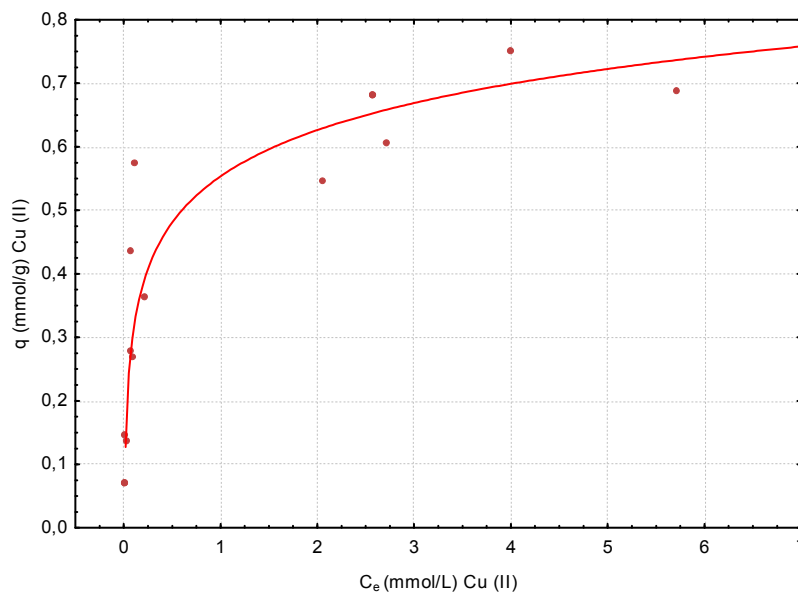


Figura 4.14 - Isoterma de biossorção binária de íons Cu (II) pela biomassa *Sargassum* sp a temperatura controlada de 303 K.

A curva apresentada na Figura 4.14 mostra que o valor máximo de q foi cerca de 0,75 mmol/g e a relação dq/dC_e apresentou-se menos pronunciada a partir de q igual a 0,60 mmol/g indicando o ponto onde começa a ocorrer saturação da biomassa por íons Cu (II).

Observa-se que os valores experimentais de q diminuíram para ambos os íons do sistema monocomponente para o binário. No sistema binário o valor de q para íons Pb (II) foi 0,60 mmol/g, enquanto no sistema monocomponente foi 1,10 mmol/g. O mesmo ocorre para íons Cu (II), onde a captação em sistema binário foi 0,75 mmol/g e no sistema monocomponente foi 1,60 mmol/g. Esse resultado indica que a presença do segundo íon nas soluções sintéticas afetou o processo biossortivo de ambos os íons.

Com o objetivo de investigar a influência na capacidade de captação de íons Cu (II) e Pb (II) pela *Sargassum* sp em sistema binário foram realizados quatro ensaios em que soluções sintéticas continham combinações diferentes de concentrações iniciais dos dois íons metálicos.

Na Tabela 4.5 foram reunidos os valores obtidos no primeiro ensaio, onde são apresentados os valores de concentrações iniciais de íons Cu (II) e Pb (II) nas soluções sintéticas, as quantidades removidas da fase líquida no equilíbrio, q em mmol por g de biomassa seca, e os respectivos percentuais de remoção.

Tabela 4.5 - Valores das concentrações iniciais de íons Cu (II) e Pb (II) nas combinações do sistema binário, as respectivas quantidades removidas da fase líquida no equilíbrio e os percentuais de remoção - Primeiro ensaio.

Cu (II)			Pb (II)		
C _i (mmol/L)	q (mmol/g)	% Remoção	C _i (mmol/L)	q (mmol/g)	% Remoção
0,16	0,07	89	0,05	0,02	92
0,31	0,14	90	0,10	0,05	97
0,63	0,27	86	0,19	0,10	99
0,94	0,40	84	0,29	0,14	99
1,26	0,48	76	0,39	0,19	99
1,57	0,49	62	0,48	0,23	97

Pode-se observar que neste primeiro ensaio as concentrações iniciais de íons Cu (II) nas soluções sintéticas foram aproximadamente três vezes maiores que as concentrações iniciais de íons Pb (II). No entanto, o percentual de remoção calculado para íons Pb (II) foi maior em todas as soluções combinadas.

A primeira solução, contendo uma combinação de 0,16 mmol/L de íon Cu (II) e 0,05 mmol/L de íon Pb (II), apresentou uma remoção de 92% para íons Pb (II) e 89% para íons Cu (II). Já a última solução, com uma combinação de 1,57 mmol/L de íon Cu (II) e 0,48 mmol/L de íon Pb (II), apresentou uma remoção de 97% para íons Pb (II) e 62% para íons Cu (II).

No segundo ensaio, as soluções sintéticas foram preparadas de forma que as combinações das concentrações iniciais de íons Cu (II) e Pb (II) ficassem invertidas, conforme mostradas na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Valores das concentrações iniciais dos íons Cu (II) e Pb (II) nas combinações do sistema binário, as respectivas quantidades removidas da fase líquida no equilíbrio e os percentuais de remoção – Segundo ensaio.

Cu (II)			Pb (II)		
C _i (mmol/L)	q (mmol/g)	% de Remoção	C _i (mmol/L)	q (mmol/g)	% de Remoção
0,16	0,07	91	2,41	1,19	99
0,31	0,14	90	1,93	0,96	99
0,63	0,29	92	1,45	0,72	99
0,94	0,43	92	0,97	0,48	99
1,26	0,58	92	0,48	0,24	98
1,57	0,71	91	0,39	0,19	98

No resultado do segundo ensaio observa-se que a primeira solução apresentada; contendo uma combinação de 0,16 mmol/L de íon Cu (II) e 2,41 mmol/L de íon Pb (II), apresentou uma remoção de 99% para íons Pb (II) e 91% para íons Cu (II). A quantidade de íon Pb (II) nesta combinação foi aproximadamente quinze vezes maior que a quantidade de íon Cu (II). Na última solução, com uma combinação de 1,57 mmol/L de íon Cu (II) e 0,39 mmol/L de íon Pb (II), onde a quantidade de íon Cu (II) foi aproximadamente quatro vezes maior que a quantidade de íon Pb (II), a remoção manteve os mesmos valores de 99% para íons Pb (II) e 91% para íons Cu (II).

A tendência observada mostra que a remoção de íon Pb (II) foi relativamente maior que a remoção de íon Cu (II) mesmo em soluções onde havia excesso de íons Cu (II). No primeiro ensaio, onde as soluções sintéticas continham praticamente três vezes mais íons Cu (II) que Pb (II), os percentuais de remoção foram maiores para íons Pb (II). No segundo ensaio, onde as soluções combinadas continham excesso de íons Pb (II), os percentuais de remoção continuaram sendo maiores para íons Pb (II). Pode-se concluir que a captação de Pb (II) pela biomassa *Sargassum* sp foi menos afetada pela presença de Cu (II). Já a captação de Cu (II) foi mais afetada pela presença de Pb (II), visto que, mesmo quando este se encontrava em excesso nas soluções sua remoção pela biomassa *Sargassum* sp foi menor.

Para o terceiro e quarto ensaios foram fixados dois valores diferentes de concentrações iniciais para um dos íons, enquanto a concentração inicial do outro íon em solução foi variada de forma crescente. No terceiro ensaio foram fixados dois valores de concentração para íons Cu (II) em 3,94 e 5,51 mmol/L e as concentrações de íons Pb (II) variaram de 0,72 a 2,41

mmol/L. A Tabela 4.7 apresenta um conjunto de dados obtidos no terceiro ensaio que mostra a influência provocada pela presença de íons Pb (II) na captação de íons Cu (II). No quarto ensaio foram fixados dois valores de concentração para íons Pb (II) em 1,21 e 1,69 mmol/L e as concentrações de íons Cu (II) variaram de 2,36 a 7,87 mmol/L. A Tabela 4.8 apresenta os dados obtidos no quarto ensaio e a tendência observada na captação de íons Pb (II) provocada pela presença de íons Cu (II) no sistema binário Cu (II) / Pb (II).

Tabela 4.7 - Dados para análise da interferência provocada por íons Pb (II) na captação de íons Cu (II) na bio sorção binária Cu (II) / Pb (II) pela biomassa *Sargassum* sp - Terceiro ensaio.

C_i Cu (II) (mmol/L)	C_i Pb (II) (mmol/L)	q Cu (II) (mmol/g)
3,94	0,72	0,44
3,94	1,21	0,39
3,94	1,69	0,33
3,94	2,17	0,29
3,94	2,41	0,12
5,51	0,72	0,33
5,51	1,21	0,39
5,51	1,69	0,16
5,51	2,17	0,13
5,51	2,41	0,04

Observa-se que a quantidade captada no equilíbrio q de íons Cu (II) diminuiu à medida que a concentração inicial C_i de íons Pb (II) aumentou em solução. Para o primeiro valor de concentração inicial fixado em 3,94 mmol/L para íons Cu (II) e variando a concentração inicial de íons Pb (II) de 0,72 para 2,41 mmol/L a quantidade removida no equilíbrio de íons Cu (II) foi 0,44 e 0,12 mmol/g, respectivamente. No segundo valor fixado de 5,51 mmol/L de íons Cu (II) e para íons Pb (II) de 0,72 a 2,41 mmol/L, a quantidade removida no equilíbrio de íons Cu (II) foi 0,33 e 0,04 mmol/g, respectivamente.

Tabela 4.8 - Dados para análise da interferência provocada por íons Cu (II) na captação de íons Pb (II) na biossorção binária Cu (II) / Pb (II) pela biomassa *Sargassum* sp - Quarto ensaio.

C _i Pb (II) (mmol/L)	C _i Cu (II) (mmol/L)	q Pb (II) (mmol/g)
1,21	2,36	0,52
1,21	3,94	0,47
1,21	5,51	0,45
1,21	7,09	0,44
1,21	7,87	0,42
1,69	2,36	0,67
1,69	3,94	0,61
1,69	5,51	0,55
1,69	7,09	0,51
1,69	7,87	0,52

Observa-se que a quantidade captada no equilíbrio q de íons Pb (II) diminuiu à medida que a concentração inicial de íons Cu (II) aumentou em solução. Para o primeiro valor de concentração inicial fixado em 1,21 mmol/L para íons Pb (II) e variando a concentração inicial de íons Cu (II) de 2,36 a 7,87 mmol/L; a quantidade removida no equilíbrio de íons Pb (II) foi 0,52 e 0,42 mmol/g, respectivamente. No segundo valor fixado de 1,69 mmol/L de íons Pb (II) e para íons Cu (II) de 2,36 a 7,87 mmol/L; a quantidade removida no equilíbrio de íons Pb (II) foi 0,67 e 0,52 mmol/g, respectivamente.

A captação de ambos os íons pela *Sargassum* sp foi afetada pela presença do outro em solução. No terceiro ensaio observa-se que a interferência provocada pelos íons Pb (II) na captação de íons Cu (II) foi mais acentuada, isto é, o decréscimo na quantidade removida foi mais acentuado. A diferença nas quantidades removidas q de íons Cu (II) entre o primeiro e último par de soluções combinadas, cujo valor de concentração inicial para íons Cu (II) foi fixado em 3,94 mmol/L, foi de 0,32 mmol/g ($0,44 - 0,12 = 0,32$ mmol/g). Já entre o primeiro e último par de soluções combinadas onde a concentração inicial de íons Cu (II) foi fixada em 5,51 mmol/L, a diferença foi de 0,29 mmol/g ($0,33 - 0,04 = 0,29$ mmol/g).

Para o quarto ensaio, as diferenças nos valores de q para íons Pb (II) mostram que o decréscimo foi menos acentuado. Entre o primeiro e último par de soluções combinadas, onde a concentração inicial de íons Pb (II) foi fixada em 1,21 mmol/L, a diferença nos valores de q para íons Pb (II) foi de 0,10 mmol/g ($0,52 - 0,42 = 0,10$ mmol/g). Já entre o primeiro e último

par de soluções combinadas, onde a concentração inicial de íons Pb (II) foi fixada em 1,69 mmol/L, observa-se uma diferença nos valores de q para íons Pb (II) de 0,15 mmol/g ($0,67 - 0,52 = 0,15$ mmol/g).

Esses dados comprovam que a captação de íons Pb (II) é menos afetada pela presença de íons Cu (II) que o contrário.

A representação gráfica das relações de equilíbrio estabelecidas em sistemas de bioissorção bi-metálico resulta em superfícies tridimensionais de difícil interpretação. Essas superfícies podem ser obtidas graficamente de três formas diferentes (Volesky, 2003):

- ❖ Plotando a quantidade removida, q em mmol/g, de íons Cu (II) *versus* as concentrações de equilíbrio, C_e (mmol/L), dos íons de cobre e chumbo.
- ❖ Plotando a quantidade removida, q em mmol/g, de íons Pb (II) *versus* as concentrações de equilíbrio, C_e (mmol/L), dos íons de cobre e chumbo.
- ❖ Plotando a quantidade removida total, isto é, a soma das quantidades captadas no equilíbrio q Cu (II) + Pb (II) (mmol/g) *versus* as concentrações de equilíbrio C_e (mmol/L) dos metais cobre e chumbo.

As Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 apresentam os gráficos em 3-D, construídos no software Statistica 7.0. A Figura 4.15 mostra a superfície de resposta gerada pela relação entre a quantidade removida q (mmol/g) de íons Pb (II) em função das concentrações de equilíbrio C_e (mmol/L) do sistema binário Pb (II) / Cu (II). A Figura 4.16 mostra a superfície de resposta gerada pela relação entre a quantidade removida q (mmol/g) de íons Cu (II) em função das concentrações de equilíbrio C_e (mmol/L) do sistema binário Pb (II) / Cu (II). A Figura 4.17 mostra a superfície de resposta gerada pela relação entre a quantidade removida q (mmol/g) de íons Pb (II) + Cu (II) em função das concentrações de equilíbrio C_e (mmol/L) do sistema binário Pb (II) / Cu (II).

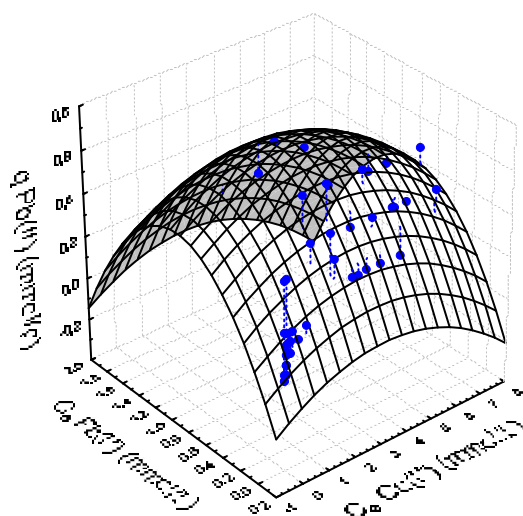


Figura 4.15 - Superfície de resposta dada pela quantidade removida q (mmol/g) de íons Pb (II) em função das concentrações de equilíbrio C_e (mmol/L) de Pb (II) + Cu (II) - Processo de biossorção binária pela *Sargassum* sp. na temperatura controlada de 303 K.

Para altas concentrações iniciais em solução de íons Pb (II) e Cu (II), os pontos que representam os valores de q de íons Pb (II) encontram-se situados próximos à parte mais alta da superfície côncava, entre os valores 0,42 e 0,67 mmol/g.

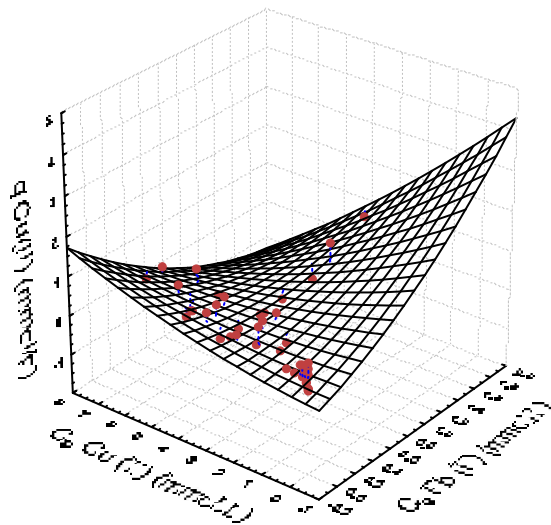


Figura 4.16 - Superfície de resposta dada pela quantidade removida q (mmol/g) de íons Cu (II), em função das concentrações de equilíbrio C_e (mmol/L) de Pb (II) + Cu (II) - Processo de biossorção binária pela *Sargassum* sp. na temperatura controlada de 303 K.

No caso da interferência na captação de íons Cu (II) no sistema binário, os pontos que representam os valores de q de íons Cu (II) encontram-se situados desde a parte mais baixa da dobra da superfície até as pontas mais altas. Para altas concentrações de Pb (II) e Cu (II) em solução, os valores q encontram-se no intervalo entre 0,04 e 0,44 mmol/g.

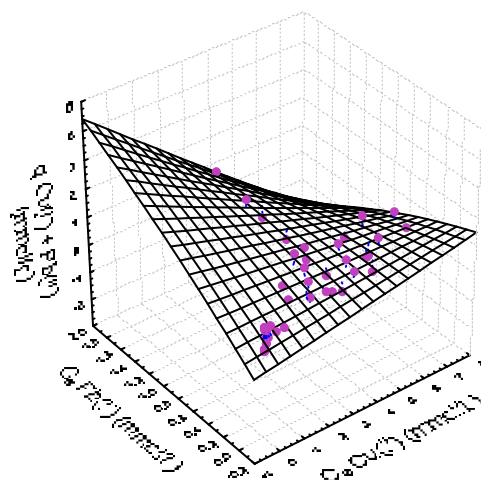


Figura 4.17 - Superfície de resposta dada pela quantidade removida q (mmol/g) de íons Pb (II) + Cu (II), em função das concentrações de equilíbrio C_e (mmol/L) de Pb (II) + Cu (II) - Processo de bioadsorção binária pela *Sargassum* sp. na temperatura controlada de 303 K.

De modo geral, na presença de um segundo metal, o primeiro desenvolve uma concorrência pelos sítios ativos na superfície da biomassa. Entretanto, alguns sítios ficam ocupados pelo segundo metal e por isso a captação do primeiro fica prejudicada (Uslu *et al.*, 2006). Em muitas pesquisas relatadas na literatura realizadas com diferentes adsorventes o mesmo comportamento foi observado em sistemas binários.

Han *et al* (2006) em ensaios com levedura de cerveja para a bioadsorção de Cu (II) e Pb (II), observou comportamento semelhante, pois com o aumento da concentração de íons de Cu (II), a quantidade de bioadsorção de íons de Pb (II) diminuiu. As quantidades captadas de Pb (II) diminuíram de $0,022 \text{ mmol g}^{-1}$ para $0,014 \text{ mmol g}^{-1}$ quando a concentração de Cu (II) no sistema variou de $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$ a $0,47 \text{ mmol L}^{-1}$. A presença de íons Cu (II) diminuiu a remoção de Pb (II) com o emprego de leveduras.

Sag *et al* (2003) realizou experimentos com lodo ativado na adsorção de íons de Pb (II) e Cu (II) em sistemas monocomponente e binário. Nos sistemas monocomponente observou-se que a adsorção, tanto para o íon Cu (II) quanto para o íon Pb (II), aumentou com o aumento da concentração inicial destes íons em solução. A capacidade de captação por lodos ativados dos metais combinados é maior do que para cada metal individualmente,

indicando que embora a maioria dos sítios pode se ligar a ambos os metais, alguns sítios devem ser específicos para íons Cu (II) ou Pb (II).

Pagnanelli *et al* (2002), verificou o mesmo comportamento em estudos realizados em sistemas binários com íons de Cu, Pb e Cd através da biomassa *Sphaerotilus natans*. A análise dos dados experimentais mostrou um exemplo do comportamento competitivo esperado. A captação máxima de um metal diminui em sistemas binários com o aumento da razão molar do outro metal. Este comportamento experimental foi observado para o sistema binário Cu e Pb em valores de pH de 4 e 5. Outra observação interessante é a análise dos dados ao efeito de especiação do metal na performance da bioissorção. Foi possível ver que a bioissorção de íons Cu (II) foi fortemente influenciada pelo aumento das concentrações de Pb (II), sendo menos afetada pela presença de íons Cd.

El-Naas *et al* (2006), analisou a interferência na bioissorção do chumbo em presença de cobre e zinco pela biomassa *Chlorella vulgaris*. O estudo mostrou que a interferência de outros íons pode ter um efeito negativo sobre a bioissorção de chumbo. A concorrência de íons de cobre pelos sítios ativos é menos pronunciada em soluções binárias de Pb (II) com Cu (II); já em solução ternária, com a presença de íon Zn (II), a captação de Pb (II) permanece inalterada. Como os metais, cobre e zinco, tem propriedades químicas semelhantes, eles competem entre si e aparentemente não interferem na bioissorção dos íons Pb (II). O importante é que a presença de Cu (II) em soluções binárias dificulta a bioissorção de Pb (II), e isso se torna mais evidente quando a concentração de íons Cu (II) é maior.

Uslu *et al* (2006), em ensaios de bioissorção simultânea de Pb (II) e Cu (II) através da biomassa *Pseudomonas putida* observou que um dos mais importantes parâmetros no tratamento destes sistemas é o pH inicial. Os ensaios foram realizados em diferentes valores de pH. O pH ótimo foi em torno de 5 em sistemas monocomponente e binário para o Pb (II) e Cu (II). Em maiores valores de pH íons Pb (II) e Cu (II) precipitam e em valores de pH muito ácido, cátions metálicos e prótons de hidrogênio (H^+) competem pelos sítios de ligação na parede celular. Neste estudo observou-se que a captação de equilíbrio de íons Cu (II) diminuiu regularmente com o aumento na concentração de íons Pb (II).

Foram geradas através de um algoritmo criado no Scilab-5.2.2 os gráficos de dispersão entre os valores de captação de equilíbrio experimentais *versus* os calculados.

As Figuras 4.18, 4.19, 4.20, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24 e 4.25 apresentam esse gráficos de dispersão q_{exp} *versus* q_{calc} para íons Pb (II) e Cu (II), plotados nos modelos de Langmuir competitivo, Langmuir modificado, Langmuir-Frendlich e Freundlich estendido utilizados para estudo de isothermas no sistema binário.

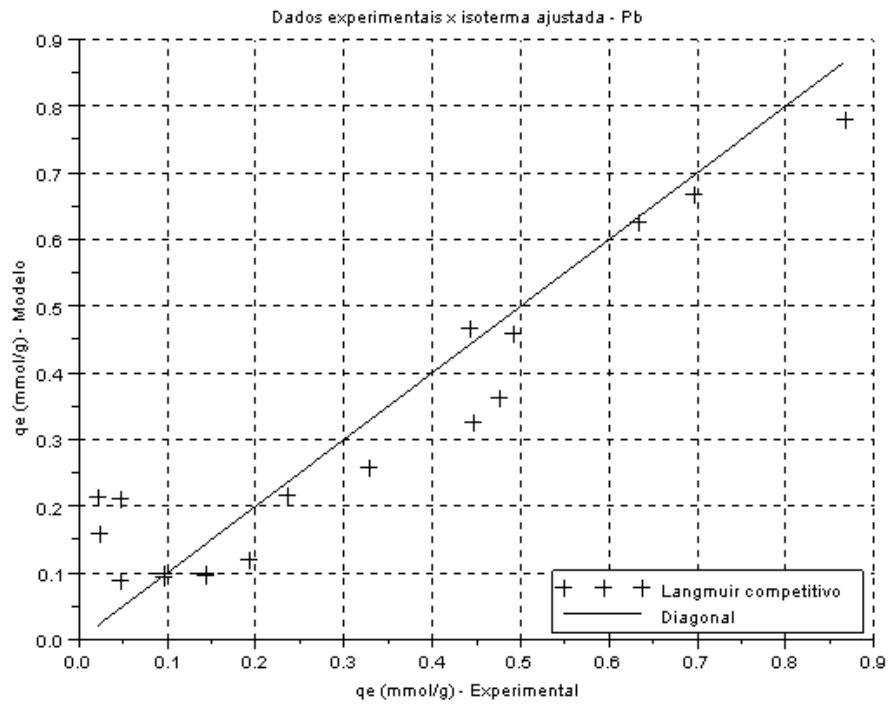


Figura 4.18 - Langmuir competitivo. Dispersão entre q_{exp} e q_{calc} em mmol/g para íons Pb (II) - Biossorção binária pela biomassa *Sargassum* sp na temperatura controlada de 303 K.

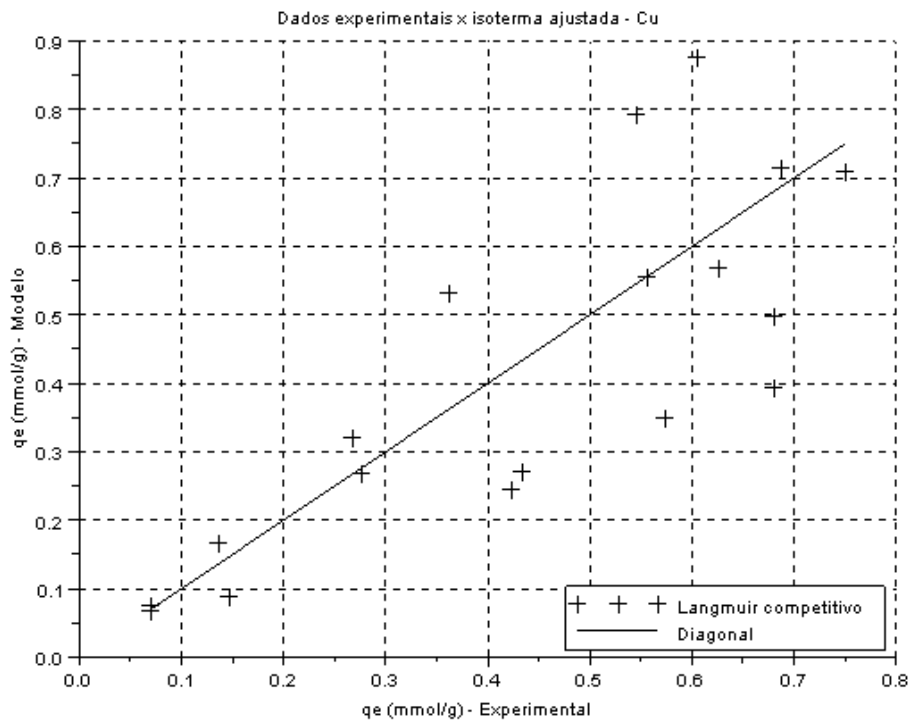


Figura 4.19 - Langmuir competitivo. Dispersão entre q_{exp} e q_{calc} em mmol/g para íons Cu (II) - Biossorção binária pela biomassa *Sargassum* sp na temperatura controlada de 303 K.

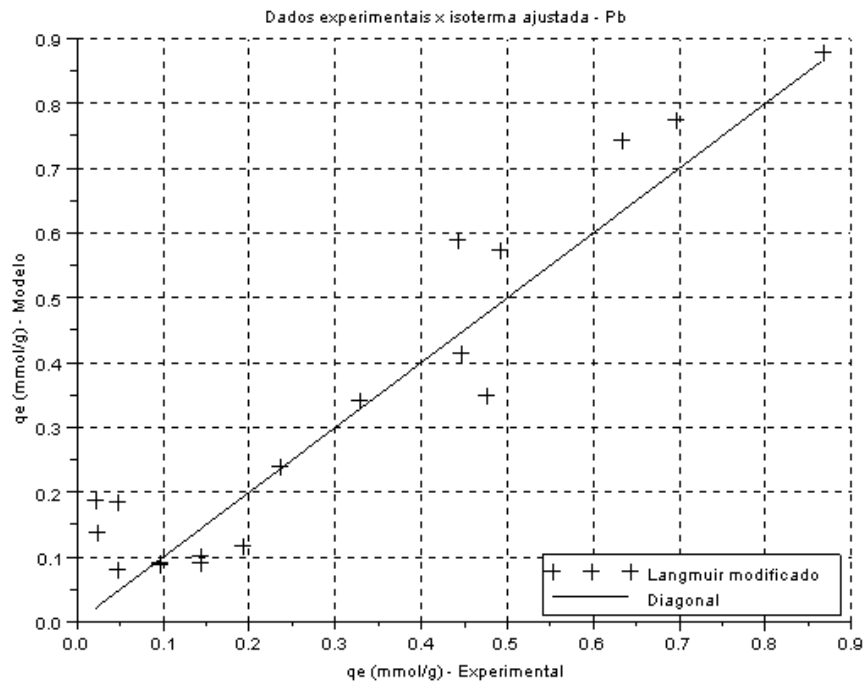


Figura 4.20 – Langmuir modificado - Dispersão entre q_{exp} e q_{calc} em mmol/g para íons Pb (II) - Biossorção binária pela biomassa *Sargassum* sp na temperatura controlada de 303 K.

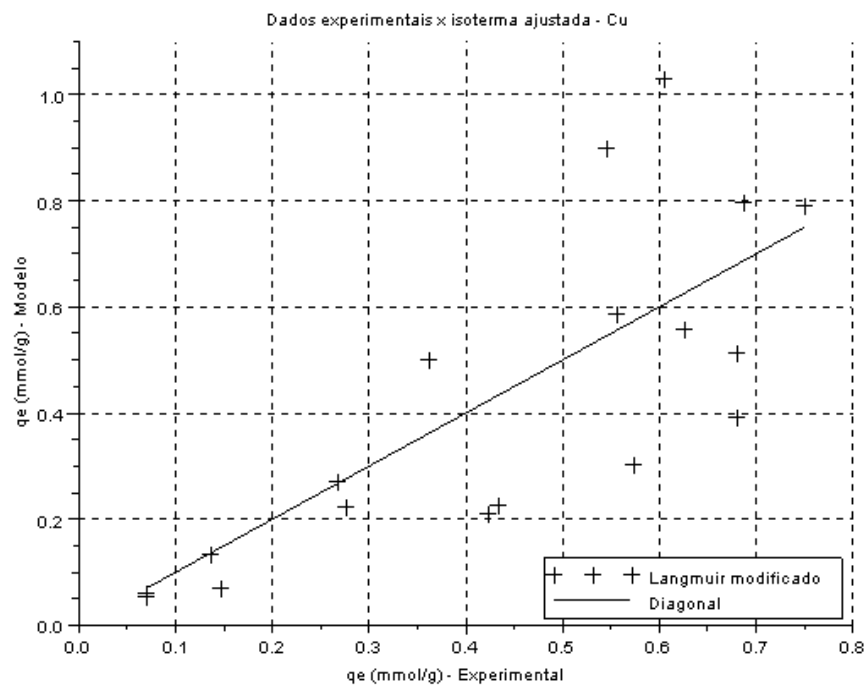


Figura 4.21 - Langmuir modificado. Dispersão entre q_{exp} e q_{calc} em mmol/g para íons Cu (II) - Biossorção binária pela biomassa *Sargassum* sp na temperatura controlada de 303 K.

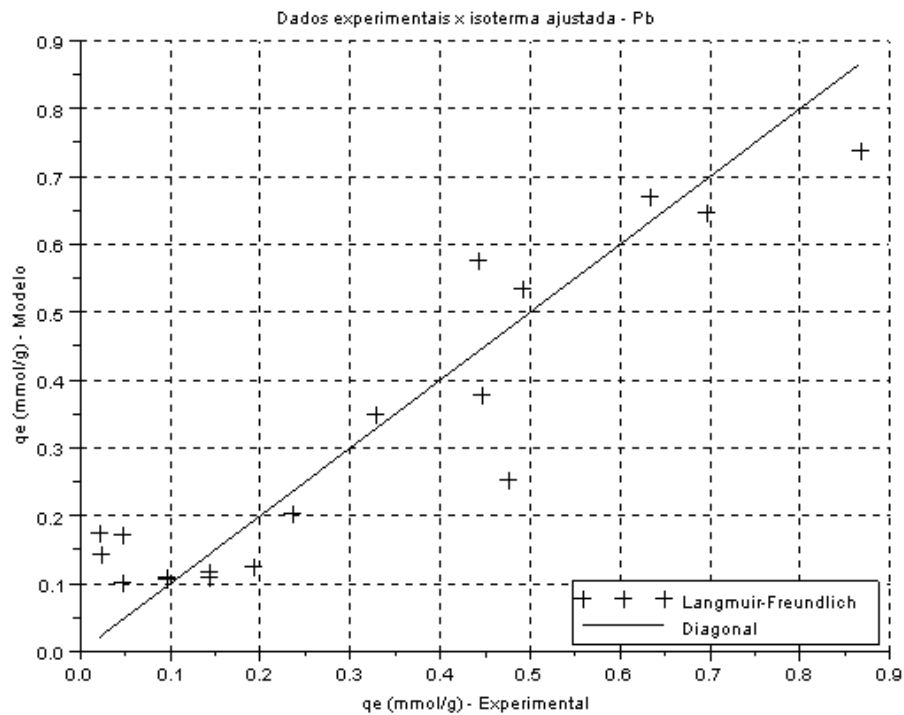


Figura 4.22 – Langmuir-Freundlich. Dispersão entre q_{exp} e q_{calc} em mmol/g para íons Pb (II) - Biossorção binária pela biomassa *Sargassum* sp na temperatura controlada de 303 K.

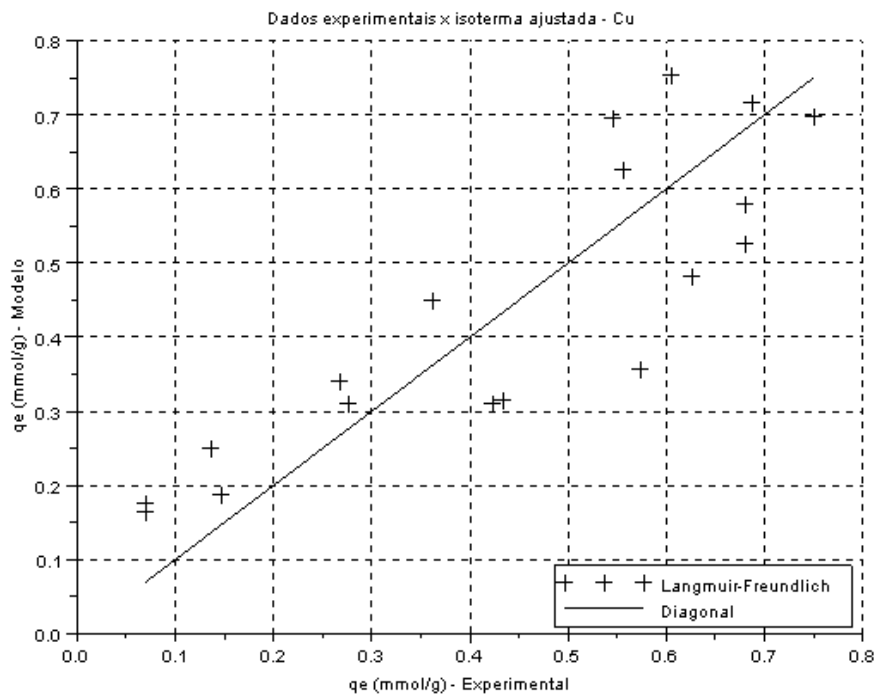


Figura 4.23 – Langmuir-Freundlich. Dispersão entre q_{exp} e q_{calc} em mmol/g para íons Cu (II) - Processo de biossorção binária pela *Sargassum* sp na temperatura controlada de 303 K.

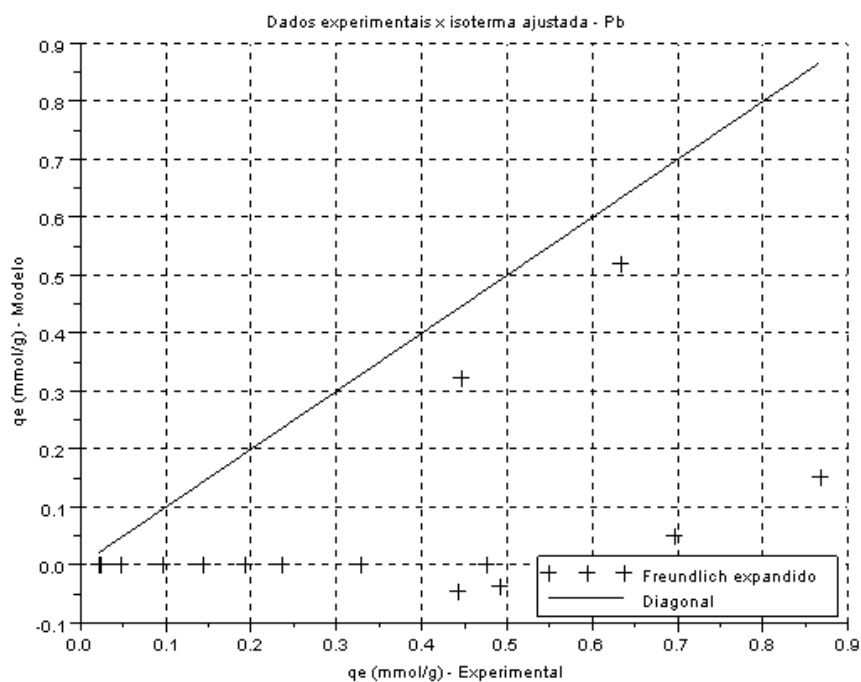


Figura 4.24 – Freundlich expandido. Dispersão entre q_{exp} e q_{calc} em mmol/g para íons Pb (II) - Processo de biossorção binária pela *Sargassum* sp na temperatura controlada de 303 K.

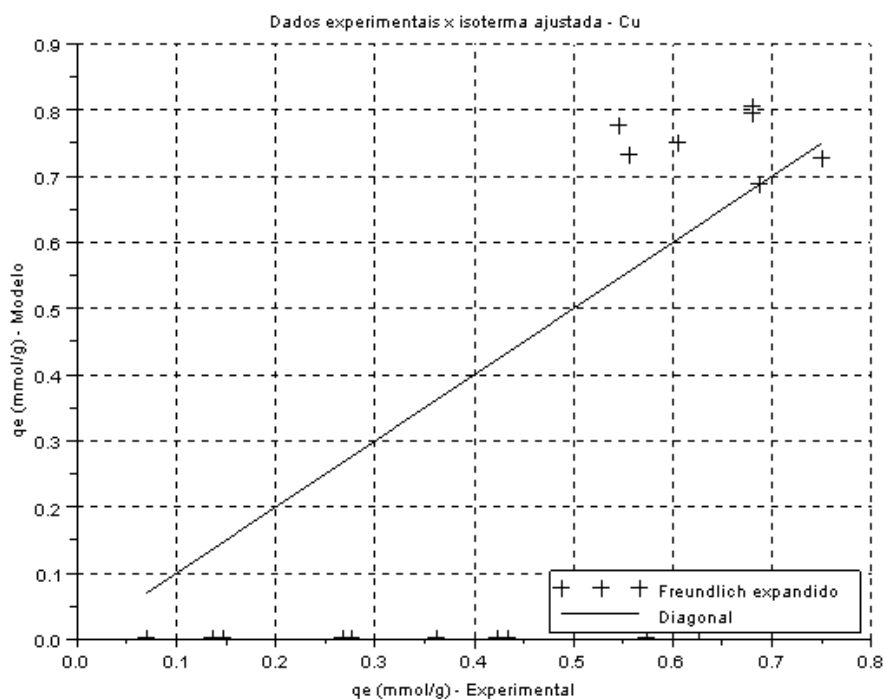


Figura 4.25 – Freundlich estendido. Dispersão entre q_{exp} e q_{calc} em mmol/g para íons Cu (II) - Processo de biossorção binária pela *Sargassum* sp na temperatura controlada de 303 K.

Os dados de equilíbrio do sistema binário foram modelados pelas isotermas de Langmuir competitivo, Langmuir modificado, Langmuir-Freundlich e Freundlich estendido. Esses modelos de isotermas são expressões desenvolvidas para tratamento matemático de sistemas multicomponentes. A estimativa dos parâmetros foi obtida através do algoritmo criado no Scilab-5.2.2, na função dos mínimos quadrados e utilizando o método de otimização simples.

A Tabela 4.9 apresenta o conjunto de valores dos parâmetros dos modelos utilizados para estudo de isotermas de bioadsorção binárias de íons Cu (II) / Pb (II). Para a isoterma de Langmuir competitivo foram estimados os valores de q_{max} , b_1 e b_2 a partir de dados obtidos no sistema binário. Na modelagem Langmuir modificado foram utilizados os valores de q_{max1} , q_{max2} , K_1 e K_2 obtidos nos sistemas monocomponentes a partir dos quais foram estimados os coeficientes de correção η_1 e η_2 . Os parâmetros do modelo Langmuir-Freundlich, q_{max} , K_1 , n_1 , K_2 e n_2 , foram determinados através de estimação utilizando os dados de q_1 , q_2 , C_1 e C_2 obtidos no sistema binário. Para o modelo de Freundlich estendido foram utilizados dados de K_1 , n_1 , K_2 e n_2 obtidos nos sistemas monocomponentes e a partir destes valores foram estimados os coeficientes de correção x_1 , y_1 , z_1 , x_2 , y_2 e z_2 .

Tabela 4.9 - Parâmetros obtidos nas modelagens de isotermas binárias utilizadas para estudo de equilíbrio de bioadsorção de íons Cu (II) / Pb (II) pela *Sargassum* sp.

Langmuir competitivo					
$q_{max} \text{ (mmol.g}^{-1}\text{)} = 1,2$		$b_1 = 4,08$		$b_2 = 47,60$	
Langmuir modificado					
$\eta_1 = 1,47$			$\eta_2 = 1,07$		
Langmuir-Freundlich					
$q_{max} \text{ (mmol.g}^{-1}\text{)} = 1,7$		$K_1 = 0,82$	$n_1 = 2,89$	$K_2 = 0,47$	$n_2 = 0,58$
Freundlich estendido					
$x_1 = -4,47$	$y_1 = 1,14$	$z_1 = -0,03$	$x_2 = 1,00$	$y_2 = -0,02$	$z_2 = 2,07$

De acordo com os resultados apresentados, a isoterma de Freundlich estendido, baseada em dados do sistema monocomponente, apresentou o pior ajuste; razoável considerando a quantidade de parâmetros neste modelo. O modelo de Langmuir modificado, baseado também em dados monocomponente, apresentou valores para o parâmetro η

próximos de 1,0 para íons Pb (II) e pouco maior para íons Cu (II), indicando que a correção deste modelo é melhor para íons Pb (II). Os modelos de isothermas Langmuir-Freundlich e Langmuir competitivo, baseados somente em dados obtidos no sistema multicomponente, apresentam valores de captação máxima próximos e coerentes com o observado nos sistemas monocomponentes. Os valores dos parâmetros K e n na modelagem Langmuir-Freundlich indicam a tendência na bioadsorção binária, para íons Cu (II) tende ao modelo de isoterma de Langmuir e para íons Pb (II) tende ao modelo de Freundlich.

Na Tabela 4.10 são apresentados os erros associados aos modelos de isothermas utilizados para modelagem binária, assim como a soma quadrática dos erros e os erros relativos para cada íon metálico.

Tabela 4.10 - Erros associados aos modelos binários de bioadsorção de íons Cu (II) / Pb (II) pela *Sargassum* sp na temperatura controlada de 303 K.

Erros associados	Langmuir-Freundlich	Langmuir competitivo	Langmuir modificado	Freundlich estendido
Valor ótimo	0.39	0.54	0.76	3.51
Erro relativo (%) - Cobre	38.25	24.60	30.22	68.59
Erro relativo (%) - Chumbo	103.29	119.23	104.20	91.10

Analisando a soma quadrática dos erros observa-se que o modelo de isoterma de Freundlich estendido apresentou um ajuste pobre, devido ao maior valor obtido e igual 3,51%. Esse resultado está de acordo com o observado nos gráficos de dispersão apresentados nas Figuras 4.27 e 4.28.

Os demais modelos apresentaram valores para a soma quadrática dos erros razoavelmente próximos, sendo que para o modelo de Langmuir-Freundlich esse valor foi igual a 0,39%; para o modelo de Langmuir competitivo foi de 0,54% e para o modelo de Langmuir modificado foi igual a 0,76%. Nos gráficos de dispersão (Figuras 4.21, 4.22, 4.23, 4.24, 4.25 e 4.26) podem ser observados que a disposição dos pontos, para ambos os íons, foi similar; fato coerente com os valores calculados para os erros relativos, que são bem próximos. Para íons Cu (II), os modelos Langmuir-Freundlich, Langmuir competitivo e Langmuir modificado, apresentaram valores de erro relativo aproximadamente iguais a 30%. Para íons Pb (II) apesar dessa média de erros ter ultrapassado os 100% nos três modelos citados, mantiveram os valores aproximadamente iguais.

Os modelos Langmuir-Freundlich, Langmuir competitivo e Langmuir modificado, ajustam bem os dados de bioadsorção binária para íons Cu (II) na presença de íons Pb (II). O menor valor de erro associado, na bioadsorção binária de íons Pb (II) em presença de íons Cu (II), foi no modelo Langmuir-Freundlich. Para íons Cu (II) o menor erro associado ao ajuste foi no modelo de isoterma de Langmuir competitivo. Ambos modelos baseados apenas em dados obtidos no sistema multicomponente.

5 CONCLUSÕES

- No estudo cinético, a bioissorção monocomponente dos íons metálicos cobre (II) e chumbo (II) pela biomassa alga marinha *Sargassum* sp, obedece à modelagem cinética de segunda ordem, pois este modelo apresentou melhor ajuste dos dados experimentais, devido aos maiores valores de coeficiente de determinação R^2 ;
- Na bioissorção monocomponente dos íons metálicos cobre (II) e chumbo (II) pela biomassa alga marinha *Sargassum* sp, o modelo de isoterma segundo Langmuir apresentou melhor ajuste dos dados experimentais, apresentando maiores valores para o coeficiente de determinação R^2 ;
- Na bioissorção binária ocorre diminuição na capacidade de captação de ambos os íons, devido aos menores valores de captação no equilíbrio, q_e , quando comparados aos valores de q_e dos sistemas monocomponentes;
- A captação de íons chumbo (II) foi menos afetada que a captação de íons cobre (II) na bioissorção binária pela biomassa *Sargassum* sp. A remoção de íons chumbo (II) manteve o percentual de remoção elevado mesmo nas soluções contendo excesso de íons cobre (II);
- O menor valor de erro associado obtido, na bioissorção binária de íons chumbo (II) em presença de íons cobre (II), foi no modelo Langmuir-Freundlich, que é baseado em dados do sistema binário.
- Para a bioissorção binária de íons cobre (II) em presença de íons chumbo (II) o menor valor de erro associado obtido foi no modelo Langmuir competitivo, também baseado somente em dados do sistema binário.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade ao estudo de bioissorção dos elementos cobre e chumbo através da macroalga *Sargassum* sp são sugeridos os seguintes trabalhos de pesquisa:

❖ Bioissorção com a macroalga *Sargassum* sp e solução sintética dos metais cobre e chumbo em regime contínuo monocomponente e binário.

❖ Levantamento e avaliação da influência sofrida pelo processo de bioissorção com variações nas condições experimentais; como por exemplo, pH, temperatura, condições da biomassa e concentração da alimentação na coluna em regime contínuo monocomponente e binário.

❖ Dinâmica da bioissorção em sistema contínuo com abordagem no modelo de transferência de massa para coluna de fluxo contínuo.

❖ Modelagem matemática e interpretação dos mecanismos de bioissorção.

Isotermas de bioissorção:

- ❖ Isoterma de Langmuir;
- ❖ Isoterma de Freundlich;
- ❖ Isoterma de BET;
- ❖ Isoterma de Langmuir modificado;
- ❖ Isoterma de Langmuir não modificado;
- ❖ Isoterma de Langmuir competitivo;
- ❖ Isoterma de Langmuir-Freundlich;
- ❖ Isoterma de Redlich-Peterson.

Cinética de bioissorção:

- ❖ Modelo de transferência de massa de primeira ordem;
- ❖ Modelo de pseudo-primeira ordem (Lagergren);
- ❖ Modelo de pseudo-segunda ordem;
- ❖ Modelo de Elovich;
- ❖ Modelo de difusão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALESSANDRETTI, T.; RABELO A. P. B; SOLER, J. G. M. **Comparação do potencial de remoção de metais pesados por meio de adsorção usando algas e aguapés.** Trabalho apresentado no VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, São Paulo, 2005.

ALIMOHAMADI, M.; ABOLHAMD, G.; KESHTKAR, A. **Pb(II) and Cu(II) biosorption on *Rhizopus arrhizus* modeling mono- and multi-component systems.** Minerals Engineering 18, pág. 1325–1330, 2005.

AMARASINGHE, B.M.W.P.K., WILLIAMS, R.A. **Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater.** Chemical Engineering Journal 132, pág. 299–309, 2007.

AMORIM, W. B. **Estudo do Processo de Dessorção de Cromo Hexavalente Presente em Algas Marinhas Provenientes do Processo de Biossorção,** Campinas: FEQ, UNICAMP, 2000. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000.

ATSDR, 2007. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.html>. Acessado em 11/2009.

ATSDR, 2004. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp132.html>. Acessado em 11/2009.

BARROS, A. R. B. **Remoção De Íons Metálicos Em Água Utilizando Diversos Adsorventes,** Florianópolis: DEQ, UFSC, 2001. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal De Santa Catarina, 2001.

BORBA, C. E. **Modelagem da Remoção de Metais Pesados em Coluna de Adsorção de Leito Fixo,** Campinas: FEQ, UNICAMP, 2006. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

BRASIL MEDICINA, 2010. Disponível em:
http://www.brasilmedicina.com.br/noticias/pgnoticias_det.asp?AreaSelect=3&Codigo=134.
Acessado em 03/ 2010.

BUENO, B.Y.M. **Remoção de Pb, Cr e Cu por Processo Combinado Biossorção/Bioflotação utilizando a Cepa *Rhodococcus opacus***, Rio de Janeiro: FEM, PUC-RJ, 2007. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica, 2007.

CALFA, B. A. **Biorreagentes - aplicações na remoção de metais pesados contidos em efluentes líquidos por biossorção/bioflotação**. Revista Escola de Minas 3, vol 60, pág.537-542, 2007.

CAVALCANTE, J. A. **Análise Experimental da Cinética de Secagem da Alga Marinha *Sargassum sp.***, Campinas: FEQ, UNICAMP, 2003. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2003.

CHONG, K. H. E VOLESKY, B. **Description of Two-Metal Biosorption Equilibria by Langmuir-Type Models**. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 47, pág. 451-460, 1995.

COSSICH, E. S. **Biossorção de cromo (III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum sp.***, Campinas: FEQ, UNICAMP, 2000. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas, 2000.

COSTA, S.; ZOCHE, J. J.; DE SOUZA, P. Z. **Absorção de Metais Pesados (Zn e Pb) por *Axonopus obtusifolius* (Raddi) em Áreas Degradadas pela Mineração de Carvão**. Revista Brasileira de Biociências 1, vol. 5, pág. 795-797, 2007.

CQ-UFAM, 2009. Disponível em:
http://www.cq.ufam.edu.br/Artigos/Elemento_metal_pesado/Elemento_metal_pesado.html.
Acessado em 10/2009.

CRUZ, M. C. P. **Influência do Poli(Etileno glicol) (PEG) no Processo de Microencapsulação da Oxitetraciclina no Sistema Alginate/Quitosana: Modelamento**

“In Vitro” da Liberação Oral, Campinas: FEQ, UNICAMP, 2004. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004.

CYBERCOLLOIDS, 2010. Disponível em: www.cybercolloids.net/.../structure.php. Acessado em 01/2010.

DA COSTA, A. C. A.; LUNA A. S.; PAFUMÉ, R. **Characterization of Thermostructural Damages Observed in a Seaweed Used for Biosorption of Cadmium**. Applied Biochemistry and Biotechnology 136-140, pág. 835-845, 2007.

DINIZ, V AND BOHUMIL, V. **Desorption of lanthanum, europium and ytterbium from Sargassum**. Elsevier B.V. Separation and Purification Technology 50, pág. 71–76, 2006.

DURSUN, A. Y. **A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper (II) and lead (II) ions onto pretreated Aspergillus niger**. Biochemical Engineering Journal 28, pág. 187–195, 2005.

EL-NAAS, M. H.; ABU AL-RUB, F.; ASHOUR, I.; MARZOUQI, M. AL. **Effect of competitive interference on the biosorption of lead(II) by *Chlorella vulgaris***. Chemical Engineering and Processing 46, pág. 1391-1399, 2006.

ESPÓSITO, A.; PAGNANELLI, F.; LODI, A.; SOLISIO, C.; VEGLIO, F. **Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations**. Hydrometallurgy 60, pág. 129-141, 2000.

FAGUNDES, T.; WOLFF, A.; BACHMANN, L.; SONÁLIO, H.; TOMAZ, O.; RODRIGUES, C. A. **Adsorção de arsênio(V) pela quitosana ferro – III reticulada**. Química Nova, vol. 31 nº 6, São Paulo, 2008.

GASPAR, A. T. F. S. **“Bioadsorção de Cromo em Algas Marinhas Utilizando Coluna Extratora”**, Campinas: FEQ, UNICAMP, 2003. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2003.

GEA-UFPR, 2003. Disponível em:
<http://www.gea.ufpr.br/Trabalhos/Congressos/Ecotecnologica2003-KaminariPontePonte.pdf>.
Acessado em 10/2009.

HAN, R.; LI, H.; LI, Y.; ZHANG, J.; XIAO, H.; SHI, J. **Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast**. Journal of Hazardous Materials B137, pág. 1569-1576, 2006.

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

JACOBUCCI, B. **“Interações *Sargassum*-Epífitas-Anfípodas Herbívoras Na Região De Ubatuba, Litoral Norte Do Estado De São Paulo”**, Campinas: IB, UNICAMP, 2005. Tese de Doutorado - Instituto de Biologia, Universidade Estadual de Campinas, 2005.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B.; DEMOPOULOS G. **Optimizing Cu Removal/Recovery in a Biosorption Column**. Elsevier Science Ltd, Water Research 9, vol. 31, pág. 2327-2339, 1998.

KRATOCHVIL, D. AND VOLESKY, B. **Multicomponent biosorption in fixed beds**. Elsevier Science Ltd Water Research 12, vol. 34, pág. 3186-3196, 2000.

LUNA, A. S.; DA COSTA, A. C.; HENRIQUES, C. A.; COSTA, A. L. H. **Competitive biosorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula***. Bioresource Technology 101, pág. 5104–5111, 2010.

LUNA, A. S.; DA COSTA, A. C.; HENRIQUES, C. A.; HERBST, M. H. **Electron Paramagnetic Resonance and Atomic Absorption Spectrometry as tools for the investigation of Cu(II) biosorption by *Sargassum filipendula***. Hydrometallurgy 86, pág. 105-113, 2007.

MACHADO, I. P. **“Avaliação Ambiental do Processo de Reciclagem do Chumbo”**, Campinas: FEM, UNICAMP, 2002. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

MATA Y.N.; BLÁZQUEZ M.L.; BALLESTER A.; GONZÁLEZ F.; MUÑOZ J.A. **Characterization of the biosorption of cadmium, lead and copper with the brown alga *Fucus vesiculosus***. Journal of Hazardous Materials 158, pág. 316–323, 2008.

MARINI, C. B. **Toxicidade e bioacumulação de cobre em micro-organismos fotoautotróficos**, Rio de Janeiro: FEQ, UERJ, 2009. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2009.

MARTSONSFOODCORP, 2009. Disponível em: www.martsonsfoodcorp.com/martsol_sub.html. Acessado em 01/2010.

MASSA CRÍTICA, 2010. Disponível em: scienceblogs.com.br/massacritica/2009/04/acid...Acessado em 01/2010.

MATHEICKAL, J. T.; YU, Q. **Biosorption of lead (II) and copper (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of Australian marine algae**. Bioresource Technology 69, pág. 223-229, 1998.

MCGILL UNIVERSITY, 2009. Disponível em: <http://biosorption.mcgill.ca/whatis.htm>. Acessado em 10/2009.

MCGILL UNIVERSITY, 2009. Disponível em: <http://biosorption.mcgill.ca/BT/BTbrief.htm>. Acessado em 10/2009.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. **A cinética do chumbo no organismo humano e sua importância para a saúde**. Ciência & Saúde Coletiva 1, vol. 9, 2004.

NAJA, G. e VOLESKY, B. **Behavior of the Mass Transfer Zone in a Biosorption Column**. Environmental Science & Technology 12, vol. 40, pág. 3996-4003, 2006.

PAGNANELLI F., M. TRIFONI, F. BEOLCHINI, A. ESPOSITO, L. TORO, F. VEGLIO. **Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems**. Process Biochemistry 37, pág. 115-124, 2001.

PAGNANELLI, F., ESPOSITO, A., VEGLI, F. **Multi-metallic modelling for biosorption of binary systems**. Water Research 36, pág. 4095-4105, 2002.

PANIGASSI, M.H.F. **“Balanço da Oferta e da Demanda de Cobre no Brasil”**, Campinas: IG, UNICAMP, 1993. Dissertação de Mestrado – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 1993.

PELCZAR, M. J; CHAN, E. C. S.; KRIEG, N. R. **Microbiologia: conceitos e aplicações**, vol. 2, 2ª ed. São Paulo: Makron Books, 1997.

PIETROBELLI, J. M. T. A. **Avaliação do potencial de bioissorção dos íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela macrófita *egeria densa***, Paraná: CECE, UNIOESTE, 2002. Dissertação de Mestrado - Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2002.

RIAZ M.; NADEEM R.; HANIF M. A.; ANSARI T. M.; REHMAN K.U. **Pb(II) biosorption from hazardous aqueous streams using *Gossypium hirsutum* (Cotton) waste biomass**. Journal of Hazardous Materials 161, pág. 88–94, 2008.

SAG Y.; TATAR B.; KUTSAL T. **Biosorption of Pb(II) and Cu(II) by activated sludge in batch and continuous-flow stirred reactors**. Bioresource Technology 87, pág. 27-33, 2003.

SANTOS, R.M, SILVA, M.C.G. **Remoção de chumbo e cádmio em argila**. Trabalho apresentado no VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, São Paulo, 2005.

SCIELO, 2009. Disponível em: [http:// www.scielo.br/pdf/babt/vjubilee/a04vjub.pdf](http://www.scielo.br/pdf/babt/vjubilee/a04vjub.pdf) . Acesso em: 11/2009.

SCIELO, 2007. Disponível em : www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-4042200600...Acessado em 01/2010.

SILVA, E.A. **Estudo da Remoção dos Íons Cromo (III) e Cobre (II) em Coluna de Leito Fixo Pela Alga Marinha *Sargassum* sp.**, Campinas: FEQ, UNICAMP, 2000. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

SILVA, J.F. **Análise experimental e Simulação do processo de bioadsorção de metais pesados (Pb, Zn e Ni) através da alga marinha *Sargassum* sp.**, Campinas: FEQ, UNICAMP, 2006. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

SINGH R.; CHADETRIKA R.; KUMARA R.; BISHNOIA K.; BHATIAA D.; KUMARA A.; BISHNOIA N. R.; SINGH N. **Biosorption optimization of lead(II), cadmium(II) and copper(II) using response surface methodology and applicability in isotherms and thermodynamics modeling.** Journal of Hazardous Materials, 2009, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.097.

SODRÉ, F. F. E LENZI, E. **Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos.** Química Nova 3, vol. 24, pág. 324-330, 2000.

WAPEDIA, 2009. Disponível em: wapedia.mobi/en/Monosaccharide. Acessado em 01/2010.

UNIFE Alessandro Dondoni Research, 2010. Disponível em: web.unife.it/progetti/chimica_nmr/research-f.htm. Acessado em 01/2010.

UNIMEP, 2007. Disponível em: <http://www.unimep.br/phpg/mostraacademica/anais/4mostra/pdfs/141.pdf>. Acessado em 09/2009.

UNIVERSIDADE DO MINHO, 2007. Disponível em: <http://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/6912>. Acessado 11/2009.

UNIVERSIDADE DO MINHO, 2008. Disponível em: <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/5135/1/CYTED-2001-B1-237%5b1%5d.pdf>. Acessado em 10/2009.

USLU, G.; TANYOL, M. **Equilibrium and thermodynamic parameters of single and binary mixture biosorption of lead (II) and copper (II) ions onto *Pseudomonas putida*: Effect of temperature.** Journal of Hazardous Materials B135, pág. 87–93, 2006.

VIEIRA, R. S. **Adsorção Competitiva dos Íons Cobre e Mercúrio em Membranas de Quitosana Natural e Reticulada**, Campinas: FEQ, UNICAMP, 2008. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2008.

VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. **Kinetics modelling of biosorption by algal biomass from binary metal solutions using batch contactors.** Biochemical Engineering Journal 38, pág. 319–325, 2007.

VOLESKY, B. e HOLAN, Z. R. **Biosorption of Heavy Metals.** Biotechnology Program 11, pág. 235-250, 1995.

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

VOLESKY, B. **Sorption and Biosorption.** Montreal, Canadá: BV Sorbex, Inc., 2003.

VOLESKY, B. E NAJA, G. **Biosorption technology: starting up an enterprise.** Int. J. Technology Transfer and Commercialisation, Vol. 6, Nos. 2/3/4, pág. 196-211, 2007.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)