

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESSORÇÃO DE METAIS DA ALGA MARINHA *SARGASSUM*
*FILIPENDULA***

Araceli Aparecida Seolatto

Mestre em Engenharia Química, UEM, 2005.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Eneida Sala Cossich

Prof^a. Dr^a. Célia Regina Granhen Tavares

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química, área de concentração de Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR – Brasil

Dezembro de 2008

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Araceli Aparecida Seolatto perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 11 de dezembro de 2008.

COMISSÃO JULGADORA



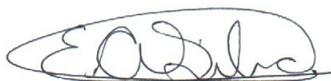
Profª Drª Eneida Sala Cossich
Orientadora



Profª Drª Célia Regina Granhen Tavares
Orientadora



Prof. Dr. Antonio Carlos Augusto da Costa
Membro



Prof. Dr. Edson Antonio da Silva
Membro



Profª Drª Márcia Teresinha Veit
Membro



Profª Drª Maria Angélica Simões Dornellas de Barros
Membro

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

S478d

Seolatto, Araceli Aparecida
Dessorção de metais da alga marinha *Sargassum filipendula*
/ Araceli Aparecida Seolatto. -- Maringá : [s.n.], 2008.
125 f. : il. color.

Orientadora : Prof. Dr. Eneida Sala Cossich, Célia Regina
Granhem Tavares.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá,
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2008.

1. Metais - Dessorção. 2. Alga marinha - Dessorção. 3.
Sargassum filipendula - Bioissorção. I. Universidade Estadual
de Maringá, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.
II. Título.

CDD 21.ed. 660.284245

*“Um dia você aprende que não deve se comparar com os outros,
mas com o melhor que você pode ser.
E aprende que realmente pode suportar,
que realmente é forte, e pode ir muito mais longe
depois de pensar que não se pode mais”.*

Willian Shakespeare

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, proteção, força, saúde, oportunidades e ensinamentos;

Aos meus pais queridos, pelo apoio incondicional e compreensão nos momentos de ausência;

As professoras orientadoras Eneida Sala Cossich e Célia Regina Granhen Tavares, pela orientação deste trabalho;

Aos alunos de iniciação científica, Maurício e Jeferson, pelo auxílio na execução dos trabalhos experimentais;

Ao professor, Edson Antonio da Silva, e ao colega, Tiago Dias Martins, pelo auxílio nas modelagens matemáticas;

Às amigas, Daiane e Roselene, pelo apoio, amizade, conselhos e companheirismo;

Aos professores, Terezinha Aparecida Guedes do Departamento de Estatística e Cláudio Celestino de Oliveira do Departamento de Química;

Aos amigos do DEQ pela amizade e companheirismo;

Ao Departamento de Engenharia Química e seus funcionários pelo auxílio, apoio técnico e material;

À CAPES pelo suporte financeiro;

Enfim, a todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

DESSORÇÃO DE METAIS DA ALGA MARINHA *SARGASSUM FILIPENDULA*

AUTORA: ARACELI APARECIDA SEOLATTO

ORIENTADORA: PROF^a ENEIDA SALA COSSICH, Dr. Eng.

PROF^a CÉLIA REGINA GRANHEN TAVARES, D.Sc.

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46-09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 11 de Dezembro de 2008. 150 p.

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho foi realizar um estudo da dessorção dos metais níquel, zinco e cromo da biomassa *Sargassum filipendula*.

Nos experimentos realizados em batelada, foram avaliadas quatro soluções eluentes (HCl, H₂SO₄, CaCl₂, MgSO₄, os dois últimos em pH 3) em grupos de design fatorial 4.2³ sendo avaliados ainda o teor de íon metálico, concentração inicial do eluente e razão sólido-líquido. As duas respostas analisadas foram a quantidade dessorvida e a perda de massa do biossorvente durante o processo de dessorção. Nos ensaios de dessorção em coluna de leito-fixado foram testados dois tipos de fluxos da solução eluente, o primeiro que operou com a passagem direta e o segundo com a recirculação do eluente. Em seguida, para avaliar o efeito da dessorção em ciclos subsequentes de biossorção, efluentes sintéticos compostos individualmente de níquel, zinco, cromo e da mistura binária (zinco e níquel) e ternária (níquel, zinco e cromo), foram submetidos a ciclos consecutivos de biossorção-dessorção em colunas de leito fixo, em sistema de recirculação do eluente. As curvas de ruptura foram analisadas pelo modelo de Bohart e Adams e as de dessorção foram ajustadas pelos modelos de Bohart e Adams, Tan e Liou, e modelos numéricos que consideram a dispersão axial e difusão intrapartícula. Ao final foram realizados testes de biossorção-dessorção com efluentes reais de indústrias de galvanoplastia com o mesmo procedimento utilizado para os sintéticos.

Os resultados mostraram que o teor de íon metálico, o tipo e concentração do eluente e a razão sólido líquido foram significativos na eficiência na dessorção e perda de massa em batelada. Além disso, várias interações entre os fatores mostraram-se significantes. Concluiu-se que as melhores condições operacionais na dessorção de níquel e zinco foram obtidas para os eluentes H_2SO_4 e $MgSO_4$, na maior concentração testada, maior teor de metal e menor razão sólido-líquido. A eficiência na dessorção da biomassa mostrou-se superior a 95% em batelada e 97% em colunas de leito fixo. Ao final dos ciclos realizados, verificou-se que a alga *Sargassum filipendula* continuava apresentando valores elevados de bioissorção dos metais níquel e zinco da solução, embora a perda de massa nos primeiros ciclos de dessorção tenha apresentado valores elevados, que foi confirmada pelas análises de carbono orgânico total, realizadas nos tanques dos eluentes, e de espectroscopia de infra-vermelho, na biomassa depois de utilizada. Na dessorção do cromo, foi possível atingir uma capacidade máxima de dessorção em torno de 60%. Além disso, os resultados das etapas posteriores de bioissorção foram afetados e houve uma considerável redução na eficiência. O método de Bohart e Adams mostrou-se eficiente na modelagem dos dados experimentais de bioissorção, enquanto que na dessorção, os melhores resultados foram obtidos com o modelo matemático com solução numérica.

A dessorção dos metais da biomassa que foi submetida ao processo de bioissorção com efluente real, composto por níquel e zinco, também apresentou-se eficiente e proporcionou a reutilização da biomassa em 10 ciclos de bioissorção-dessorção, removendo cerca de 7 vezes mais metal, que se a biomassa tivesse sido utilizada apenas uma vez.

Utilizando o processo de dessorção, foi possível utilizar uma menor quantidade de biomassa gerando menor quantidade de resíduo, no caso deste vir a ser disposto em aterros industriais. Além disso, o cálculo dos custos com os materiais utilizados mostrou que a regeneração da biomassa a partir da dessorção dos metais níquel e zinco, pelo eluente H_2SO_4 0,1 M, foi menor que se a biomassa tivesse sido trocada em cada etapa de bioissorção.

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que a dessorção pode apresentar-se como uma alternativa eficiente na regeneração de biomassas utilizadas no tratamento de águas residuárias contendo níquel e zinco. Neste caso, o processo de dessorção mostrou-se eficiente em todas as etapas realizadas, e foi possível remover grandes quantidades de metal com uma quantidade menor de bioissorvente. O processo de dessorção de níquel e zinco apresentou um baixo custo, além de ter facilitado o processo de tratamento que dispensou trocas sucessivas da biomassa.

METAL DESORPTION OF THE *SARGASSUM FILIPENDULA* SEAWEED**AUTHOR: ARACELI APARECIDA SEOLATTO****SUPERVISOR: PROF^a ENEIDA SALA COSSICH, D.Sc.****PROF^a CÉLIA REGINA GRANHEN TAVARES, D.Sc.**

Doctorate Thesis; Chemical Engineering Graduate Program, State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46-09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on 11th December 2008. 150 p.

ABSTRACT

The main objective of this work was to accomplish a desorption study of the nickel, zinc and chromium metals of the *Sargassum filipendula* biomass.

Four eluents were used (HCl, H₂SO₄, CaCl₂, MgSO₄, the last two in pH 3) in batch system, with groups of factorial design 4.2³. The charge of metallic ion, eluent initial concentration and solid-liquid ratio were analyzed. The two analyzed answers were the amount desorbed and the weight loss during the desorption process. Two desorption systems were tested in column, the first operated with the direct passage and the second with the eluent recirculation. Soon afterwards, to evaluate the desorption effects in subsequent biosorption cycles, synthetic effluents composed individually of nickel, zinc, chrome and of the binary mixture (zinc and nickel) and ternary (nickel, zinc and chrome) were submitted to consecutive biosorption-desorption cycles in fixed-bed columns in recirculation system. The rupture and desorption curves were adjusted by the Bohart and Adams and Tan and Liou models, solved analytically, and by a numeric method that consider the axial dispersion and diffusion intraparticle. Soon afterwards, biosorption-desorption tests were accomplished with real effluents of galvanoplasty industries with the same procedure used for the synthetic ones.

The results showed that all the factors were significant in the answers analyzed: desorption efficiency and weight loss in batch. Besides, several interactions among the factors

were shown significant. Analyzing the contribution of each factor, it was verified that the best operational conditions in the nickel and zinc desorption were obtained for the eluents H_2SO_4 and MgSO_4 , in the largest concentration, larger metal charge and smaller solid-liquid ratio tested. The biomass desorption efficiency was shown superior to 95% in batch and 97% in the fixed-bed columns, respectively. At the end of the tenth cycle, it was verified that *Sargassum filipendula* seaweed continued presenting high biosorption values of these metals in solution, although the weight loss in the first desorption cycle was presented high values, that it was confirmed by the analyses of total organic carbon, in the eluent tanks, and the infra-red spectroscopy, in the used biomass. For the chrome desorption, it was possible to reach a maximum capacity of desorption around 60%. Besides, the results of the subsequent biosorption stages were affected and there was a considerable efficiency reduction. The method of Bohart and Adams was shown efficient to modeling the experimental biosorption data, while in desorption, the best results were obtained with the mathematical model of numeric solution.

In the tests realized with real effluents, composed by nickel and zinc, it was verified that the desorption were also came efficient and it provided the biomass utilization in 10 biosorption-desorption cycles, removing about 7 times more metal, that if the biomass had just been used once.

Using the desorption process it was possible to use a smaller biomass amount, generating smaller residue amount, in case to come to be disposed in industrial embankments. Besides, the costs calculation of the materials used, showed that the costs with biomass regeneration by metals desorptions, for the nickel and zinc, regenerating with H_2SO_4 0,1 M was smaller than if the biomass had been to be changed in each biosorption stage.

With obtained results, it was conclude that desorption can come as an efficient alternative in the biomass regeneration, used in the wastewater treatments, containing nickel and zinc. Desorption process was shown efficient in all of the accomplished stages, and it was possible to remove great amounts of metal with a smaller biomass amount. The process of nickel and zinc desorption presented a low cost, besides having facilitated the treatment process that spared successive biomass changes.

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVO	1
2 REVISÃO	3
2.1 Indústrias Geradoras de Efluentes contendo Metais	3
2.1.1 A Indústria da Galvanoplastia.....	4
2.1.1.1 Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia.....	8
2.2 Metais Pesados	9
2.2.1 Níquel.....	10
2.2.2 Zinco.....	11
2.2.3 Cromo.....	12
2.3 Biossorção	15
2.3.1 Mecanismos de Remoção de Metais	16
2.3.2 Obtenção dos dados de Equilíbrio.....	16
2.3.2.1 Formas de Obtenção dos dados de Equilíbrio (Batelada X Contínuo)	16
2.3.2.2 Curvas de Ruptura.....	18
2.3.3 Materiais Biossorventes	20
2.3.4 Biossorção por Algas Marinhas	20
2.4 Dessorção	23
2.4.1 Parâmetros que Influenciam a Capacidade de Dessorção.....	27
2.4.1.1 Razão Sólido Líquido	27
2.4.1.2 pH.....	28
2.4.1.3 Temperatura.....	29
2.4.1.4 Eluentes.....	29
2.4.1.5 Concentração dos Eluentes	32
2.5 Modelagem Matemática na Adsorção e Dessorção	33
3 MATERIAL E MÉTODOS	34
3.1 Material	34

3.1.1	Biomassa	34
3.1.2	Solução dos Íons Metálicos.....	34
3.1.3	Eluentes	34
3.2	<i>Métodos</i>	35
3.2.1	Experimentos de Dessorção em Batelada	35
3.2.1.1	Preparação da Biomassa in Natura.....	35
3.2.1.2	Avaliação do Equilíbrio de Dessorção em Batelada.....	35
3.2.1.3	Avaliação dos Fatores significantes do Processo de Dessorção em Batelada	36
3.2.2	Experimentos de Dessorção em Coluna de Leito Fixo	38
3.2.2.1	Preparação e Operação da Coluna para Biossorção.....	38
3.2.2.2	Dessorção dos Metais	41
3.2.3	Determinação da Perda de Massa e Perda de Sítios Ativos	42
3.2.4	Modelagem Matemática nas Curvas de Ruptura e Dessorção	43
3.2.4.1	Modelo de Bohart e Adams	43
3.2.4.2	Modelo de Tan e Liou na Dessorção	46
3.2.4.3	Modelo da Dinâmica de Dessorção em Coluna de Leito Fixo (Método Numérico).....	47
3.2.5	Dessorção em Sistema Contínuo com Efluente Real	51
3.2.6	Tratamento dos Eluentes após a Dessorção	52
3.2.7	Classificação da Biomassa como Resíduo após os Ciclos de Biossorção-Dessorção	54
3.2.8	Avaliação dos Custos dos Materiais nos Processos Utilizados.....	54
4	<i>RESULTADOS E DISCUSSÃO</i>	55
4.1	<i>Experimentos em Batelada</i>	55
4.1.1	Avaliação do Equilíbrio de Dessorção em Batelada.....	55
4.1.2	Avaliação dos Fatores significantes do Processo de Dessorção dos Metais Níquel e Zinco em Batelada.....	57
4.1.2.1	Avaliação da Eficiência de Dessorção.....	59
4.1.2.2	Avaliação da Perda de Massa	62

4.1.3 Avaliação dos Fatores significantes do Processo de Dessorção de Cromo em Batelada.....	65
4.2 Experimentos de Dessorção em Colunas de Leito Fixo	68
4.2.1 Determinação da Melhor Configuração para o Processo de Dessorção: Passagem Direta ou Recirculação do Eluente.....	68
4.2.2 Dessorção de Metais em Ciclos Múltiplos.....	71
4.2.2.1 Níquel, Zinco e Mistura Binária (Níquel e Zinco).....	72
4.2.2.2 Cromo e a Mistura Ternária (Níquel, Zinco e Cromo).....	79
4.2.3 Determinação da Perda de Massa e Perda de Sítios Ativos do Biossorvente	82
4.2.4 Modelagem Matemática das Curvas de Ruptura e Dessorção	86
4.2.4.1 Curvas de Ruptura.....	86
4.2.4.2 Curvas de Dessorção.....	93
4.2.5 Dessorção em Sistema Contínuo com Efluente Real.....	101
4.2.6 Tratamento dos Eluentes após a Dessorção	105
4.2.7 Classificação da Biomassa como Resíduo após os Ciclos de Biossorção-Dessorção	106
4.2.8 Cálculo dos Custos dos Materiais Utilizados.....	117
5 CONCLUSÕES	112
6 REFERÊNCIAS.....	115
APÊNDICES	122

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma do pré-tratamento das peças em uma indústria de tratamento de superfícies.....	05
Figura 2. Fluxograma do processo de revestimento de níquel e cromo.....	06
Figura 3. Fluxograma do processo de revestimento de zinco	07
Figura 4. Distribuição de espécies do níquel em porcentagem versus o pH.....	11
Figura 5. Distribuição de espécies do cromo em porcentagem versus o pH.....	14
Figura 6. Curva de ruptura para leito fixo ($C/C_0 \times t$), sendo H_t altura total do leito.....	19
Figura 7. Representação do Processo de Dessorção por Troca-Iônica.....	24
Figura 8. Concentração de metal na saída da coluna: comportamento (a) ideal e (b) real	25
Figura 9. Efeito dos caminhos possíveis do eluente no interior da coluna	26
Figura 10. Módulo experimental para a bioissorção de metais.....	39
Figura 11. Discretização na direção axial	44
Figura 12. Fluxograma do processo de tratamento do efluente real realizado neste trabalho .	53
Figura 13. Cinética de Dessorção dos Metais estudados com os eluentes: (a) HCl 0,01 M, (b) H ₂ SO ₄ 0,01 M, CaCl ₂ 0,5% (pH 3) e MgSO ₄ 0,5% (pH 3).....	55
Figura 14. Cinética de Dessorção do Cromo: (a) HCl, (b) H ₂ SO ₄	56
Figura 15. Interações para a Dessorção(%) do Níquel.....	60
Figura 16. Interações para a Dessorção(%) do Zinco	60
Figura 17. Interações para a Perda de Massa (%) do bioissorvente na dessorção do Níquel ...	63
Figura 18. Interações para a Perda de Massa (%) do bioissorvente na dessorção do Zinco	63
Figura 19. Interações para a Dessorção (%) de Cromo.....	67
Figura 20. Interações para a Perda de Massa (%) do bioissorvente na dessorção do Cromo ...	68
Figura 21. Curvas de dessorção obtidas experimentalmente para passagem direta de eluente na coluna de leito-fixo.....	69
Figura 22. Curvas de dessorção obtidas para o ciclo único de recirculação de eluente nas colunas de leito-fixo para os metais (a) níquel, (b) zinco e (c) cromo.....	70

Figura 23. Curvas de (a) ruptura e (b) dessorção de cromo (III) nos 7 ciclos de bioissorção-dessorção utilizando o eluente H_2SO_4 0,1 M	72
Figura 24. Curvas de (a) ruptura e (b) dessorção de níquel (II) nos 10 ciclos de bioissorção-dessorção utilizando o eluente MgSO_4 3,5% (pH 3).....	72
Figura 25. Curvas de (a) ruptura e (b) dessorção de zinco (II) nos 10 ciclos de bioissorção-dessorção utilizando o eluente H_2SO_4 0,1 M	74
Figura 26. Curvas de (a) ruptura e (b) dessorção de zinco (II) nos 10 ciclos de bioissorção-dessorção utilizando o eluente MgSO_4 3,5% (pH 3).....	75
Figura 27. Curvas de (a) ruptura e (b) dessorção de cromo (III) nos 7 ciclos de bioissorção-dessorção utilizando o eluente H_2SO_4 5 M	79
Figura 28. Espectros de Infra-vermelho obtidos depois de diferentes tratamentos comparados à biomassa in-natura.....	85
Figura 29. Ajuste das Curvas de Ruptura de Níquel nos Ciclos: (a):1, (b):2, (c): 9 e (d):10, pelo método de Bohart Adams (alga regenerada com H_2SO_4 0,1M)	86
Figura 30. Ajuste das Curvas de Ruptura de Níquel nos Ciclos: (a):1, (b):2, (c): 9 e (d):10, pelo método de Bohart Adams (alga regenerada com MgSO_4 , 3,5%, pH 3)	87
Figura 31. Ajuste das Curvas de Ruptura de Zinco nos Ciclos: (a):1, (b):2, (c): 9 e (d):10, pelo método de Bohart Adams (alga regenerada com H_2SO_4 0,1 M)	87
Figura 32. Ajuste das Curvas de Ruptura de Zinco nos Ciclos: (a):1, (b):2, (c): 9 e (d):10, pelo método de Bohart Adams (alga regenerada com MgSO_4 , 3,5%, pH 3)	88
Figura 33. Ajuste das Curvas de Ruptura de Cromo nos Ciclos: (a):1, (b):2, (c): 6 e (d):7, pelo método de Bohart Adams (alga regenerada com H_2SO_4 5 M)	88
Figura 34. Ajuste das Curvas de Ruptura da Bioissorção Binária de Níquel e Zinco nos Ciclos: (a):1, (b):2, (c): 9 e (d):10 para o níquel e (e):1, (f):2, (g): 9 e (h):10 para o zinco, pelo método de Bohart Adams (alga regenerada com H_2SO_4 0,1 M)	89
Figura 35. Ajuste das Curvas de Ruptura da Bioissorção Binária de Níquel e Zinco nos Ciclos: (a):1, (b):2, (c): 9 e (d):10 para o níquel e (e):1, (f):2, (g): 9 e (h):10 para o zinco, pelo método de Bohart Adams (alga regenerada com MgSO_4 3,5%, pH 3)	90
Figura 36. Ajuste das Curvas de Dessorção de Níquel pela Passagem direta do Eluente (a): H_2SO_4 , (b) MgSO_4 por meio do método de Tan e Liou	93
Figura 37. Ajuste das Curvas de Dessorção de Níquel pela Passagem direta do Eluente (a): H_2SO_4 , (b) MgSO_4 por meio do método de Bohart e Adams	94

- Figura 38.** Ajuste das Curvas de Dessorção de Zinco pela Passagem direta do Eluente (a): H_2SO_4 , (b) MgSO_4 método de Bohart e Adams 94
- Figura 39.** Ajuste da Curva de Dessorção de Cromo pela Passagem direta do Eluente H_2SO_4 5M pelo modelo de Bohart e Adams 94
- Figura 40.** Ajuste das Curvas de Dessorção de Níquel pela Passagem direta do Eluente (a): H_2SO_4 , (b) MgSO_4 método LDF 95
- Figura 41.** Ajuste das Curvas de Dessorção de Zinco pela Passagem direta do Eluente (a): H_2SO_4 , (b) MgSO_4 método LDF 96
- Figura 42.** Ajuste das Curvas de Dessorção de Cromo pela Passagem direta do Eluente H_2SO_4 pelo método LDF 96
- Figura 43.** Ajuste das Curvas de Dessorção de Níquel nos Ciclos: (a):1, (b):2, (c): 9 e (d):10, pelo modelo da dinâmica de dessorção em coluna de leito fixo, com recirculação do eluente. (alga regenerada com H_2SO_4 0,1 M) 97
- Figura 44.** Ajuste das Curvas de Dessorção de Níquel nos Ciclos: (a):1, (b):2, (c): 9 e (d):10, pelo modelo da dinâmica de dessorção em coluna de leito fixo, com recirculação do eluente. (alga regenerada com MgSO_4 3,5%, pH 3) 98
- Figura 45.** Ajuste das Curvas de Dessorção de Zinco nos Ciclos: (a):1, (b):2, (c): 9 e (d):10, pelo modelo da dinâmica de dessorção em coluna de leito fixo, com recirculação do eluente. (alga regenerada com H_2SO_4 0,1 M) 98
- Figura 46.** Ajuste das Curvas de Dessorção de Zinco nos Ciclos: (a):1, (b):2, (c): 9 e (d):10, pelo modelo da dinâmica de dessorção em coluna de leito fixo, com recirculação do eluente. (alga regenerada com MgSO_4 3,5%, pH 3) 99

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Setores industriais geradores de efluentes contendo metais pesados	03
Tabela 2. Concentrações usuais em soluções eletrolíticas e águas de lavagem em galvanoplastia.....	08
Tabela 3. Caracterização média de efluentes de indústrias de galvanoplastia.....	09
Tabela 4. Biossorventes com capacidade competitiva de biossorção de metais	21
Tabela 5. Fatores e níveis para os experimentos de dessorção.....	36
Tabela 6. Planejamento fatorial para cada eluente empregado no processo de dessorção	37
Tabela 7. Eficiência na dessorção de níquel e perda de massa após um ciclo de biossorção-dessorção em batelada.....	57
Tabela 8. Eficiência na dessorção de zinco e perda de massa após um ciclo de biossorção-dessorção em batelada.....	58
Tabela 9. Teste de Tukey para a resposta “Eficiência na dessorção (%)” na dessorção de níquel e zinco com diferentes eluentes.....	59
Tabela 10. Teste de Tukey para a resposta “Perda de Massa (%)” na dessorção de níquel e zinco com diferentes eluentes	62
Tabela 11. Eficiência de dessorção de cromo e perda de massa após dessorção em batelada .	65
Tabela 12. Valores de massa dessorvida e eficiência de dessorção para a passagem direta e a recirculação de eluente	71
Tabela 13. Parâmetros de operação obtidos por meio das curvas de ruptura e de dessorção de níquel empregando o eluente H_2SO_4 0,1 M.....	73
Tabela 14. Parâmetros de operação obtidos por meio das curvas de ruptura e de dessorção de níquel empregando o eluente $MgSO_4$ 3,5% (pH 3)	73
Tabela 15. Parâmetros de operação obtidos por meio das curvas de ruptura e de dessorção de zinco empregando o eluente H_2SO_4 0,1 M.....	76
Tabela 16. Parâmetros de operação obtidos por meio das curvas de ruptura e de dessorção de zinco empregando o eluente $MgSO_4$ 3,5% (pH 3)	76
Tabela 17. Parâmetros de operação obtidos por meio das curvas de ruptura e de dessorção da mistura binária zinco e níquel empregando o eluente H_2SO_4 0,1 M	78

Tabela 18. Parâmetros de operação obtidos por meio das curvas de ruptura e dessorção mistura binária zinco e níquel empregando o eluente MgSO_4 3,5% (pH 3)	78
Tabela 19. Parâmetros de operação obtidos por meio das curvas de ruptura e de dessorção de cromo empregando o eluente H_2SO_4 5 M	80
Tabela 20. Parâmetros de operação obtidos das curvas de ruptura da mistura ternária de níquel, zinco e cromo utilizando o eluente H_2SO_4 (5 M).	81
Tabela 21. Parâmetros de operação obtido das curvas de dessorção da mistura ternária de níquel, zinco e cromo utilizando o eluente H_2SO_4 (5 M)	81
Tabela 22. Valores de COT (mg.L^{-1}) nas cinco primeiras etapas de dessorção de níquel e zinco por meio dos eluentes H_2SO_4 0,1 M e MgSO_4 3,5% (pH 3) em colunas de leito fixo.....	83
Tabela 23. Valores de COT (mg.L^{-1}) nas cinco primeiras dessorções para as colunas que realizaram o tratamento dos efluentes sintéticos de cromo e da mistura ternária	83
Tabela 24. Valores da constante de Bohart e Adams e função objetivo do ajuste das curvas de ruptura dos ciclos de 1, 2, 9 e 10 das colunas regeneradas com H_2SO_4 0,1 M para o níquel e o zinco (monocomponente).....	91
Tabela 25. Valores da constante de Bohart e Adams e função objetivo do ajuste das curvas de ruptura dos ciclos 1, 2, 9 e 10 das colunas regeneradas com MgSO_4 3,5% (pH 3) (monocomponente).....	91
Tabela 26. Valores da constante de Bohart Adams e função objetivo do ajuste das curvas de ruptura dos ciclos de 1, 2, 6 e 7 das colunas regeneradas com H_2SO_4 (5 M) para o cromo (monocomponente).....	91
Tabela 27. Valores da constante de Bohart Adams e função objetivo do ajuste das curvas de ruptura dos ciclos de biossorção-dessorção 1,2, 9 e 10 na remoção binária de Ni e Zn	91
Tabela 28. Valores da constante de Bohart e Adams e função objetivo do ajuste das curvas de dessorção realizada por meio da passagem direta dos eluentes H_2SO_4 e Mg SO_4	95
Tabela 29. Valores das constantes do modelo LDF e função objetivo do ajuste das curvas de dessorção realizada por meio da passagem direta dos eluentes H_2SO_4 e MgSO_4	96
Tabela 30. Parâmetros do modelo da dinâmica de dessorção em coluna de leito fixo, com recirculação do eluente do ajuste das curvas de dessorção dos ciclos 1, 2, 9 e 10 das colunas regeneradas com H_2SO_4 (monocomponente)	99
Tabela 31. Parâmetros do modelo da dinâmica de dessorção em coluna de leito fixo, com recirculação do eluente do ajuste das curvas de dessorção dos ciclos 1, 2, 9 e 10 das colunas regeneradas com MgSO_4 3,5% (pH 3) (monocomponente).....	100

Tabela 32. Parâmetros do modelo da dinâmica de dessorção em coluna de leito fixo, com recirculação do eluente do ajuste das curvas de dessorção dos ciclos 1, 2, 6 e 7 das colunas regeneradas com H ₂ SO ₄ 5 M para o cromo (monocomponente)	100
Tabela 33. Parâmetros do modelo da dinâmica de dessorção em coluna de leito fixo, com recirculação do eluente do ajuste das curvas de dessorção dos ciclos 1,2, 9 e 10 na remoção binária de Ni e Zn.....	101
Tabela 34. Parâmetros do modelo da dinâmica de dessorção em coluna de leito fixo, com recirculação do eluente do ajuste das curvas de dessorção de Ni, Zn e Cr	101
Tabela 35. Caracterização do efluente de duas indústrias de galvanoplastia.....	102
Tabela 36. Dados obtidos das curvas de ruptura e dessorção de zinco nos 10 ciclos realizados no tratamento do efluente da Indústria 1	103
Tabela 37. Dados obtidos das curvas de ruptura e dessorção de níquel nos 10 ciclos realizados no tratamento do efluente da Indústria 2	104
Tabela 38. Dados obtidos das curvas de ruptura e dessorção de cromo nos 7 ciclos realizados no tratamento do efluente da Indústria 2	104
Tabela 39. Parâmetros avaliados nos testes de lixiviação	106
Tabela 40. Parâmetros avaliados nos testes de solubilização	106
Tabela 41. Cotação dos materiais utilizados (setembro/2008)	108
Tabela 42. Total do processo 1 (biomassa regenerada 10 vezes com H ₂ SO ₄ 0,1M)	108
Tabela 43. Total do processo 2 (biomassa regenerada 10 vezes com MgSO ₄ 3,5% (pH 3))..	109
Tabela 44. Total do processo 3 (biomassa regenerada 10 vezes com H ₂ SO ₄ 5 M)	109
Tabela 45. Total do processo 4 (10 ciclos de biossorção sem regeneração da biomassa)	110

NOMENCLATURA

Latinas

C	Concentração do metal no seio da fase fluida (mg L^{-1})
C_0	Concentração da solução que foi alimentada à coluna (mg L^{-1})
C^E	Concentração do eluente (mg L^{-1})
C_f^E	Concentração de metal na solução eluente ao final da recirculação (mg L^{-1})
$C_{\text{máx}}$	Concentração máxima dessorvida (mg L^{-1})
C_s	Concentração de metal na saída da coluna (mg L^{-1})
D_L	Coefficiente de dispersão axial da fase fluida ($\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)
k_a	Constante cinética de adsorção ($\text{L} \cdot \text{meq}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);
k_d	Constante cinética de dessorção (meq^{-1});
M	Massa do bioissorvente na bioissorção (g)
m^{inicial}	Massa do bioissorvente no início da dessorção (base seca) (g)
m^{final}	Massa do bioissorvente ao final da dessorção (base seca) (g)
m_{ad}	Massa de metal bioissorvida na biomassa no ciclo anterior de bioissorção (g)
m_d	Massa de metal dessorvida (g)
q	Quantidade de metal bioissorvida por grama de bioissorvente (mg g^{-1});
q_{eq}	Quantidade de metal bioissorvida no equilíbrio (mg g^{-1});
Q	Vazão volumétrica (mL min^{-1});
Δt	Zona de bioissorção global (h)
t	Tempo (h)
t_b	Tempo de ruptura (h)
t_e	Tempo de exaustão (h)
u_0	Velocidade intersticial da fase fluida ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$);
V_F	Volume da solução eluente utilizada (L),
Z	Altura do leito (cm)
Z_{TM}	Comprimento da zona de transferência de massa (cm)

Gregas

ε	Porosidade do leito
ρ_{bed}	Densidade do leito ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$);

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO

Os metais são empregados em uma série de processos industriais e mesmo após o tratamento convencional podem estar presentes nas águas residuais. O setor de galvanoplastia, em particular, utiliza com maior frequência os metais zinco, níquel e cromo, que assim como os demais metais pesados, não são biodegradáveis e depois de ingeridos acumulam-se no organismo humano. A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda que as concentrações máximas aceitáveis dos metais níquel, zinco e cromo na água potável sejam de 2,0, 5,0 e 0,5 mg.L⁻¹ respectivamente.

Existem diversos métodos de remoção de metais de efluentes, tais como a precipitação química, extração por meio de solventes, separação por membrana, eletrólise, etc., especialmente quando os mesmos estão presentes em altas concentrações. No entanto, esses métodos apresentam muitas desvantagens tais como a remoção incompleta de metal, custos elevados com equipamentos, reagentes e energia elétrica (HERRERO *et al.*, 2008). A biossorção é a captação passiva de íons metálicos de materiais biológicos, e é uma tecnologia que vem emergindo na remoção de íons metálicos de soluções contaminadas. É de grande importância, uma vez que apresenta baixo custo de operação, alta eficiência e possível regeneração do biossorvente (VIJAYARAGHAVAN e PRABU, 2006). Dentre os diversos tipos de biossorventes, a alga marinha marrom apresenta-se como um material bastante promissor, uma vez que se encontra em grande quantidade nos oceanos, e é renovável. Por esta razão, a biossorção tem sido muito empregada como uma alternativa de tratamento ou complementar ao tratamento de águas residuais.

Diversos estudos têm sido realizados com inúmeras espécies de algas na biossorção de metais pesados, no entanto, o processo de dessorção tem sido pouco estudado. Na dessorção obtém-se uma solução concentrada do metal, e para se obter a recuperação dos metais extraídos da fase líquida é necessário que se efetue a retirada deste do material biossorvente, possibilitando sua utilização em outro ciclo de biossorção (VOLESKY, 2001).

A dessorção de metais pesados de biossorventes pode ser alcançada utilizando vários eluentes. Entretanto, estes eluentes interagem diferentemente com a biomassa carregada de metal, resultando em diferentes porcentagens de dessorção (SUHASINIA *et al.*, 1999).

Além disso, a aplicação em escala industrial do processo de biossorção requer investigações quanto à viabilidade da regeneração (dessorção) da biomassa, pois desta forma, é possível operar as colunas de leito fixo em ciclos (biossorção-dessorção) utilizando diversas soluções eluentes (sais, ácidos, bases), evitando trocas sucessivas de biomassa que por sua vez,

resultaria em uma economia no que se refere à sua obtenção, além de diminuir a quantidade de resíduo gerado.

Torna-se necessário ainda, realizar estudos para a comparação do desempenho do bioissorvente regenerado com o bioissorvente original a fim de verificar se a biomassa apresenta capacidade satisfatória nos ciclos sequenciais, justificando assim sua reutilização.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar tecnicamente a dessorção dos metais níquel, zinco e cromo da alga marinha *Sargassum filipendula* para posterior reutilização da biomassa. Para que este objetivo fosse alcançado, várias etapas em escala de bancada foram realizadas, entre elas:

- determinação do tempo necessário para efetuar a dessorção dos metais do bioissorvente em reator batelada;
- determinação, em sistema batelada, das condições razão sólido-líquido, tipo e concentração de eluente para que o processo de dessorção fosse o mais eficiente, e que ao mesmo tempo não provocasse elevada perda de massa;
- avaliação do processo de bioissorção-dessorção nas condições pré-estabelecidas, em ciclos seqüenciais, em sistema contínuo;
- modelagem matemática das curvas de ruptura em vários ciclos de bioissorção, assim como, a modelagem das curvas de dessorção;
- aplicação dos eluentes mais eficientes na regeneração da biomassa no tratamento de efluentes reais de indústrias de galvanoplastia;
- avaliação do tipo de resíduo sólido resultante após o processo de dessorção, a partir de testes de lixiviação e solubilização da biomassa.

2. REVISÃO

2.1. INDÚSTRIAS GERADORAS DE EFLUENTES CONTENDO METAIS

A água, o ar e o solo podem absorver resíduos de atividade humana até certo limite, sem serem afetados. Os problemas de poluição surgem quando a produção de resíduos pelo sistema ultrapassa a capacidade de reciclagem ou diluição natural (GUAZZELLI, 1992).

O estudo de efluentes contendo metais é particularmente importante uma vez que os mesmos acumulam-se através dos níveis tróficos não se decompondo como acontece com a matéria orgânica.

O despejo de resíduos sólidos ou líquidos pode prejudicar a qualidade das águas. Por conseguinte, as atividades industriais devem evitar a presença de contaminantes nas águas de processos (COSTA, 1998).

Na Tabela 1, são apresentados os principais setores industriais que geram efluentes contendo metais pesados.

Tabela 1. Setores industriais geradores de efluentes contendo metais pesados.

<i>Setor Industrial</i>	<i>Metais processados</i>
Indústria de Tratamento de Superfícies	Cd, Cr, Cu, Ni, Zn
Indústria de papel	Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn
Indústria petroquímica, fábrica de reagentes orgânicos	Cd, Cr, Fe, Hg, Pb, Sn, Zn
Fábrica de produtos: álcalis, cloretos e reagentes inorgânicos	Cd, Cr, Fe, Hg, Pb, Sn, Zn
Fertilizantes	Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Ni, Zn
Refino do Petróleo	Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Ni, Zn
Fundições que trabalham com aço	Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Ni, Sn, Zn
Fundições que trabalham com metais não-ferrosos	Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn
Motores de veículos, revestimento de aeronaves	Cd, Cr, Cu, Hg, Ni
Vidro, cimento, produtos de amianto	Cr
Fábricas de produtos têxteis	Cr
Curtimento e tingimento do couro	Cr
Plantas geradoras de energia por turbinas a vapor	Cr, Zn
Geração de energia elétrica pela queima de carvão	Cd, Cu, Mn, Zn
Indústria nuclear	U, Th, Ra, Sr, Eu, Am

Segundo VOLESKY (2001), devido à progressiva implantação de leis mais rigorosas com relação às descargas de efluentes contendo metais, essas indústrias necessitam investir no

desenvolvimento de técnicas para a remoção e recuperação de metais de suas águas residuárias.

No Brasil, segundo a Legislação Federal (CONAMA Resolução nº357 de 17/03/05), o lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderá ser feito, direta e indiretamente, nos corpos de água de classe 1 a 8, desde que atendam às condições dispostas na Resolução, e não venha a fazer com que os limites estabelecidos para as respectivas classes sejam ultrapassados. Os valores máximos admissíveis para despejo dos íons níquel, zinco e cromo (III)A, objetos de estudo deste trabalho, correspondem a 2,0, 5,0 e 0,5 mg.L⁻¹, respectivamente.

2.1.1. A INDÚSTRIA DA GALVANOPLASTIA

A galvanoplastia é um processo pelo qual se dá proteção superficial, por meio de processos eletroquímicos a determinadas peças, fazendo com que as mesmas tenham maior durabilidade. Neste processo é feita uma eletrólise e deposita-se um metal na superfície do outro. Este procedimento é empregado para os mais diversos fins, principalmente para proteger as superfícies metálicas contra a ação de intempéries, ataque de produtos químicos, água salgada e outros (PÔRTO, 2003).

Não existe uma estatística oficial sobre o tamanho do mercado brasileiro de processos químicos para tratamento de superfície. Porém, a Associação Brasileira de Tratamento de Superfície calcula que o setor tenha movimentado algo em torno dos US\$ 200 milhões no último ano. Este faturamento é dividido praticamente ao meio entre os processos de pré-tratamento de superfície para posterior pintura ou proteção a óleo, e a galvanoplastia, a qual por sua vez é dividida em duas categorias: acabamentos decorativos (80% deste segmento), e acabamentos técnicos, para peças que exigem tratamento anticorrosivo. Em 2007 o setor apresentou um aumento de vendas em volume da ordem de 11% e a estimativa é de que em 2008 o desempenho seja ainda melhor, com um crescimento de 15% (ZAPAROLLI, 2008).

O processo de galvanoplastia se destaca pelo significativo consumo de água. Os efluentes destas indústrias são constituídos, principalmente, pelas águas de lavagem de peças (90% do consumo de água). As matérias-primas empregadas nestes processos resultam, com poucas exceções, em resíduos extremamente venenosos para os seres vivos. Estes resíduos são representados principalmente por metais pesados, que apresentam forte tendência a

bioacumulação (PÔRTO, 2003). As Figuras 1, 2 e 3 apresentam os fluxogramas dos processos de desengraxe, niquelagem+cromagem e zincagem, respectivamente.

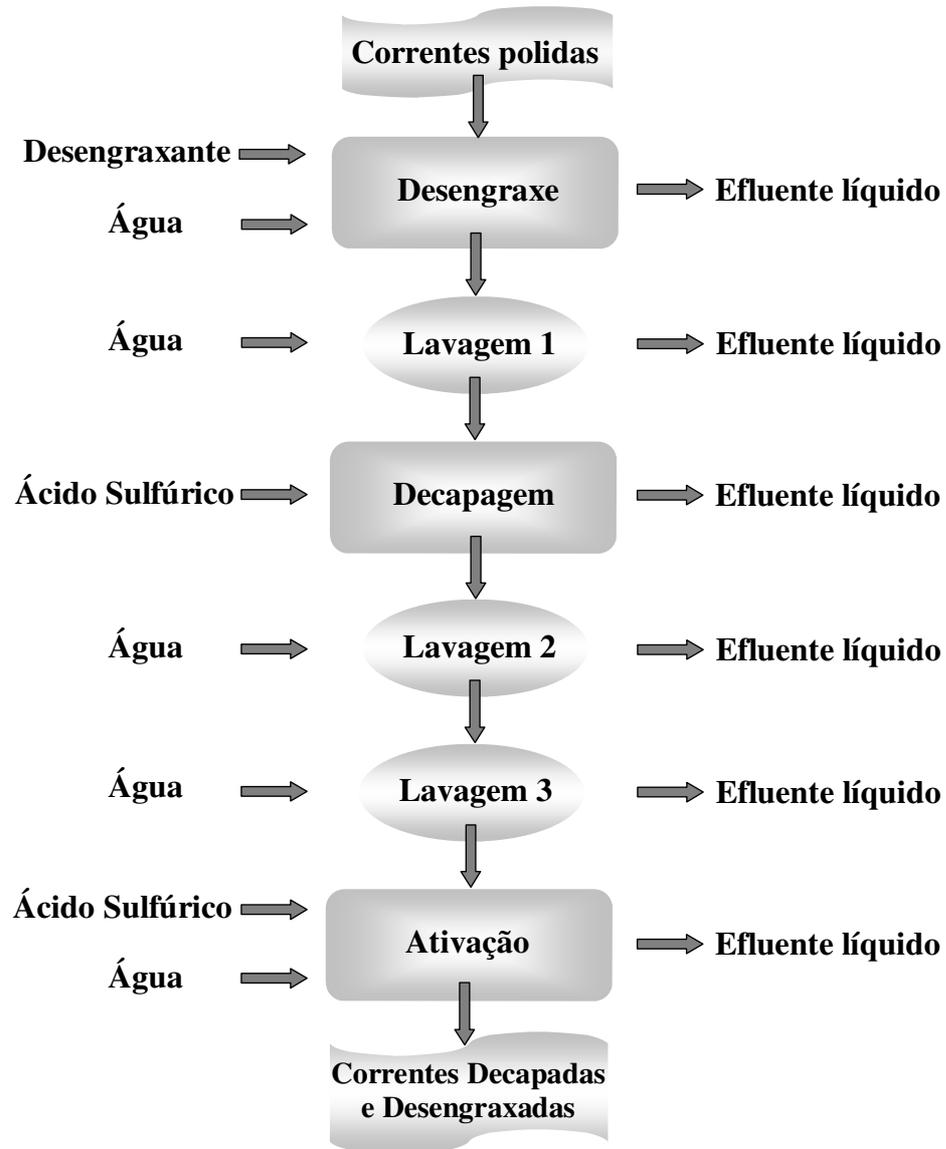


Figura 1. Fluxograma do pré-tratamento das peças em uma indústria de tratamento de superfícies. (Fonte: ZAPAROLLI, 2008)

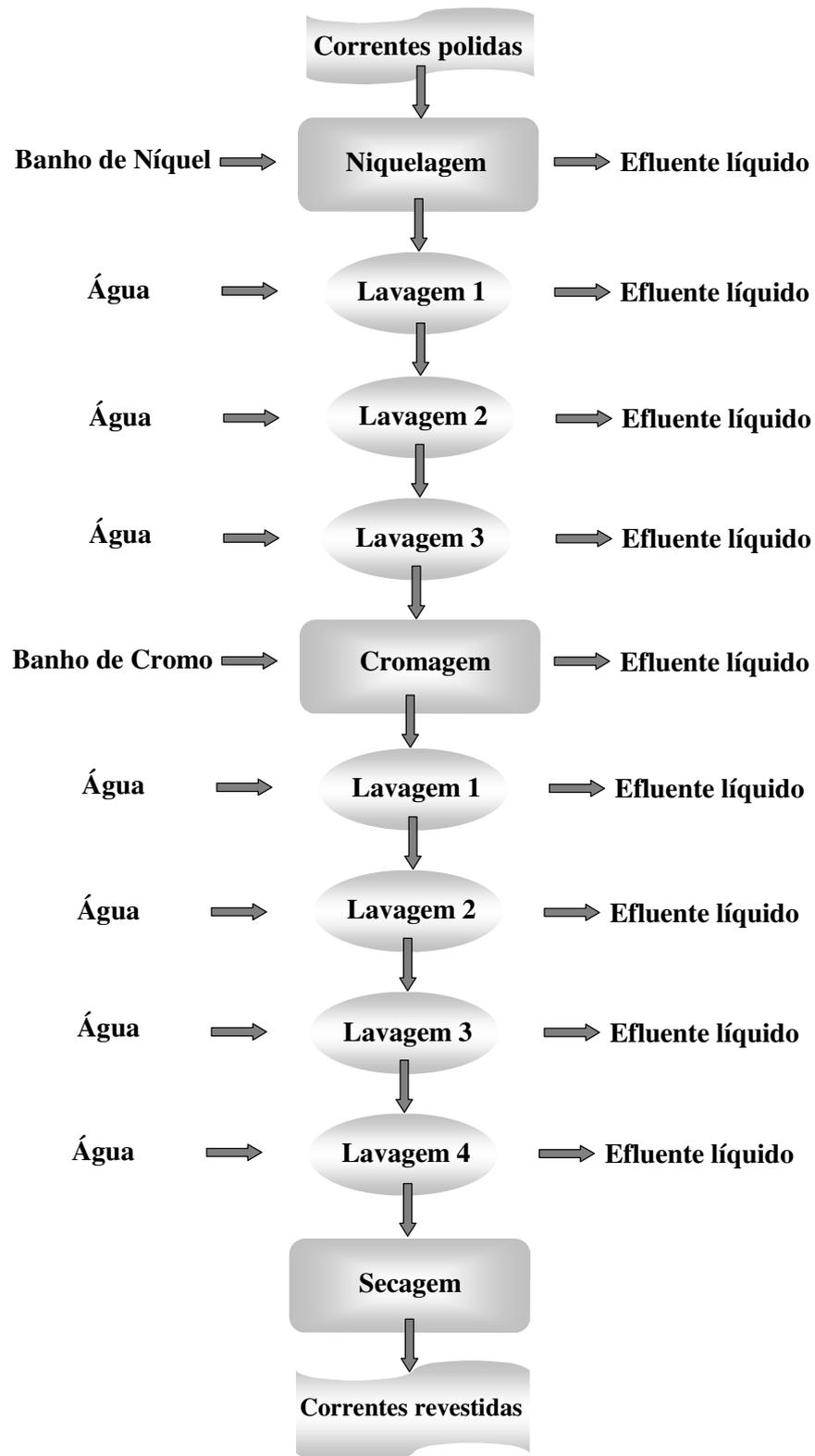


Figura 2. Fluxograma do processo de revestimento de níquel e cromo.

(Fonte: ZAPAROLLI, 2008)

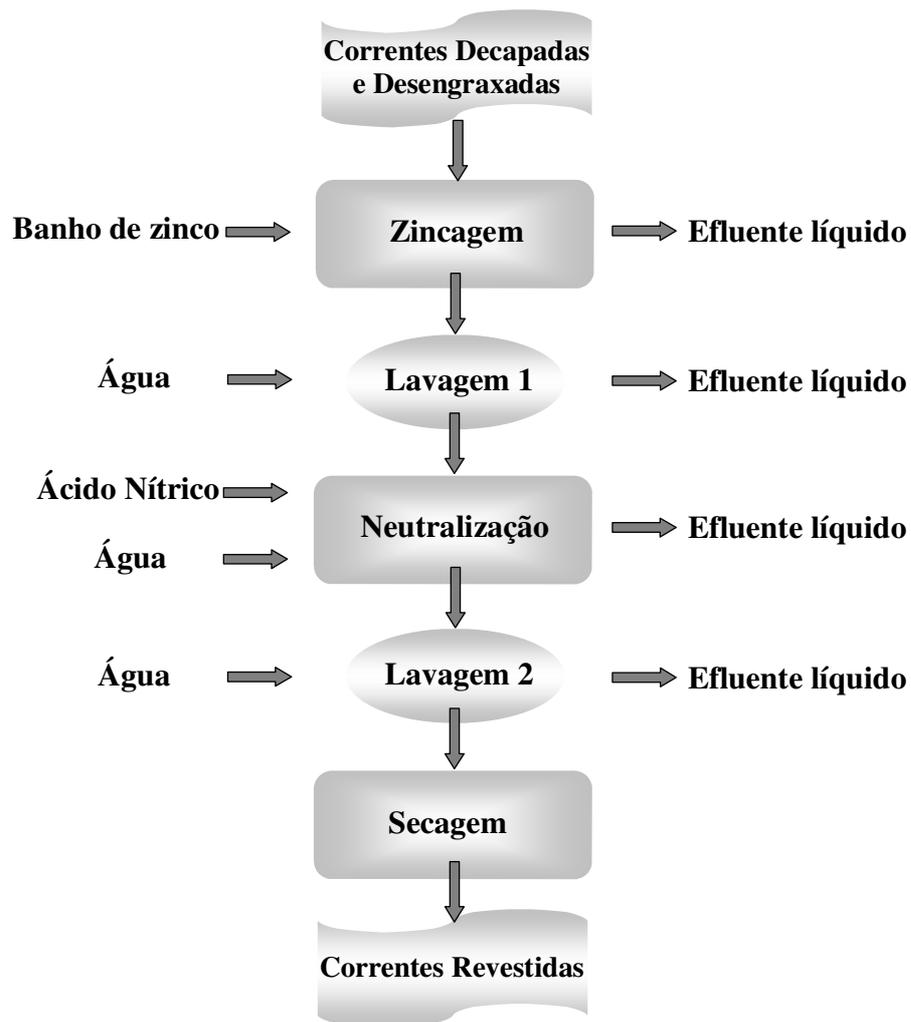


Figura 3. Fluxograma do processo de revestimento de zinco.

(Fonte: ZAPAROLLI, 2008)

Embora o objetivo em todos os processos de galvanoplastia seja proteger a superfície de peças metálicas contra oxidações, causadas por agentes agressivos, existe uma grande variação nas etapas do processo, nos reagentes e metais utilizados. Estes objetivos vão desde o aspecto puramente decorativo, como é o caso das indústrias de folheados (jóias), até a necessidade de proteger contra a corrosão grandes estruturas metálicas, tanques, tubulações, ferramentas, máquinas e veículos, evitando assim grandes prejuízos econômicos e riscos à vida humana (BOSCO *et al.*, 2003).

2.1.1.1. Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia

Os efluentes líquidos gerados na indústria galvânica provem das operações de limpeza de peças brutas, das soluções perdidas ou arrastadas durante o processo, do eventual descarte dos banhos, das águas de lavagem do piso e, principalmente, do descarte das águas de enxágue das peças retiradas dos banhos eletroquímicos.

A elevada carga tóxica dos efluentes líquidos gerados no processo de galvanoplastia é composta, principalmente, por sais de cianeto e metais pesados como cobre, níquel e cromo, entre outros, que podem estar presentes nas formas solúvel e insolúvel. Via de regra, o tratamento desses efluentes é realizado por processos em sistemas físico-químicos em batelada, gerando uma grande quantidade de lodo, classificado como resíduo perigoso, de acordo com a NBR 10.004, da ABNT. Entre os resíduos sólidos gerados, embora em menor quantidade que o lodo galvânico, pode-se citar aqueles provenientes da filtração ou de processos de tratamento para aumento da vida útil dos banhos, como por exemplo, carvão ativado, óleo usado, lodo metálico, além é claro, das embalagens de produtos químicos (BERNARDES *et al.*, 2000; PACHECO, 2002.b; citados em VEIT, 2006).

Os efluentes líquidos de indústrias de galvanoplastia devem ser tratados em níveis aceitáveis, conforme exigido pelos órgãos de fiscalização, nas próprias Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) das empresas, antes de serem lançados na rede pública ou nos corpos d'água receptores. Efluentes brutos quando lançados na rede pública de esgotos, sendo tratados juntamente com o esgoto doméstico em estações de tratamento municipais, resultam em problemas como a diminuição da degradação biológica da matéria orgânica, devido à intoxicação microbiana e a contaminação do lodo com metais pesados (COSTA, 1998).

Tabela 2. Concentrações usuais em soluções eletrolíticas e águas de lavagem em galvanoplastia.

<i>Banho</i>	<i>Concentração do Banho (mg.L⁻¹)</i>	<i>Concentração do Tanque de Lavagem (mg.L⁻¹)</i>	<i>Limites de Lançamento (CONAMA N° 357 17/03/05) (mg.L⁻¹)</i>
Ni	82000	170 a 860	2,0
Cr	207000	430 a 2160	0,5
Cu	12400	2,8 a 14	1,0
CN	28000	58 a 290	0,2

Fonte: CETESB (1985) citado por VEIT (2006)

No estado do Paraná, os parâmetros solicitados na fiscalização de empresas do setor galvânico são, em sua maioria, os mesmos parâmetros de lançamento fixados pela Resolução nº357, com exceção dos parâmetros de DQO (Demanda Química de Oxigênio) e DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio). A Tabela 3 mostra a composição média de alguns poluentes comumente encontrados em efluentes de indústrias de galvanoplastia.

Tabela 3. Caracterização média de efluentes de indústrias de galvanoplastia.

Parâmetros	Média	Mínimo	Máximo
Temperatura (°C)	25	20	28
Cianeto (mg.L ⁻¹)	16,3	0,026	53
Cobre (mg.L ⁻¹)	12,9	0,1	52,5
Cromo VI (mg.L ⁻¹)	5,4	0,018	26,6
Cromo total (mg.L ⁻¹)	13,8	0,14	62,5
Ferro (mg.L ⁻¹)	10,1	0,5	42,8
Níquel (mg.L ⁻¹)	9,9	0,05	44,5
Óleos e graxas (mg.L ⁻¹)	98	1,0	868
pH	5,68	1,6	9,5
Resíduo não filtrável (mg.L ⁻¹)	473	8	2450
Resíduo sedimentável (mg.L ⁻¹)	1,98	0,1	8,5
Sulfato (mg.L ⁻¹)	107	12	650
Zinco (mg.L ⁻¹)	22,3	0,16	260

FONTE: CETESB/SP

2.2. METAIS PESADOS

Os resíduos contendo metais como o cádmio, cromo, manganês e níquel possuem alto poder de contaminação e, com facilidade, atingem os lençóis freáticos ou mesmo reservatórios e rios, que são fontes de abastecimento de água das cidades (JIMENEZ *et al*, 2004).

Os metais pesados não podem ser destruídos e são altamente reativos, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Quando estes compostos são encontrados no meio aquático, sua presença é atribuída às diversas atividades industriais.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) divulgou uma lista de poluentes orgânicos e inorgânicos encontrados em efluentes e que provocam sérios problemas à saúde. A relação é composta pelos metais antimônio, arsênico, berílio, cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, selênio, prata, tálio e zinco (TUNALI e AKAR, 2005).

A seguir serão apresentadas algumas considerações sobre os metais níquel, zinco e cromo, objetos de estudo deste trabalho.

2.2.1. NÍQUEL

O níquel se apresenta como um metal branco prateado, similar em muitos aspectos ao metal ferro, porém com uma boa resistência à oxidação e à corrosão. É utilizado principalmente na melhoria de resistência mecânica a altas temperaturas, resistência à corrosão e outras propriedades, para uma ampla faixa de ligas ferrosas e não-ferrosas. Outras propriedades que se destacam são: as condutividades térmica e elétrica, como também uma excelente propriedade magnética. Propriedades que fazem do níquel e suas ligas, metais bastante valiosos.

A maior parte da produção mundial de níquel é destinada à fabricação de ligas:

- ✓ aços inoxidáveis para a indústria de construção metalomecânica;
- ✓ aços especiais para a indústria aeronáutica;
- ✓ cupro-níquel para a cunhagem de moedas;
- ✓ cromo-níquel para cutelaria;
- ✓ ferro-níquel para magnetes;
- ✓ cobre-níquel-zinco (prata alemã) para objetos decorativos e de uso doméstico, etc.

Uma fração importante da produção é utilizada no revestimento de peças metálicas (niquelagem), com fins decorativos e como proteção contra a corrosão.

O níquel forma uma grande quantidade de compostos e complexos nos quais apresenta os estados de oxidação (-I), (0), (+I), (+II), (+III), (+IV). Sua seletividade é função do seu estado de oxidação (+II), capaz de formar uma variedade de compostos de coordenação, podendo-se encontrar neste estado, compostos como o hidróxido $\text{Ni}(\text{OH})_2$, o óxido NiO , sais de todos os ácidos inorgânicos e de grande número de ácidos orgânicos.

Na Figura 4 é apresentado o diagrama de especiação para o íon níquel.

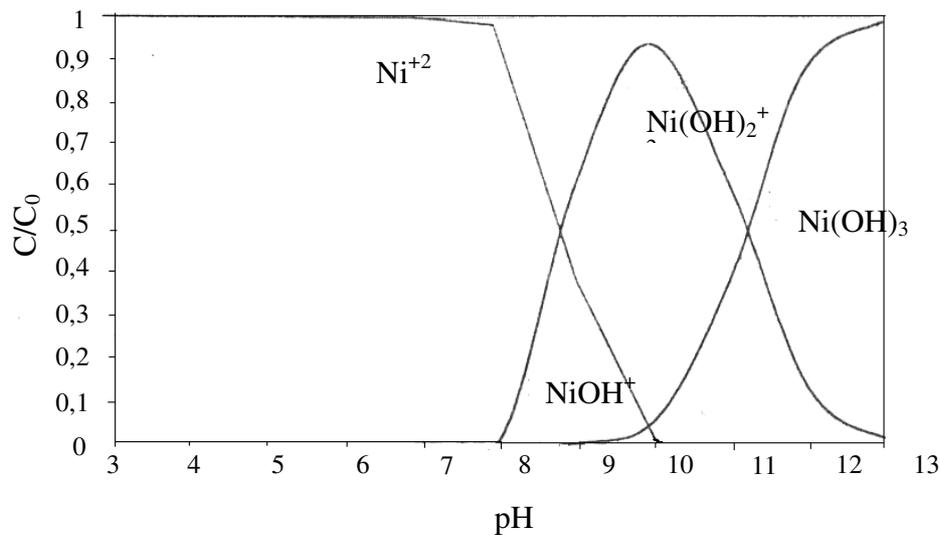


Figura 4. Distribuição de espécies do íon níquel em porcentagem *versus* o pH.

FONTE: COSTA, 1998

O níquel é moderadamente tóxico para os mamíferos. Nos seres humanos a dose diária necessária de níquel é baixa, em torno de 100 μg . A deficiência desse elemento pode provocar desorganização estrutural e alteração das propriedades das membranas celulares. Também pode estar ligada ao baixo nível de glicose no sangue, crescimento ósseo anormal, alteração do metabolismo do cálcio, vitamina B12 e nutrientes energéticos.

Contrariamente, efeitos tóxicos são manifestados pelo excesso do elemento, que pode decorrer da exposição ao pó de níquel ou $[Ni(CO)_4]$ elevando a probabilidade de (COSTA, 2008):

- ✓ Desenvolver câncer de pulmão, nariz, laringe e próstata;
- ✓ Embolia pulmonar;
- ✓ Falhas respiratórias;
- ✓ Asma e bronquite crônica;
- ✓ Reações alérgicas como erupções cutâneas.

2.2.2. ZINCO

A primeira extração e fundição do metal impuro ocorreu na China, por volta do ano 1000 d.C. Somente no século XVII que chegou a primeira barra de zinco ao Ocidente,

historicamente muito tarde se compararmos com o ferro, o cobre ou o chumbo. Nessa época o metal ainda não tinha um nome universalmente aceito, sendo conhecido como tutanego, estanho indiano ou calamina (óxido de zinco), consoante a região.

O zinco encontra-se na crosta terrestre, associado a outros metais como o cobre e o chumbo. Os depósitos de zinco estão dispersos por todo o mundo, sendo muito comum encontrar massivos depósitos de zinco com bastante ferro misturado.

O zinco metálico é usado na produção de ligas ou na galvanização de estruturas de aço. Este processo consiste na eletrodeposição de uma fina película de zinco sobre as peças a proteger. Utiliza-se a galvanização para proteger estruturas de edifícios ou partes constituintes de automóveis e barcos. O zinco pode também ser um aditivo de certas borrachas e tintas. Uma das ligas mais importantes de zinco é o bronze, que consiste na mistura deste elemento com o cobre. O bronze é mais dúctil do que o cobre e tem uma resistência à corrosão bastante superior. O zinco pode ainda utilizar-se como eletrodo nas vulgares pilhas secas.

Os principais compostos de zinco são o óxido (ZnO), utilizado nas indústrias cerâmica e das borrachas e ainda na fabricação de tintas. O sulfato de zinco ($ZnSO_4$) tem aplicação na indústria têxtil e no enriquecimento de solos pobres em zinco. O cloreto de zinco é usado para preservar madeiras bem como desodorizante em diversos fluidos. Este composto pode também ser usado em pilhas secas.

O zinco desempenha um papel vital no desenvolvimento animal. Uma dieta rica em zinco diminui o risco de hemorragias e melhora a cicatrização das feridas. Na agricultura, o zinco é usado como suplemento nutritivo para promover o crescimento das plantas. Porém, há certos sais de zinco quando ingeridos pode provocar náuseas e diarreia. A inalação de óxido de zinco pode provocar lesões nos pulmões e, de um modo geral, em todo o sistema respiratório.

2.2.3. CROMO

A descoberta de um mineral por Lehman, em 1776, de cor vermelho laranja brilhante proveniente da Sibéria, proporcionou o início do conhecimento de um novo elemento: o cromo. A princípio, pensava-se que este mineral fosse um sal de chumbo, mas em 1797, Vauquelin e Klaproth estabeleceram que o mineral era um sal de um ácido derivado de um novo elemento. Vaulekin o denominou de cromo, do grego “cor”, porque todos os seus compostos eram coloridos. O mineral em questão era a cromita.

O cromo é um metal branco, brilhante, duro e quebradiço. À temperaturas baixas é bastante resistente. Não é oxidado pelo ar mesmo em presença de umidade. Quando o material é aquecido apenas perde o brilho superficialmente. A quente, o cromo também se combina diretamente com halogênios, enxofre, carbono, nitrogênio, silício, boro e alguns metais. O cromo dissolve-se em ácidos clorídrico ou sulfúrico diluídos. Porém, o ácido nítrico, seja diluído ou concentrado, não tem qualquer ação sobre o metal.

O cromo é usado extensivamente nas indústrias de galvanoplastia (produção de camadas protetoras por eletrodeposição sobre peças metálicas), fabricação de aços especiais, curtume e como biocida na água de resfriamento de usinas elétricas (VOLESKY, 1990). Um dos principais compostos de cromo utilizado na indústria química é CrO_3 . Ele é usado como pigmento em tintas, borracha e cimento, e como catalisador em uma grande variedade de reações, incluindo a fabricação de polietileno e de butadieno (LEE, 1997).

Como todos os metais de transição, o cromo pode existir sob muitos estados, de Cr^0 até Cr^{6+} . O Cr^{3+} tem ocorrência natural no ambiente, enquanto Cr^{6+} e Cr^0 , são geralmente produzidos por processos industriais.

O estado de oxidação +3 é o mais estável do elemento. O Cr^{+3} forma dois diferentes tipos de íons em solução aquosa. Um deles é o íon hidratado $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$, em geral, simplesmente escrito como Cr^{+3} . Segundo NIGHTINGALE (1958), o raio iônico é bastante pequeno, 0,64 Å, porém pode atingir uma dimensão apreciável, 4,61 Å, quando na forma hidratada. O Cr^{+3} forma também íons verdes, como por exemplo, o $\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})^{4+}$, ou simplesmente CrCl^{2+} , estável em soluções de cloreto.

De acordo com o diagrama de especiação do cromo, a espécie predominante acima de pH 2 é o Cr^{3+} e entre pH 6,5 e 10, a espécie predominante é $\text{Cr}(\text{OH})_3$. A pH 4, as espécies Cr^{3+} e $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ estão presentes em uma distribuição aproximada de 40% e 60% respectivamente. Em pH 5 a espécie dominante é o $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, que está próximo de 70% do cromo presente e outros 20% estão na forma de $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$. Em pH 6 os complexos $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$, representam 40, 35 e 25% do cromo aquoso, respectivamente (LEYVA-RAMOS, 1994). A Figura 5 mostra o diagrama de especiação do cromo.

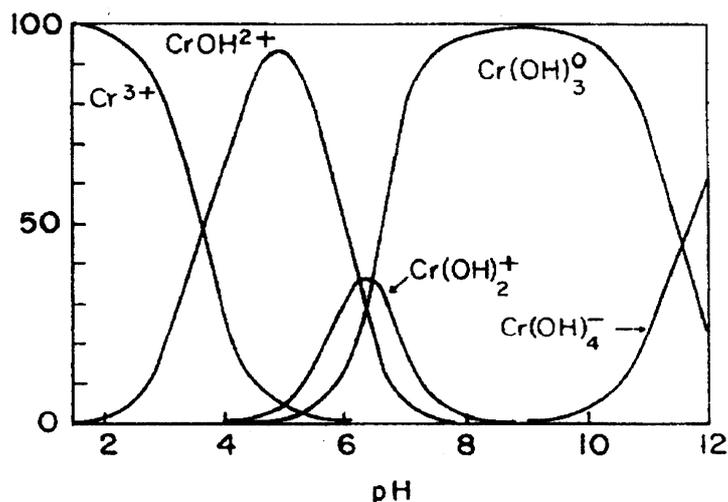


Figura 5. Distribuição de espécies do cromo em porcentagem versus o pH.

FONTE: RICHARD e BOURG, 1991.

Nos solos, a carga máxima é de 500 mg de cromo por kg de sólido. No entanto, em solos alcalinos, o nível de 1000 mg de Cr^{+3} por kg não interfere na produção. Solos abundantes em matéria orgânica transformam rapidamente Cr^{+6} em Cr^{+3} , independentemente do pH (MESSERCHMIDT, 1991).

Para organismos aquáticos, a toxicidade é geralmente baixa. Para concentrações entre 0,5-5 mg Cr^{3+} /L, há inibição de crescimento de algumas espécies de plantas aquáticas, muito embora o $K_2Cr_2O_7$ possa estimular o crescimento de algumas outras. A toxidez para plantas depende do pH do meio, enquanto que para invertebrados de água doce, a toxidez deste elemento é bastante variável. O cromo é menos tóxico quando presente em água salgada devido em parte, à competitividade com cátions inibidores. Alterações tanto na dureza quanto na salinidade interferem muito no grau de toxidez (MESSERCHMIDT, 1991).

Em seres humanos, a toxidez dos cromatos pode ser considerada moderada. Foi observado que a água potável contendo 1 a 25 ppm de cromato não tem efeito tóxico. Pesquisas com outros animais tais como ratos, coelhos e peixes, confirmam este resultado. Entretanto, a ingestão de 10 g de cromato pode ser fatal para os humanos (MESSERCHMIDT, 1991).

As principais vias de exposição de seres humanos ao cromo e compostos de cromo são a inalação, ingestão e contato com a pele. Os compostos de Cr^{6+} causam mais preocupação do que os de Cr^{3+} , embora aqueles possam ser reduzidos a Cr^{3+} na presença de matéria orgânica. As indústrias de aço envolvem a maior exposição ocupacional ao Cr^{6+} .

O Cr^{6+} é um carcinógeno humano reconhecido e muitos trabalhadores são expostos a este composto químico. A fumaça contendo este elemento químico causa uma variedade de doenças respiratórias, além do câncer. O contato da pele com compostos de cromo causa dermatite alérgica e, mais raramente, pode provocar ulcerações na pele formando cicatrizes e até perfurações do septo nasal. A exposição ao Cr^{6+} pode causar mal-estar estomacal, úlceras, convulsões, e danos aos rins e fígado (GIANNETTO *et al.*, 2000).

2.3. BIOSSORÇÃO

A biossorção é um termo que descreve a remoção de metais pesados de soluções aquosas por uma biomassa ou seus produtos metabólicos, de maneira que o mecanismo de remoção não seja controlado metabolicamente. Entretanto, o termo bioacumulação representa um processo ativo, em que a remoção de metais é efetuada pela atividade metabólica de organismos vivos (DAVIS *et al.*, 2003).

A biossorção de uma única espécie de íon metálico é afetada por diversos fatores, incluindo as propriedades específicas da superfície do organismo e os parâmetros físico-químicos da solução, tais como o pH, temperatura, concentração inicial do metal e da biomassa (SAG e KUTSAL, 1995).

No processo de biossorção, o metal é rapidamente adsorvido na superfície da célula da biomassa quando em contato com a solução de metal.

A biossorção de metais depende muito da especiação do metal em solução, uma vez que íons livres são geralmente mais facilmente adsorvidos que espécies complexas (que precipitam mais facilmente).

Os biossorbentes provenientes de biomassa morta apresentam a vantagem de poderem ser reutilizados, após a dessorção do metal por meio de um eluente adequado. Este procedimento evita também problemas associados com a disposição do metal retido pelo biossorvente, usualmente por aterramento ou queima da biomassa (MATHEIKAL e YU, 1999).

Nesse sentido, o processo da biossorção tem-se apresentado como uma tecnologia promissora e em atual expansão em relação à aplicação ao tratamento e polimento final de efluentes convencionalmente tratados. Este processo, segundo KRATOCHVIL e VOLESKY (1998), apresenta as seguintes vantagens em comparação aos tratamentos convencionais:

baixos custos operacionais, minimização do volume de lodos químicos e/ou biológicos a serem dispostos e alta eficiência em desintoxificação de efluentes muito diluídos

2.3.1. MECANISMO DE REMOÇÃO DE METAIS NO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO

Muitas evidências têm identificado a troca iônica como o principal mecanismo da bioissorção de metais. Esta hipótese foi formulada a partir de estudos que revelaram uma diminuição da bioissorção de cátions metálicos à medida que o pH diminui.

Como muitos metais precipitam em $\text{pH} > 5,5$, inicialmente considerou-se que em altos valores de pH, os metais poderiam se acumular dentro das células e em capilaridades da parede celular por um mecanismo combinado de sorção-microprecipitação. Entretanto, experimentos realizados em batelada, sem ajuste de pH, revelaram que a bioissorção de metais pesados em biomassa tratada com ácido provocou um decréscimo do pH da solução. A partir disso, a hipótese de troca iônica entre prótons e metais pesados foi formulada (COSSICH, 2000).

Outra evidência de que o mecanismo predominante na bioissorção é a troca iônica do metal em solução por contra-íons presentes na biomassa foi obtida por experimentos que utilizavam biomassa pré-tratada com soluções de cálcio e magnésio. Estes estudos mostraram que estes dois metais eram liberados na solução à medida que retinham metais pesados, e a quantidade de metais retidos e liberados era praticamente a mesma. Sendo assim, metais pesados são bioissorvidos de soluções aquosas predominantemente por troca iônica com os contra-íons presentes na biomassa (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).

2.3.2. OBTENÇÃO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO

2.3.2.1. Formas de Obtenção dos dados de equilíbrio (Batelada x Contínuo)

O desenvolvimento de uma tecnologia competitiva para a recuperação de metais pesados depende de uma série de fatores relacionados às características da biomassa e ao sistema operacional (VOLESKY, 1990).

VOLESKY (1990) sugere vários tipos de configurações de reatores para a remoção de metais usando partículas ou pó de biomassas ativas. Reatores de tanques agitados contínuos são úteis quando o biossorvente em pó é utilizado. Sistemas de leito fluidizado que operam em modo contínuo, requerem altas velocidades de escoamento para manter as partículas do biossorvente em suspensão (MURALEEDHARAN *et al.*, 1991).

Os reatores de tanque agitados podem ser operados de modo contínuo ou batelada. Uma limitação do sistema em tanques agitados é a necessidade de uma etapa de separação sólido-líquido antes das etapas subsequentes de regeneração/recuperação do metal ou disposição. Para processos em escala comercial a sedimentação é o método mais comum, enquanto que algumas unidades experimentais menores utilizam métodos mais caros como a filtração ou centrifugação (COSSICH, 2000).

A identificação do mecanismo de captação do metal pela biomassa é útil para a seleção da configuração do reator mais apropriada para a separação. Nas biomassas que empregam células mortas, a complexação/troca iônica na superfície do biossorvente são os mecanismos principais na captação dos metais. O sistema de remoção de metais em colunas de leito empregando biomassa morta é o dispositivo contínuo mais eficiente para a captação de íons metálicos (MURALEEDHARAN *et al.*, 1991).

Sistemas operacionais que empregam colunas de leito permitem a operação em fluxo contínuo por meio de ciclos de regeneração. Após a saturação da coluna, o biossorvente pode ser regenerado pelo emprego de soluções eluentes apropriadas. A regeneração produz pequenos volumes de soluções concentradas de metais apropriadas para processos convencionais de recuperação de metais (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998). Um fator de grande importância neste sistema é o tempo de residência. Embora a biossorção seja um processo rápido, tempos de residência insuficientes diminuem significativamente os níveis de remoção de metal (COSSICH, 2000).

A vantagem das isotermas dinâmicas reside no fato do equilíbrio ser atingido geralmente em um tempo muito menor que no caso de bateladas, principalmente para pequenas alturas de leito. Além disso, o equilíbrio em batelada pode não refletir o “equilíbrio dinâmico” devido às limitações de transferência de massa. Quando o tempo de contato é pequeno, como é o caso de trocas em leitos fixos, algumas espécies metálicas que se difundem mais rápido do meio líquido para o sólido, podem ser removidas em maior quantidade do que aquelas de difusão mais lenta (MIER *et al.*, 2001 citado por BARROS, 2003), ou seja, o tempo de contato é fundamental neste processo (SAG e AKTAY, 2001 citado por BARROS, 2003).

Desta forma, os testes de equilíbrio em batelada são frequentemente complementados com estudos dinâmicos em coluna, para determinar o tamanho do sistema requerido, tempo de contato e velocidade de uso do biossorvente (MORENO-CASTILHA, 2004).

2.3.2.2. Curvas de ruptura

O projeto de uma coluna está baseado nas curvas de ruptura, ou seja, gráficos de C/C_0 versus t , em que C/C_0 se refere à razão da concentração de saída da coluna (C) e a concentração de alimentação do sistema (C_0), e t se refere ao tempo relativo a cada C . Para isothermas extremamente favoráveis espera-se um comportamento de remoção como se fosse um degrau, isto é, com mínimas resistências difusionais. Desta forma, as etapas que compõe o processo de adsorção e troca iônica são:

1. Difusão dos íons da fase líquida para a superfície do sólido;
2. Difusão dos íons da superfície para o interior do sólido até o sítio de biossorção/troca;
3. Biossorção ou troca dos íons no sítio ativo;
4. Difusão dos íons substituídos (por troca iônica) do interior do sólido para sua superfície e, finalmente;
5. Difusão dos íons substituídos da superfície do sólido para o interior da fase líquida.

No processo de biossorção, somente as três primeiras etapas estão presentes. As etapas devem ocorrer sem que nenhuma delas seja a etapa controladora. No entanto, mesmo para as isothermas mais favoráveis, as curvas de ruptura seguem uma forma curvilínea, refletindo relevantes problemas difusionais em pelo menos uma destas etapas, como representado na Figura 6.

O ponto de ruptura (PR) de uma coluna é especificado quando a concentração de saída do contaminante alcança algum nível indesejado, sendo identificado pela coordenada (t_b, C_b) . De maneira geral, define-se o ponto de ruptura como sendo igual ao ponto no qual a concentração de saída da coluna é igual a 5% da concentração inicial, então, $C_b = 0,05C_0$ (GEANKOPLIS, 1993).

À medida que a solução vai sendo alimentada, o contaminante é removido da solução e fica retido no adsorvente, até o ponto em que não adsorve mais, indicando o completo esgotamento da coluna ($C/C_0 = 1$). Este ponto é definido como ponto de exaustão (PE), sendo identificado pela ordenada $(t_e, 1)$, em que t_s e o tempo necessário para a saturação do leito.

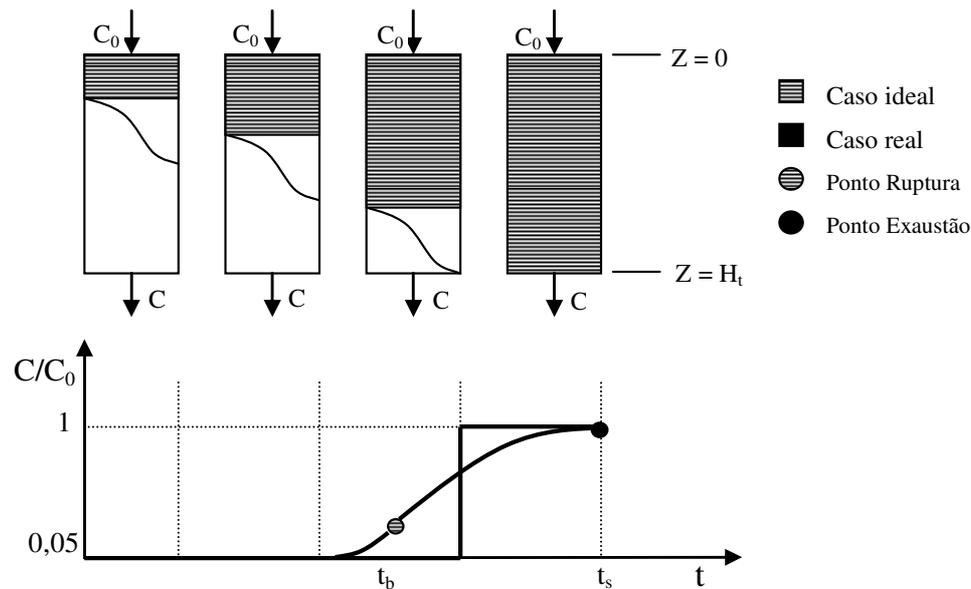


Figura 6. Curva de ruptura para leito fixo ($C/C_0 \times t$), sendo H_t a altura total do leito.

O comportamento curvilíneo da curva de ruptura delinea uma região do leito na qual está ocorrendo a troca ou adsorção. Esta região é definida como a Zona de Transferência de Massa (*ZTM*), ou seja, é a extensão do leito na qual a concentração passa de *PR* a *PE*. O conceito de *ZTM* corresponde a uma "macro" aproximação da qual obtém-se um método completo de projeto englobando equilíbrio e taxas.

Quando a taxa de alimentação da carga é constante, a *ZTM* se move de maneira e velocidade constantes para isotermas favoráveis. Quanto menor for o comprimento da *ZTM*, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de troca (GEANKOPLIS, 1993). A *ZTM* está diretamente relacionada à forma da isoterma de equilíbrio e com as resistências a transferência de massa.

Isotermas muito favoráveis originam pequenos comprimentos de *ZTM*, quando a coluna é operada com mínimas resistências difusionais. Portanto, a *ZTM* e os coeficientes de transferência de massa dependem de vários fatores, tais como vazão, altura do leito, diâmetro de partícula e concentração inicial da solução.

Em termos macroscópicos, observa-se que geralmente nas curvas de ruptura, a capacidade de retenção na coluna diminui com o aumento da vazão até um determinado ponto (SAG e AKTAY, 2001), pois diminui o tempo de residência (KO *et al.*, 2001), e, conseqüentemente, o tempo de ruptura e o de saturação da coluna também decrescem. Além disso, o aumento da vazão pode aumentar o comprimento da *ZTM*, uma vez que o fenômeno de transferência de massa para a troca pode não ser capaz de acompanhar as altas taxas de

transferência de massa necessárias para uma alta vazão (WATSON, 1999). Quando isso ocorre, são observadas diferentes inclinações das curvas de ruptura.

O aumento na concentração de alimentação C_0 faz com que a saturação do adsorvente na coluna ocorra mais rapidamente e também afeta o processo de difusão na coluna (KO *et al.*, 2001). Vale lembrar ainda que a distribuição de micro e macroporos no leito também altera os efeitos difusionais bem como a *ZTM* (RUPP, 1996). Portanto, a forma de empacotamento do leito deve ser sempre a mesma a fim de garantir a reprodutibilidade dos experimentos.

2.3.3. MATERIAIS BIORSORVENTES

A biossorção de metais pesados por vários materiais biológicos tem sido estudado extensivamente devido principalmente ao seu potencial no tratamento de efluentes aquosos. Diferentes tipos de biomassa morta de origem microbiológica, tais como: fungos, bactérias, algas marinhas, algas de água doce, entre outros, tem sido examinado quanto à sua capacidade de sorção de metais pesados a partir de soluções aquosas.

A biomassa ideal deve apresentar as seguintes propriedades:

- ✓ Captação e remoção de metais rápida e eficiente;
- ✓ Baixos custos de produção e possibilidade de reutilização;
- ✓ A separação do biossorvente da solução deve ser rápida, eficiente e de baixo custo;
- ✓ Alta seletividade de adsorção e dessorção do metal de interesse.

Na tabela 4 é apresentada uma comparação entre diferentes biossorventes utilizados na remoção dos metais níquel, cádmio, cobre, cromo e zinco. Verifica-se que as algas marinhas apresentam-se como um biossorvente muito eficaz na remoção de metais pesados de soluções.

2.3.4. BIORSORÇÃO POR ALGAS MARINHAS

As macroalgas são comuns ao longo de toda a costa brasileira, sendo, entretanto, mais abundantes e diversificadas em áreas com substrato rochoso e águas mais transparentes, como é o caso da costa nordeste do país, onde ocorre menor aporte de sedimentos e água doce devido à ausência de grandes rios.

Outras áreas de alta biodiversidade são encontradas nos costões rochosos do continente ou de ilhas, desde o norte do estado do Espírito Santo até a Ilha de Santa Catarina, embora trechos com baixa diversidade ocorram nas amplas praias arenosas do centro-sul e sul do estado de São Paulo e no Paraná (OLIVEIRA, 2002). Estas algas são representadas pelas algas verdes,

Tabela 4. Bioissorventes com capacidade competitiva de bioissorção de metais.

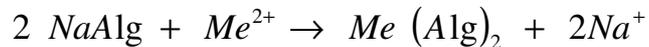
Bioissorvente	Classe da Biomassa	Metal	Capacidade de remoção de metal (mg/g)	Referência
<i>Sargassum sp.</i>	Alga marinha marrom	Ni	36,0	SHENG <i>et al.</i> (2004)
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Fungo	Ni	18,0	FOUREST <i>et al.</i> (1992)
<i>Pithophora oedogonia</i>	Alga verde filamentosa	Pb	71,13	SINGH <i>et al.</i> (2008)
<i>Penicillium chrysogenum</i>	Fungo	Cd	56	VOLESKY e HOLAN (1995)
<i>Candida tropicalis</i>	Levedura	Cd	60	MATTUSCHKA <i>et al.</i> (1993)
<i>Pithophora oedogonia</i>	Alga verde filamentosa	Cu	23,08	SINGH <i>et al.</i> (2008)
<i>Saccharomyces cerevisae</i>	Levedura	Cu	17-40	VOLESKY e MAY-PHILLIPS (1995)
<i>Sargassum sp.</i>	Alga marinha marrom	Cu	94 ^(*)	SILVA(2001)
<i>Candida tropicalis</i>	Levedura	Cr	4,6	MATTUSCHKA <i>et al.</i> (1993)
<i>Sargassum filipendula</i>	Alga marinha marrom	Cr	54-71 ^(**)	SEOLATTO (2005)
<i>Sargassum species</i>	Alga marinha marrom	Zn	70	DAVIS e VOLESKY (2003)
<i>Oedogonium sp.</i>	Alga marinha verde	Pb	145,0	GUPTA e RASTOGI (2008)
<i>Nostoc sp.</i>	Alga marinha verde	Pb	93,5	GUPTA e RASTOGI (2008)
<i>Cladophora fascicularis</i>	Alga marinha verde	Pb	198,5	DENG <i>et al.</i> (2007)

^(*) sem correção de pH

^(**) pHs iniciais variando entre 3 e 4

Por se tratar de um material natural, e em muitos casos abundante, a biomassa de algas mortas está sendo considerada como o material bioissorvente do futuro. Estudos já indicaram que este tipo de bioissorvente pode ser mais efetivo na retenção e acumulação de elementos metálicos que células de tecidos vivos (COSSICH, 2000).

Os polissacarídeos são um dos muitos componentes estruturais de algas marinhas, sendo que a maioria deles ocorre como sais de cátions metálicos com Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Íons metálicos poderiam ser trocados por estes íons dos polissacarídeos como no seguinte exemplo envolvendo o ácido algínico:



Nas algas marinhas, acredita-se que os grupos carboxila e sulfato (presentes no ácido algínico e fucoidina) sejam ativos na troca iônica. Os grupos carboxila presentes na biomassa apresentam um importante papel na bioissorção, sendo responsáveis por cerca de 90% da imobilização do metal no processo (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998). Eles constituem a maior porcentagem de sítios na alga seca (tipicamente cerca de 70%). A capacidade de bioissorção da alga é diretamente proporcional à presença desses sítios no polímero alginato.

A disponibilidade dos sítios livres depende do pH. Em pHs entre 4 e 5 muitos metais são ionizados como espécies catiônicas. Neste intervalo de pH os grupos carboxila da biomassa estarão dissociados gerando superfícies negativamente carregadas, e desta forma, as interações eletrostáticas entre espécies catiônicas e a superfície celular negativamente carregada podem ser responsáveis pela ligação metálica (SCHIEWER e VOLESKY, 1995).

Diversos estudos apontam a importância do pH na bioissorção por algas marinhas. Autores como PALMIERI *et al.* (2002), avaliaram a o efeito do pH na bioissorção de lantânio usando a alga *Sargassum fluitans* em sistema batelada. Eles verificaram que a capacidade máxima de bioissorção ($q_{\text{máx}}$) cresceu de 0,05 em pH 2 para 0,53 mmol.g^{-1} em pH 5.

Valores extremos de pH podem, entretanto danificar a estrutura do material bioissorvente, e afetar a especiação do íon metálico, uma vez que ocorre um decréscimo na solubilidade dos complexos metálicos como aumento do pH. Estes fatores podem impor limitações na faixa de pH viável para o estudo da bioissorção. Valores muito altos do pH devem ser evitados, pois podem causar precipitação dos complexos metálicos e dificultar a distinção entre bioissorção e precipitação na remoção metálica.

As algas marinhas, quando comparadas às algas de água doce, apresentam velocidades de retenção de prótons 20 vezes maiores, parcialmente devido a um alto teor de sódio, mas também possivelmente por diferenças na porosidade da parede celular (CRIST *et al.*, 1990).

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

Das biomassas que podem ser usadas na bioissorção, as algas marrons são normalmente escolhidas devido ao seu alto desempenho na bioissorção de íons e de sua grande disponibilidade (PALMIERI *et al.*, 2002).

KUYUCAK e VOLESKY (1989) investigaram o potencial de várias algas (vermelhas, marrons e verdes) e de fungos na bioissorção de cobalto. Nos estudos de equilíbrio, a alga marrom *Ascophyllum nodosum* exibiu a mais alta capacidade de bioissorção de cobalto, superando uma resina de troca iônica comercial.

SHENG *et al.* (2004), avaliaram a bioissorção de chumbo, cobre, cádmio, zinco e níquel por quatro tipos de algas marinhas (*Sargassum filipendula*, *Padina* sp., *Ulva* sp. e *Gracillaria* sp.). As algas marrons *Sargassum filipendula* e a *Padina* sp. apresentaram o maior potencial de bioissorção de íons metálicos.

VIJAYARAGHAVAN *et al.* (2005a) estudaram seis espécies de algas marinhas (uma verde, três marrons e duas vermelhas) e compararam sua habilidade de sorção de cobalto(II) e níquel(II). Os resultados mostraram que comparando o comportamento das seis diferentes espécies, uma das algas marrons (a *Sargassum wightii*) mostrou a mais alta remoção de metal.

Desta forma, verifica-se que a remoção de metais por meio de algas marinhas pode apresentar-se como um método eficiente de descontaminação de efluentes contendo metais.

2.4. DESSORÇÃO

A capacidade de bioissorção de metal pela biomassa será analisada adequadamente se conhecimentos adequados sobre condições favoráveis de bioissorção forem utilizados e se houver possibilidade de reuso da biomassa após o processo (SINGH *et al.*, 2008).

De acordo com VOLESKY (2001), como o processo de bioissorção pode ser utilizado como uma alternativa no tratamento de águas residuárias, a regeneração do bioissorvente apresenta-se como um método importante, uma vez que diminui o custo do processo de tratamento e possibilita a recuperação dos metais extraídos da fase líquida.

A dessorção de metais pesados de bioissorventes pode ser alcançada utilizando vários agentes eluentes e usando diferentes mecanismos de dessorção para liberar o metal adsorvido imobilizado para a solução. Tal processo pode render metais na forma concentrada, e restabelecer o bioissorvente para sua reutilização num novo ciclo de bioissorção, se a sua capacidade de bioissorção não for afetada e grandes mudanças físicas ou danos à biomassa ocorrerem.

No processo de dessorção em batelada, o metal dessorvido permanece na solução e um novo equilíbrio é estabelecido entre este e o metal ainda fixado sobre o bioissorvente. Isto leva ao conceito de uma “isoterma de dessorção” em que o equilíbrio é fortemente mudado em relação ao sorvato dissolvido na solução. Entretanto, algum sorvato residual pode ainda ser retido pelo bioissorvente em vários níveis de concentração. O efeito da dessorção sobre a estrutura do bioissorvente pode ser avaliado por testes de estrutura, espectrofotometria de infravermelho, etc.

No processo de dessorção em colunas de leito fixo, ocorre a passagem do agente eluente continuamente através do leito. A biomassa é a fase estacionária e o agente eluente é a fase móvel. A fase móvel ao passar pela coluna arrasta os metais e provoca o processo de separação da mistura metal-biomassa. Na Figura 7 é apresentado o processo de dessorção. Alguns autores, tais como VILAR *et al.* (2008 b) sugerem que a dessorção é baseada na troca iônica entre os íons metálicos, adsorvidos na biomassa, e os íons H^+ presentes nas soluções ácidas. Da mesma forma, podem ocorrer trocas iônicas entre os íons metálicos e íons de Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc., presentes nos sais.

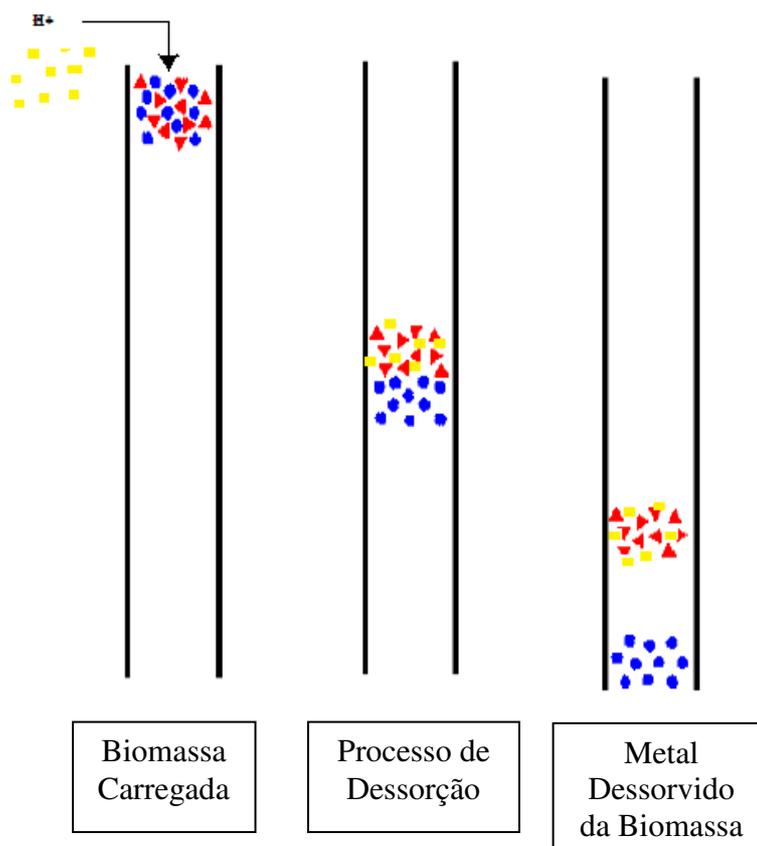


Figura 7. Representação do Processo de Dessorção por Troca Iônica (sítios ligantes da biomassa (vermelho); íon metálico (azul); íons no eluente (amarelo)).

A dessorção é o processo inverso da biossorção. Na dessorção, assim como na biossorção há a troca de íons com a mesma carga entre uma solução e um corpo sólido insolúvel em contato com ela. O sólido (trocador de íons) deve conter seus próprios íons para que a troca se processe com rapidez e na extensão suficiente para ter interesse tecnológico. O sólido deve ainda, apresentar uma estrutura molecular aberta, permeável, de modo que os íons e moléculas da solução eluente possam se mover para dentro e para fora da estrutura.

A eficiência da dessorção está experimentalmente relacionada com a área abaixo da curva obtida no gráfico de concentração de metal dessorvida *versus* tempo. Os picos são tipicamente gaussianos (simétricos) conforme representado na Figura 8.

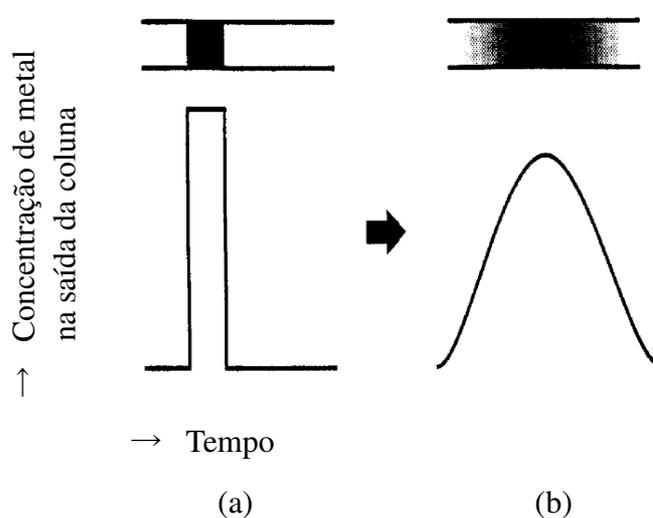


Figura 8. Concentração de metal na saída da coluna: comportamento ideal (a) e real (b).

Uma coluna eficiente irá produzir picos mais altos e estreitos. O alargamento dos picos resulta das variações de velocidade das moléculas de metal ao longo da coluna, e indica que o tempo de residência em cada fase não é constante e é função da concentração.

A eficiência da dessorção está teoricamente relacionada aos vários processos cinéticos que estão envolvidos na retenção do metal e o seu transporte pela coluna.

O tempo de retenção do metal dentro da coluna está relacionado com a força de interação do mesmo com a fase móvel e a fase estacionária e depende do comprimento da coluna e do fluxo da fase móvel.

O alargamento dos picos pode acontecer devido aos diferentes caminhos possíveis seguidos pelo eluente (Figura 9). A minimização da largura dos picos ocorre quando se utiliza colunas com diâmetros internos pequenos, recheadas uniformemente com partículas uniformes e de tamanho pequeno.

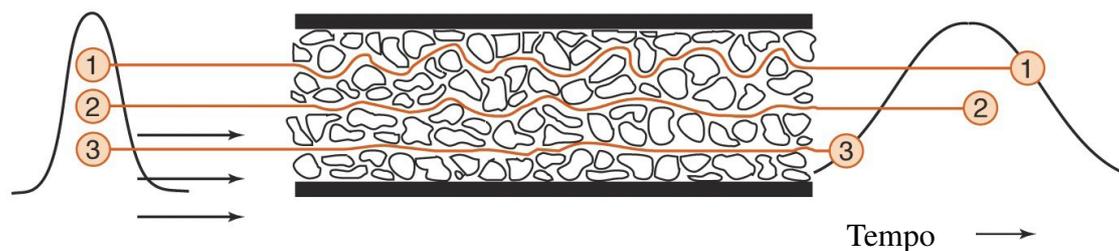


Figura 9. Efeito dos caminhos possíveis do eluente no interior da coluna.

A presença de prótons na solução eluente representa um papel importante na dessorção. Os cátions amônio, sódio, cálcio e outros, se estiverem presentes em concentrações suficientes, interagem eletrostaticamente com a biomassa podendo substituir o metal ligado.

Segundo LODEIRO *et al.* (2006), uns dos melhores eluentes na dessorção de metais são os ácidos, uma vez que sua eficiência é baseada na competição entre seus prótons e os íons dos metais pesados ligados nos sítios ativos, os quais são liberados no eluente se a concentração do mesmo for elevada o bastante e se não houver nenhum impedimento estérico.

CRIST *et al.* (1990), sugerem que a força motriz para a dessorção seja resultante de uma diferença de atividade entre cátions na solução e cátions no biossorvente, produzindo um potencial químico para a biossorção do cátion com a liberação equilibrada de íons positivos.

VIJAYARAGHAVAN *et al.* (2005 a), estudaram a biossorção de cobalto e níquel em uma coluna de leito fixo, preenchida com a alga marrom *Sargassum wightii* em 5 ciclos biossorção/dessorção. Os resultados mostraram que a alga manteve uma capacidade de biossorção relativamente boa, com aproximadamente 50 mg Co.g^{-1} e 39 mg Ni.g^{-1} de biossorção durante a regeneração dos ciclos.

VIJAYARAGHAVAN *et al.* (2005 b) estudaram também, a regeneração da biomassa *T. ornata* após a biossorção de cobre. Os autores realizaram o tratamento em coluna de fluxo contínuo de aproximadamente 130 L de solução, utilizando a coluna apenas até o ponto de ruptura alcançado em 5 mg.L^{-1} , em sete ciclos de biossorção-dessorção. O volume total de eluente utilizado (HCl 0,1M) foi próximo de 15 L, em cerca de 21 dias de operação contínua. Mesmo após os sete ciclos, a *T. ornata* apresentou uma remoção relativamente alta de cobre ($63,18 \text{ mg.L}^{-1}$), indicando que a alga resistiu às condições extremas de dessorção e ao mesmo tempo manteve sua capacidade de biossorção do cobre.

SINGH *et al.* (2008) estudaram a remoção de cobre e chumbo da biomassa *Pithophora oedogonia* por meio da biossorção, dessorção e uso sequencial da mesma, e verificaram que após cinco ciclos de biossorção-dessorção, a capacidade de biossorção da biomassa diminuiu

41 e 25% para os metais cobre e o chumbo, respectivamente. A perda de massa foi de 10-15% no ao final do quinto ciclo.

SENTHILKUMAR *et al.* (2006) testaram o potencial para a biossorção de Zn (II) de onze diferentes espécies de microalgas marinhas a diferentes valores de pH, e concluíram que a alga verde *Ulva reticulata*, exibe o maior valor de acumulação com $36,1 \text{ mg.g}^{-1}$ a pH 5,5 e para uma concentração inicial de Zn (II) de 100 mg.L^{-1} . Estes autores avaliaram o desempenho das algas mediante a realização de isotérmicas de adsorção e posteriormente, por ensaios em contínuo utilizando colunas de leito fixo. A dessorção dos ions de zinco (II) foi também efetuada tendo sido utilizado para o efeito CaCl_2 0,1 M, a diferentes condições de pH, em três ciclos de adsorção-dessorção. Foi verificado que durante os ciclos de regeneração havia alguma perda da capacidade de biossorção por parte das algas.

2.4.1. PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A CAPACIDADE DE DESSORÇÃO

O desempenho da dessorção de um metal por um determinado eluente depende de alguns fatores como concentração do eluente, quantidade de metal biossorvida pela biomassa, razão sólido-líquido, pH e temperatura, entre outros.

2.4.1.1. Razão Sólido-Líquido

A razão sólido-líquido, massa de biossorvente por volume de solução eluente, para os processos em batelada é descrito como um parâmetro chave na determinação da eficiência na dessorção, afetando simultaneamente o pH no equilíbrio de dessorção, a concentração de metal liberada, e a razão da concentração do processo de recuperação global do metal. Quando o pH é mantido constante, a razão sólido-líquido tem pequena influência sobre a recuperação do metal, mas ainda controla a razão de concentração.

A razão sólido-líquido (S-L) pode também ser expressa como a razão de concentração (R), razão entre a concentração do metal na solução eluente e a concentração do metal na solução utilizada para a biossorção. A razão de concentração é um indicador importante da eficiência global do processo de sorção.

De acordo com ALDOR *et al.* (1995) quanto maior a razão sólido-líquido S-L, maior a concentração de metal no eluente, se a eficiência de dessorção permanecer constante. Entretanto, como a biossorção metálica é um processo reversível, uma alta concentração de

metal liberado na solução pode diminuir a eficiência de dessorção deixando algum metal residual ainda bioadsorvido, depois de um novo equilíbrio ser atingido.

A razão sólido-líquido é de fundamental importância para a eficiência de dessorção, neste sentido, a otimização deste parâmetro leva à obtenção de um alto grau de extração de metal e um eluente altamente concentrado.

DAVIS *et al.* (2000) investigaram o efeito da razão sólido-líquido na eficiência de dessorção de cobre utilizando CaCl_2 1%, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1% e HCl 0,1 M como eluentes. Para o HCl, a eficiência de dessorção mostrou-se independente da razão sólido líquido para a faixa estudada ($1-10 \text{ g.L}^{-1}$). Porém, para as soluções de cálcio, aumentando o valor da razão S-L, a eficiência na dessorção diminuiu. Para uma razão S-L igual a dois a eficiência na dessorção foi próxima a 80%, baixando para menos de 50% para razão S-L igual a dez. Percebe-se desta forma, que para diferentes eluentes, pode haver influência ou não do fator razão sólido-líquido. Tal influência vai depender do valor da concentração crítica para se atingir o equilíbrio em cada sistema metal-eluente.

2.4.1.2. pH

O pH inicial do eluente é um fator que influencia fortemente na dessorção, uma vez que na superfície da alga existem grupos funcionais de cargas positivas e negativas. Variando o pH do eluente, as cargas da biomassa podem se dissociar ou então protonar. O pH da solução afeta as cargas na superfície dos adsorventes assim como influencia na ionização de diversos solutos, interferindo na quantidade de íons presentes (SKOOG *et al.*, 2006).

O efeito do pH sobre a dessorção de vários metais tem sido objeto de estudo de pesquisadores que utilizaram biomassa de algas e diferentes cátions (ALDOR *et al.*, 1995; DAVIS *et al.*, 2000) e de acordo com estes estudos a eficiência de dessorção do cátion é extremamente dependente do pH e diminui com o aumento deste.

DAVIS *et al.* (2000) estudaram a eficiência de dessorção de cobre da alga marinha *Sargassum* sp. pelos eluentes CaCl_2 e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ nos pHs 3, 3,5 e 4. Os autores verificaram que a melhor dessorção foi alcançada no pH inicial de 3, indicando que pHs mais baixos aumentam a capacidade de dessorção.

2.4.1.3. Temperatura

A temperatura não tem sido um parâmetro muito avaliado nos estudos de dessorção. KUYUKAK e VOLESKY (1989) verificaram que tanto na bioissorção quanto na dessorção de metais, a temperatura não influencia de forma significativa o processo.

2.4.1.4. Eluentes

A dessorção de metais pesados de bioissorventes pode ser alcançada utilizando vários eluentes e usando diferentes mecanismos de dessorção para liberar o metal adsorvido para a solução (ALDOR *et al.*, 1995).

O eluente ótimo deve apresentar uma alta capacidade de dessorção, não danificar a biomassa, não poluir e ser de baixo custo (DAVIS *et al.*, 2000).

Os eluentes podem conter contra-íons, trocadores de prótons ou agentes complexantes. Os ácidos minerais HCl, H₂SO₄, HNO₃, são considerados agentes trocadores de prótons efetivos. Agentes com potencial para troca iônica competitiva contêm cátions como, sódio, potássio ou cálcio. Os complexantes incluem agentes quelantes como o Na₂EDTA e também compostos como ânions cloreto, carbonato e bicarbonato (ALDOR *et al.*, 1995).

PANDEY *et al.* (2008) verificaram que a dessorção do Cd(II) da *Calotropis procera* foi 100% eficiente utilizando os eluentes H₂SO₄ e HCl 0,1M. No entanto, quando os autores utilizaram o HNO₃ 0,1 M como eluente, a eficiência de dessorção diminuiu um pouco, ficando em torno dos 95%.

HASHIM *et al.* (2000) estudaram a dessorção do cobre da biomassa da alga marinha *Sargassum baccularia* imobilizada em álcool polivinil como matriz polimérica. A reutilização da biomassa imobilizada foi estudada em batelada, em cinco estágios consecutivos de bioissorção-dessorção. O ácido clorídrico, em pH igual a 1,0 e uma solução de ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) 2 mM foram usadas como agentes eluentes. Ambos os eluentes foram eficientes em remover o cobre bioissorvido pela biomassa.

Entretanto, a capacidade de bioissorção do cobre nos estágios segundo a quinto foi menor em relação ao primeiro estágio, indicando que os dois eluentes limitaram a reutilização potencial da biomassa. A quantidade de cobre dessorvida nos cinco estágios foi próxima à quantidade bioissorvida, indicando que a recuperação quase completa do cobre foi rapidamente alcançada.

JALALI *et al.* (2002) utilizaram a biomassa inativa da alga marinha *Sargassum hystrix* na bioissorção de chumbo. A recuperação do chumbo bioissorvido pela biomassa foi realizada com HNO₃ 0,1 M, por 15 minutos, alcançando uma eficiência de dessorção de 95%. Após o processo de dessorção do metal carregado, a alga foi lavada com água deionizada e regenerada pelo agente CaCl₂ 0,1 M durante 15 minutos. A biomassa foi submetida a um novo ciclo de bioissorção sendo mantida a capacidade de bioissorção da biomassa em 98%.

GUPTA *et al.* (2005) realizaram a dessorção dos íons de Cu(II), após sua bioissorção pela alga verde da espécie *Spirogyra* por meio dos eluentes HCl (0,1M), EDTA (0,25 M), H₂SO₄ (0,1 M), NaCl (0,1 M) e H₂O em batelada, e verificaram que a máxima recuperação foi atingida com o HCl (95,3% de metal recuperado), seguido dos eluentes EDTA e HNO₃ que apresentaram recuperação um pouco menor. Os demais eluentes, H₂O e NaCl apresentaram recuperação desprezível (cerca de 4,4 e 8,6% respectivamente).

MARTINS *et al.* (2006) verificaram que mais de 95% do Pb(II) bioissorvido pela alga marinha *Sargassum* sp. foi recuperada pelo eluente Na₂EDTA (0,1 mol.L⁻¹) a 298 K.

DAVIS *et al.* (2000) realizaram testes de dessorção com a alga marinha *S. fluitans* carregada de cobre utilizando HCl, CaCl₂ e Ca(NO₃)₂ em diferentes concentrações. Os resultados mostraram que o HCl mostrou-se como um eluente muito eficiente, apresentando recuperação de metal de 100% para as duas concentrações utilizadas. O CaCl₂ e o Ca(NO₃)₂ apresentaram valores um pouco menores (na faixa de 85 a 95 %) para as concentrações de eluente de 1, 2 e 3%.

GRIMM *et al.* (2008) realizaram 5 ciclos de sorção-dessorção com a alga marinha marrom *Fucus vesiculosus*. A regeneração da biomassa em cada ciclo foi realizada com o eluente HCl (0,1 M). Os autores verificaram uma capacidade de recuperação de Cu(II) elevada, com valores de 96 e 94% nos ciclos 1 e 5, respectivamente.

Por outro lado, o eluente ácido HCl, mesmo apresentando-se muito eficiente na remoção de metais, pode danificar a biomassa podendo resultar num decréscimo na capacidade de remoção de metal no próximo ciclo (DAVIS *et al.*, 2000).

CHUA *et al.* (1997) avaliaram a dessorção de cádmio da biomassa da alga marinha *Sargassum baccularia*. Os eluentes utilizados foram o HCl e o EDTA. O estudo foi realizado em sistema batelada e os autores verificaram que ambos os eluentes foram efetivos na remoção do cádmio bioissorvido. Foi verificado que em pH 2 o HCl dessorveu 80% do cádmio inicialmente ligado à biomassa. Utilizando o EDTA como solução eluente, 3,24 mM foi alcançada uma recuperação quase completa. Embora a quantidade de cádmio dessorvida em cinco estágios tenha correspondido bem à quantidade adsorvida, verificou-se que a capacidade

de biossorção diminuiu com o aumento do número de ciclos de biossorção-dessorção. A redução da capacidade de biossorção foi de 56 e 40% para o HCl e EDTA respectivamente. Após cinco ciclos de biossorção-dessorção verificou-se uma perda de massa de 30% quando utilizou-se o HCl e 16% com o EDTA.

TÜZÜN *et al.* (2005) estudaram o reuso da biomassa da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* em seis ciclos de biossorção-dessorção dos metais Hg(II), Cd(II) e Pb(II) em batelada. A microalga foi regenerada pelo agente HCl 0,1 M com uma eficiência de dessorção que variou de 87 a 98%. A capacidade de biossorção da alga diminuiu 22% durante os repetidos ciclos de biossorção-dessorção. São apontados como os responsáveis por essa diminuição os efeitos adversos causados pelo eluente nos sítios de ligação da alga.

Contudo, VIJAYARAGHAVAN *et al.* (2005 b), afirmaram que a solução de 0,1 M de HCl apresentou-se como um bom eluente na recuperação do cobre da biomassa *T. ornata*, em sistema contínuo, apresentando eficiência de dessorção de cerca de 98,8% nos sete ciclos de sorção-dessorção realizados, não causando danos ao biossorvente. Porém, os autores verificaram que após o 7º ciclo, 27,33% de massa seca foi perdida por arraste da coluna.

TUNALI e AKAR (2005) realizaram a dessorção do Zn(II) adsorvido pela *B. cinerea* com HCl (10 mM) e verificaram que mais de 97 % do zinco foi dessorvido do biossorvente. O reuso do biossorvente foi testado em cinco ciclos consecutivos e a eficiência de biossorção da biomassa diminuiu no máximo 11 % após os cinco ciclos.

SINGH *et al.* (2008) avaliaram a remoção de Cu(II) e Pb(II) da biomassa *Pithophora oedogonia* por meio de oito agentes eluentes diferentes na concentração de 0,1 M: EDTA, HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaOH, CaCl₂ e Na₂CO₃ e verificaram que o HCl e o EDTA dessorveram 92-96% do metal carregado nos ciclos anteriores de biossorção enquanto que os eluentes NaOH, CaCl₂ e Na₂CO₃ removeram menos de 45% dos metais previamente carregados.

Outro eluente que vem sendo estudado é o Ca(NO₃)₂. Porém, nitratos residuais mostram-se perigosos ao ambiente, desta forma o uso de soluções com cloreto se torna mais vantajosa, pois altos níveis de cloretos são mais facilmente tolerados. Além disso, o custo do CaCl₂ é aproximadamente 50% menor do que a do Ca(NO₃)₂ (DAVIS *et al.*, 2000).

Considerando que o principal mecanismo de dessorção é a troca iônica, os eluentes utilizados pelos autores citados podem apresentar-se eficientes, uma vez que há troca dos íons metálicos biossorvidos pelos íons constituintes dos eluentes, sejam os eluentes ácidos, trocando os íons metálicos pelos íons H⁺, ou salinos, trocando pelos íons Ca²⁺, Mg⁺, Na⁺, entre outros. No entanto, no processo de dessorção, o efeito de massa é muito importante. Isso significa que a quantidade presente dos íons responsáveis pela troca iônica influencia muito

nos valores de eficiência de dessorção, levando-se a acreditar que a concentração dos eluentes é um fator crucial no processo de dessorção.

2.4.1.5. Concentração dos Eluentes

Estudos realizados por ALDOR *et al.* (1995); KUYUCAK e VOLESKY (1989), sobre dessorção de metais da biomassa de algas marinhas, mostraram que a eficiência de dessorção aumenta com o aumento da concentração do eluente.

MARTINS *et al.* (2006) observaram que a recuperação de Pb(II) após sua biossorção pela alga marinha *Sargassum* sp. foi maior quando se utilizou a concentração de 0,1 M dos eluentes HNO₃ e HCl, quando comparada à concentração de 0,05 M. Para o HNO₃ a eficiência aumentou cerca de 40% para aproximadamente 70% e para o HCl de 50% para 75%.

HERRERO *et al.* (2008) estudaram a dessorção de cádmio da alga vermelha *Mastocarpus stellatus* utilizando o HNO₃ como agente eluente e verificaram que a eficiência de dessorção foi de 90% nos primeiros 10 minutos de contato, alcançando 100% de recuperação de cádmio aos 20 minutos quando a concentração ótima de ácido foi utilizada. Para a concentração mais baixa de HNO₃ utilizada, a eficiência de dessorção atingida foi de apenas 70%, mesmo após 60 minutos de contato.

É de se esperar que o aumento da concentração dos eluentes favoreça a troca iônica, uma vez que o efeito de massa, como já foi dito anteriormente, influencia fortemente na dessorção. Aumentando a concentração do eluente, aumenta-se a quantidade de íons responsáveis pela troca iônica, favorecendo o processo.

Por outro lado, DAVIS *et al.* (2000) realizou experimentos de dessorção com o CaCl₂ e Ca(NO₃)₂ nas concentrações de 0,5, 1, 2 e 3 %. Ambos os eluentes apresentaram a maior dessorção para concentrações de 1 e 2 % em pH 3, removendo cobre da biomassa nas porcentagens de 95 e 92%, respectivamente.

Desta forma, mostra-se necessária uma melhor avaliação da influência deste fator na capacidade de dessorção de metais.

2.5. MODELAGEM MATEMÁTICA NA ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

Os modelos matemáticos são de suma importância no projeto de colunas de leito fixo, bem como de outros equipamentos. Os modelos são usados com a finalidade de diminuir os custos de um projeto, pois os mesmos podem ser validados através apenas da obtenção de dados experimentais em escala laboratorial.

Equações diferenciais por meio de balanço de massa para um elemento de volume na coluna de leito-fixado adsorção na fase fluida e na partícula de adsorvente, na qual é descrita pela taxa de adsorção, fornecem o ponto de partida para o desenvolvimento de um modelo matemático para descrever o comportamento dinâmico de um sistema de adsorção em leito fixo (RUTHVEN, 1984). Os modelos matemáticos geralmente diferem entre si pela escolha da taxa de adsorção, pois no balanço de massa na fase fluida, geralmente a única alteração é a negligência ou não da dispersão axial. Dependendo da complexidade dos modelos, estes podem ter solução analítica ou numérica.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATERIAL

3.1.1. BIOMASSA

A biomassa utilizada nos experimentos foi a alga marinha *Sargassum filipendula*. A mesma foi lavada com água abundante de torneira e na seqüência com água deionizada, seca a 60°C por 24 horas e em seguida triturada mecanicamente. Posteriormente, a massa moída foi separada por meio de peneiras da série Tyler e a fração de algas retida entre as peneiras de "mesh" 8 e 9, correspondente a um diâmetro médio de 2,2 mm, foi armazenada em um recipiente plástico e conservada em temperatura ambiente para posterior utilização nos experimentos.

3.1.2. SOLUÇÕES DOS ÍONS METÁLICOS

As soluções dos íons níquel, cromo e zinco foram preparadas a partir dos seus sais de cloreto: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e ZnCl_2 da marca Merck. Os sais compostos podem apresentar mais de uma espécie metálica que pode competir com o íon metálico de interesse, além disso, pode-se formar novas formas iônicas, desta forma, pode ocorrer alterações significativas na remoção dos íons. Para evitar a interferência do ânion na biossorção, todas as soluções serão preparadas a partir de sais de cloreto.

3.1.3. ELUENTES

Foram utilizados o HCl e H_2SO_4 como soluções eluentes, ambas nas concentrações de 0,01, 0,1, 1 e 5 M, preparadas a partir de ácidos comerciais concentrados além de CaCl_2 e MgSO_4 , nas concentrações de 0,5 e 3,5% preparados a partir dos sais de cloreto de cálcio e sulfato de magnésio. Os dois últimos foram preparados a partir da diluição dos respectivos sais em água desionizada, sendo posteriormente acidificadas com solução de HCl e H_2SO_4 , respectivamente numa concentração de 1M até que fosse atingido pH 3.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. EXPERIMENTOS DE DESSORÇÃO EM BATELADA

3.2.1.1. Preparação da Biomassa in Natura

Foi realizada uma etapa de bioissorção com toda a biomassa de alga que seria utilizada posteriormente nos ensaios de dessorção em batelada monocomponente.

A bioissorção foi realizada em dois tanques distintos para cada metal à temperatura ambiente, sem agitação, pH 3,5 e razão S-L igual a 10 g.L^{-1} , de modo a se obter biomassas carregadas com duas diferentes concentrações (mg.g^{-1}) de íon metálico, um com 12 mg.g^{-1} e outro com 25 mg.g^{-1} . No primeiro tanque, 5 litros de uma solução de concentração inicial de 500 mg.L^{-1} foram colocados em contato com 50 g de biomassa, enquanto que outras 50 g foram colocadas em contato com 5 litros de solução de concentração inicial de íon metálico de 100 mg.L^{-1} , num segundo tanque.

Este experimento foi realizado para os metais níquel, zinco e cromo. O tempo de contato entre as fases foi de 3 dias para o cromo e de 2 dias para os metais níquel e zinco.

3.2.1.2. Avaliação do Equilíbrio de Dessorção em Batelada

Experimentos foram realizados para determinar o tempo necessário para que fosse alcançado o equilíbrio da dessorção do metal bioissorvido pela biomassa. Os ensaios de equilíbrio da dessorção dos íons metálicos (cromo, níquel e zinco) da biomassa *Sargassum filipendula* foram realizados com 3 g de biomassa (base seca) com teor de íon metálico de aproximadamente 25 mg.g de bioissorvente⁻¹ e razão sólido-líquido de 12 g.L^{-1} . Foram utilizados frascos Erlenmeyer de 500 mL, contendo 250 mL de eluentes, a temperatura de 30°C em shaker com velocidade de agitação de 150 rpm. Estes experimentos foram realizados com os eluentes HCl e H_2SO_4 0,01 M e CaCl_2 e MgSO_4 0,5%, acidificados à pH 3.

Em seguida, para a dessorção da biomassa bioissorvida de cromo foram testados os eluentes ácidos com concentração de 1 e 5 M, a fim de verificar se seria possível aumentar a capacidade de dessorção deste metal.

Durante os experimentos, amostras foram retiradas em intervalos regulares de tempo, e analisadas em relação à concentração de íon metálico em espectrofotometria de absorção atômica Varian Spectr AA -10.

Ao todo foram realizados 12 experimentos diferentes, em réplica.

3.2.1.3. Avaliação dos Fatores Significantes no Processo de Dessorção em Batelada

Com o intuito de verificar os fatores que poderiam interferir no processo de dessorção dos metais em sistema batelada, duas variáveis resposta foram avaliadas por meio de um planejamento experimental:

- eficiência de dessorção (%);
- perda de massa do biossorvente (%).

A análise das variáveis foi realizada por meio de ensaios realizados em ordem aleatória, condição necessária para que houvesse independência entre as observações.

A matriz do planejamento dos experimentos foi realizada com os fatores que poderiam interferir nas respostas (teor de íon metálico biossorvido pela biomassa; concentração do agente eluente e razão S-L) em dois diferentes níveis.

Na Tabela 5 são apresentados os fatores e os níveis escolhidos para a matriz do planejamento.

Tabela 5. Fatores e níveis para os experimentos de dessorção de metais pela biomassa de *Sargassum filipendula*.

Fator	Nível	Valor do Nível	Representação
Teor de metal	Baixo	12 mg/L	-1
	Alto	25 mg/L	1
Concentração do eluente*	Baixo	0,01 M e 0,5%	-1
	Alto	0,1M e 3,5%	1
Razão S-L	Baixo	2 g/L	-1
	Alto	12 g/L	1

(*) Os valores de concentração utilizados para os ácidos (HCl e H₂SO₄) são dados em molaridade e para os sais (CaCl₂ e MgSO₄) em em porcentagem (m/V).

Neste caso, o planejamento utilizado incluiu dois níveis, codificados por nível “baixo” e “alto”. As combinações testadas para cada eluente estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Planejamento Fatorial para cada Eluente empregado no processo de dessorção.

<i>Ensaio</i>	<i>Representação do Teor de Íon Metálico (q)</i>	<i>Representação da Concentração do Eluente (C)</i>	<i>Representação da Razão Sólido-Líquido (S/L)</i>
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	1
3	-1	1	-1
4	-1	1	1
5	1	-1	-1
6	1	-1	1
7	1	1	-1
8	1	1	1

Multiplicando estes 8 experimentos por 4 eluentes, obtêm-se um total de 32 experimentos que foram realizados em réplica.

A matriz completa do planejamento experimental está apresentada no Apêndice 1.

Os experimentos foram realizados em frascos Erlenmeyers de um Litro contendo volumes de 500 e 83 mL de eluente para as razões S-L de 2 e 12 g.L⁻¹, respectivamente, juntamente com 1 g de biossorvente (base seca), em shaker rotativo (150 rpm), a 30°C, durante o tempo determinado pelos resultados dos experimentos que foram realizados de acordo com o procedimento apresentado em 3.2.1.2. A separação da solução eluente da biomassa foi realizada por filtração com filtros quantitativos de 0,45 µm de diâmetro de poro. Amostras da solução foram diluídas apropriadamente e posteriormente analisadas em relação à concentração de íon metálico em espectrofotometria de absorção atômica Varian Spectr AA - 10 plus.

Após a dessorção dos íons metálicos, a biomassa foi lavada com água deionizada, seca em estufa a uma temperatura de 40°C. Em seguida, foi determinada a perda de massa em uma amostra de biomassa em temperatura de 105°C por 12 horas e pesada para determinação da perda de massa.

a) Eficiência da Dessorção

A eficiência da dessorção foi calculada a partir da razão entre a massa de metal na solução de eluente ao final do experimento, e a massa de metal inicialmente contida na biomassa:

$$\text{Eficiência de dessorção (\%)} = \frac{m_{\text{solução}}^{\text{final}}}{m_{\text{biomassa}}^{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (01)$$

b) Perda de Massa do Bioissorvente

A avaliação da perda de massa no processo de dessorção foi realizada por meio da Equação 38:

$$\text{Perda de massa (\%)} = \left[\frac{m^{\text{inicial}} - m^{\text{final}}}{m^{\text{inicial}}} \right] \cdot 100 \quad (02)$$

Em que:

m^{inicial} = massa inicial do bioissorvente (base seca)

m^{final} = massa do bioissorvente ao final da dessorção (base seca).

O valor de m^{inicial} é a massa pesada anteriormente ao processo de dessorção (4,5 g).

O valor de m^{final} é o peso da quantidade restante de biomassa (base seca) após a etapa de dessorção.

Depois de obtidos os resultados, foi realizada uma análise estatística com os testes de Análise de Variância (ANOVA) e o pós-teste de Tukey, para verificar a existência de diferença entre os valores obtidos para as respostas analisadas em cada experimento realizado.

3.2.2 EXPERIMENTOS DE DESSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

3.2.2.1. Preparação e Operação da Coluna para a Bioissorção

Os ensaios em sistema contínuo foram realizados em uma coluna de aço inoxidável, encamisada, com 2,8 cm de diâmetro interno e 50 cm de altura. A representação do módulo experimental está ilustrada na Figura 11.

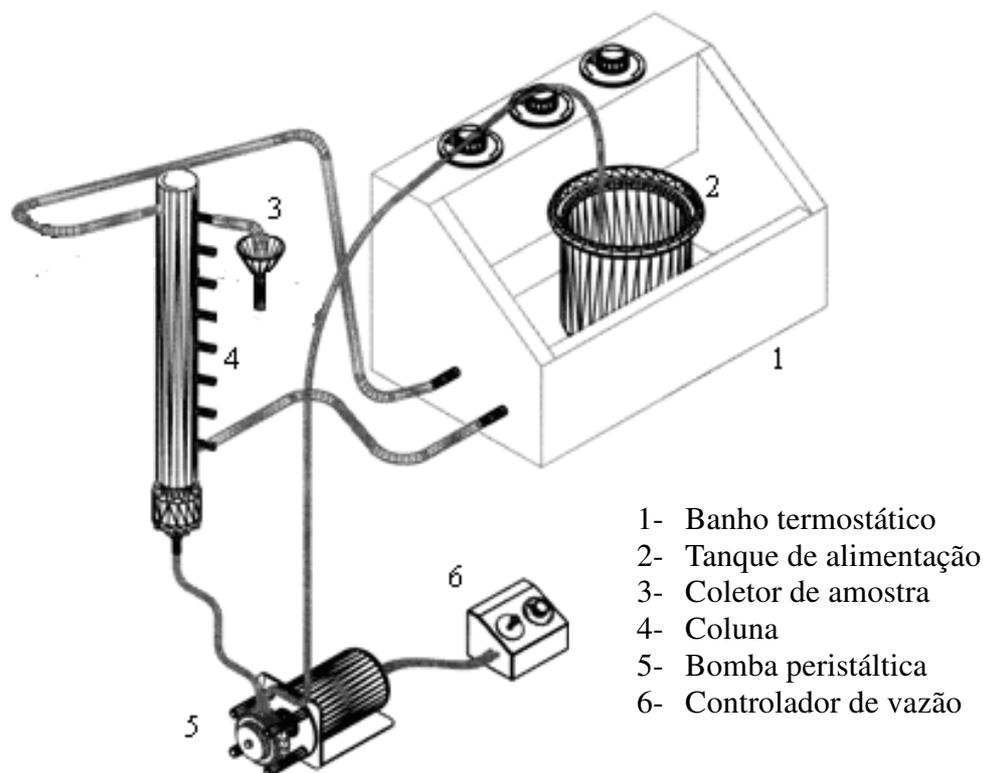


Figura 10. Módulo experimental para a remoção de metais.

Inicialmente a coluna foi carregada com aproximadamente 4 g de alga (base seca). Em seguida, adicionou-se água desionizada na coluna a fim de hidratar a biomassa. Após 6 h, a água de hidratação foi escoada e a altura do leito foi fixada em 15 cm para a execução dos ensaios experimentais. Para a acomodação do leito, uma nova lavagem do material bioissorvente foi realizada com água em fluxo contínuo por 12 h.

Posteriormente, a solução metálica monocomponente e multicomponente em pH 3,5, foi alimentada ascendentemente à coluna previamente inundada com água, por meio de uma bomba peristáltica na vazão de $8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Um banho termostático garantiu a temperatura constante de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ das soluções de alimentação e manteve a temperatura constante na coluna, por meio da recirculação de água.

Os valores das concentrações das soluções monocomponentes de níquel, zinco e cromo na bioissorção foram fixadas em $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para a mistura binária, utilizou-se uma concentração de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para cada metal (níquel+zinco) e para a mistura ternária utilizou-se uma concentração de $17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para cada metal (níquel+zinco+cromo), o que totalizou, em ambos os casos, uma concentração total de aproximadamente $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Ao longo dos ensaios experimentais, amostras foram coletadas no topo da coluna em intervalos de tempo pré-estabelecidos para se obter as respectivas curvas de ruptura (C/C_0 versus t). As amostras foram analisadas por espectrometria de absorção atômica (Varian SpectrAA-10 plus) em relação às concentrações de metal. A coleta de amostras foi realizada até que o equilíbrio fosse alcançado no sistema, ou seja, até que a concentração de metal na fase fluida se mantivesse constante ao longo da coluna e igual à concentração de alimentação ($C_s=C_{eq}=C_0$).

A quantidade de metal retida na biomassa foi calculada usando a Equação 03:

$$q = \frac{C_0 Q}{1000 M} \int_0^t \left(1 - \frac{C_s}{C_0} \right) dt \quad (03)$$

Em que:

q é a quantidade de metal bioissorvida por grama de bioissorvente (mg.g^{-1});

C_s é a concentração de metal na saída da coluna (mg.L^{-1});

C_0 é a concentração da solução que foi alimentada à coluna;

Q é a vazão volumétrica (mL.min^{-1});

M é a massa de bioissorvente em base seca (g) e

t é o tempo (min).

A partir dos dados experimentais da curva de ruptura a integral da Equação (03) foi resolvida numericamente.

O tempo de ruptura (t_b) foi definido como o tempo para o qual a concentração na saída da coluna atingisse os valores das concentrações de metal limitadas pela resolução CONAMA nº357/2005. Para os metais cromo, níquel e zinco as concentrações limitadas por tal resolução são de 0,5, 2 e 5 mg.L^{-1} , respectivamente. Logo, estes foram os valores utilizados como concentrações de ruptura nas etapas de bioissorção de tais metais. Isto quer dizer que os tempos de ruptura das misturas binárias e ternárias foram calculados para cada metal individualmente.

O tempo de exaustão (t_e) equivale ao tempo no qual a concentração de metal é 98% de C_0 . Tais termos são utilizados para encontrar a zona de bioissorção global (Δt) conforme a Eq. 04 (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2005 (b) e VOKESKY *et al.*, 2003):

$$\Delta t = t_e - t_b \quad (04)$$

O comprimento da zona de transferência de massa (Z_m), também chamado de altura crítica do leito, pode ser calculado a partir da curva de ruptura, conforme a Eq. 05 (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2005 (b) e VOKESKY *et al.*, 2003):

$$Z_m = Z \cdot \left(1 - \frac{q(t_b)}{q(t_e)} \right) \quad (05)$$

em que: Z é a altura do leito (cm)

3.2.2.2. Dessorção dos Metais

Depois da bioadsorção dos metais, a biomassa foi submetida ao processo de dessorção. Inicialmente, foram testados dois sistemas diferentes. No primeiro, testou-se a passagem direta dos eluentes através da coluna. Os eluentes foram alimentados à coluna a uma vazão de 5 mL.min⁻¹, até que a concentração de metal na saída da mesma fosse inferior a 5 mg.L⁻¹.

No segundo sistema, a fim de se diminuir o custo com os eluentes testados, utilizou-se um volume fixo de 330 mL (correspondente a uma razão sólido-líquido de 12 g.L⁻¹) que permaneceu recirculando através da coluna até que se verificasse que a solução eluente não apresentasse mais variação significativa em sua concentração na saída da coluna.

O tempo fixado para a passagem do eluente pela coluna foi pré-estabelecido a partir de testes preliminares como sendo de 2 horas. Em ambos os sistemas, quando realizou-se a dessorção das colunas bioadsorvidas com os metais níquel e zinco e mistura binária destes metais, foram avaliadas duas soluções eluentes: H₂SO₄ 0,1 M e o MgSO₄ na concentração de 3,5%, enquanto que para o metal cromo e mistura ternária cromo, níquel e zinco, utilizou-se a solução eluente, H₂SO₄ 5 M.

Para os dois sistemas de dessorção descritos, passagem direta e recirculação, a massa de metal desorvida, m_d , foi calculada pelas Equações 06 e 07, respectivamente.

$$m_d = Q \int C dt \quad (06)$$

$$m_d = V_F C_f^E \quad (07)$$

Em que: Q é a vazão volumétrica do eluente (mL.min⁻¹); V_F é o volume da solução eluente utilizada (L), C_f^E é a concentração de metal na solução eluente ao final da recirculação (mg.L⁻¹).

Posteriormente efetuou-se a lavagem da biomassa com água até ser verificado que o pH da água na saída da coluna atingiu um valor de no mínimo 3,5. Em seguida, retirou-se a água presente por meio de esgotamento e o bioadsorvente foi submetido a um novo ciclo de bioadsorção-dessorção de metal. Este procedimento foi repetido por 10 vezes consecutivas, para

que se pudesse avaliar o efeito dos eluentes na dessorção de metal da alga marinha *Sargassum filipendula* bioissorvida. A eficiência na dessorção em porcentagem (E) foi obtida por meio da Equação 08:

$$E(\%) = \frac{m_d}{m_{ad}} \cdot 100 \quad (08)$$

Em que:

m_d é a massa de metal dessorvida (g), e

m_{ad} é a massa de metal bioissorvida na biomassa no ciclo anterior de bioissorção (g).

No décimo ciclo a operação da coluna foi encerrada, a biomassa foi seca e a perda de massa, em porcentagem, foi determinada.

3.2.3. DETERMINAÇÃO DA PERDA DE MASSA E PERDA DOS SÍTIOS ATIVOS PELO BIOSSORVENTE

Depois de sucessivos ciclos de bioissorção-dessorção o processo tende a apresentar perda de capacidade de bioissorção. Esta perda de capacidade pode ser devida à perda de massa e/ou sítios ativos do bioissorvente durante os processos de bioissorção e dessorção. Para avaliar as causas da perda da capacidade de bioissorção foi realizado um ensaio em paralelo aos ensaios de múltiplos ciclos que foi interrompido após o primeiro ciclo de bioissorção-dessorção.

O bioissorvente retirado de cada coluna ao final do 1º ciclo e após o 10º ciclo foi submetido aos seguintes procedimentos:

- Pesagem biomassa para o cálculo da perda de massa do bioissorvente;
- Espectroscopia de Infravermelho antes e após a realização dos ciclos de bioissorção-dessorção, para avaliar a perda de radicais responsáveis pela bioissorção;

Além destes procedimentos, a solução eluente ao final de cada etapa de dessorção, foi avaliada em termos de COT (Carbono Orgânico Total) para quantificar os componentes orgânicos presentes no mesmo.

3.2.4. MODELAGEM MATEMÁTICA DAS CURVAS DE RUPTURA E DE DESSORÇÃO

Depois de realizados os ciclos de bioadsorção-dessorção para os metais estudados, mono e multicomponente, realizou-se um estudo a fim de simular as curvas de ruptura e de dessorção. O modelo utilizado para modelar as curvas de ruptura foi o de Bohart e Adams na bioadsorção. Para modelar as curvas de dessorção por meio da passagem direta de eluente utilizou-se os métodos de 1ª ordem (Tan e Liou), Bohart e Adams (resolvido por Amundson) e o numérico que considera a LDF e dispersão axial. Para realizar o ajuste das curvas de dessorção por meio da recirculação do eluente, utilizou-se o modelo da dinâmica de dessorção em coluna de leito fixo.

A seguir serão apresentadas as metodologias utilizadas para cada método.

3.2.4.1. Modelo de Bohart e Adams

i) Modelo de Bohart e Adams aplicado em processos de bioadsorção em colunas de leito fixo

O Modelo proposto por BOHART e ADAMS (1920) é um dos modelos mais simples para representar a curva de ruptura. Este modelo foi proposto para representar a dinâmica de sorção do cloro em colunas de leito fixo utilizando carvão como adsorvente. A primeira observação importante que deve ser feita neste modelo é que sua solução não satisfaz a equação da continuidade (AMUNDSON, 1948).

O modelo de Bohart e Adams assume que os efeitos de transferência de massa devido à dispersão axial e radial são negligenciáveis e que a taxa de adsorção é proporcional a capacidade residual do adsorvente e a concentração das espécies adsorvidas. As equações que representam a transferência de massa na coluna obedecem às seguintes equações:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_{bed}}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (09)$$

O Modelo Bohart e Adams emprega um modelo de cinética empírica de segunda ordem representada pela seguinte equação:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_a C (q_{eq} - q) \quad (10)$$

em que:

k_a : constante cinética ($L.meq^{-1}.min^{-1}$), q_{eq} : capacidade de sorção do adsorvente em equilíbrio com a concentração de alimentação ($meq.g^{-1}$), u_0 : velocidade intersticial ($cm.min^{-1}$), q : concentração do íon no adsorvente ($meq.g^{-1}$), C : concentração do íon metálico na solução ($meq.L^{-1}$), ρ_{bed} : densidade do leito ($g.L^{-1}$), ε : porosidade do leito e z : altura do leito (cm).

É importante ressaltar que o modelo original de Bohart e Adams considera que a capacidade de remoção é constante, isto é, não depende da concentração do metal na fase fluida. Contudo, esta consideração é muito restritiva uma vez que a maioria dos adsorventes não tem este comportamento. Assim, para uma melhor representação, BORBA (2006) sugere que seja empregada a capacidade de sorção do adsorvente como sendo a quantidade de metal removida quando o sistema está em equilíbrio. As condições iniciais e de contorno para a etapa de adsorção são representadas pelas seguintes equações:

$$C(0, z) = 0 \quad e \quad q(0, z) = 0 \quad (11)$$

$$C(0, z) = \begin{cases} 0 & t = 0 \\ C_0 & t > 0 \end{cases} \quad (12)$$

A solução analítica do modelo de Bohart e Adams, representado pelas Eq.(09) e Eq.(10), com suas respectivas condições iniciais e de contorno, Eq.(11) e Eq.(12) é dado pela seguinte equação (AMUNDSON, 1948):

$$\frac{C}{C_0} = \begin{cases} 0 & t < t_r \\ \frac{1}{(e^A + e^{-B} - 1)e^B} & t > t_r \end{cases} \quad (13)$$

em que:

$$A = \frac{z\beta}{u_0}, \quad B = \frac{(-tu_0 + z)\beta}{\alpha U_0}, \quad \alpha = \frac{\rho_{bed}q_{eq}}{C_0\varepsilon}, \quad \beta = k_a C_0 \alpha \quad e \quad t_r = \frac{z}{u_0} \quad (14)$$

Detalhes para a obtenção da solução analítica são apresentados por BORBA (2006). No modelo de Bohart e Adams o único parâmetro ajustado a partir de dados experimentais de curva de ruptura foi a constante cinética de adsorção, k_a , estimada a partir da minimização da função objetivo, representada pela seguinte equação:

$$FO = \sum_{i=1}^{np} (C_{out_i}^{EXP} - C_{out_i}^{MOD}) \quad (15)$$

Em que:

C_{out}^{EXP} - Concentração do metal na saída da coluna determinada experimentalmente;

C_{out}^{MOD} - Concentração do metal na saída da coluna calculada pelo modelo;

n_p - Número de pontos experimentais;

O método de otimização “golden search” de uma variável foi aplicada para estimar o parâmetro (k_a).

ii) Modelo Matemático de Bohart e Adams aplicado em processos de dessorção em colunas de leito fixo

O Modelo proposto por Bohart e Adams (1920) foi proposto inicialmente para representar a dinâmica de sorção do cloro em colunas de leito fixo utilizando carvão como adsorvente. A equação que descreve a transferência de massa na fase fluida é idêntica ao modelo de adsorção dada pela Equação 09.

A taxa de dessorção é representada pela seguinte equação:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -k_d q (C_{eq} - C) \quad (16)$$

Neste modelo a taxa de dessorção aumenta com a concentração do metal na fase fluida e diminui com a concentração do metal na fase sólida. Quando a concentração do metal no adsorvente é zero, a taxa é nula, ou quando a concentração do metal na fase fluida é igual a concentração de equilíbrio. As condições iniciais e de contorno para a etapa de adsorção são representadas pelas seguintes equações:

$$C(0, z) = 0 \quad \text{e} \quad q(0, z) = q_0 \quad (17)$$

$$C(0, z) = 0 \quad (18)$$

A solução analítica do modelo de taxa de dessorção é dada pela seguinte equação:

$$\frac{C}{C_{eq}} = \begin{cases} 0 & t < t_r \\ 1 - \frac{1}{(e^A + e^{-B} - 1)e^B} & t > t_r \end{cases} \quad (19)$$

Em que:

$$A = \frac{z\beta}{u_0}, \quad B = \frac{(-tu_0 + z)\beta}{\alpha U_0}, \quad \alpha = \frac{\rho_{bed} q_0}{C_{eq} \varepsilon}, \quad \beta = k_d C_{eq} \alpha \quad \text{e} \quad t_r = \frac{z}{u_0} \quad (20)$$

O único parâmetro ajustável do modelo foi o parâmetro (k_d) cujo valor foi estimado a partir da minimização da função objetivo, Eq. (15).

3.2.4.2. Modelo de Tan e Liou na Dessorção

Vários autores, tais como ARAÚJO *et al.* (2000), CARVALHO JUNIOR, R. N. (2004) e MOURA, L. S. (2004) utilizaram o modelo de Tan e Liou para modelar o comportamento da extração supercrítica e obtiveram bons resultados. Desta forma, resolveu-se aplicar este modelo na modelagem dos dados experimentais de dessorção dos metais níquel, zinco e cromo. Neste modelo não são consideradas a dispersão axial e a concentração do eluente.

O modelo está apresentado a seguir:

Balanco de massa para a fase fluida:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C}{\partial z} = -(1 - \varepsilon) \rho_{bed} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (21)$$

Balanco de massa para a fase sólida:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -K_s q \quad (22)$$

Condições de contorno e inicial

$$C(0, t) = 0 \quad (23)$$

$$C(z, 0) = 0 \quad (24)$$

$$q(z, 0) = q_0 \quad (25)$$

Solução do modelo:

$$\frac{C}{C_{\max}} = \begin{cases} 0 & ; t \leq t_r \\ A(e^\beta - 1)e^{-K_s t} & ; t > t_r \end{cases} \quad (26)$$

em que:

$$A = \frac{q_0 \rho_{bed}}{\varepsilon C_{\max}} \quad (27)$$

$$\beta = \frac{kL}{v} \quad (28)$$

3.2.4.3. Modelo da Dinâmica de Dessorção em Coluna de Leito-Fixo (Método Numérico)

Este modelo foi utilizado para simular os dados obtidos na dessorção de níquel, zinco e cromo por meio da passagem direta e recirculação do eluente.

(i) Passagem direta do Eluente

O modelo matemático utilizado para representar a dessorção dos íons em coluna de leito fixo foi obtido por meio de balanços de massa do metal na solução, no biossorvente e da solução eluente. O efeito da concentração da solução eluente (C^E) deve ser considerado na modelagem, pois esta variável é uma função da posição e do tempo. No início do processo de dessorção a coluna está preenchida com água, portanto, $C^E = 0$. Quando inicia-se a alimentação da solução eluente na base da coluna a concentração passa variar ao longo do leito, somente para tempos superiores ao tempo de residência a concentração da solução eluente não varia ao longo da coluna. Na construção do modelo foram feitas as seguintes considerações:

- Processo isotérmico e isobárico;
- Porosidade do leito constante;
- Propriedades físicas permanecem constantes;
- Adsorção superficial;
- Resistência a transferência de massa radial negligenciável;

O balanço de massa do metal na coluna resulta na seguinte equação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \rho_{bed} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} = -u_0 \frac{\partial C}{\partial z} + D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (29)$$

A seguinte condição inicial é utilizada:

$$C(0, z) = 0 \quad (30)$$

E as seguintes condições de contorno:

(a) em $z = 0$:

$$D_L \frac{\partial C}{\partial z} = u(C(t,0) - C^F) \quad (31)$$

(b) em $z = L$:

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (32)$$

O balanço de massa para a solução eluente num elemento de volume da coluna resulta na seguinte equação:

$$\frac{\partial C^E}{\partial t} = -u_0 \frac{\partial C^E}{\partial z} + D_L \frac{\partial^2 C^E}{\partial z^2} \quad (33)$$

A seguinte condição inicial é utilizada:

$$C^E(0, z) = 0 \quad (34)$$

E as seguintes condições de contorno:

(a) em $z = 0$:

$$D_L \frac{\partial C^E}{\partial z} = u(C^E(t,0) - C_E^F) \quad (35)$$

(b) em $z = L$:

$$\frac{\partial C^E}{\partial z} = 0 \quad (36)$$

Para descrever a taxa de dessorção podem ser empregados modelos baseados nas resistências de transferência de massa (filme externo ou difusão intrapartícula) ou em cinéticas empíricas baseadas nas concentrações do metal em solução ou no biossorvente ou na

concentração da solução eluente. (primeira e segunda ordem). Os modelos matemáticos utilizados na representação da curva de dessorção do metal em colunas leito fixo diferenciam-se entre si pela equação da taxa considerada no processo de dessorção. Neste trabalho será investigado o modelo de segunda ordem.

No modelo de taxa de dessorção de segunda ordem considera-se que a taxa de dessorção é proporcional às concentrações da solução eluente e do metal no adsorvente, representada pela seguinte equação:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -\frac{k \varepsilon}{\rho_{bed}} q C^E \quad (37)$$

Em que: k é a constante cinética.

Neste modelo, a taxa de dessorção é nula em dois casos: (a)- quando o bioissorvente está esgotado, isto é, todo o metal foi retirado do bioissorvente, (b)- quando a solução eluente não está em contato com o bioissorvente. Isto ocorre no início do processo, pois para valores de tempo inferiores ao tempo de residência somente uma parte da coluna fica em contato com a solução eluente.

(ii) Recirculação do Eluente

As equações que descrevem a transferência de massa na coluna são idênticas as do modelo sem recirculação da solução eluente. Entretanto, quando é realizada a recirculação é necessário incluir equações para descrever a transferência de massa no tanque de armazenamento da solução eluente. Na modelagem do tanque da solução eluente será admitido que a variação da densidade da solução em função da concentração é negligenciável. O balanço de massa global no tanque da solução eluente resulta na seguinte equação:

$$\frac{dV_R}{dt} = -(\dot{Q}_e - \dot{Q}_s) \quad (38)$$

Em que: V_R é volume do reator (cm^3) e \dot{Q}_e é a vazão volumétrica na entrada da coluna e \dot{Q}_s é a vazão volumétrica na saída da coluna, representada pela seguinte equação:

$$\dot{Q}_s = \begin{cases} 0 & t < t_r \\ \dot{Q}_e & t > t_r \end{cases} \quad (39)$$

O balanço de massa do metal no tanque de alimentação resulta na seguinte equação matemática:

$$\frac{dC_R V}{dt} = -(C_R \dot{Q}_e - \dot{Q}_s C_{out}) \quad (40)$$

Em que:

C_R é a concentração do metal no tanque e C_{out} é a concentração do metal na saída da coluna.

Na modelagem matemática do processo de dessorção com recirculação da solução eluente foi testada a taxa de dessorção de segunda ordem em relação às concentrações da solução eluente e do metal no biossorvente.

O parâmetro ajustado a partir dos dados experimentais de curva de dessorção foi o coeficiente de transferência de massa intrapartícula (K_s).

Os modelos da Dinâmica de Dessorção em Coluna de Leito-Fixo, (i) e (ii) requerem métodos numéricos para a resolução do sistema de equações diferenciais parciais (tempo e espaço). Na resolução destes modelos foi empregado método das linhas, que consiste em discretizar o domínio espacial das equações diferenciais em ne elementos idênticos, em que ($\xi = z/L$), conforme mostra a Figura 10.

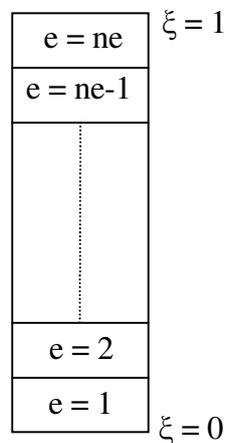


Figura 11. Discretização na direção axial

O método das linhas aproxima as derivadas espaciais por diferenças finitas, este procedimento transforma o conjunto de equações diferenciais parciais, obtidas do balanço de massa na fase fluida e na fase estacionária, em um conjunto de equações diferenciais ordinárias.

Para resolver o sistema de equações diferenciais ordinárias resultantes da aplicação do método das linhas foi desenvolvido um programa computacional em Linguagem FORTRAN.

A sub-rotina DASSL (differential/Algebraic equation system solver) desenvolvida por (Petzold, 1982) foi utilizada na resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias resultantes. Esta sub-rotina resolve sistema de equações diferencial-algébricas.

3.2.5. DESSORÇÃO EM SISTEMA CONTÍNUO COM EFLUENTE REAL

Depois de determinadas as melhores condições de dessorção nos ensaios com efluente sintético, foram realizados ensaios com efluentes reais. Duas indústrias disponibilizaram seus efluentes brutos para estudo. A primeira indústria, denominada de “Indústria 1” trabalha apenas com processo de zincagem. A segunda, denominada de “Indústria 2” trabalha com os processos de niquelagem e cromagem. A Indústria 2 separa seus efluentes com relação aos metais processados. Desta forma, denominou-se de Tanque 1 e 2, os efluentes originados do processo de niquelagem e cromagem, respectivamente.

Depois de coletados, o primeiro passo foi realizar a redução do cromo VI para cromo III no efluente de cromo por meio da adição de metabissulfito de sódio. Em seguida, realizou-se o pré-tratamento dos efluentes por meio da precipitação química, uma vez que seus níveis eram muito elevados no efluente bruto.

Os efluentes foram caracterizados com relação à alguns parâmetros que constam na legislação CONAMA nº357/2005, que estabelece padrões para o lançamento de efluentes industriais. Os parâmetros caracterizados foram: pH, materiais sedimentáveis, óleos e graxas, bário, cádmio, chumbo, cianeto, cobre, cromo, ferro, níquel, sulfeto, zinco, fenóis totais, alumínio, DQO, DBO e cloretos, todos analisados segundo a metodologia descrita no Standard Methods.

Em seguida, o efluente bruto foi submetido à precipitação química. O sobrenadante do processo de precipitação química (efluente pré-tratado) foi caracterizado para verificar se o mesmo atendia à legislação. Posteriormente, foi realizado o polimento deste efluente por meio de ciclos de bioissorção-dessorção. O primeiro ciclo de bioissorção foi realizado com a mesma quantidade de biomassa e nas mesmas condições de temperatura e pH utilizadas para o efluente sintético, com tempo de operação da coluna de 48 horas. O efluente coletado na saída da coluna de bioissorção foi estocado enquanto eram realizados ciclos de dessorção com a recirculação do eluente.

O efluente estocado foi submetido a um novo processo de bioissorção empregando a biomassa regenerada no processo de dessorção. Este procedimento foi repetido por vários

ciclos, até que a concentração do efluente atingisse o limite estabelecido pela legislação ou até que o biossorvente não apresentasse capacidade de biossorção satisfatória (estipulou-se um valor de mínimo de 10 mg.g^{-1} de biossorção para que a coluna pudesse ser regenerada para a utilização em outro ciclo).

O eluente carregado com metal foi reservado e misturado com outra batelada de efluente bruto, para que fosse realizada a precipitação química da mistura.

O fluxograma do tratamento dos efluentes realizado neste trabalho foi esquematizado na Figura 12.

3.2.6. TRATAMENTO DOS ELUENTES APÓS A DESSORÇÃO

Ao final dos 10 ciclos de biossorção-dessorção foi gerado 3,3 L de eluente com uma alta concentração de metais. Realizou-se então a precipitação química dos mesmos, elevando-se o pH para aproximadamente 12. Esperou-se 2 dias até que o precipitado decantasse e mediu-se a concentração do sobrenadante em espectrometria o de absorção atômica. O precipitado obtido foi seco a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h e pesado.

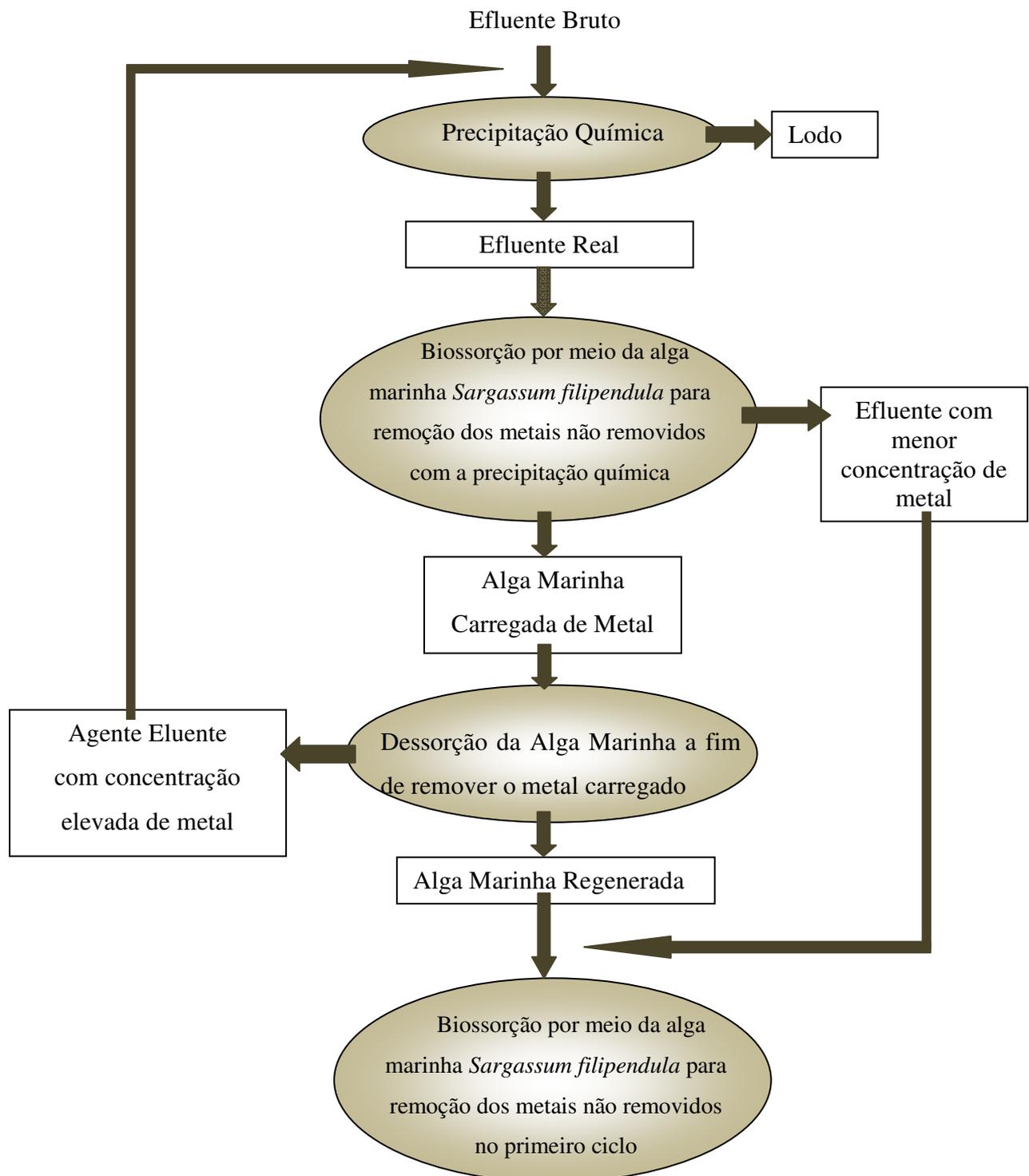


Figura 12. Fluxograma do processo de tratamento do efluente real realizado neste trabalho.

3.2.7. CLASSIFICAÇÃO DA BIOMASSA COMO RESÍDUO APÓS OS CICLOS DE BIOSSORÇÃO-DESSORÇÃO

Após os ciclos de biossorção-dessorção a biomassa precisa ser disposta ou tratada para posterior disposição. Para tanto, há a necessidade de classificá-la de acordo com os procedimentos descritos na norma NBR 10004/2004, com seus procedimentos para obtenção de extrato lixiviado, visando sua classificação como classe 1, perigoso, ou classe 2, não perigoso, bem como do extrato solubilizado, visando sua classificação na classe 2, como não inerte, classe 2 A, ou inerte, classe 2 B.

3.2.8. AVALIAÇÃO DOS CUSTOS DOS MATERIAIS NOS PROCESSOS REALIZADOS

Foi realizada uma análise do custo dos materiais utilizados no processo de tratamento dos efluentes sintéticos e reais, contendo os metais níquel, zinco e cromo.

Todos os processos analisados foram compostos de colunas carregadas com 4,5 g de massa úmida, sendo que o processo 1 refere-se a coluna dessorvida com H_2SO_4 0,1 M, o processo 2 com MgSO_4 3,5% (pH 3), o processo 3 com H_2SO_4 5 M e o processo 4 considerou-se que não houve regeneração da biomassa e que a mesma foi trocada em cada etapa de biossorção.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. EXPERIMENTOS EM BATELADA

4.1.1. Avaliação do Equilíbrio de Dessorção em Batelada

Amostras de biomassa com cerca de 25 mg.g^{-1} dos metais níquel, zinco e cromo foram submetidas ao processo de dessorção em batelada por 3 diferentes eluentes em tempos pré-estabelecidos e analisadas por espectroscopia de absorção atômica. Este experimento teve por objetivo avaliar a cinética de dessorção e o tempo de equilíbrio na dessorção. A Figura 13 apresenta a cinética de dessorção dos três metais avaliados.

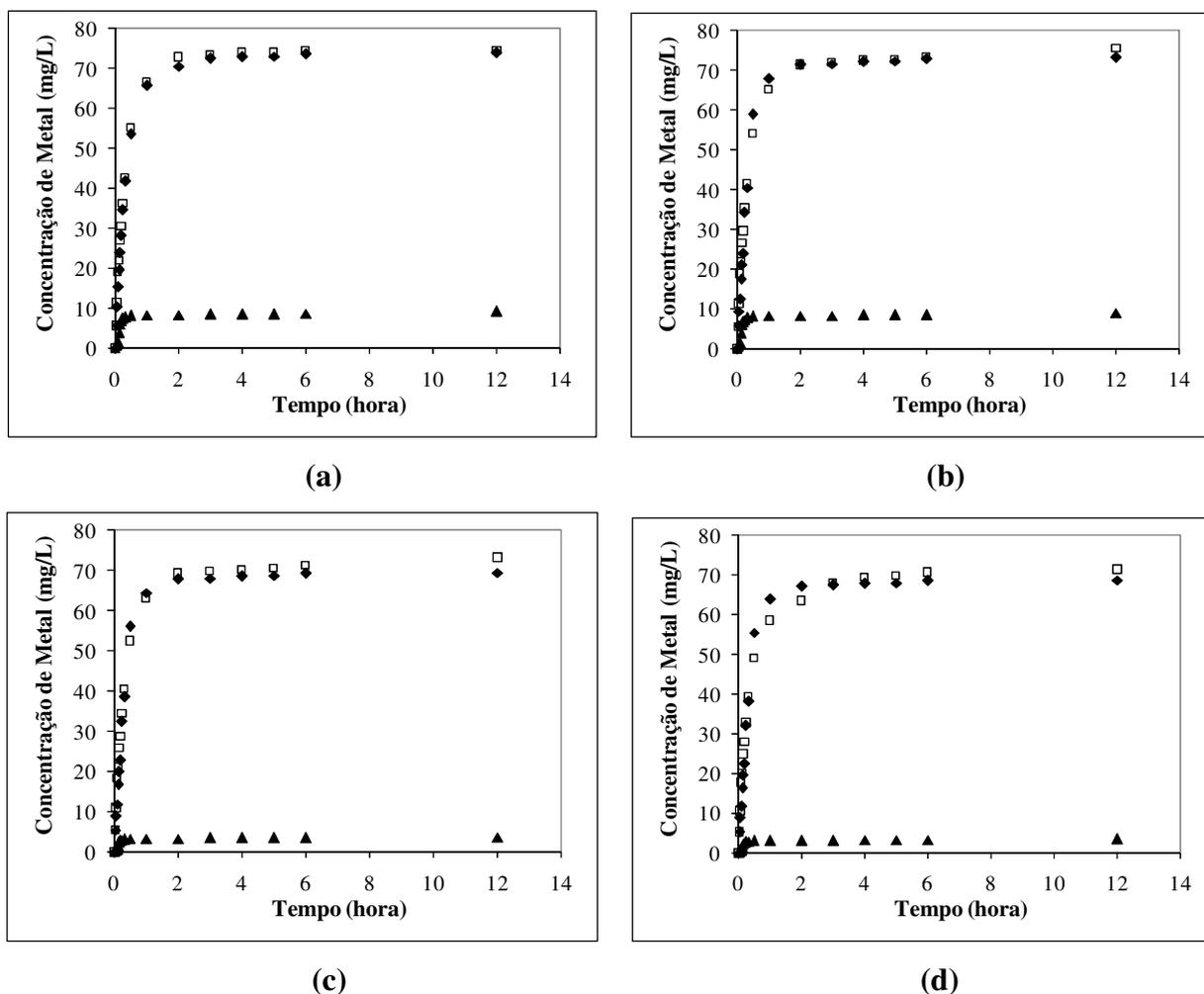


Figura 13. Cinética de Dessorção dos Metais estudados com os eluentes: (a) HCl 0,01 M, (b) H₂SO₄ 0,01 M, CaCl₂ 0,5% (pH 3) e MgSO₄ 0,5% (pH 3). (● níquel, □ zinco, ▲ cromo).

Verificou-se que embora a quantidade de metal inicialmente presente na biomassa fosse praticamente a mesma para os três metais avaliados, os experimentos com cromo revelaram independente do eluente utilizado a quantidade de metal removido era menor. A capacidade de dessorção dos eluentes salinos foi menor ainda, e estes não foram utilizados na dessorção de cromo.

Os tempos de equilíbrio de dessorção para os três metais estudados ocorreu entre 2 e 3 horas de experimento.

Foram realizados ensaios com concentrações superiores dos eluentes ácidos (1 M e 5 M), para verificar se a concentração do metal cromo dessorvida aumentava. Os resultados obtidos para a cinética de dessorção do cromo com os eluentes HCl e H₂SO₄ estão apresentados na Figura 14.

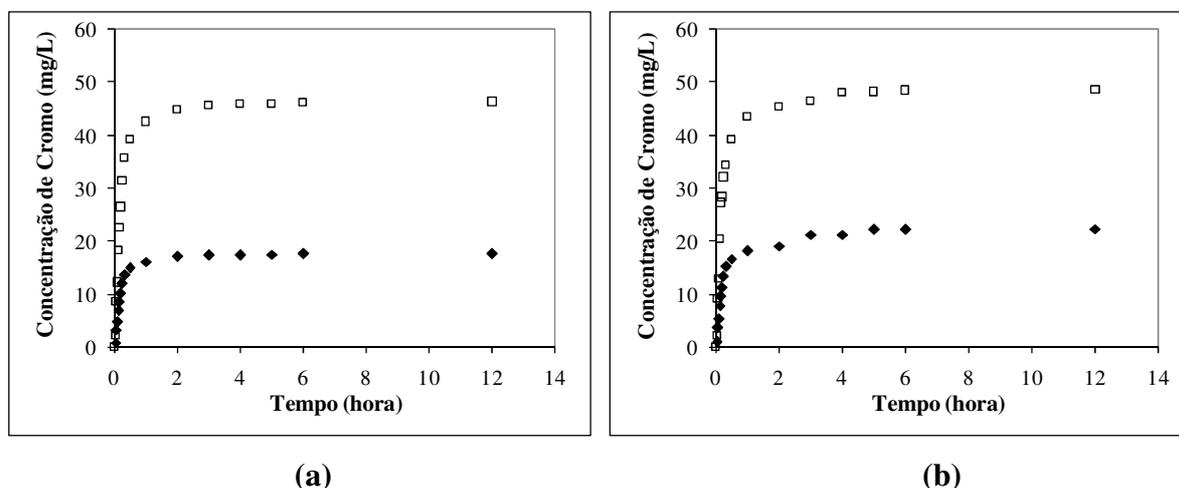


Figura 14. Cinética de Dessorção do Cromo (a) HCl, (b) H₂SO₄ (♦ 1M, □ 5M).

Verificou-se que a quantidade dessorvida de cromo aumentou com o aumento da concentração do eluente, embora não se conseguiu atingir valores superiores à 90%, tais como os encontrados para os metais níquel e zinco.

O tempo necessário para se atingir o equilíbrio na dessorção do cromo manteve-se semelhante aos ensaios anteriores, de 2 a 3 horas. Sendo assim, para os experimentos subsequentes foi utilizado um tempo de dessorção de 3 horas para garantir que o equilíbrio fosse alcançado.

Um planejamento de experimentos foi realizado para avaliar a dessorção dos metais estudados, levando em consideração os fatores que pudessem interferir no processo: tipo de eluente (E), teor de metal carregado na biomassa (q), concentração do eluente (C) e a razão sólido-líquido (R).

4.1.2. Avaliação dos Fatores Significantes no Processo de Dessorção dos Metais Níquel e Zinco em Batelada

As respostas obtidas referentes à eficiência da dessorção e a perda de massa do bioissorvente após um ciclo de bioissorção/dessorção em um sistema batelada dos metais níquel e zinco estão apresentadas nas Tabelas 7 e 8, respectivamente, em que R₁ e R₂ referem-se às réplicas 1 e 2 realizadas.

Tabela 7. Eficiência na dessorção de níquel e perda de massa após um ciclo de bioissorção-dessorção em batelada.

Variáveis de Entrada				Variáveis de Saída			
Eluente	Teor de Metal (mg.g ⁻¹)	Concentração* (M ou %)	Razão S-L (g/L)	Eficiência de dessorção (%)		Perda de Massa (%)	
				R ₁	R ₂	R ₁	R ₂
HCl	12	0,01	2	81,45	82,02	21,78	22,03
HCl	12	0,01	12	36,36	35,85	18,41	18,31
HCl	12	0,1	2	93,82	94,28	26,33	25,89
HCl	12	0,1	12	83,39	82,98	25,15	24,59
HCl	25	0,01	2	81,30	81,26	22,69	21,99
HCl	25	0,01	12	31,28	30,12	20,32	19,65
HCl	25	0,1	2	93,91	93,54	26,15	25,86
HCl	25	0,1	12	80,15	81,23	23,22	21,92
H ₂ SO ₄	12	0,01	2	86,55	87,12	23,48	23,57
H ₂ SO ₄	12	0,01	12	42,12	41,88	12,88	13,12
H ₂ SO ₄	12	0,1	2	96,01	95,83	26,50	26,15
H ₂ SO ₄	12	0,1	12	93,39	93,59	24,73	25,01
H ₂ SO ₄	25	0,01	2	86,09	85,78	23,71	24,06
H ₂ SO ₄	25	0,01	12	41,01	41,65	13,41	13,96
H ₂ SO ₄	25	0,1	2	95,22	95,69	26,17	26,62
H ₂ SO ₄	25	0,1	12	93,12	92,97	23,75	24,10
CaCl ₂	12	0,5	2	75,03	75,26	5,84	5,47
CaCl ₂	12	0,5	12	32,00	32,14	3,82	4,01
CaCl ₂	12	3,5	2	86,55	86,87	5,49	5,58
CaCl ₂	12	3,5	12	47,12	46,80	3,16	3,16
CaCl ₂	25	0,5	2	76,12	75,39	6,51	6,43
CaCl ₂	25	0,5	12	30,30	29,80	4,11	4,12
CaCl ₂	25	3,5	2	89,03	88,75	6,08	6,22
CaCl ₂	25	3,5	12	42,32	41,87	3,73	3,75
MgSO ₄	12	0,5	2	80,95	80,12	7,95	7,56
MgSO ₄	12	0,5	12	33,12	33,90	4,54	4,61
MgSO ₄	12	3,5	2	99,64	99,31	6,91	6,54
MgSO ₄	12	3,5	12	54,79	55,11	6,23	6,12
MgSO ₄	25	0,5	2	81,74	82,10	1,72	1,50
MgSO ₄	25	0,5	12	30,25	31,02	3,66	3,73
MgSO ₄	25	3,5	2	98,26	98,51	6,80	6,47
MgSO ₄	25	3,5	12	56,01	56,14	5,73	5,61

*Para os ácidos valores em molaridade (M), e para os sais valores em % (m/V).

Tabela 8. Eficiência na dessorção de zinco e perda de massa após um ciclo de biossorção-dessorção em batelada.

Variáveis de Entrada				Variáveis de Saída			
Agente	Teor de Metal	Concentração*	Razão S-L	Eficiência de dessorção (%)		Perda de Massa (%)	
	(mg/g)	(M ou %)	(g/L)	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂
HCl	12	0,01	2	87,27	87,27	17,91	18,34
HCl	12	0,01	12	11,72	11,61	6,46	6,17
HCl	12	0,1	2	99,73	99,73	26,34	26,19
HCl	12	0,1	12	56,09	56,09	19,51	19,51
HCl	25	0,01	2	69,29	57,28	16,01	18,96
HCl	25	0,01	12	14,09	13,26	3,28	3,82
HCl	25	0,1	2	83,63	83,63	20,04	20,68
HCl	25	0,1	12	78,38	75,36	22,12	22,25
H ₂ SO ₄	12	0,01	2	87,27	87,38	23,47	22,91
H ₂ SO ₄	12	0,01	12	33,09	33,20	14,34	14,28
H ₂ SO ₄	12	0,1	2	99,73	99,93	26,40	25,29
H ₂ SO ₄	12	0,1	12	84,79	84,98	22,67	22,15
H ₂ SO ₄	25	0,01	2	82,99	79,88	25,02	24,13
H ₂ SO ₄	25	0,01	12	33,17	33,63	13,95	14,29
H ₂ SO ₄	25	0,1	2	99,46	99,49	26,51	27,19
H ₂ SO ₄	25	0,1	12	89,15	86,14	21,45	21,99
CaCl ₂	12	0,5	2	74,82	74,96	5,41	5,83
CaCl ₂	12	0,5	12	33,09	32,15	2,26	2,33
CaCl ₂	12	3,5	2	85,27	85,82	5,46	5,77
CaCl ₂	12	3,5	12	45,63	45,40	2,68	2,56
CaCl ₂	25	0,5	2	71,33	73,36	5,67	5,27
CaCl ₂	25	0,5	12	36,20	35,84	2,10	2,15
CaCl ₂	25	3,5	2	87,34	85,57	5,22	5,22
CaCl ₂	25	3,5	12	43,28	42,53	2,46	2,64
MgSO ₄	12	0,5	2	74,80	74,80	5,74	5,27
MgSO ₄	12	0,5	12	40,28	42,15	2,80	2,86
MgSO ₄	12	3,5	2	95,12	94,82	6,26	6,22
MgSO ₄	12	3,5	12	58,05	57,85	3,00	3,22
MgSO ₄	25	0,5	2	72,75	74,26	5,10	5,60
MgSO ₄	25	0,5	12	43,50	43,45	2,31	2,42
MgSO ₄	25	3,5	2	95,36	95,69	5,81	5,81
MgSO ₄	25	3,5	12	57,86	59,09	3,10	3,10

*Para os ácidos valores em molaridade (M), e para os sais valores em % (m/V).

A partir dos resultados encontrados, pode-se perceber que os fatores estudados parecem influenciar as respostas obtidas. Verifica-se que os eluentes ácidos provocaram uma capacidade de dessorção em geral superior, porém apresentaram uma elevada perda de massa, em comparação aos eluentes salinos. A razão sólido líquido e concentração do eluente também apresentaram valores bem distintos, ao variar seus níveis. Em seguida foi realizada a análise estatística dos resultados de dessorção dos íons Ni (II) e Zn (II) obtidos para as duas

variáveis respostas a fim de verificar se as diferenças encontradas nos valores obtidos são significantes.

4.1.2.1. Avaliação da Eficiência de Dessorção

A análise de variância, cujos resultados completos encontram-se apresentados no Apêndice 2, mostrou que a eficiência de dessorção de níquel e zinco foi influenciada ao nível de 5% de significância pelos seguintes fatores: tipo e concentração dos eluentes e razão sólido-líquido. Verificou-se ainda que as interações entre os fatores E e R e E e q, para a dessorção de níquel e zinco respectivamente, influenciaram de forma significativa na eficiência de dessorção.

Os resultados referentes à influência do tipo de eluente na eficiência de dessorção de níquel e zinco foram confirmados por meio do teste de Tukey, o qual determina a diferença múltipla das medidas entre os parâmetros analisados. Observou-se que os valores de eficiência de dessorção, para todos os eluentes testados, diferem estatisticamente, ao nível de 5% de significância, conforme apresentado na Tabela 9.

Tabela 9. Teste de Tukey para a resposta “Eficiência de dessorção (%)” na dessorção de níquel e zinco com diferentes eluentes.

<i>Eluente</i>	<i>Eficiência na Dessorção de Níquel (%)*</i>	<i>Eficiência na Dessorção de Zinco (%)**</i>
<i>HCl</i>	72,6838 a	66,6875 a
<i>H₂SO₄</i>	79,2513 b	75,8875 b
<i>CaCl₂</i>	59,7094 c	59,4744 c
<i>MgSO₄</i>	66,9353 d	67,4919 d

*Médias com letras desiguais em cada coluna são estatisticamente diferentes pelo teste Tukey ao nível de 5% de significância. Diferença mínima significativa: *0,3485; **0,7730*

Verifica-se que o tipo de eluente que resulta na maior dessorção de níquel e zinco da alga foi o H₂SO₄, seguido do HCl, MgSO₄ e CaCl₂.

O teste de Tukey foi também utilizado para avaliar a influência da razão sólido-líquido na eficiência de dessorção. Esta análise permitiu concluir que a menor razão sólido-líquido e a maior concentração de eluente levou à maior eficiência de dessorção. Resultados semelhantes foram obtidos por VIJAYARAGHAVAN *et al.* (2005 a) na dessorção de cobalto e níquel da alga marinha *Sargassum wightii*.

HERRERO *et al.* (2008) também obtiveram resultados parecidos. Os autores observaram que a eficiência de dessorção de Cd (II) da alga vermelha *M. Stellatus* foi

extremamente dependente da concentração do eluente HNO_3 . Enquanto 90% do Cd(II) foi desorvido nos 10 primeiros minutos quando utilizou-se a concentração de 0,1 M, utilizando a concentração de 0,01 M a eficiência de desorção atingiu somente 70%, mesmo após 60 minutos de experimento.

É possível se obter também, gráficos de interação que mostram mais claramente como um fator influencia no resultado obtido para um outro fator. As Figuras 15 e 16 apresentam o comportamento dos 4 eluentes nos dois níveis de carga de metal (q), para os dois níveis de concentração (C) e nas duas razões sólido-líquido (R), para a desorção de níquel e zinco, respectivamente.

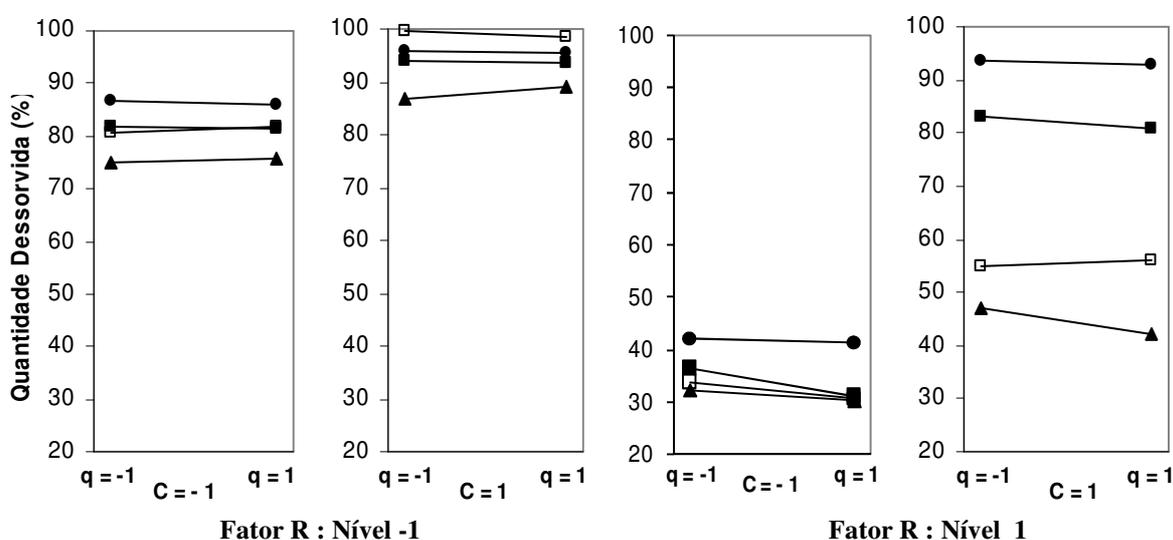


Figura 15. Interações para a Dessorção (%) do Níquel: ■ HCl , ● H_2SO_4 , ▲ CaCl_2 , □ MgSO_4

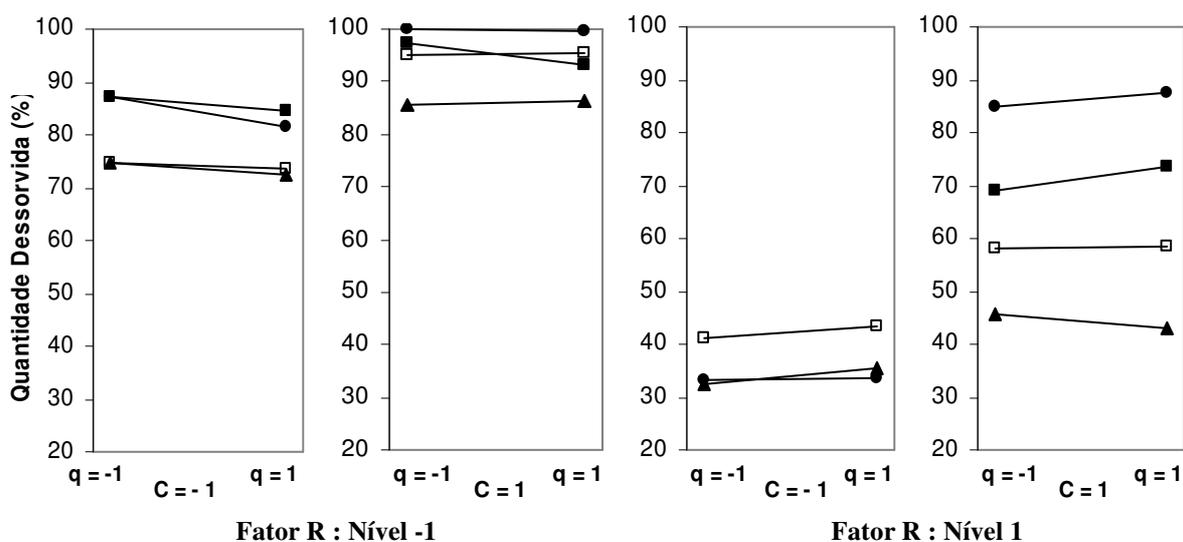


Figura 16. Interações para a Dessorção (%) do Zinco: ■ HCl , ● H_2SO_4 , ▲ CaCl_2 , □ MgSO_4 .

Verifica-se claramente que a maior quantidade desorvida foi obtida, em geral, com o eluente (H_2SO_4). No entanto, na condição de maior concentração de eluente ($C=1$) e menor razão sólido-líquido ($R=-1$) na dessorção do níquel (Figura 15) verificou-se que o MgSO_4 foi o eluente que apresentou melhores resultados. Estes resultados indicam que o MgSO_4 pode apresentar-se como um eluente muito eficiente na dessorção de metais. Comparando os íons, verifica-se que o Mg^{+2} tem um raio iônico menor (0,65 Å, enquanto que o Ca^{2+} tem um raio iônico de 0,99 Å) e conseqüentemente uma maior mobilidade, o que favorece a dessorção, justificando o motivo pelo qual houve uma maior dessorção de níquel e zinco por meio do MgSO_4 .

O fator q mostrou-se significativo estatisticamente para o níquel, porém pode-se perceber que o mesmo apresentou uma menor significância quando se utilizou o menor nível da razão sólido-líquido ($R:-1$), uma vez que linhas apresentaram baixa inclinação quando comparadas ao nível maior de R ($R:1$).

Na Figura 15, verifica-se que os eluentes ácidos também foram os que proporcionaram uma melhor eficiência de dessorção do zinco, com exceção na combinação $C=-1$, $R=1$ (terceiro gráfico da Figura 15) em que percebe-se que o MgSO_4 apresentou-se como o melhor eluente para ambos os níveis de q . Desta forma, pode-se considerar que ambos os eluentes são eficientes sendo interessante realizar testes com os mesmos em colunas de leito-fixo.

Com relação à concentração do eluente, verifica-se que os mesmos exercem influência na quantidade removida sendo que quanto maior a concentração do eluente, maior foi a remoção de zinco da biomassa. Sabe-se que a eficiência de dessorção é extremamente dependente do pH, conforme afirmam DAVIS *et al.* (2000), uma vez que quanto maior a concentração de soluções ácidas, menor o pH, e sabendo-se que a dessorção é favorecida em pH's inferiores, justifica-se o fato do aumento da concentração dos ácidos aumentar a quantidade desorvida de metal da alga. (Figura 16). Além disso, aumentando a concentração dos eluentes ácidos, aumentou-se a quantidade de íons H^+ presentes, deslocando o equilíbrio no sentido em que a adsorção dos íons H^+ é favorecida, ou seja, contribuindo para a troca iônica dos íons metálicos pelos íons H^+ .

O aumento da razão sólido-líquido diminuiu a capacidade de dessorção do zinco da biomassa, assim como foi verificado nos experimentos de dessorção do níquel. Havendo uma maior quantidade de íons metálicos em uma mesma quantidade de eluente, e conseqüentemente mesma quantidade de íons H^+ , o equilíbrio da reação de troca desloca-se para o sentido que favorece a ligação dos metais na alga, não ocorrendo a dessorção.

4.1.2.2. Avaliação da Perda de Massa

A análise de variância para os resultados obtidos para a resposta “Perda de Massa” estão apresentados no Apêndice 3. Verificou-se que todos os fatores principais influenciaram nos valores de perda de massa após a dessorção dos metais níquel e zinco ao nível de 5% de significância.

Os resultados referentes à influência do tipo de eluente na perda de massa de níquel e zinco foram confirmados por meio do teste de Tukey apresentado na Tabela 10.

Tabela 10. Teste de Tukey para a resposta “Perda de Massa (%)” do bioissorvente na dessorção de níquel e zinco com diferentes eluentes.

<i>Eluente</i>	<i>Perda de Massa na Dessorção de Níquel (%)*</i>	<i>Perda de Massa na Dessorção de Zinco (%)**</i>
<i>HCl</i>	22,7681 a	19,9019 a
<i>H₂SO₄</i>	21,9513 b	21,6269 b
<i>CaCl₂</i>	4,8425 c	3,9394 c
<i>MgSO₄</i>	5,3550 d	4,2831 c

*Médias com letras desiguais em cada coluna são estatisticamente diferentes pelo teste Tukey ao nível de 5% de significância. Diferença mínima significante: *0,2677; **0,3617*

Observa-se na Tabela 10 que a perda de massa foi muito maior quando utilizou-se os eluentes ácidos (que possuíam pH sempre menor que 1). Para os eluentes salinos (acidificados a pH 3), a perda de massa ficou entre 20 e 30 % do valor obtido com os eluentes ácidos.

Analisando os demais fatores por meio da Anova verificou-se que existem diferenças estatísticas nas médias obtidas utilizando-se uma concentração de eluente e razão sólido-líquido diferentes.

Os mesmos gráficos de interação de quarta ordem podem ser confeccionados para a resposta “perda de massa (%)” do bioissorvente, os quais estão dispostos na Figura 17.

A partir das Figuras 17 e 18 pode-se verificar que as menores perdas de massa do bioissorvente foram obtidas empregando os agentes eluentes salinos em uma menor concentração (C:-1), e maior razão sólido líquido (R:1). A carga de níquel presente inicialmente na alga (q) não mostrou influência, pois pode-se perceber que ora a inclinação das curvas (mudança de nível de q) é negativa ora é positiva.

Para verificar a homogeneidade das variâncias dos dados obtidos nos experimentos foi utilizado o teste de Bartlett do programa Statistica, ao nível de 5% de significância. O teste não foi significativo, ou seja, não foi rejeitada a hipótese de homogeneidade das variâncias.

Neste caso, as suposições necessárias para que possa ser realizada a análise de variância dos dados foram satisfeitas.

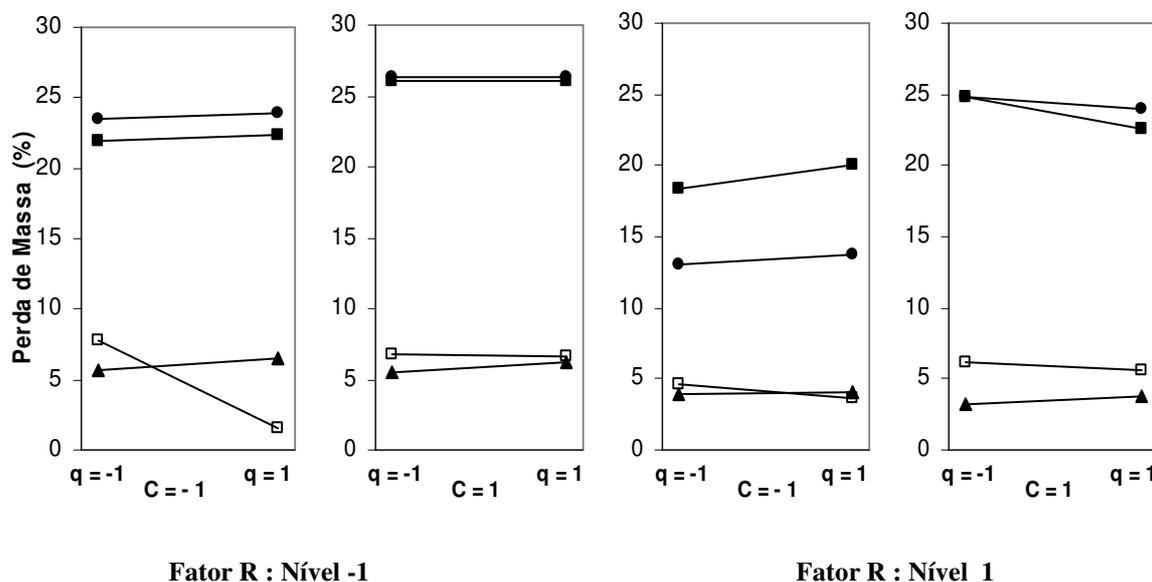


Figura 17. Interações para a Perda de Massa (%) do biosorvente na dessorção do Níquel:

■ HCl, ● H₂SO₄, ▲ CaCl₂, □ MgSO₄.

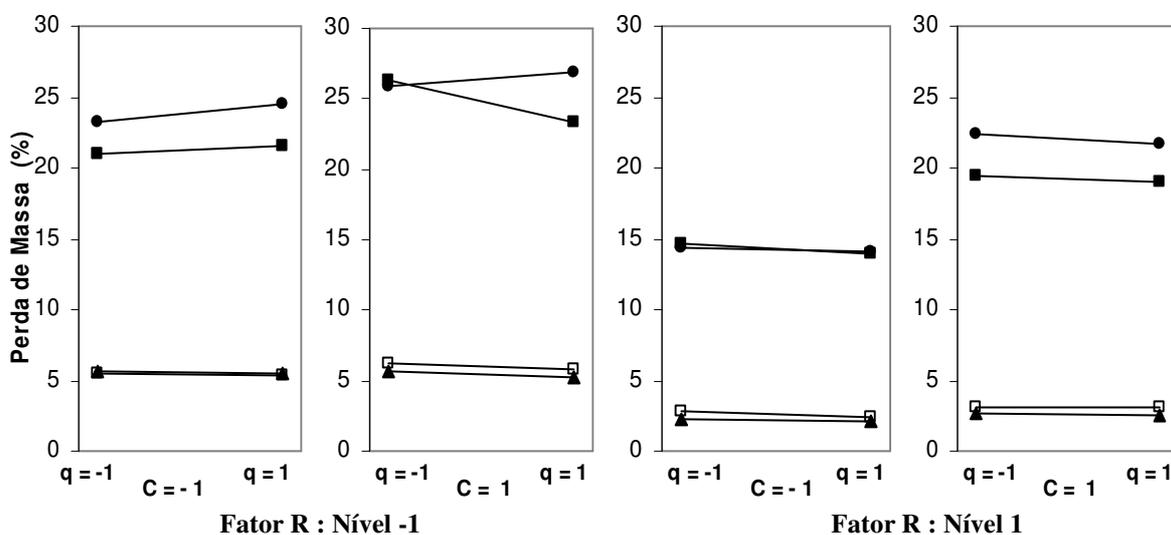


Figura 18. Interações para a Perda de Massa (%) do biosorvente na dessorção do Zinco:

■ HCl, ● H₂SO₄, ▲ CaCl₂, □ MgSO₄.

Pode-se visualizar que para os eluentes salinos, a concentração do eluente e a razão sólido-líquido influenciaram pouco na perda de massa. A perda de massa provocada na dessorção pelos eluentes ácidos, no entanto, foi maior quando se utilizou uma maior

concentração e uma maior razão sólido-líquido. Este resultado já era esperado, uma vez que os eluentes ácidos são mais agressivos à matéria orgânica.

Finalmente, para que se possa escolher qual configuração é mais eficiente na dessorção dos metais níquel e zinco da alga marinha *Sargassum filipendula*, é necessário ponderar os valores encontrados para Eficiência de dessorção (%) e Perda de Massa (%) do bioissorvente.

Conforme escrito anteriormente, obteve-se uma maior perda de massa para a configuração C:1, R:-1. Porém, embora a perda de massa tenha sido mais elevada, a diferença de média na resposta capacidade de dessorção foi bem superior nestas condições. Além disso, uma quantidade dessorvida elevada é essencial para que se garanta uma boa quantidade bioissorvida num possível segundo ciclo de sorção-dessorção.

Desta forma, conclui-se que, com relação aos fatores C e R, é válido utilizar os níveis que proporcionaram uma maior perda de massa, uma vez desta forma consegue-se obter uma quantidade dessorvida bem superior.

Em relação ao fator q , verificou-se que mesmo apresentando significância estatística na dessorção do metal níquel, a contribuição deste fator na quantidade dessorvida foi a menor dentre todos os fatores principais, uma vez que as médias para os níveis -1 e 1 estão bem próximas.

Sendo assim, é recomendado que se tenha uma quantidade maior de metal adsorvido, pois pensando no processo de bioissorção-dessorção é mais interessante que se obtenha uma maior quantidade bioissorvida na etapa de bioissorção a fim de se conseguir uma melhor utilização da capacidade total da biomassa. Desta forma consegue-se uma remoção maior de metal do efluente (mg de metal contido no efluente/g de biomassa).

Com relação aos eluentes, verificou-se que tanto o H_2SO_4 quanto o $MgSO_4$ apresentaram resultados interessantes, pois enquanto o H_2SO_4 apresentou uma maior quantidade dessorvida, o $MgSO_4$ apresentou uma menor perda de massa em comparação aos eluentes ácidos, porém com uma capacidade de dessorção elevada. Sendo assim, conclui-se que para uma operação em sistema contínuo, em que se utilizaria a biomassa em outros ciclos subsequentes seria interessante que se verificasse o comportamento para ambos os eluentes.

Sendo assim, as melhores configurações para os sistemas de dessorção em batelada dos metais níquel e zinco da biomassa foram:

Eluente (E): H_2SO_4 e $MgSO_4$; **Teor de Metal Carregado na Biomassa (q):** 25 mg.g^{-1} ;

Concentração de Eluente (C): $0,1 \text{ M}$; **Razão Sólido Líquido (R):** 2 g.L^{-1}

4.1.3. Avaliação dos Fatores Significantes no Processo de Dessorção do Cromo em Batelada

Verificou-se com ensaios preliminares que os eluentes utilizados na dessorção do níquel e do zinco da biomassa *Sargassum filipendula* não foram efetivos na dessorção do cromo, apresentando resultados menores que 10% de dessorção.

CARNEIRO (2002) realizou estudos de dessorção do metal cromo da biomassa *Sargassum filipendula* utilizando uma solução de H₂SO₄ 5M (50 vezes maior que a concentração utilizada na dessorção dos outros metais da biomassa) e ainda assim, obteve resultados de dessorção inferiores a 80%. A dessorção do cromo da alga marinha *Sargassum filipendula* não foi eficiente utilizando os eluentes salinos em pH 3.

Desta forma, a dessorção do cromo da biomassa *Sargassum filipendula* foi realizada somente pelos dois eluentes ácidos nas concentrações de 1 e 5 M, uma vez que concentrações inferiores não apresentaram valores satisfatórios de dessorção.

A Tabela 11 apresenta os valores e eficiência de Dessorção e Perda de Massa do bioissorvente para a dessorção do cromo.

Tabela 11. Eficiência de dessorção de cromo e perda de massa do bioissorvente após a dessorção em batelada.

Variáveis de Entrada				Variáveis de Saída			
Eluente (E)	Teor de Metal (q) (mg/g)	Concentração (C) (M)	Razão S-L (R) (g/L)	Eficiência de dessorção (%)		Perda de Massa (%)	
				R ₁	R ₂	R ₁	R ₂
HCl	12	1	2	34,45	35,82	24,47	24,51
HCl	12	1	12	36,61	37,62	23,64	23,77
HCl	12	5	2	96,47	98,12	37,83	37,95
HCl	12	5	12	92,36	91,47	34,66	33,90
HCl	25	1	2	17,52	18,27	24,12	23,92
HCl	25	1	12	16,75	16,27	23,89	24,12
HCl	25	5	2	53,47	54,68	39,12	39,14
HCl	25	5	12	51,36	50,15	35,93	34,91
H ₂ SO ₄	12	1	2	77,99	79,17	28,28	28,40
H ₂ SO ₄	12	1	12	78,80	79,31	26,54	26,62
H ₂ SO ₄	12	5	2	99,12	99,12	35,59	35,68
H ₂ SO ₄	12	5	12	99,25	99,39	34,45	34,50
H ₂ SO ₄	25	1	2	43,78	45,03	28,23	28,30
H ₂ SO ₄	25	1	12	40,85	40,81	25,92	25,84
H ₂ SO ₄	25	5	2	72,85	75,39	34,78	34,84
H ₂ SO ₄	25	5	12	63,16	63,92	32,59	32,77

A análise de variância, cujos resultados completos encontram-se apresentados no Apêndice 4, mostrou que todos os fatores principais exerceram influência na eficiência de dessorção do cromo ao nível de 5% de significância. Até mesmo o fator q (teor de metal carregado na biomassa) que não havia apresentado elevada influência no caso da dessorção dos metais níquel e zinco, quando utilizado em dois níveis diferentes na dessorção do cromo, mostrou elevada significância nos resultados, proporcionando eficiências de dessorção bem distintas. O eluente H_2SO_4 apresentou maiores remoções para o menor valor de q .

Quando o teor q é menor, tem-se uma menor quantidade de íons metálicos bioadsorvidos em uma mesma quantidade de biomassa. Nestas condições, verificou-se que o cromo dessorveu mais facilmente. Este resultado pode ser explicado, uma vez que havendo uma mesma concentração de íons H^+ e uma menor concentração de íons Cr^{+3} , o equilíbrio desloca-se para o sentido em que a adsorção dos íons H^+ é maior, favorecendo a troca dos íons Cr^{+3} por H^+ . Por outro lado, quando se tem um maior teor de metal bioadsorvido e conseqüentemente uma maior quantidade de íons Cr^{+3} presentes, verificou-se que a reação deslocou-se no sentido em que a adsorção dos íons Cr^{+3} é favorecida, não favorecendo a troca iônica que é responsável pelo processo de dessorção.

Algumas interações não foram influentes, tais como as interações entre $q.C$, $E.C.R$ e $q.C.R$.

O teste de Tukey confirmou os resultados apresentados pela análise de variância e mostrou que todos os fatores exerceram grande influência na capacidade de dessorção. Os gráficos de interação apresentados na Figura 19 mostram com clareza esse resultado, uma vez que as retas traçadas apresentaram elevada inclinação, indicando que a quantidade dessorvida em porcentagem diminui quando o teor de cromo carregado na biomassa é maior.

Uma vez que acredita-se que o cromo tenha uma carga mais elevada (+3) que o níquel e o zinco, o mesmo interage com as cargas negativas da estrutura da biomassa mais fortemente, dificultando a sua dessorção. Além disso, quanto maior a carga do íon, maior a quantidade de complexos que podem ser formados com a matéria orgânica da biomassa, que mesmo lixiviados, não são identificados pelo método de análise de metais (absorção atômica por chama), pois não estão dissolvidos no eluente. O aumento na concentração de eluente facilita a quebra desses complexos aumentando a concentração do cromo dissolvido no eluente, e por conseqüência, a eficiência de dessorção.

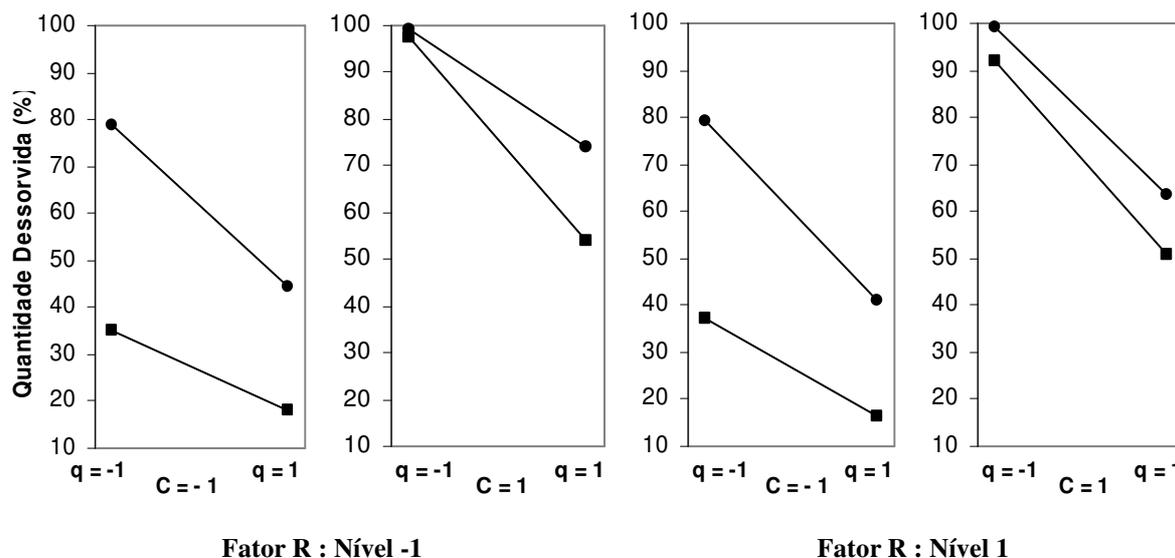


Figura 19. Interações na resposta Quantidade Dessorvida (%) de Cromo: ■ HCl, ● H₂SO₄.

A Anova para a resposta “perda de massa do bioissorvente em porcentagem” (Apêndice 4) na dessorção do metal cromo mostrou que somente o fator principal q não influenciou estatisticamente a perda de massa no processo de dessorção ao nível de 5% de significância (p -valor < 0,05).

O teste de Tukey confirmou os resultados da Anova, e mostrou que a concentração de eluente foi o fator que apresentou maior diferença nas médias obtidas na perda de massa ao variar seus níveis. Além disso, através do teste de Tukey pode-se verificar que o tipo de eluente influenciou pouco, ou seja, constatou-se uma perda de massa semelhante utilizando os eluentes HCl e H₂SO₄.

Na Figura 20 observa-se claramente que quando uma concentração maior de eluente foi utilizada, houve uma maior perda de massa.

Além disso, verifica-se que o eluente HCl, quando utilizado na sua maior concentração, provocou uma perda de massa maior que o H₂SO₄ para a razão sólido líquido menor (Figura 20, 2º gráfico) e semelhante ao H₂SO₄ na razão sólido líquido maior, combinada com o fator teor de biomassa menor (Figura 20, 4º gráfico).

Desta forma, como o eluente H₂SO₄ foi o eluente que apresentou uma maior capacidade de dessorção na sua maior concentração, com perda de massa, em média, semelhante, optou-se por utilizar esse eluente, em sua maior concentração para os ensaios de teste em coluna de leito-fixado, pois embora a maior concentração tenha apontado uma maior perda de massa, verificou-se que a quantidade dessorvida também apresentou-se bem superior.

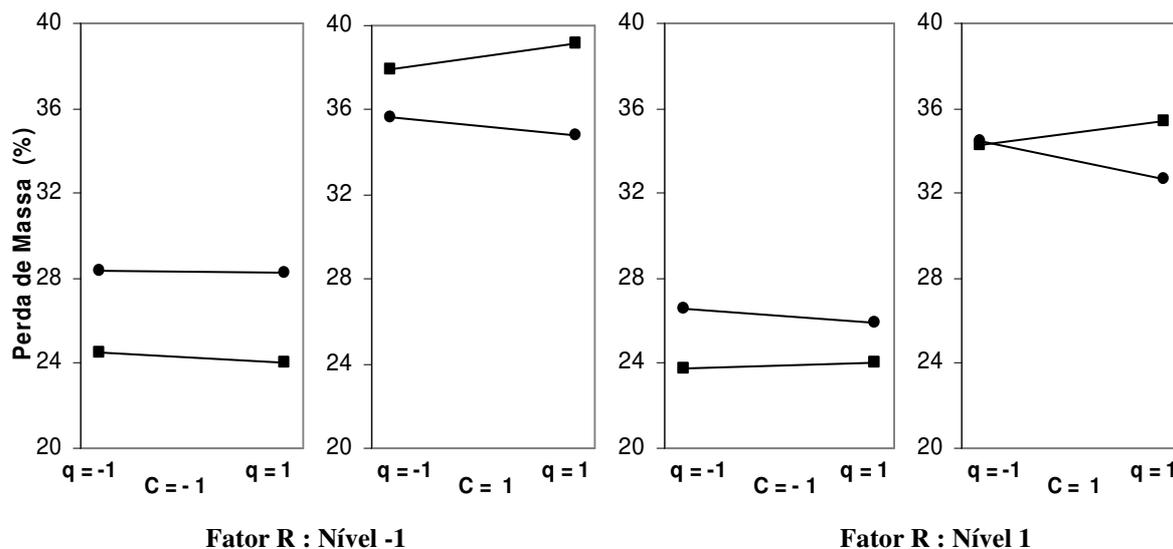


Figura 20. Interações na resposta Perda de Massa (%) do biossorvente para os eluentes testados na dessorção do Cromo: ■ HCl, ● H₂SO₄.

Optou-se ainda por utilizar um teor de cromo biossorvido superior, mesmo apresentando uma capacidade de dessorção inferior, uma vez que se aproveitaria melhor a biomassa em cada ciclo de biossorção, retirando desta forma mais metal do efluente. A melhor configuração de dessorção para o cromo foi encontrada como sendo:

Eluente (E): H₂SO₄; **Teor de cromo carregado (q):** 25 mg.g⁻¹; **Concentração de Eluente (C):** 5 M; **Razão Sólido-Líquido (R):** 2 g.L⁻¹

4.2. EXPERIMENTOS DE DESSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

4.2.1. DETERMINAÇÃO DA MELHOR CONFIGURAÇÃO PARA O PROCESSO DE DESSORÇÃO: PASSAGEM DIRETA OU RECIRCULAÇÃO DO ELUENTE

Inicialmente foi realizado um ciclo único de biossorção-dessorção para verificar em quanto tempo seria atingido o equilíbrio de dessorção no processo em coluna e qual seria a melhor configuração para o processo de dessorção dos metais da biomassa: passagem direta ou recirculação do eluente. Os resultados obtidos com passagem direta do eluente estão apresentados na Figura 21.

Sabe-se que um elevado tempo na dessorção pode causar a destruição da estrutura da biomassa e, em contrapartida, um curto tempo de dessorção pode ser ineficaz, por isso é

importante determinar um tempo suficiente para remover uma quantidade suficiente de metal para que o processo de biossorção subsequente não seja prejudicado. (LODEIRO *et al.*, 2006; VOLESKY *et al.*, 2003; KUYUCAK e VOLESKY., 1989).

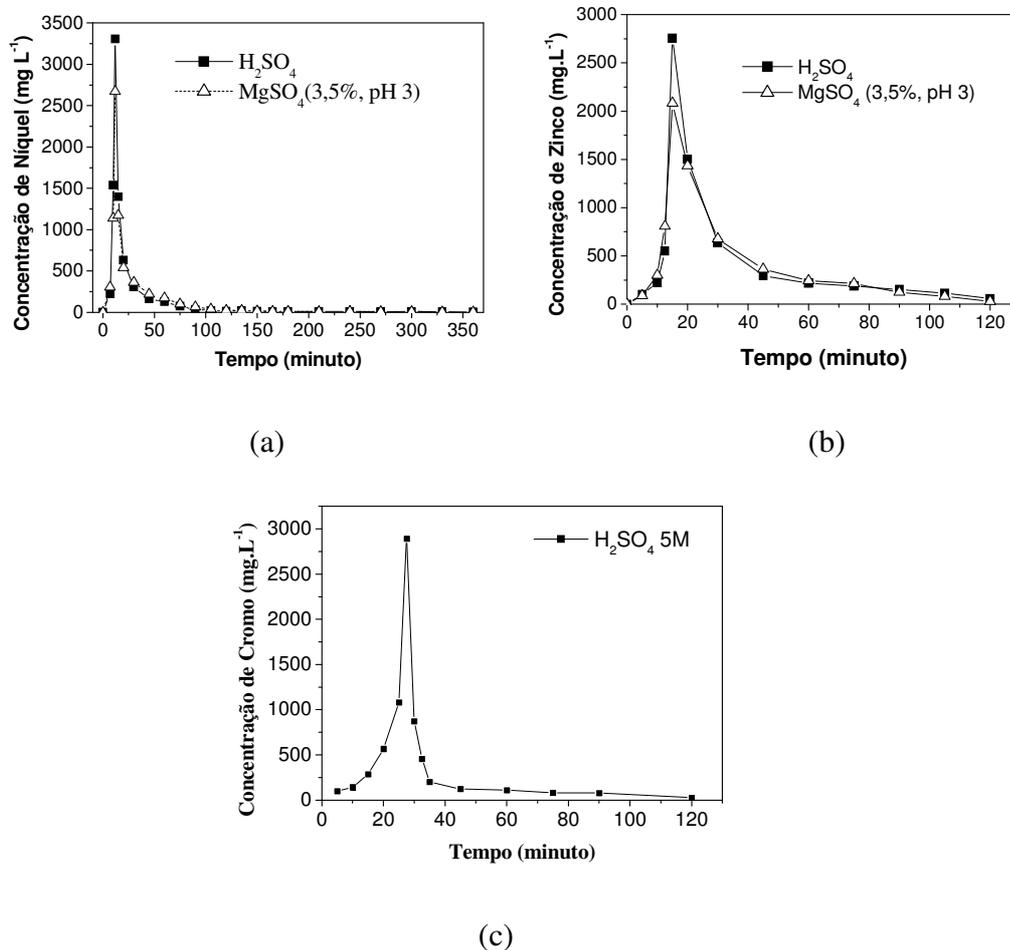


Figura 21. Curvas de dessorção obtidas experimentalmente para passagem direta de eluente na coluna de leito-fixado: (a) níquel, (b) zinco e (c) cromo.

Verificou-se com o experimento de dessorção do níquel, que o tempo utilizado de passagem de eluente, determinado nos experimentos em batelada, foi grande, uma vez que com aproximadamente 100 minutos de operação (menos de 2 horas) já não estava mais sendo dessorvida uma quantidade significativa de metal. Dessa forma, com base nos resultados obtidos para este metal, utilizou-se duas horas de dessorção para os experimentos com zinco e cromo. Além disso, verifica-se que as curvas de dessorção para os eluentes utilizados foram semelhantes, com picos na dessorção logo no início do experimento.

As curvas de dessorção do níquel e zinco da alga marinha *Sargassum filipendula* por meio da passagem direta de eluente (Figura 21.a e 21.b) apresentaram picos em 12 e 15 min, respectivamente, indicando uma alta velocidade de dessorção desses metais da alga marinha

bioissorvida. O pico obtido na dessorção do cromo ocorreu num tempo de 27 minutos (Figura 21.c). Outros autores encontraram comportamento semelhante em suas pesquisas. VILAR *et al.* (2008 a) verificaram que a dessorção do Cu e Pb por meio do eluente HNO_3 0,1 M foi rápida e 100% eficiente e HERRERO *et al.* (2008) observaram que em 10 minutos, o eluente HNO_3 0,1 M dessorveu cerca de 90% do Cd(II) bioissorvido na concentração ótima de operação.

A quantidade de metal dessorvida da biomassa é determinada por meio do cálculo da área abaixo da curva de dessorção, no entanto, em função da largura do pico obtido, erros eventuais podem ocorrer na determinação da eficiência de dessorção.

Os resultados de dessorção por meio da recirculação dos eluentes encontram-se na Figura 22.

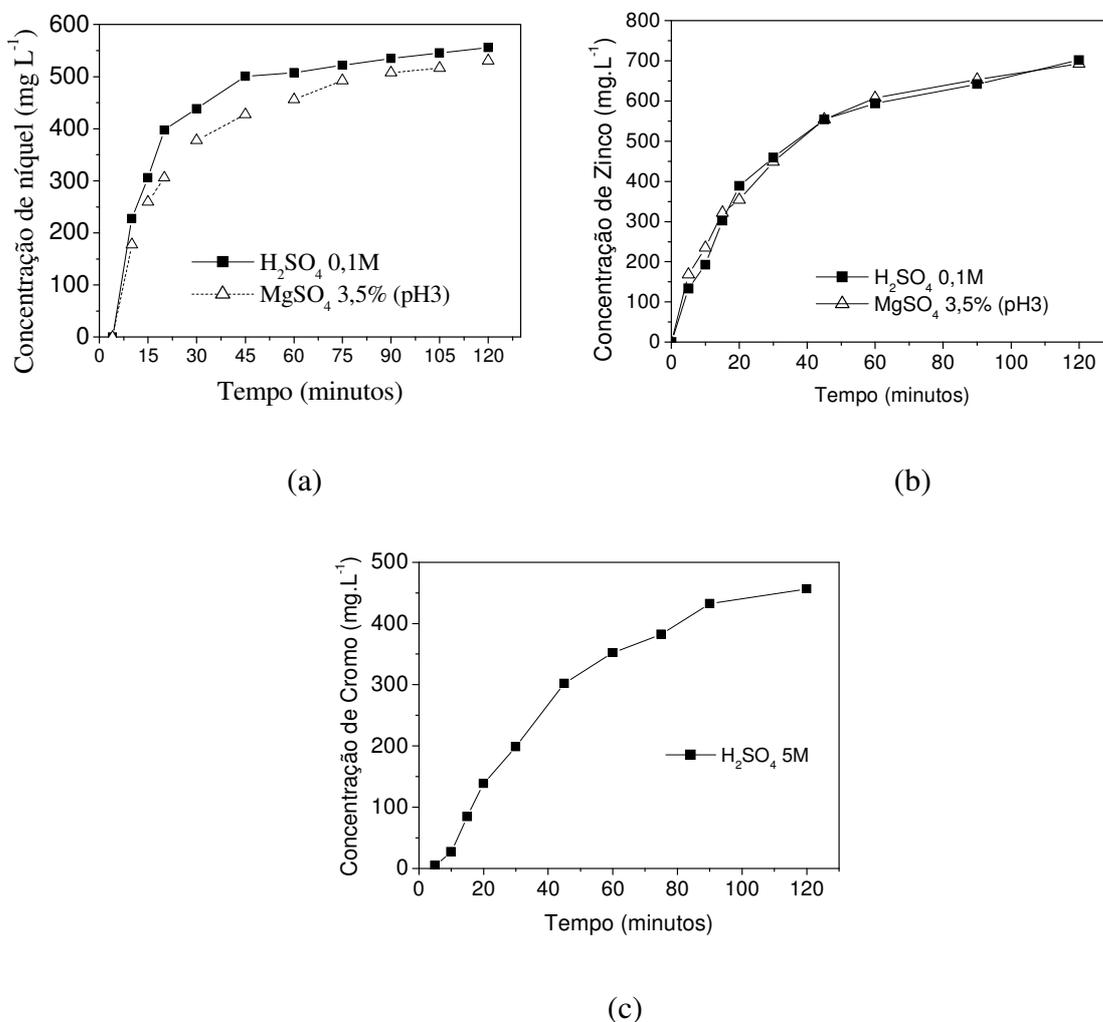


Figura 22. Curvas de dessorção obtidas para o ciclo único de recirculação de eluente nas colunas de leito-fixado para os metais (a) níquel, (b) zinco e (c) cromo.

Verifica-se que a dessorção do níquel é mais rápida que a do zinco, uma vez que cerca de 90% da dessorção de níquel ocorreu nos primeiros 45 minutos, enquanto que para o zinco foi necessário um tempo maior. A dessorção do cromo foi ainda mais lenta, mostrando que o metal possui uma maior dificuldade de ser removido. Mesmo com uma concentração elevada de ácido, e conseqüentemente, de massa de íons H^+ , houve dificuldade para ocorrer a troca iônica, indicando uma grande afinidade deste metal pela biomassa.

Comparando-se os dois sistemas (de passagem direta e recirculação de eluente), verificou-se que o equilíbrio foi encontrado em tempos semelhantes (2 h de dessorção a uma vazão de 5 mL min^{-1}).

Na Tabela 12 são apresentados os valores de massa dessorvida e eficiência de dessorção (%) para os sistemas de passagem direta e recirculação do eluente. Pode-se verificar que os valores obtidos para apresentaram-se muito próximos nos dois sistemas, indicando que a recirculação de eluente através da coluna é um método eficiente de regeneração da biomassa biossorvida, uma vez que utiliza uma quantidade cerca de 50% menor de eluente.

Tabela 12. Valores de massa dessorvida e eficiência de dessorção para com a passagem direta e a recirculação de eluente.

	Sistema metal-eluente / Configuração	Níquel		Zinco		Cromo
		H_2SO_4	$MgSO_4$	H_2SO_4	$MgSO_4$	$H_2SO_4^*$
m_d	<i>Passagem Direta</i>	179,1	178,9	235,7	231,1	138,0
	<i>Recirculação</i>	183,5	175,1	231,7	228,6	131,5
E(%)	<i>Passagem Direta</i>	98,5	96,9	98,5	96,9	62,8
	<i>Recirculação</i>	98,4	95,5	94,5	93,7	59,3

*Concentração de 5M

4.2.2. DESSORÇÃO DE METAIS EM CICLOS MÚLTIPLOS

A partir dos resultados obtidos na etapa anterior realizou-se a dessorção da biomassa por meio da recirculação de 330 mL de eluente em cada ciclo. Os resultados obtidos nestes experimentos estão apresentados e discutidos na seqüência.

4.2.2.1. Biossorção-Dessorção de Níquel, Zinco e Mistura Binária (Níquel e Zinco)

Nas Figuras 23 e 24 são apresentadas as curvas de ruptura e as curvas de dessorção de níquel, nos 10 ciclos de biossorção-dessorção realizados, empregando os eluentes H_2SO_4 0,1 M e MgSO_4 3,5% (m/V) em pH 3, respectivamente.

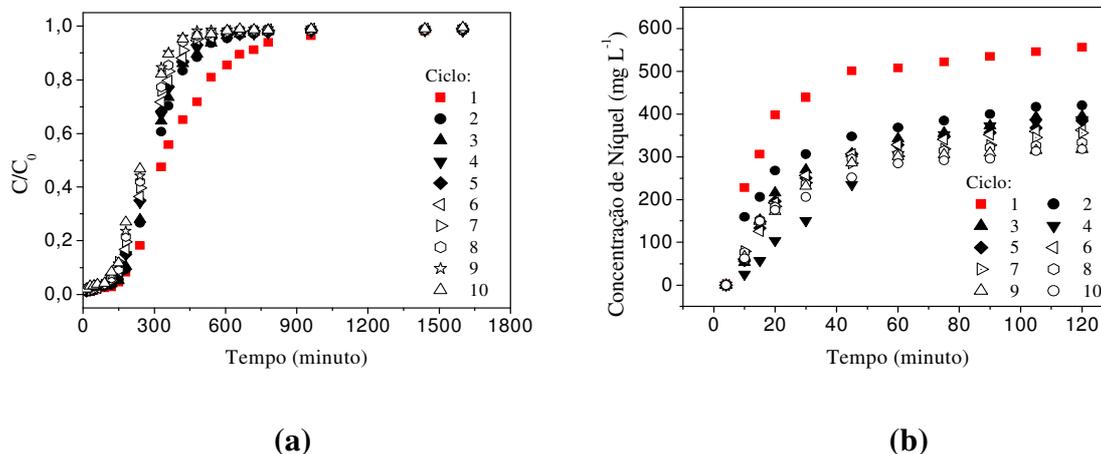


Figura 23. Curvas de (a) ruptura e (b) dessorção de níquel (II) nos 10 ciclos de biossorção-dessorção utilizando o eluente H_2SO_4 0,1 M.

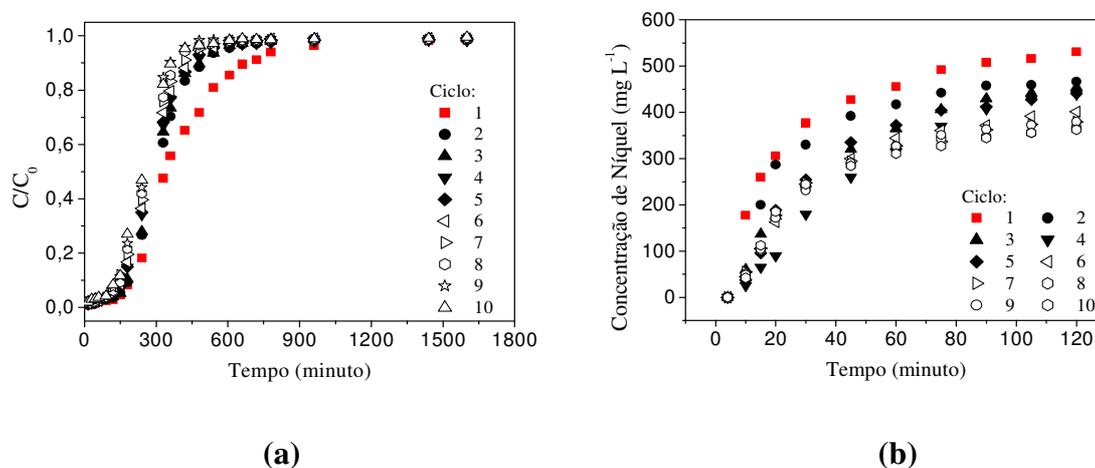


Figura 24. Curvas de (a) ruptura e (b) dessorção de níquel (II) nos 10 ciclos de biossorção-dessorção utilizando o eluente MgSO_4 3,5% (pH 3).

Verifica-se que nos ciclos 2-10, a geometria das curvas de ruptura apresentou-se bem similar, concordando com os resultados obtidos por LODEIRO *et al.* (2006) que verificaram que os ciclos 2 a 11 apresentaram curvas de ruptura de comportamento semelhante quando estudaram a dessorção de Cd(II) em 11 ciclos de biossorção-dessorção.

Nas curvas de dessorção, o que se pode perceber é que a concentração final do eluente diminuiu ao passar dos ciclos.

Os dados obtidos a partir das curvas de ruptura e dessorção estão apresentadas nas Tabelas 13 e 14.

Tabela 13. Parâmetros de operação obtidos por meio das curvas de ruptura e de dessorção de níquel empregando o eluente H_2SO_4 0,1 M.

Ciclo	C_0 (mg.L^{-1})	q (mg.g^{-1})	t_b (h)	t_e (h)	Z_{TM} (cm)	Δt (h)	m_{ad} (mg)	m_d (mg)	E (%)
1	54,8	49,1	2,25	23,3	13,5	21,0	188,5	183,5	98,4
2	53,7	36,9	2,07	14,8	12,9	12,7	141,6	138,6	98,9
3	53,5	35,1	1,85	13,3	12,9	11,4	134,7	130,4	97,7
4	53,8	34,9	1,58	17,1	13,6	15,5	133,8	127,5	96,3
5	53,7	34,5	1,53	14,6	13,4	13,1	132,3	126,7	96,8
6	53,4	32,3	1,40	10,0	12,9	8,6	124,0	119,6	97,5
7	53,6	31,5	1,53	11,2	12,9	9,7	120,9	117,5	98,2
8	53,4	29,9	1,38	10,0	12,9	8,7	115,0	110,1	96,7
9	53,1	28,1	1,35	7,9	12,4	6,5	107,8	104,6	98,1
10	53,3	28,2	1,00	9,8	13,5	8,8	108,4	99,5	96,3

Condições da biossorção: $M= 3,8$ g; $Q= 8$ mL min^{-1} ; Concentração de ruptura: 2 mg L^{-1} , Concentração de exaustão: $0,98 C_0$; Condições da Dessorção: Vol. de eluente= 330 mL, $Q= 5$ mL min^{-1}

Tabela 14. Parâmetros de operação obtidos por meio das curvas de ruptura e de dessorção de níquel empregando o eluente MgSO_4 3,5% (pH 3).

Ciclo	C_0 (mg.L^{-1})	q (mg.g^{-1})	t_b (h)	t_e (h)	Z_{TM} (cm)	Δt (h)	m_{ad} (mg)	m_d (mg)	E (%)
1	54,8	48,2	2,30	26,1	13,7	23,9	185,2	175,1	95,5
2	53,7	42,8	2,18	24,3	13,7	22,2	164,3	153,9	94,7
3	53,7	41,1	2,15	22,8	13,6	20,9	157,7	150,0	96,1
4	53,8	40,2	1,95	21,8	13,7	20,2	154,2	145,0	95,1
5	53,7	39,4	1,62	23,6	14,0	22,0	151,3	145,4	97,1
6	53,4	36,2	1,50	14,9	13,5	13,5	139,2	132,5	96,2
7	53,4	34,4	0,92	13,9	14,0	12,4	132,2	125,2	95,7
8	53,3	33,5	1,38	12,2	13,3	10,8	128,6	120,9	95,0
9	53,5	33,7	1,20	12,4	13,6	11,1	129,3	125,2	97,9
10	53,4	32,7	1,65	14,7	13,3	13,7	125,5	108,4	96,3

Condições na biossorção: $M= 3,8$ g; $Q= 8$ mL min^{-1} ; Concentração de ruptura: 2 mg L^{-1} , Concentração de exaustão: $0,98 C_0$; Dessorção: Vol. de eluente= 330 mL, $Q= 5$ mL min^{-1}

Os resultados obtidos indicaram que houve uma perda da capacidade de bioadsorção (q) ao passar dos ciclos. Além disso, os parâmetros t_b , t_e e Δt diminuíram mais de 50%. No entanto, a eficiência de dessorção ($E\%$) manteve-se elevada (em geral acima de 95%) indicando que o processo de dessorção foi realizado com sucesso em todos os ciclos.

SINGH *et al.* (2008) obtiveram resultados semelhantes após utilizar a biomassa *Pithophora Oedogonia* por 5 ciclos de bioadsorção-dessorção consecutivos. Os autores verificaram que após 5 ciclos de operação a capacidade de bioadsorção do Cu(II) e Pb(II) diminuíram 41 e 25%, respectivamente.

LODEIRO *et al.* (2006) verificaram que a bioadsorção de Cd(II) diminuiu de 98 para 65 mg.g^{-1} após 11 ciclos de bioadsorção-dessorção. Os valores de t_e diminuíram de 46 para 36 horas e os valores de Δt diminuíram de 41 para 33 horas.

E da mesma forma que neste trabalho, os autores SINGH *et al.* (2008) e LODEIRO *et al.* (2006) verificaram que a capacidade de dessorção manteve-se elevada (próxima de 100%) em todos os ciclos.

As Figuras 25 e 26 apresentam as curvas de ruptura e dessorção de zinco.

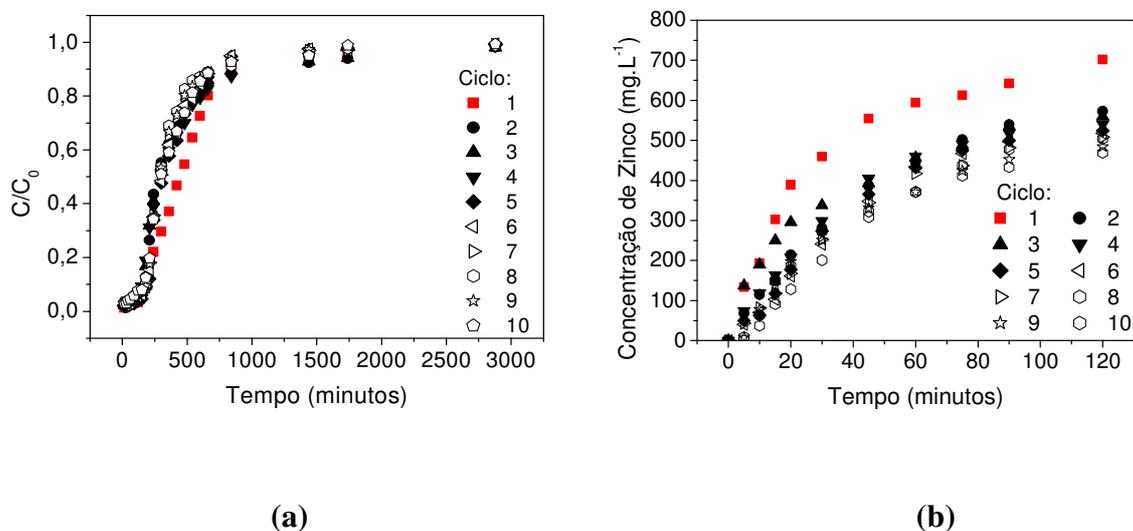


Figura 25. Curvas de (a) ruptura e (b) dessorção de zinco (II) nos 10 ciclos de bioadsorção-dessorção utilizando o eluente H_2SO_4 0,1 M.

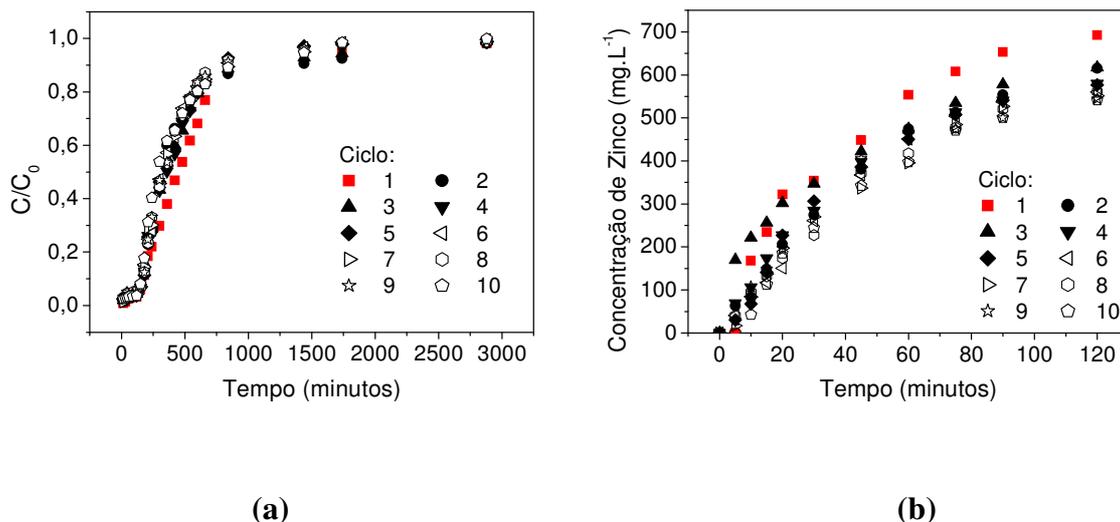


Figura 26. Curvas de (a) ruptura e (b) dessorção de zinco (II) nos 10 ciclos de bioissorção-dessorção utilizando o eluente MgSO_4 3,5% (pH 3).

Os experimentos realizados com o metal zinco apresentaram comportamento semelhante aos observados para o níquel. Pode-se verificar que as curvas de ruptura obtidas no primeiro ciclo (em vermelho), para ambos os metais e ambos os eluentes, apresentam uma inclinação menos acentuada comparada as demais curvas, indicando uma maior capacidade de bioissorção.

Todavia, após o segundo ciclo de bioissorção-dessorção, o que se verifica é que as curvas de ruptura mostraram-se muito parecidas e apresentaram um leve aumento em sua inclinação com o passar dos ciclos.

Nas curvas de dessorção percebe-se que houve uma diminuição da concentração final do eluente (em 120 minutos) com o passar dos ciclos, o que já era de se esperar, uma vez que se a quantidade bioissorvida diminuir conforme os ciclos foram sendo realizados, a quantidade dessorvida conseqüentemente também tende a diminuir.

Os parâmetros de operação obtidos a partir das curvas de ruptura e de dessorção estão apresentados nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 15. Parâmetros de operação obtidos das curvas de ruptura e de dessorção de zinco empregando o eluente H_2SO_4 0,1 M.

Ciclo	C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	t_b (h)	t_e (h)	Z_{TM} (cm)	Δt (h)	m_{ad} (mg)	m_{d} (mg)	E (%)
1	54,5	62,1	2,8	47,2	10,9	45,4	238,6	231,7	97,1
2	48,7	48,5	2,8	46,5	10,5	33,8	186,3	189,0	98,6
3	50,0	48,1	2,7	47,7	10,5	33,8	184,8	184,6	98,5
4	51,7	46,4	2,5	40,9	10,5	32,4	178,0	178,3	98,7
5	53,9	45,7	2,6	34,5	10,0	30,5	175,5	173,0	97,3
6	53,9	44,1	2,5	36,4	10,1	29,7	169,5	170,7	98,1
7	53,7	43,7	2,5	37,3	10,1	29,4	167,8	167,8	98,1
8	53,7	43,1	2,4	34,6	10,5	30,1	165,6	161,7	98,5
9	52,8	41,9	2,5	27,2	10,1	28,1	161,1	164,4	97,4
10	49,5	41,0	2,2	28,7	10,8	29,5	157,4	154,8	95,8

Tabela 16. Parâmetros de operação obtidos das curvas de ruptura e de dessorção de zinco empregando o eluente MgSO_4 3,5% (pH 3).

Ciclo	C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	t_b (h)	t_e (h)	Z_{TM} (cm)	Δt (h)	m_{ad} (mg)	m_{d} (mg)	E (%)
1	54,5	61,8	2,8	46,7	10,9	45,1	237,3	228,6	96,3
2	48,7	53,3	2,8	47,5	10,8	38,5	204,7	205,2	96,7
3	50,0	51,8	2,6	43,8	10,9	37,5	199,1	203,7	99,0
4	53,7	51,4	2,7	40,6	10,4	35,5	197,5	191,3	95,9
5	53,8	49,5	2,8	36,4	10,1	33,3	190,0	190,4	96,3
6	54,1	47,6	2,6	28,3	10,1	32,2	182,7	185,1	97,7
7	51,5	48,1	2,7	31,3	10,3	33,1	184,7	181,9	96,3
8	53,2	47,7	2,7	29,4	10,1	32,1	183,1	185,1	97,5
9	52,8	47,4	2,7	34,4	10,1	32,0	182,1	179,5	96,2
10	51,9	46,2	2,6	29,2	10,3	31,7	177,6	178,7	96,9

Os parâmetros de ruptura e dessorção encontrados para o zinco, indicaram uma diminuição nos valores de q , t_b , t_e e Δt , assim como na dessorção do níquel. Apesar de ter havido pouca variação no tempo de ruptura, ao longo dos 10 ciclos de biossorção-dessorção, a altura da zona de biossorção global (Δt), que é definida como a diferença entre o tempo de exaustão (t_e) e o tempo de ruptura (t_b) diminuiu a cada ciclo, indicando uma aparente

diminuição no desempenho do biossorvente, concordando com os resultados obtidos por diversos autores (VIJAYARAGHAVAN *et al.* (2005 a, b); VOLESKY *et al.* (2003); LODEIRO *et al.* (2006)).

A eficiência na remoção dos metais níquel e zinco da alga marinha *Sargassum filipendula* diminuiu gradativamente de um ciclo de biossorção-dessorção para outro. Observou-se que ao final dos 10 ciclos a quantidade de níquel removido diminuiu de 49,1 e 48,2 mg g⁻¹ para 28,2 e 32,7 mg.g⁻¹, correspondendo a uma diminuição de 48,5 e 32,2%, para os eluentes H₂SO₄ 0,1 M e MgSO₄ 3,5% (pH 3), respectivamente. Para o zinco, a capacidade de biossorção diminuiu 34,02 e 28,96% para as colunas regeneradas com H₂SO₄ e MgSO₄ 3,5% (pH 3), respectivamente.

Ao final dos 10 ciclos de biossorção-dessorção a massa de níquel biossorvida foi de 1307 mg e 1407 mg, quando se utilizou os eluentes H₂SO₄ 0,1 M e MgSO₄ 3,5% (pH 3), respectivamente, o que corresponde a 340,3 e 382,2 mg de Ni(II).(g de biomassa seca)⁻¹. Com relação à quantidade de Zn biossorvida nos 10 ciclos de dessorção, verificou-se um total de 1857 e 2001 mg, respectivamente para H₂SO₄ 0,1 M e MgSO₄ 3,5% (pH 3) como eluentes. Estes valores correspondem a 483,6 e 521,1 mg de Zn (II).(g de biomassa seca)⁻¹, para cada um dos eluentes utilizados.

Embora tenha se verificado perdas na capacidade de biossorção, observou-se que a eficiência de operação da coluna foi de 75%, utilizando o eluente H₂SO₄ e 80% usando o MgSO₄ 3,5% (pH 3) como eluente na regeneração da biomassa.

Os parâmetros de operação obtidos a partir das curvas de ruptura e dessorção obtidas para a mistura binária de níquel e zinco estão apresentadas nas Tabelas 17 e 18.

Verificou-se um comportamento semelhante àquele observado para o processo monocomponente, ou seja, o eluente ácido permitiu uma menor capacidade de biossorção de 228,8 e 279,7 mg.g⁻¹ de biomassa de Ni e Zn, respectivamente, contra 248,3 e 297,3 mg.g⁻¹ de biomassa, para o eluente MgSO₄ 3,5% (pH 3). Estes resultados indicam que a biomassa regenerada 10 vezes apresentou uma eficiência de remoção de metal de 81 e 85%, respectivamente, indicando que a regeneração da biomassa pode se apresentar como uma excelente alternativa no tratamento de efluentes, uma vez que dispensa trocas sucessivas de biomassa e diminui a quantidade de resíduos gerados.

Conforme discutido anteriormente, foi observado que a maior capacidade de biossorção (q) foi obtida no primeiro ciclo, sendo que para o segundo ciclo, os valores decresceram mantendo-se muito próximos nos ciclos 2-10.

Tabela 17. Parâmetros de operação obtidos por meio da mistura binária zinco e níquel empregando o eluente H₂SO₄ 0,1 M.

Ciclo	C ₀ (mg.L ⁻¹)		q (mg.g ⁻¹)		t _b (h)		t _e (h)		Z _{TM} (cm)		Δt (h)		m _{ad} (mg)		m _d (mg)		E (%)	
	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn
1	23,3	25,8	28,0	34,7	2,9	4,9	30,7	33,2	13,6	12,8	27,8	28,3	107,7	133,4	104,0	128,9	97,4	98,0
2	25,6	25,0	24,8	28,5	2,6	4,3	33,3	41,9	13,8	13,4	30,7	37,5	91,3	104,9	91,1	100,2	97,8	96,3
3	25,3	24,8	22,7	27,8	2,3	4,3	33,0	33,3	14,0	13,1	30,7	29,0	83,1	97,4	82,2	98,0	97,7	97,8
4	25,5	24,6	22,3	26,5	2,2	3,9	27,6	33,2	13,8	13,3	25,4	29,3	80,8	93,1	80,2	92,1	98,1	97,6
5	25,5	24,6	21,6	26,5	2,1	3,4	33,1	33,0	14,0	13,5	31,0	29,7	77,4	92,1	76,2	91,1	97,8	97,4
6	25,7	24,8	21,9	27,3	2,0	3,3	27,5	33,3	13,9	13,5	25,5	30,0	77,5	94,2	76,2	92,6	97,5	96,9
7	25,8	24,8	22,4	28,4	1,7	3,6	33,3	33,4	14,2	13,4	31,6	29,7	77,9	96,6	76,2	95,1	96,7	96,5
8	25,2	24,8	21,9	27,5	1,8	3,3	33,4	33,2	14,2	13,5	31,6	29,9	74,4	91,7	74,3	91,1	97,7	96,7
9	24,9	24,7	21,3	26,7	1,6	2,8	27,4	33,4	14,1	13,7	25,8	30,5	72,2	88,1	66,3	87,3	97,2	96,8
10	25,2	24,6	21,9	25,8	1,5	3,3	33,4	33,3	14,3	13,5	31,9	30,0	68,6	83,8	67,3	84,2	96,9	98,1

Tabela 18. Parâmetros de operação obtidos por meio da mistura binária zinco e níquel empregando o eluente MgSO₄ 3,5% (pH 3).

Ciclo	C ₀ (mg.L ⁻¹)		q (mg.g ⁻¹)		t _b (h)		t _e (h)		Z _{TM} (cm)		Δt (h)		m _{ad} (mg)		m _d (mg)		E (%)	
	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn
1	23,3	25,8	28,8	35,3	3,1	4,9	31,4	33,3	13,6	12,8	28,5	28,4	110,6	135,5	104,0	104,0	96,3	96,9
2	25,6	25,0	27,5	33,0	2,5	4,5	33,2	41,8	13,8	13,4	30,7	37,4	98,9	116,9	97,0	97,0	98,0	95,3
3	25,3	24,8	24,1	28,1	1,6	4,3	33,2	33,2	14,0	13,1	30,9	28,9	92,4	108,0	86,1	86,1	99,7	97,1
4	25,5	24,6	26,4	29,4	1,6	3,3	32,9	33,2	13,8	13,3	30,7	29,3	95,1	105,9	92,1	92,1	97,5	96,3
5	25,0	24,6	25,5	29,4	1,7	3,4	33,7	33,4	14,0	13,5	31,6	30,0	88,8	103,8	89,1	89,1	98,8	96,3
6	25,7	24,8	24,9	28,5	2,2	3,5	33,5	33,3	13,9	13,5	31,5	30,0	86,6	99,6	86,1	86,1	99,3	97,8
7	25,8	24,8	25,4	28,8	2,3	3,4	30,9	33,4	14,2	13,4	29,3	29,8	88,1	101,5	87,1	87,1	97,1	97,5
8	25,2	24,8	23,5	28,6	2,3	3,6	33,4	33,6	14,2	13,5	31,6	30,3	79,8	99,3	80,2	80,2	98,6	96,1
9	24,9	24,7	22,0	28,3	1,8	3,5	33,1	33,7	14,1	13,7	31,5	30,9	74,3	95,8	73,3	73,3	98,4	97,4
10	25,2	24,6	20,2	28,0	2,0	3,6	33,3	33,3	14,3	13,5	31,8	30,1	66,4	95,0	73,3	73,3	98,2	95,4

A diminuição do primeiro para o segundo ciclo está em grande parte relacionada à maior perda de massa apresentada na primeira dessorção realizada. Esta perda não foi levada em conta nos cálculos de capacidade de bioadsorção, uma vez que se utilizou o valor da massa seca inicial como base de cálculo para todos os ciclos. O desconhecimento da quantidade de massa que existe na coluna em cada ciclo, acarreta em um erro no cálculo na capacidade de bioadsorção (q), uma vez que ela é inversamente dependente da massa de alga presente na coluna. Se for considerado o valor da massa inicial em todos os ciclos, estaremos considerando um valor maior de biomassa que o existente (a perda de massa diminui este valor), fazendo com que o valor da capacidade diminua erroneamente.

4.2.2.2. Bioadsorção-Dessorção do Cromo e da mistura ternária (Níquel, Zinco e Cromo)

Para realizar a dessorção da biomassa bioadsorvida com cromo, utilizou-se apenas o eluente H_2SO_4 na concentração de 5 M, uma vez que os eluentes menos concentrados e os salinos, não apresentaram quantidade dessorvida satisfatória em ensaios preliminares em batelada.

A Figura 27 apresenta as curvas de ruptura e dessorção do cromo de 7 ciclos de bioadsorção-dessorção. Os dados obtidos a partir das curvas de ruptura e dessorção obtidas para a mistura ternária de níquel+zinco+cromo estão apresentados na Tabela 19. Verifica-se que a quantidade bioadsorvida (q) diminuiu mais intensivamente ao passar dos ciclos, que nos experimentos de ciclos de bioadsorção-dessorção realizados anteriormente, onde a dessorção foi realizada com ácido mais diluído. No 7º ciclo a biomassa conseguiu bioadsorver somente 17% do valor bioadsorvido no primeiro ciclo.

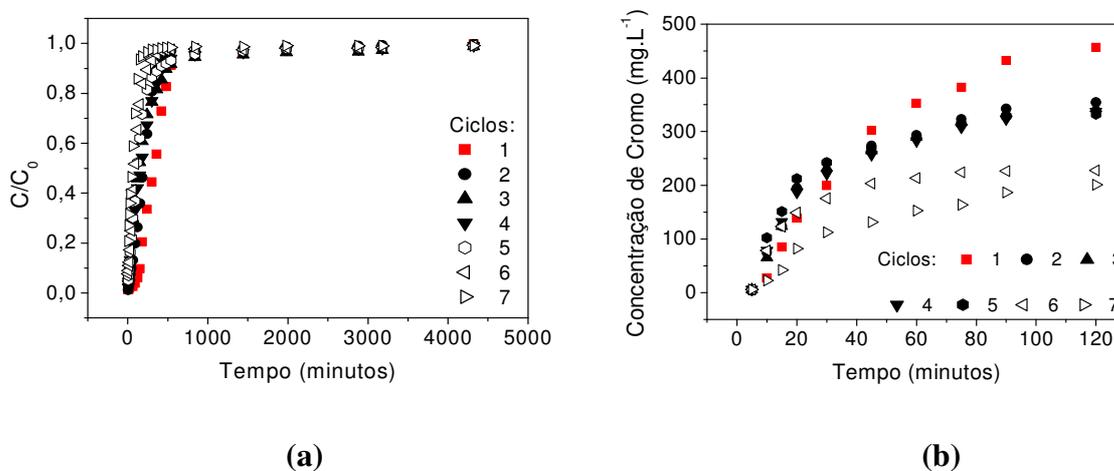


Figura 27. Curvas de (a) ruptura e (b) dessorção de cromo (III) nos 7 ciclos de bioadsorção-dessorção utilizando o eluente H_2SO_4 5 M.

Tabela 19. Parâmetros de operação obtidos das curvas de ruptura e de dessorção de cromo utilizando o eluente H_2SO_4 5 M.

Ciclo	C_0 (mg.L ⁻¹)	q (mg.g ⁻¹)	q_{Total} (mg.g ⁻¹)	t_b (h)	t_e (h)	Z_{TM} (cm)	Δt (h)	m_{ad} (mg)	m_d (mg)	E (%)
1	43,5	58,9	58,9	2,2	50,0	14,3	47,8	226,2	160,7	71,1
2	44,2	35,1	52,2	1,5	28,0	14,2	26,5	134,9	124,3	61,9
3	44,9	35,6	55,4	2,0	40,2	14,3	38,2	136,5	133,1	62,6
4	44,8	26,9	47,6	0,5	42,0	14,8	41,5	103,3	111,3	60,9
5	45,2	26,8	45,4	0,8	32,0	14,6	31,3	102,9	109,7	60,0
6	45,1	17,2	35,4	0,5	31,0	14,8	30,5	66,0	80,9	59,5
7	45,1	10,0	24,3	0,3	14,0	14,7	13,8	38,4	73,7	57,5

Quando se realizou o ciclo n°7, verificou-se que a capacidade de bioissorção de cromo foi de apenas 10 mg.g⁻¹, o que corresponde a menos de 20% da quantia removida no 1° ciclo. Dessa forma, resolveu-se encerrar os ensaios, uma vez que a quantidade removida estava sendo muito baixa não justificando o funcionamento da coluna. Os tempos de ruptura, exaustão e Δt diminuíram mais de 70%, do primeiro ao sétimo ciclo, indicando que o ácido mais concentrado (5M) prejudicou o desempenho da biomassa ao passar dos ciclos. Os valores de eficiência de dessorção também sofreram diminuição ao passar dos ciclos.

Nos ciclos realizados para a bioissorção de cromo de efluentes sintéticos, observou-se que a massa total bioissorvida em 7 ciclos foi de 210,5 mg.g⁻¹, com base na massa inicial presente, o que corresponde a uma quantidade removida de 808,3 mg de cromo o que corresponde a uma eficiência de 51,4%. Isto quer dizer que conseguiu-se remover cerca de 50% menos massa de cromo presente no efluente que se a biomassa tivesse sido trocada 7 vezes.

A seguir serão apresentados os resultados para a mistura ternária de níquel, zinco e cromo. Nas Tabelas 20 e 21 estão apresentados os parâmetros de bioissorção e dessorção da mistura para os 7 ciclos realizados, respectivamente.

Pode-se verificar que de acordo com o ocorrido com o tratamento dos efluentes sintéticos de cromo, houve para os efluentes ternários uma redução significativa na capacidade de bioissorção encontrada. Este resultado era esperado, uma vez que se o eluente utilizado nas etapas de dessorção foi o mesmo que foi utilizado na dessorção do cromo.

Tabela 20. Parâmetros de operação obtidos das curvas de ruptura da mistura ternária de níquel, zinco e cromo utilizando o eluente H₂SO₄ 5 M.

Ciclo	C ₀ (mg.L ⁻¹)			q (mg.g ⁻¹)			t _b (h)			t _e (h)			Z _{TM} (cm)			Δt (h)			m _{ad} (mg)		
	Cr	Ni	Zn	Cr	Ni	Zn	Cr	Ni	Zn	Cr	Ni	Zn	Cr	Ni	Zn	Cr	Ni	Zn	Cr	Ni	Zn
1	17,1	17,0	16,8	28,5	14,3	16,1	2,8	2,8	7,3	65,1	40,3	33,1	14,4	14,0	11,7	62,3	37,6	25,8	109,3	55,0	61,6
2	16,9	17,2	16,7	16,3	12,2	8,8	0,5	2,7	2,9	50,4	32,2	22,9	14,9	13,7	13,1	49,9	29,5	20,0	62,6	47,0	33,9
3	16,7	17,2	16,8	12,6	9,4	8,2	0,9	2,1	2,4	40,4	32,7	27,6	14,7	14,0	13,7	39,5	30,6	25,2	48,3	36,2	31,4
4	16,8	17,3	16,7	12,1	8,5	7,4	0,9	0,7	2,3	51,8	31,1	29,4	14,8	14,6	13,9	50,9	30,4	27,2	46,5	32,8	28,3
5	16,7	17,4	16,9	10,4	8,3	7,0	0,6	1,2	2,4	32,5	23,6	23,9	14,7	14,2	13,5	32,0	22,4	21,5	40,0	32,0	26,9
6	17,0	17,2	16,9	10,1	8,0	7,1	0,5	1,8	2,7	31,9	25,8	22,6	14,8	14,0	13,2	31,5	24,1	19,9	38,7	30,7	27,3
7	16,8	17,1	17,0	9,1	5,3	5,7	0,4	1,7	2,3	39,6	24,9	11,9	14,9	14,0	12,2	39,2	23,2	9,7	34,9	20,3	21,8

Tabela 21. Parâmetros de operação obtidos das curvas de dessorção da mistura ternária de níquel, zinco e cromo utilizando o eluente H₂SO₄ 5 M.

Ciclo	m _d (mg)			E (%)		
	Cr	Ni	Zn	Cr	Ni	Zn
1	72,6	54,8	61,4	66,4	99,6	99,6
2	47,9	46,2	33,3	66,4	98,3	98,2
3	44,2	35,6	30,7	63,7	98,6	97,9
4	38,3	32,3	27,7	70,3	98,6	98,0
5	34,0	31,4	26,7	66,0	97,9	99,3
6	33,7	30,4	27,1	62,7	99,0	99,3
7	35,0	20,1	21,5	60,6	99,2	98,6

Nos ciclos realizados para a remoção da mistura ternária, observou-se que foram removidos 380,5, 253,4 e 231,6 mg de níquel, zinco e cromo, respectivamente, resultando numa massa total bioissorvida de 865,5 mg de metal. Esse valor indicou uma eficiência de 54,3%.

Comparando estes valores com os obtidos anteriormente para o níquel e zinco (80% de eficiência), observa-se que a eficiência na reutilização da biomassa na remoção de cromo de efluentes não se mostrou tão interessante, pois além da menor remoção, o eluente utilizado é muito corrosivo, de manuseio perigoso e de custo relativamente elevado.

Existem vários fatores que contribuíram para a diminuição da capacidade de bioissorção de cromo. Um deles foi a difícil remoção do metal do bioissorvente. Observou-se para o cromo uma porcentagem dessorvida nas etapas de dessorção (exceto no primeiro ciclo) próxima de 60%. Isso indica que ainda restavam 40% de metal bioissorvido na biomassa quando se partia para a etapa de bioissorção seguinte. Esse fator também contribuiu para a diminuição dos tempos de ruptura e exaustão. Além disso, o uso de um eluente muito ácido pode ter danificado a estrutura da biomassa, fazendo com que a mesma perdesse seus radicais ativos na bioissorção física. Na seção 4.2.3 serão apresentadas análises na estrutura do bioissorvente a fim de verificar tal indício.

4.2.3. DETERMINAÇÃO DA PERDA DE MASSA E PERDA DOS SÍTIOS ATIVOS DO BIOSSORVENTE

Nesta parte do trabalho serão apresentados os resultados de perda de massa e as análises de infra-vermelho realizadas a fim de identificar se houve perda de radicais presentes na biomassa que são responsáveis pela bioissorção.

Nos experimentos de bioissorção-dessorção de níquel, verificou-se que após o décimo ciclo houve uma perda de massa de 30,73 e 23,96% utilizando-se como eluente o H_2SO_4 0,1 M e MgSO_4 (3,5%, pH 3) na dessorção, respectivamente. Para o zinco, a perda foi de 31,84 e 24,19%, respectivamente para os mesmos eluentes. Para o cromo, a perda foi de 35,2% utilizando o eluente H_2SO_4 5M.

A perda de massa está relacionada às concentrações de carbono orgânico total lixiviada. Desta forma, realizou-se a análise de COT (Carbono Orgânico Total) nas águas de lavagem da biomassa e nos eluentes antes e após a dessorção dos metais.

Uma perda elevada de massa foi verificada na passagem de água através da coluna antes de iniciar os experimentos, para acomodação do leito. As médias na quantidade de COT lixiviado nessa etapa foram de aproximadamente 4 mg.L^{-1} , o que corresponde a 20 mg de COT, uma vez que utilizou-se 5 litros de água para a acomodação do leito, o que indica que mesmo antes de iniciar a primeira bioadsorção, já houve perda de biomassa.

Nos eluentes puros, verificou-se que a concentração de COT foi nula. A Tabela 22 apresenta os valores de COT nos eluentes para os ciclos 1 a 5, nos processos de tratamento dos efluentes sintéticos de níquel e zinco, enquanto que a Tabela 23 apresenta os valores de COT nas soluções eluentes após a dessorção do cromo e mistura ternária.

Tabela 22. Valores de COT (mg.L^{-1}) nas cinco primeiras etapas de dessorção de níquel e zinco por meio dos eluentes H_2SO_4 0,1 M e MgSO_4 (3,5%, pH 3) em colunas de leito-fixado.

<i>Eluentes</i>	<i>Níquel</i>					<i>Zinco</i>				
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
<i>H₂SO₄ (0,1 M)</i>	92	12,1	5,5	3,1	3,0	97,0	24,4	17,0	8,7	4,4
<i>MgSO₄ (3,5%, pH 3)</i>	52	9,6	2,8	2,5	2,5	38,3	20,9	12,1	3,9	1,1

Tabela 23. Valores de COT (mg.L^{-1}) nas cinco primeiras dessorções para as colunas que realizaram o tratamento dos efluentes sintéticos de cromo e da mistura ternária.

<i>Eluente</i>	<i>Cromo</i>					<i>Ternária</i>				
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
<i>H₂SO₄ (5M)</i>	218,3	102,4	52,4	22,9	10,2	255,1	138,2	79,2	44,6	12,7

A partir desses valores pode-se verificar que a maior perda de massa ocorreu na primeira etapa de dessorção realizada. Ao final da mesma, foi verificado que a concentração de COT foi muito maior que dos ciclos subsequentes, indicando que a maior perda de biomassa ocorre na primeira etapa de dessorção. Nessa etapa, a solução eluente apresentou-se de cor marrom (coloração da alga marinha dessorvida juntamente com os metais), enquanto que nos demais ciclos esta coloração foi se aproximando cada vez mais da coloração da solução dos metais, que no caso do níquel e cromo era o verde translúcido, e no caso do zinco, transparente.

A partir desses resultados, pode-se intuir que depois do 5º ciclo quase não houve perda de massa devida à dessorção.

Nota-se ainda, que o eluente salino apresentou valores de COT menores em cada etapa de dessorção analisada e o eluente ácido mais concentrado apresentou valores de COT mais de 100% maiores, indicando que houve uma maior lixiviação da biomassa. Este resultado já era esperado, uma vez que o eluente ácido é mais agressivo, e apresentou uma maior perda de massa calculada a partir da diferença entre os valores das massas de bioissorvente pesadas antes e após os 10 ciclos.

Além da elevada perda de massa, a diminuição do desempenho na dessorção ocorre devido a uma variedade de razões. Pode ser causada por uma variação na química e na estrutura do bioissorvente como também pela variação no fluxo e condições de transporte de massa dentro da coluna (VOLESKY *et al.*, 2003). Contaminantes na água e nas soluções eluentes podem ter se acumulado na biomassa bloqueando os sítios ativos ou então, afetando a estabilidade das moléculas. FENG E ALDRICH (2004) afirmam que a diminuição na capacidade de sorção da alga marinha está ligada à diminuição da quantidade de alginatos após a regeneração.

Após os experimentos realizados em coluna de leito-fixado com o efluente sintético, submeteu-se a biomassa à análise de espectroscopia de infra-vermelho. A Figura 28 apresenta os espectros obtidos, comparando-se a biomassa in-natura com a biomassa após os processos de: (i) bioissorção pelo níquel; (ii) bioissorção-dessorção de níquel com MgSO_4 3,5% (pH 3) em 10 ciclos; (iii) bioissorção-dessorção de níquel com H_2SO_4 0,1 M, em 10 ciclos; e (iv) bioissorção-dessorção de cromo com H_2SO_4 5M em 7 ciclos.

Com relação à Figura 28 a, verificou-se que não houve diferença aparente entre as composições dos radicais. Mesmo aparentando uma menor intensidade de algumas bandas para o espectro referente à biomassa bioissorvida, o método utilizado não é quantitativo e não permite concluir que tal diferença se deve à variação na concentração das substâncias referentes a tais bandas.

Porém, depois de realizar a dessorção com os agentes MgSO_4 (3,5%, pH 3), H_2SO_4 0,1 M e H_2SO_4 5 M, Figuras 28 b, 28 c e 28 d, respectivamente, verificou-se que houve uma grande redução da banda em torno de 1433 cm^{-1} , que representa as bandas dos radicais $-\text{OH}$ e $-\text{CH}_3$. O radical $-\text{OH}$ é um dos responsáveis pela troca iônica, enquanto que o CH_3 faz parte do esqueleto da biomassa. Desta forma, pode-se perceber que houve lixiviação de parte da biomassa, fazendo com que a mesma perdesse sítios ativos importantes para a bioissorção dos metais. Após 10 ciclos, percebe-se um comportamento semelhante, indicando que a maior parte da perda ocorreu do após a primeira etapa de dessorção, concordando com os resultados de COT obtidos.

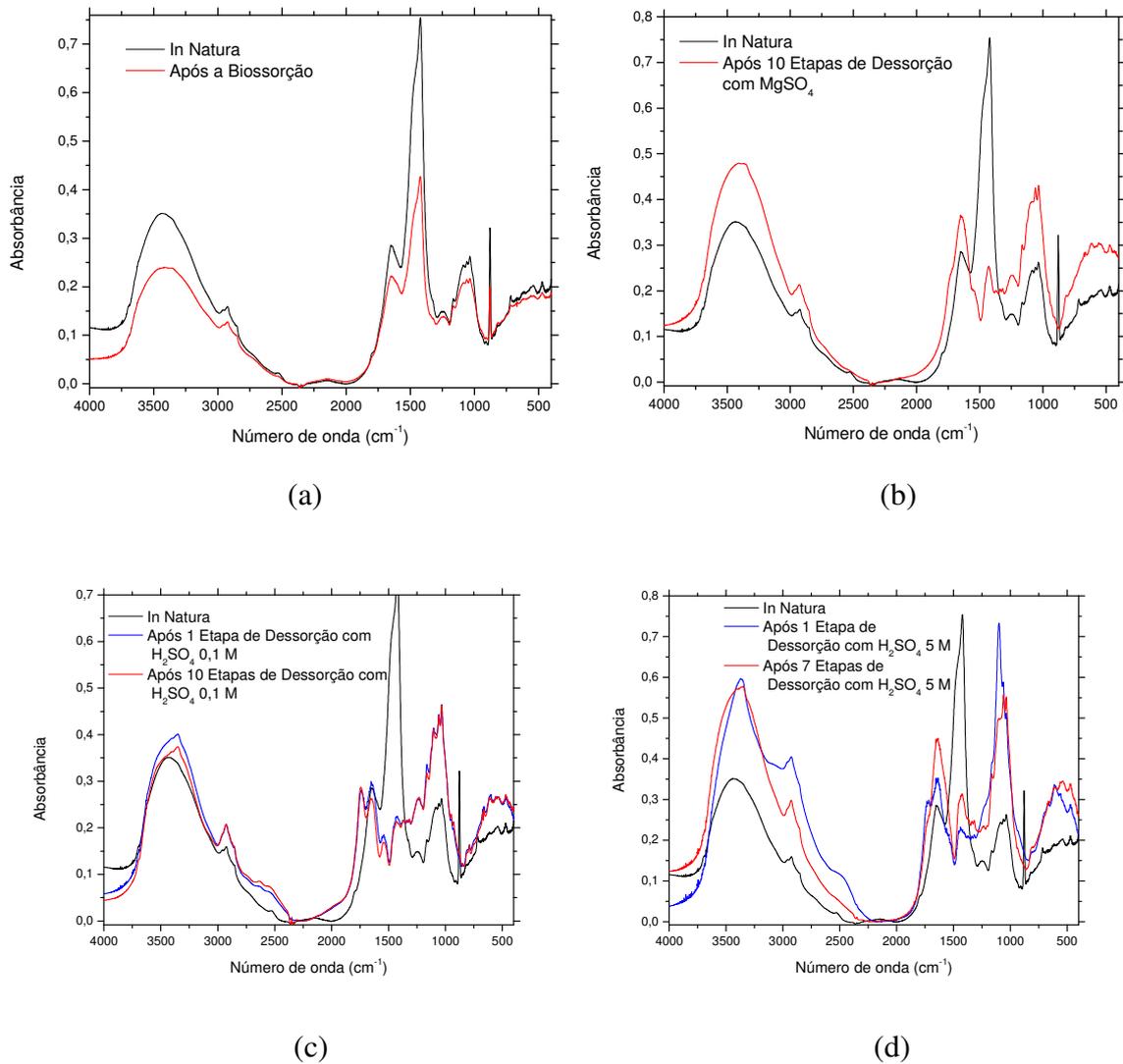


Figura 28. Espectros de Infra-vermelho obtidos depois de diferentes tratamentos comparados à biomassa in-natura.

Embora este fato tenha ocorrido, os experimentos mostraram que a alga marinha apresentava uma capacidade elevada de biossorção de níquel e zinco após o décimo ciclo de biossorção-dessorção.

4.2.4. MODELAGEM MATEMÁTICA DAS CURVAS DE RUPTURA E DESSORÇÃO

4.2.4.1. Curvas de Ruptura

Para ajustar os dados experimentais das curvas de ruptura obtidos na biossorção dos metais estudados aplicou-se o método de BOHART e ADAMS (1920).

O método de BOHART e ADAMS foi utilizado para simular os comportamentos dos ciclos nº 1, 2, 9 e 10 para os metais níquel e zinco e mistura binária níquel+zinco para os dois eluentes testados. O ajuste das curvas de ruptura da biossorção de cromo foi realizado para os ciclos nº1, 2, 6 e 7 utilizando o eluente ácido. As Figuras 29 a 35 apresentam as curvas de ruptura ajustadas pelo modelo.

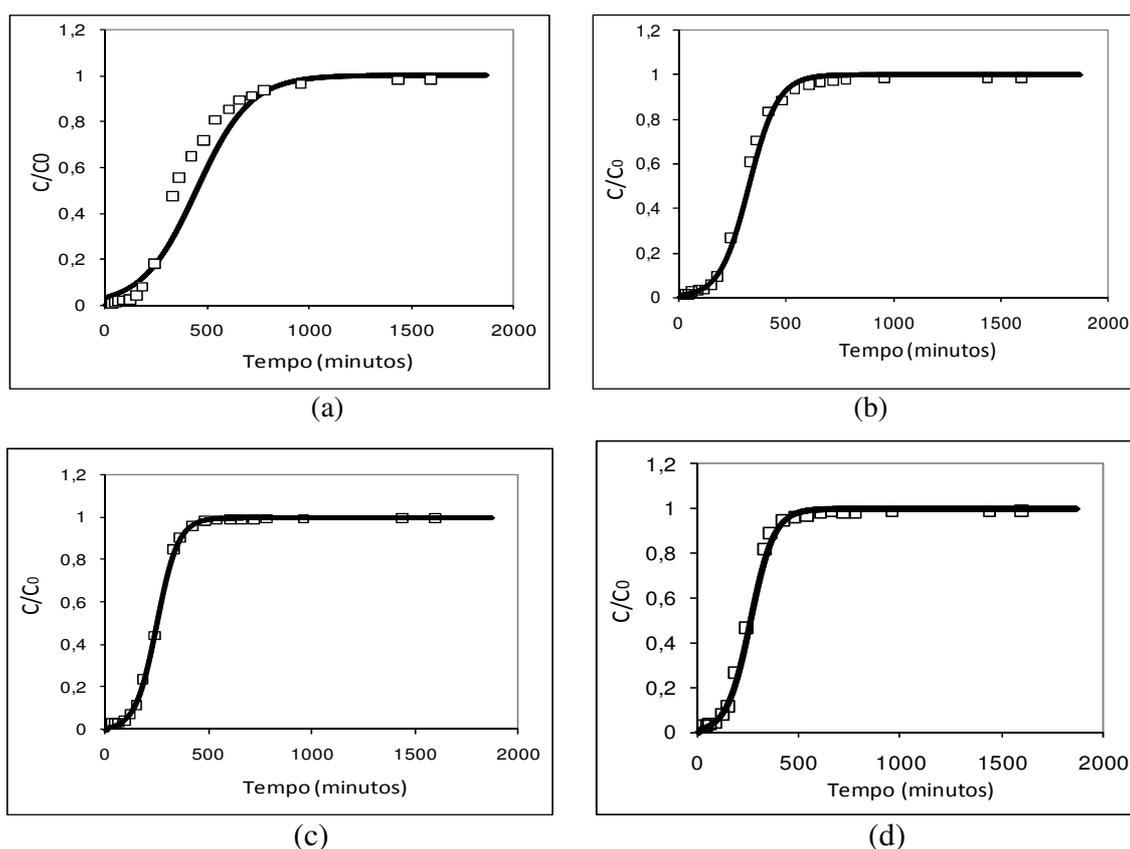


Figura 29. Ajuste das Curvas de Ruptura de Níquel nos Ciclos: (a):1, (b):2, (c): 9 e (d):10, pelo método de Bohart Adams (alga regenerada com H_2SO_4 0,1 M).

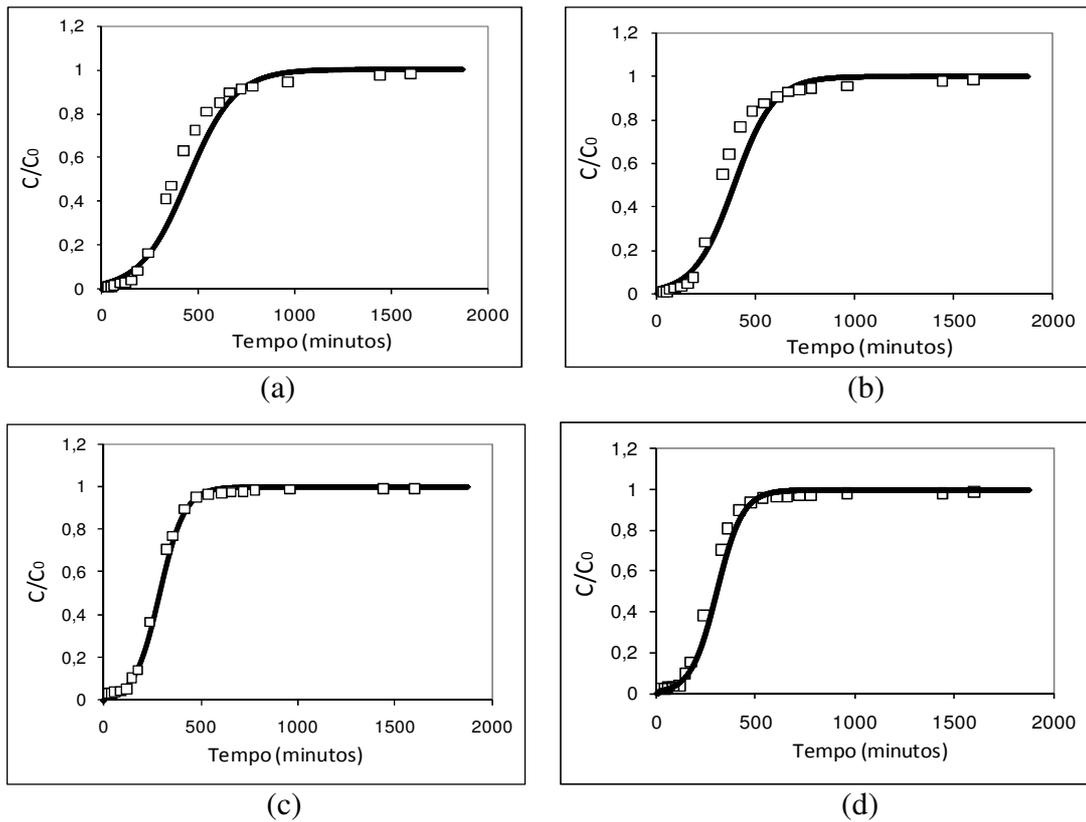


Figura 30. Ajuste das Curvas de Ruptura de Níquel nos Ciclos: (a):1, (b):2, (c): 9 e (d):10, pelo método de Bohart Adams (alga regenerada com $MgSO_4$, 3,5%, pH 3).

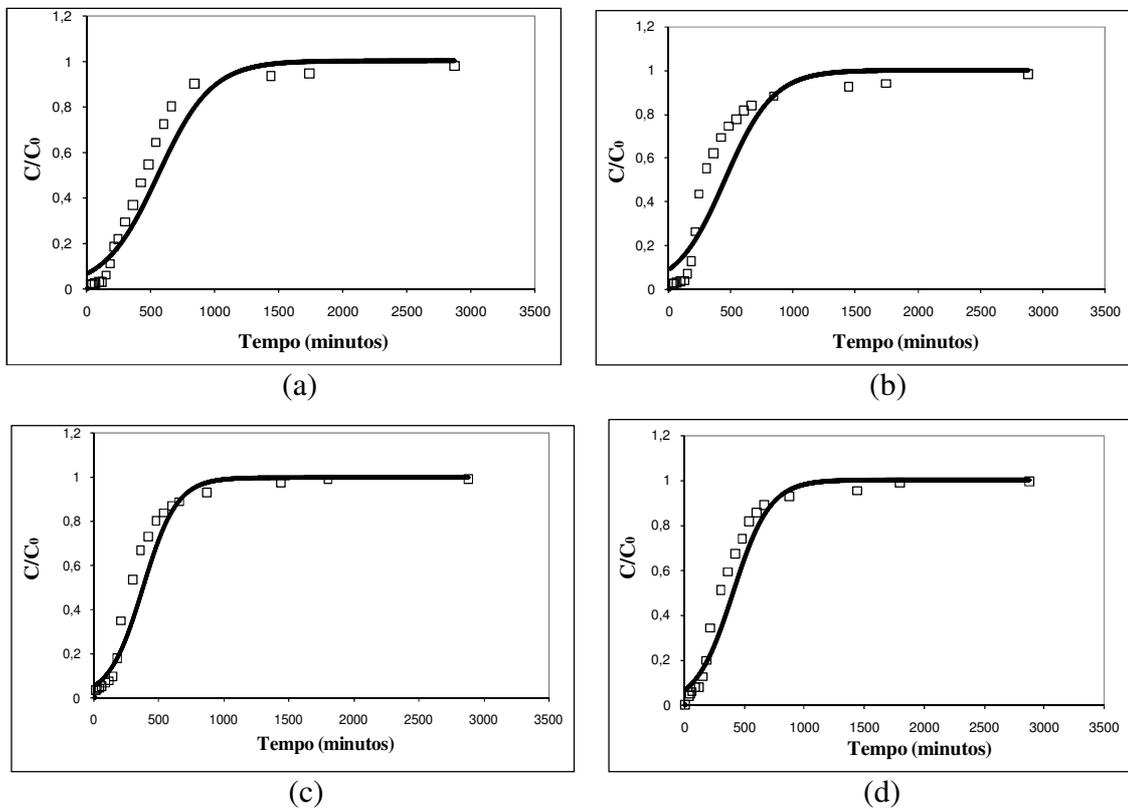


Figura 31. Ajuste das Curvas de Ruptura de Zinco nos Ciclos: (a):1, (b):2, (c): 9 e (d):10, pelo método de Bohart Adams (alga regenerada com H_2SO_4 0,1 M).

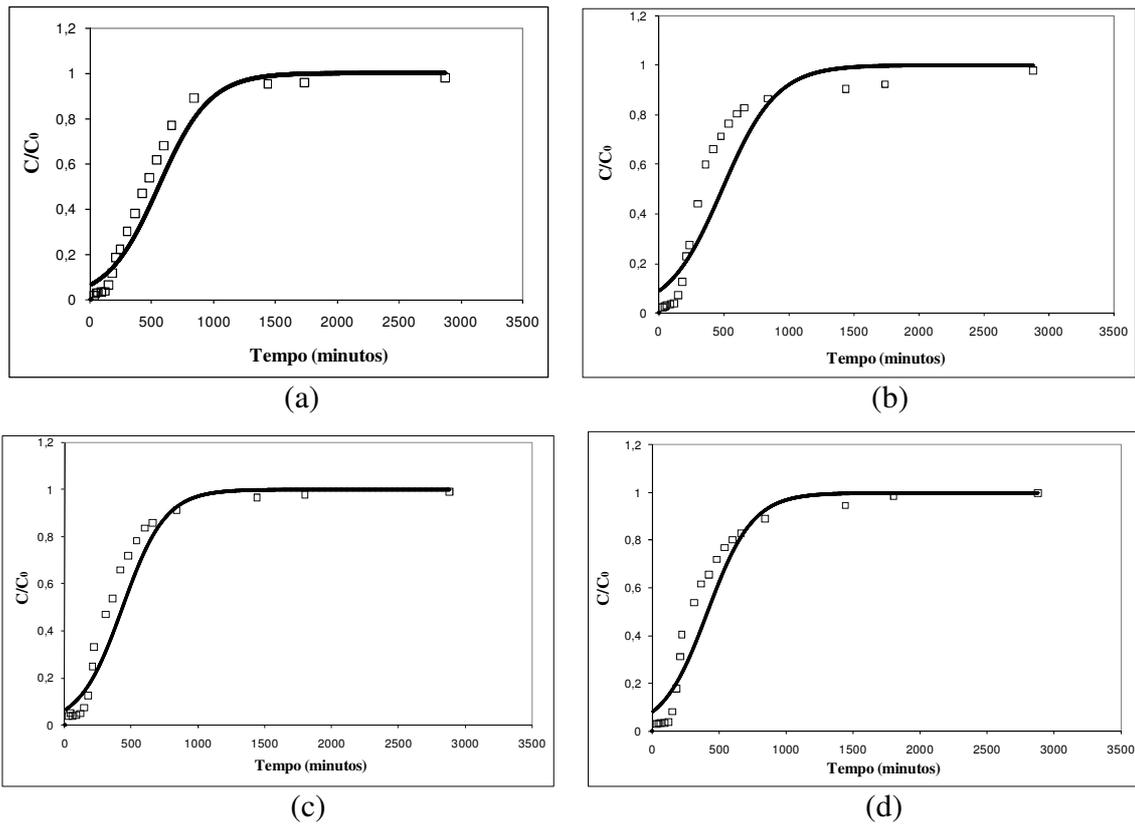


Figura 32. Ajuste das Curvas de Ruptura de Zinco nos Ciclos: (a):1, (b):2, (c): 9 e (d):10, pelo método de Bohart Adams (alga regenerada com $MgSO_4$, 3,5%, pH 3).

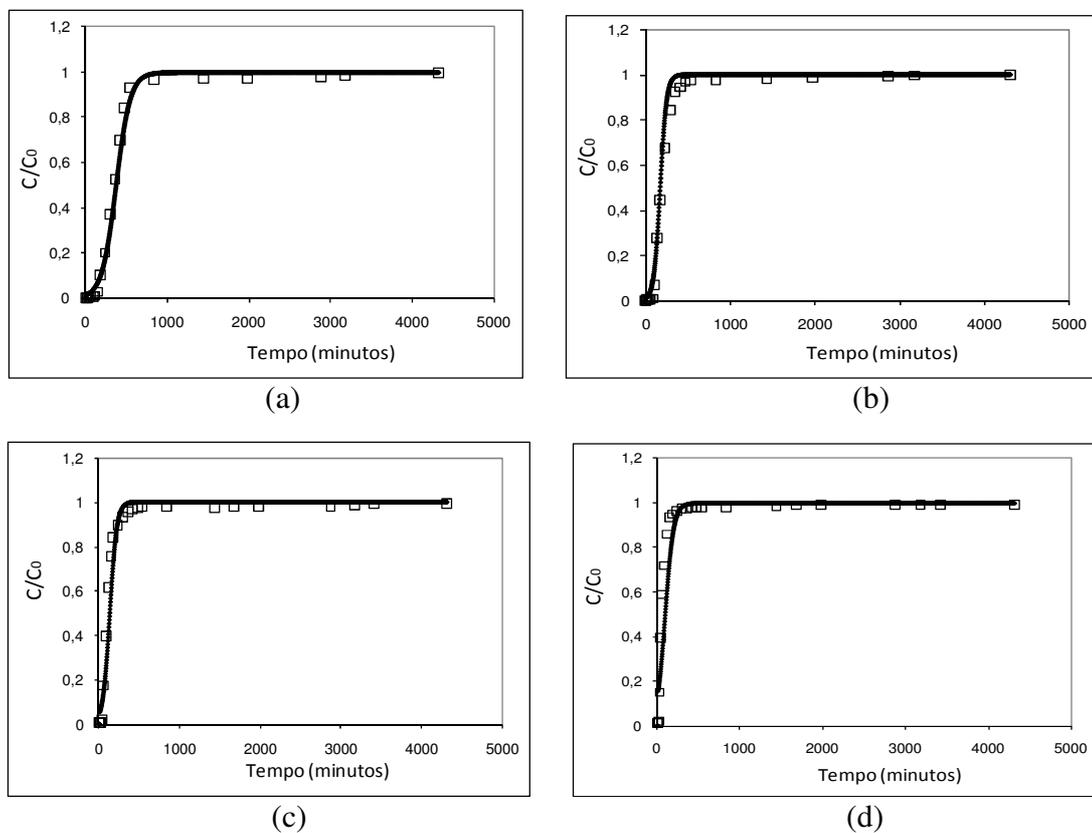


Figura 33. Ajuste das Curvas de Ruptura de Cromo nos Ciclos: (a):1, (b):2, (c): 6 e (d):7, pelo método de Bohart Adams. (alga regenerada com H_2SO_4 5 M).

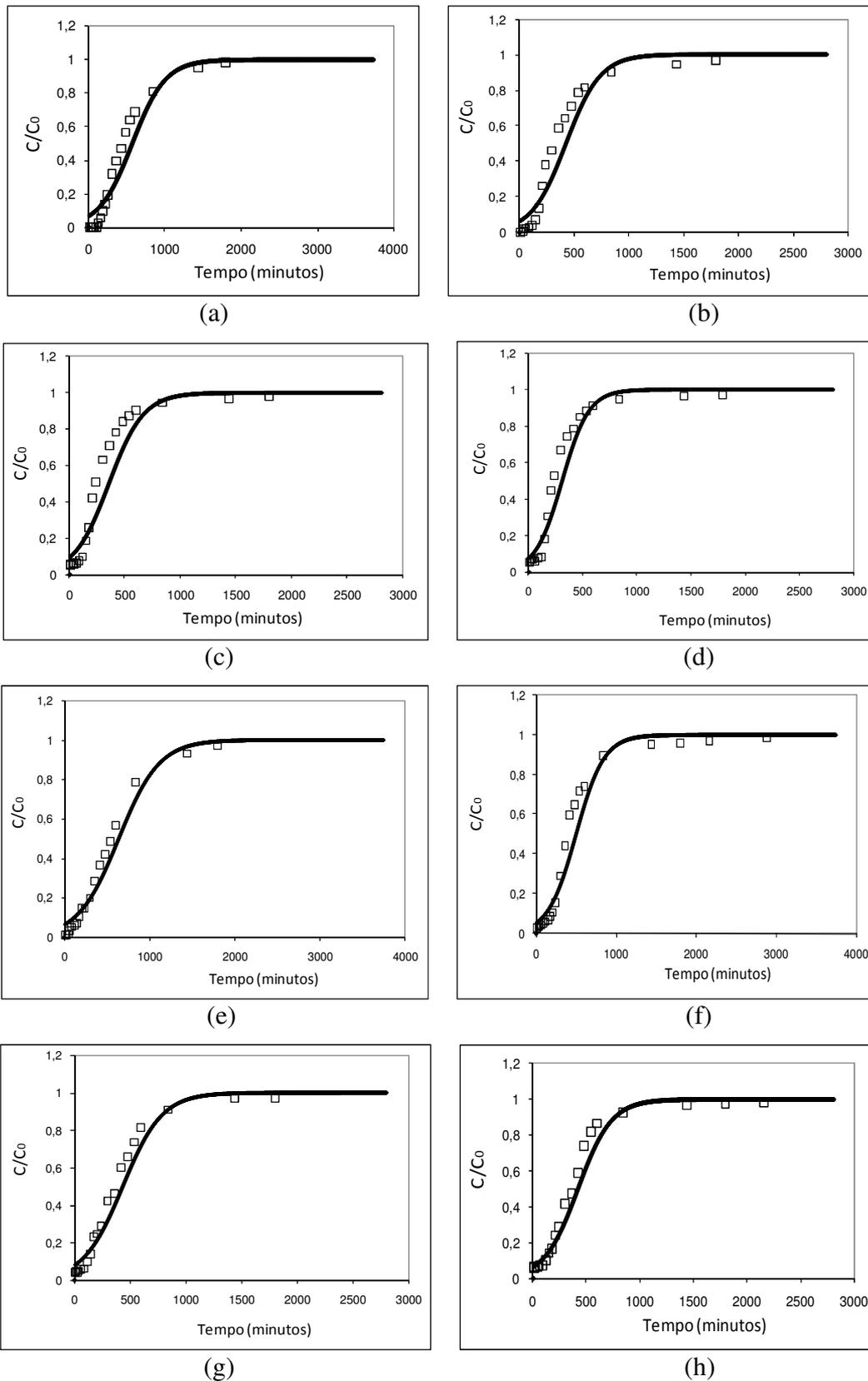


Figura 34. Ajuste das Curvas de Ruptura da Biossorção Binária de Níquel e Zinco nos Ciclos: (a):1, (b):2, (c): 9 e (d):10 para o níquel e (e):1, (f):2, (g): 9 e (h):10 para o zinco, pelo método de Bohart Adams (alga regenerada com H_2SO_4 0,1 M).

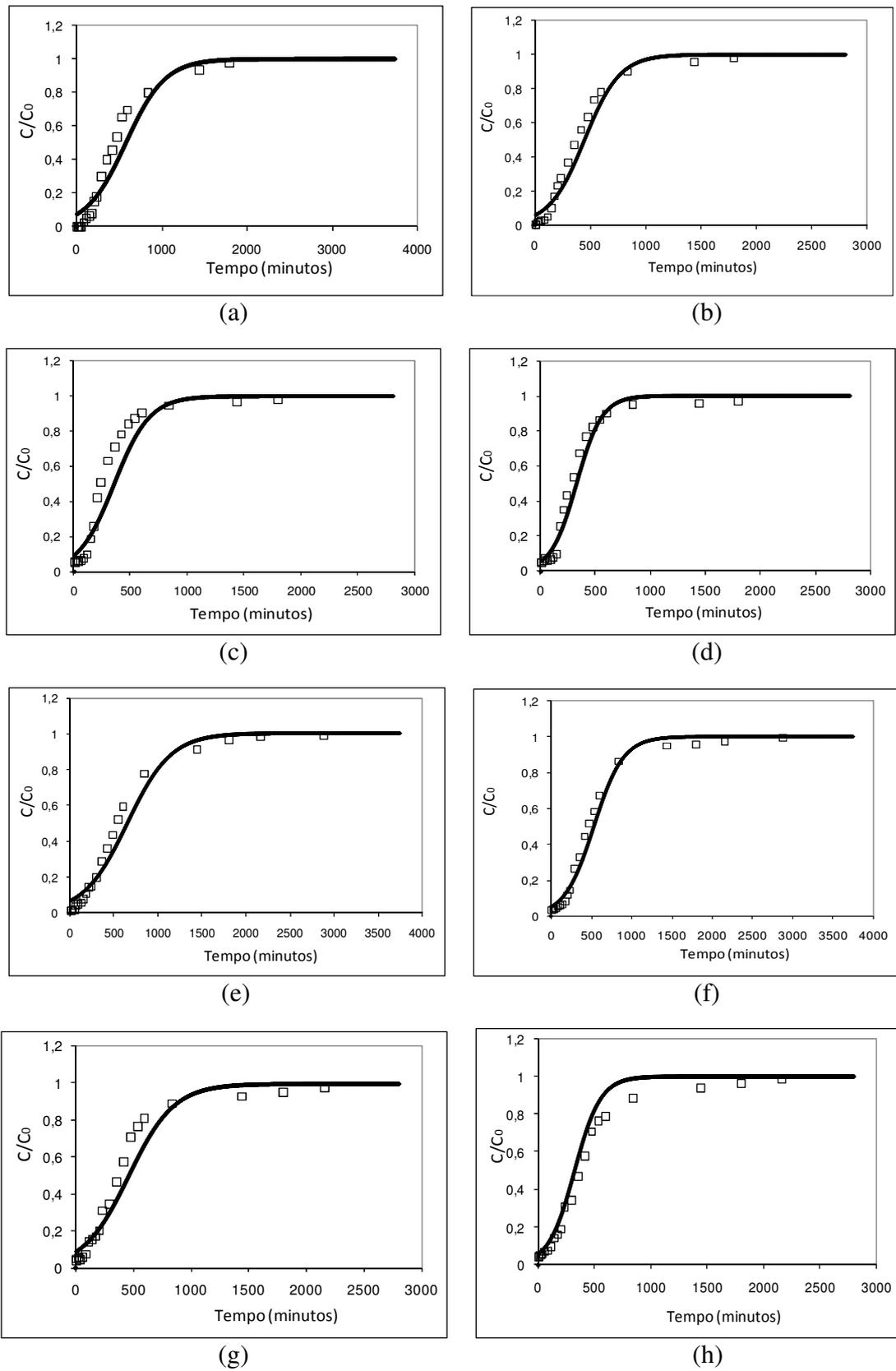


Figura 35. Ajuste das Curvas de Ruptura da Biossorção Binária de Níquel e Zinco nos Ciclos: (a):1, (b):2, (c): 9 e (d):10 para o níquel e (e):1, (f):2, (g): 9 e (h):10 para o zinco, pelo método de Bohart Adams (alga regenerada com $MgSO_4$ 3,5%, pH 3).

A seguir, nas Tabelas 24 a 27, serão apresentados os valores da constante do modelo e os valores da função objetivo no ajuste das curvas de ruptura.

Tabela 24. Valores da constante de Bohart e Adams e função objetivo do ajuste das curvas de ruptura dos ciclos de 1, 2, 9 e 10 das colunas regeneradas com H_2SO_4 0,1 M para o níquel e o zinco (monocomponente).

Ciclo	Ni		Zn	
	K ($L.meq^{-1} min^{-1}$)	FO	K ($L.meq^{-1} min^{-1}$)	FO
1	$0,4069 \cdot 10^{-2}$	0,1927	$0,2869 \cdot 10^{-2}$	0,1878
2	$0,8130 \cdot 10^{-2}$	0,0212	$0,3487 \cdot 10^{-2}$	0,3666
9	$1,0704 \cdot 10^{-2}$	0,0028	$0,4746 \cdot 10^{-2}$	0,1350
10	$0,9502 \cdot 10^{-2}$	0,0140	$0,4318 \cdot 10^{-2}$	0,1386

Tabela 25. Valores da constante de Bohart e Adams e função objetivo do ajuste das curvas de ruptura dos ciclos 1, 2, 9 e 10 das colunas regeneradas com $MgSO_4$ 3,5% (pH 3) (monocomponente).

Ciclo	Ni		Zn	
	K ($L.meq^{-1} min^{-1}$)	FO	K ($L.meq^{-1} min^{-1}$)	FO
1	$0,4399 \cdot 10^{-2}$	0,1198	$0,2902 \cdot 10^{-2}$	0,1446
2	$0,6632 \cdot 10^{-2}$	0,0491	$0,3231 \cdot 10^{-2}$	0,3672
9	$0,8591 \cdot 10^{-2}$	0,0105	$0,3872 \cdot 10^{-2}$	0,1731
10	$0,8508 \cdot 10^{-2}$	0,0385	$0,3748 \cdot 10^{-2}$	0,2151

Tabela 26. Valores da constante de Bohart Adams e função objetivo do ajuste das curvas de ruptura dos ciclos de 1, 2, 6 e 7 das colunas regeneradas com H_2SO_4 5 M para o cromo (monocomponente).

Ciclo	Cr^*	
	K ($L.meq^{-1} min^{-1}$)	FO
1	$0,4598 \cdot 10^{-2}$	0,3348
2	$1,0434 \cdot 10^{-2}$	0,0713
6	$0,8863 \cdot 10^{-2}$	0,1224
7	$0,4631 \cdot 10^{-2}$	0,7991

Tabela 27. Valores da constante de Bohart Adams e função objetivo do ajuste das curvas de ruptura dos ciclos de biossorção-dessorção 1,2, 9 e 10 na remoção binária de Ni e Zn.

Ciclo	Coluna Regenerada com H_2SO_4 0,1 M				Coluna Regenerada com $MgSO_4$ 3,5 % (pH 3)			
	Ni		Zn		Ni		Zn	
	K ($L.meq^{-1} min^{-1}$)	FO	K ($L.meq^{-1} min^{-1}$)	FO	K ($L.meq^{-1} min^{-1}$)	FO	K ($L.meq^{-1} min^{-1}$)	FO
1	$0,5801 \cdot 10^{-2}$	0,1749	$0,5340 \cdot 10^{-2}$	0,0652	$0,5487 \cdot 10^{-2}$	0,1881	$0,5113 \cdot 10^{-2}$	0,0883
2	$0,7322 \cdot 10^{-2}$	0,1902	$0,7540 \cdot 10^{-2}$	0,1571	$0,7230 \cdot 10^{-2}$	0,0821	$0,7241 \cdot 10^{-2}$	0,0524
9	$0,7590 \cdot 10^{-2}$	0,2532	$0,7513 \cdot 10^{-2}$	0,0873	$0,7887 \cdot 10^{-2}$	0,1964	$0,6772 \cdot 10^{-2}$	0,1467
10	$0,9522 \cdot 10^{-2}$	0,1472	$0,8522 \cdot 10^{-2}$	0,0897	$1,0120 \cdot 10^{-2}$	0,0713	$0,6621 \cdot 10^{-2}$	0,1620

Por meio das curvas obtidas nas Figuras 28 a 34, verifica-se que o modelo ajustou-se adequadamente aos dados obtidos experimentalmente.

Os valores de função objetivo obtidos foram pequenos, principalmente na modelagem das curvas de ruptura do níquel, o que demonstra coerência entre os dados experimentais e simulados pelo Modelo de Bohart e Adams, representando adequadamente os resultados experimentais. Resultados semelhantes foram previamente observados por BORBA (2006), que avaliou a aplicação do Modelo de Bohart e Adams no ajuste de curvas de ruptura do níquel (II) com diferentes vazões volumétricas, e verificou que o mesmo representou adequadamente a dinâmica de remoção deste metal em leito fixo.

No entanto, os valores da função objetivo (FO) obtidos no ajuste das curvas de bioissorção de zinco e cromo monocomponente e níquel e zinco na mistura binária apresentaram-se, em geral, superiores aos obtidos para o níquel monocomponente, o que indica que o modelo de Bohart e Adams não descreveu tão bem o comportamento de bioissorção destes metais quanto para o níquel.

Verifica-se que o valor da constante cinética obtida (K) encontrado no ajuste das curvas de ruptura para o níquel monocomponente (Tabela 24) quase que dobrou do primeiro para o segundo ciclo, indicando que o processo de bioissorção foi realizado mais rapidamente no segundo ciclo, ou seja, este resultado é um indicativo de que pode ter havido alguma mudança significativa na estrutura da alga. No caso do zinco, esta variação não foi tão pronunciada do primeiro para o segundo ciclo, mas também aumentou cerca de 80% do primeiro para o décimo ciclo.

Comparando os valores de K obtidos dos ajustes para todos os metais, verifica-se que o níquel apresenta uma velocidade de bioissorção mais elevada que o zinco (valor de K mais elevado), tanto no processo monocomponente quanto binário. Os valores de K obtidos para o cromo, indicaram que a velocidade de bioissorção para este metal foi elevada em comparação ao níquel, principalmente para o segundo ciclo.

4.2.4.2. Curvas de Dessorção

A fim de descrever o comportamento das curvas de dessorção por meio da passagem direta do eluente utilizaram-se os métodos de 1ª ordem (Tan e Liou), Bohart e Adams (resolvido por Amundson) e o numérico que considera a LDF e dispersão axial. Para realizar o ajuste das curvas de dessorção por meio da recirculação do eluente, utilizou-se o modelo da dinâmica de dessorção em coluna de leito fixo.

O método de Tan e Liou (Figura 36) não foi eficiente no ajuste dos dados de dessorção do níquel. A simulação gerou uma curva com um pico na dessorção cerca de 10 vezes mais elevado que o pico obtido com os resultados experimentais. Desta forma, não foi realizada a simulação das curvas de dessorção dos metais zinco e cromo por meio deste método.

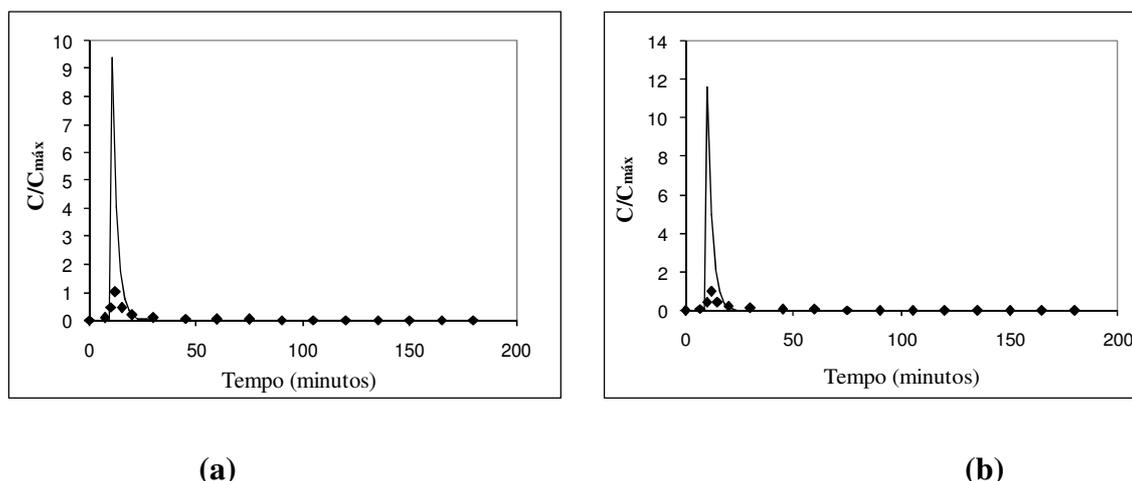


Figura 36. Ajuste das Curvas de Dessorção de Níquel pela Passagem direta do Eluente

(a): H_2SO_4 , (b) MgSO_4 método de Tan e Liou.

$K(\text{H}_2\text{SO}_4) = K(\text{MgSO}_4): 0,42071 \text{ (L.meq}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$.

O método de Bohart e Adams, resolvido por Amundson, apresentou os resultados apresentados nas Figuras 37 a 39. Embora a curva simulada não tenha ficado tão afastada dos dados experimentais, como no método de 1ª Ordem desenvolvido por Tan e Liou, verifica-se que o pico simulado não conseguiu atingir o pico experimental. Em geral, a simulação para os metais níquel e zinco atingiu cerca de 60% do pico encontrado experimentalmente e para o zinco foi atingido 80%. Além disso, percebe-se que o pico simulado ocorre rapidamente, uma vez que as curvas iniciam em um valor elevado,

considerando que a dessorção ocorre muito rapidamente no início. Os valores das constantes K ajustadas pelo modelo de Bohart e Adams estão apresentadas na Tabela 28.

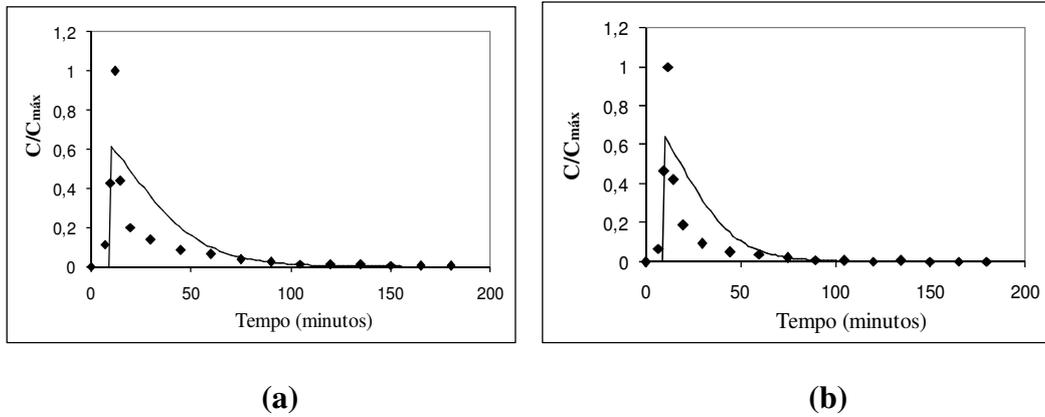


Figura 37. Ajuste das Curvas de Dessorção de Níquel pela Passagem direta do Eluente (a): H_2SO_4 , (b) $MgSO_4$ método de Bohart e Adams.

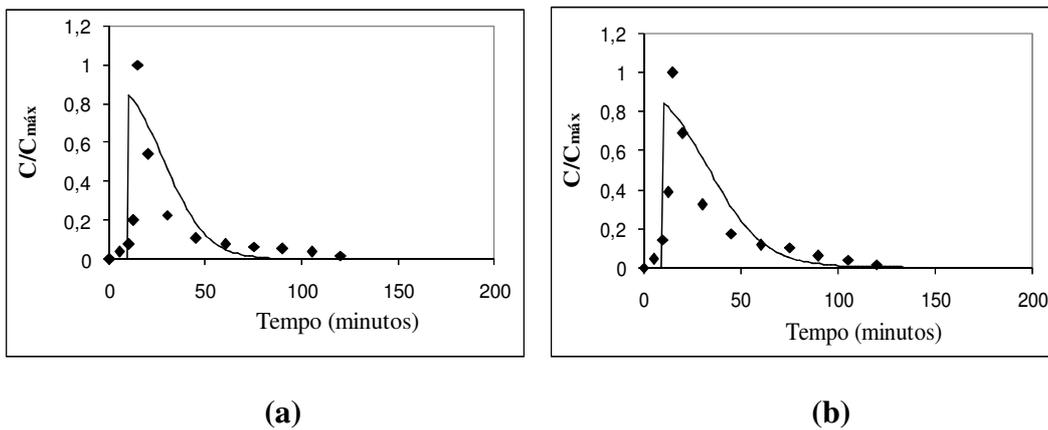


Figura 38. Ajuste das Curvas de Dessorção de Zinco pela Passagem direta do Eluente (a): H_2SO_4 , (b) $MgSO_4$ método de Bohart e Adams.

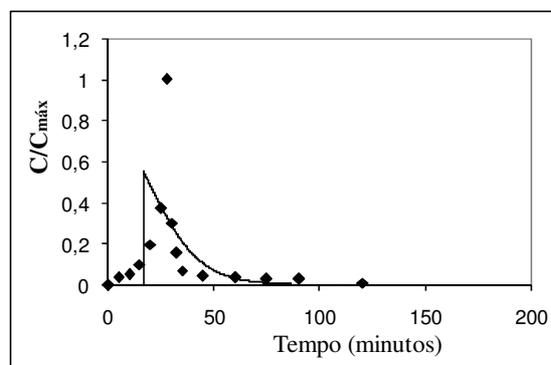


Figura 39. Ajuste da Curva de Dessorção de Cromo pela Passagem direta do Eluente H_2SO_4 (5M) pelo método de Bohart e Adams.

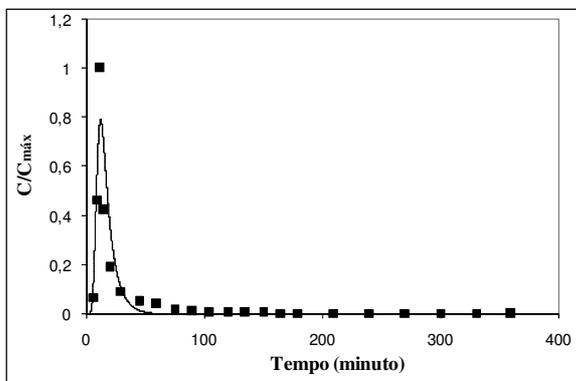
Tabela 28. Valores da constante de Bohart e Adams e função objetivo do ajuste das curvas de dessorção realizada por meio da passagem direta dos eluentes H_2SO_4 e $Mg SO_4$.

Eluente	Níquel		Zinco		Cromo	
	K ($L.meq^{-1} min^{-1}$)	FO	K ($L.meq^{-1} min^{-1}$)	FO	K ($L.meq^{-1} min^{-1}$)	FO
$H_2SO_4^*$	0,5998	0,5371	1,0836	0,1905	0,5023	0,5737
$Mg SO_4$	0,5935	0,5175	1,1214	0,3006	-	-

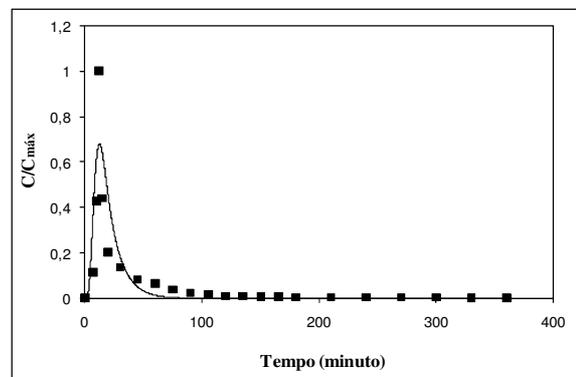
*0,1M para os metais níquel e zinco e 5M para o metal cromo.

Verifica-se que o valor da função objetivo do método de Bohart e Adams apresentou-se elevado, em comparação ao valor obtido no ajuste das curvas de ruptura, por tal método, indicando que o modelo não ajustou satisfatoriamente os dados.

O método numérico que considera a dispersão axial e a difusão intrapartícula (LDF) ajustou melhor os dados experimentais, porém ainda não com a precisão desejada. As Figuras 40 a 42 apresentam o ajuste dos dados experimentais por meio deste método, enquanto que na Tabela 29 estão apresentados os valores das constantes: coeficiente de transferência de massa (TM) e coeficiente de dispersão axial (DA).



(a)



(b)

Figura 40. Ajuste das Curvas de Dessorção de Níquel pela Passagem direta do Eluente (a): H_2SO_4 , (b) $MgSO_4$ método LDF.

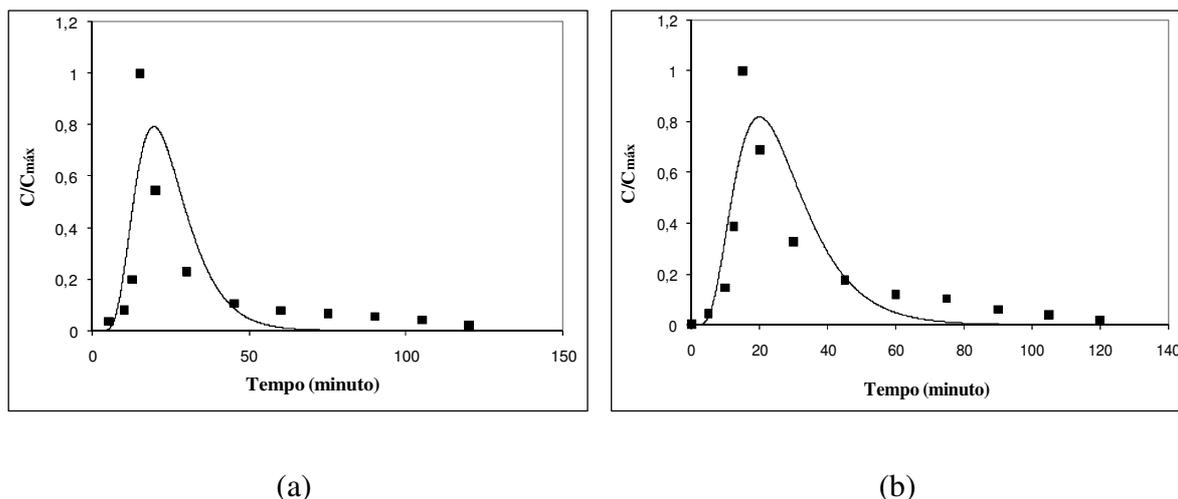


Figura 41. Ajuste das Curvas de Dessorção de Zinco pela Passagem direta do Eluente (a): H_2SO_4 , (b) $MgSO_4$ método LDF.

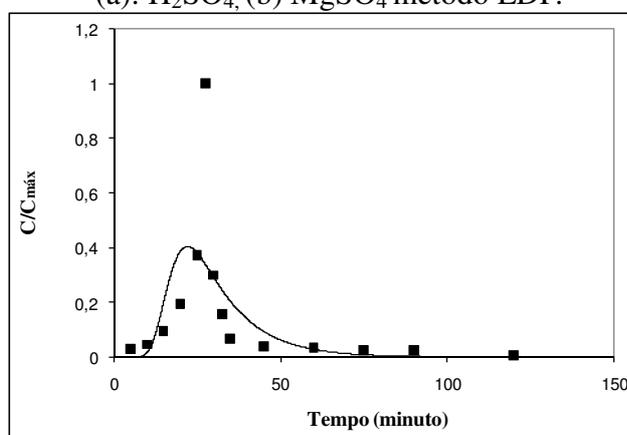


Figura 42. Ajuste das Curvas de Dessorção de Cromo pela Passagem direta do Eluente H_2SO_4 pelo método LDF.

Tabela 29. Valores das constantes do modelo LDF e função objetivo do ajuste das curvas de desorção realizada por meio da passagem direta dos eluentes H_2SO_4 e $MgSO_4$.

Metal	Coluna Regenerada com H_2SO_4 *			Coluna Regenerada com $MgSO_4$ (3,5%, pH 3)		
	TM	DA	FO	TM	DA	FO
Níquel	0,5419	5,5300	0,3002	0,03645	0,6993	0,0616
Zinco	0,1606	1,6917	0,3363	0,13907	3,3910	0,2557
Cromo	0,0791	0,5778	0,5178	-	-	-

*0,1M para os metais níquel e zinco e 5M para o metal cromo.

Desta forma, verifica-se que todos os métodos utilizados para simular as curvas de desorção por meio da passagem direta não foram eficientes. Uma sugestão seria a de acrescentar outros mecanismos que não foram levados em conta na simulação dos dados.

Em seguida, realizou-se a simulação dos dados de dessorção em que foi utilizada a recirculação do eluente. Utilizou-se para isso o modelo da dinâmica de dessorção em coluna de leito fixo, com recirculação do eluente. Pode-se verificar, a partir das Figuras 43 a 46, que este método foi eficiente para representar os dados experimentais para todos os metais e eluentes. Isto indica as hipóteses utilizadas para sua obtenção foram apropriadas.

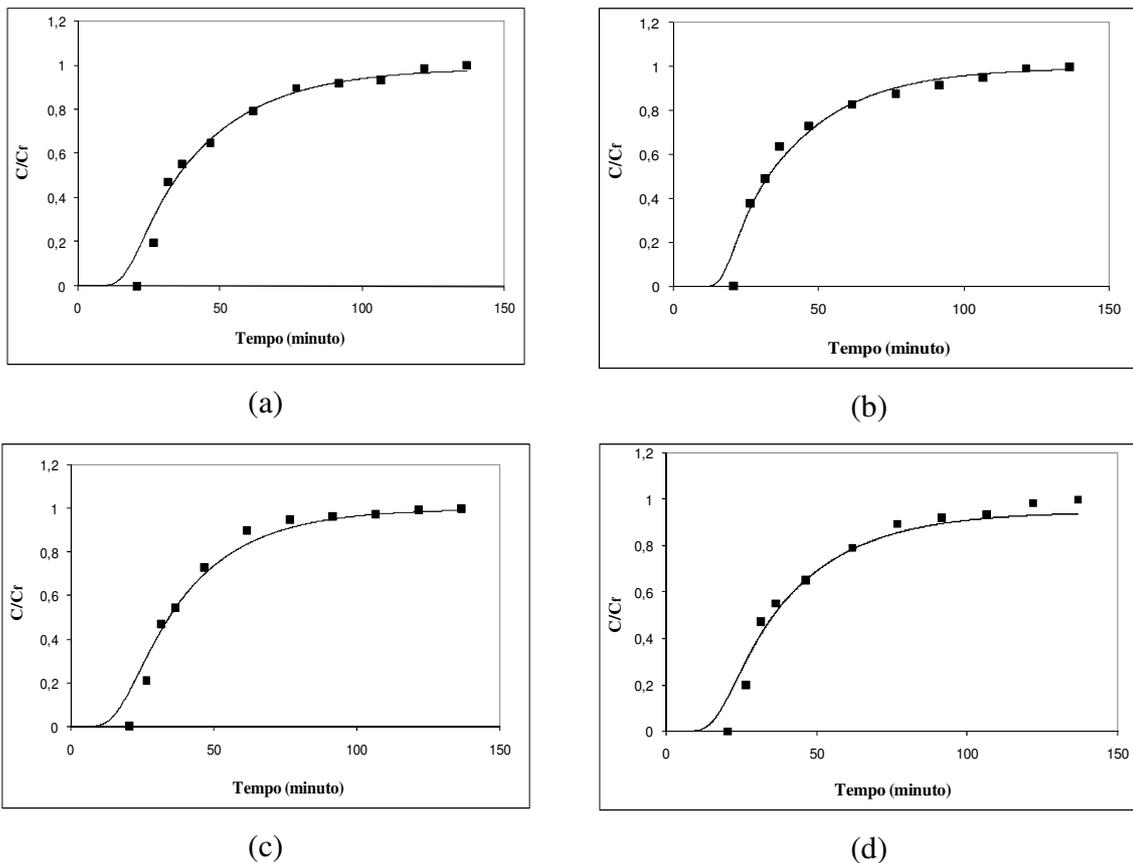


Figura 43. Ajuste das Curvas de Dessorção de Níquel nos Ciclos: (a):1, (b):2, (c): 9 e (d):10, pelo modelo da dinâmica de dessorção em coluna de leito fixo, com recirculação do eluente. (alga regenerada com H_2SO_4 0,1 M)

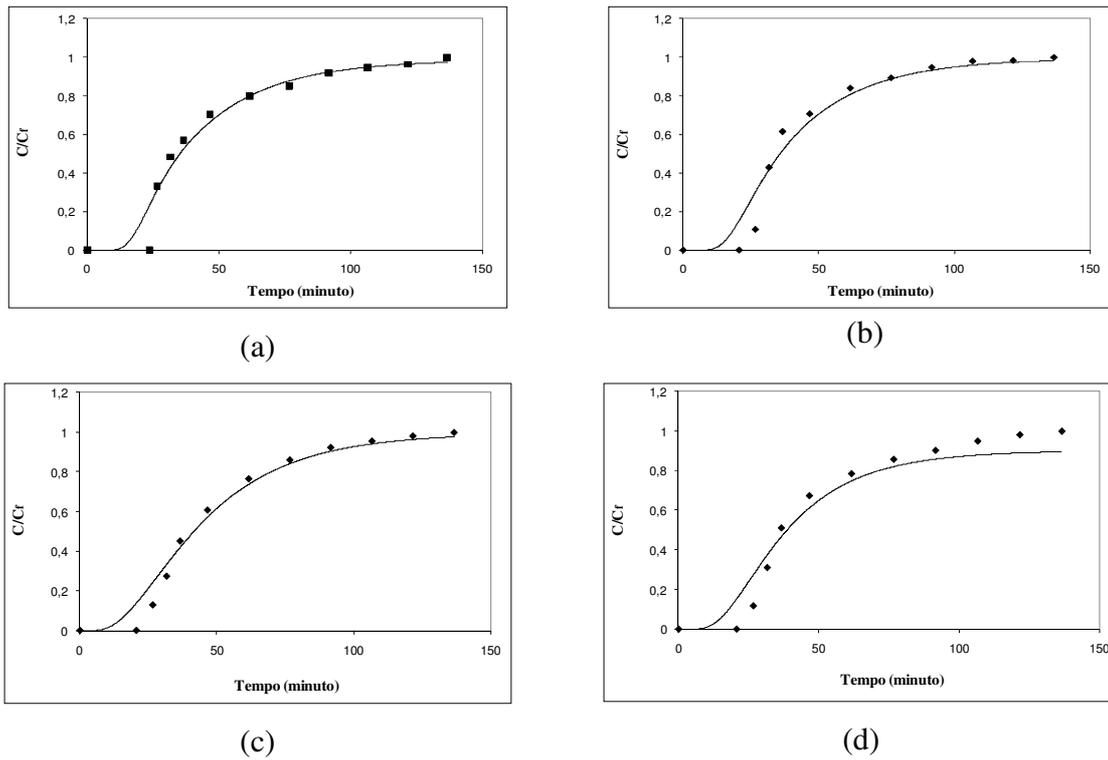


Figura 44. Ajuste das Curvas de Dessorção de Níquel nos Ciclos: (a):1, (b):2, (c): 9 e (d):10, pelo modelo da dinâmica de desorção em coluna de leito fixo, com recirculação do eluente. (alga regenerada com $MgSO_4$, 3,5% pH 3)

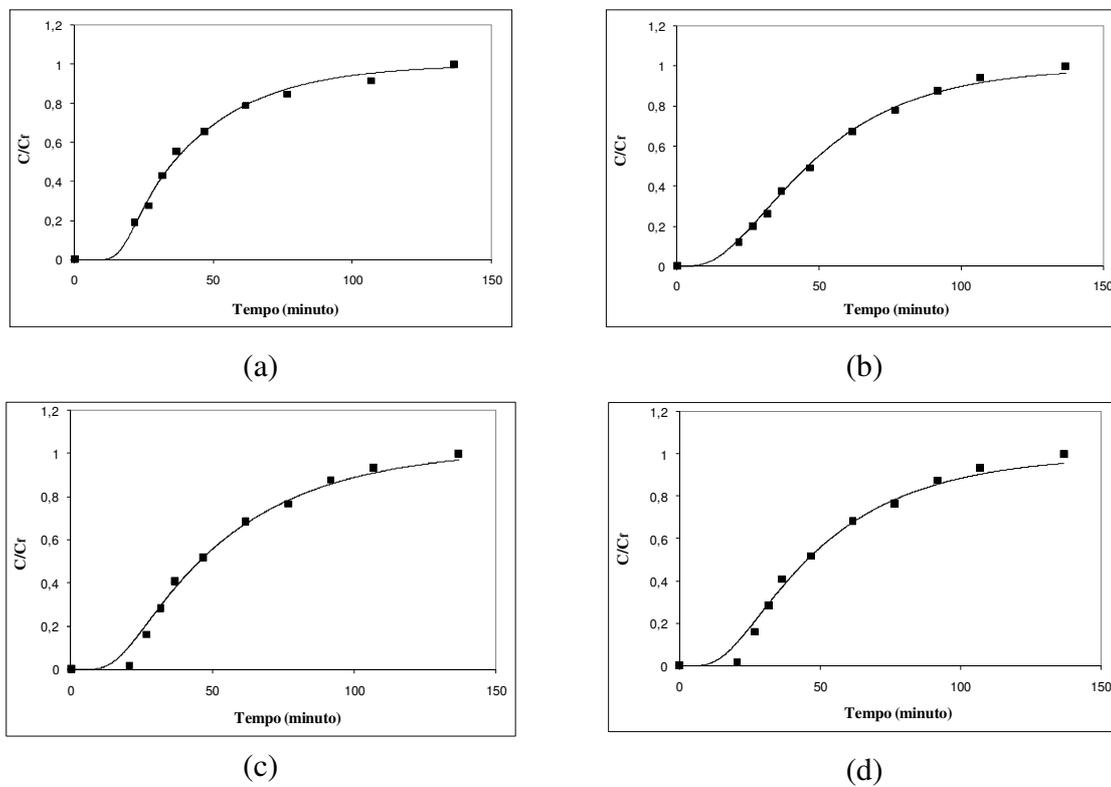


Figura 45. Ajuste das Curvas de Dessorção de Zinco nos Ciclos: (a):1, (b):2, (c): 9 e (d):10, pelo modelo da dinâmica de desorção em coluna de leito fixo, com recirculação do eluente. (alga regenerada com H_2SO_4 0,1 M)

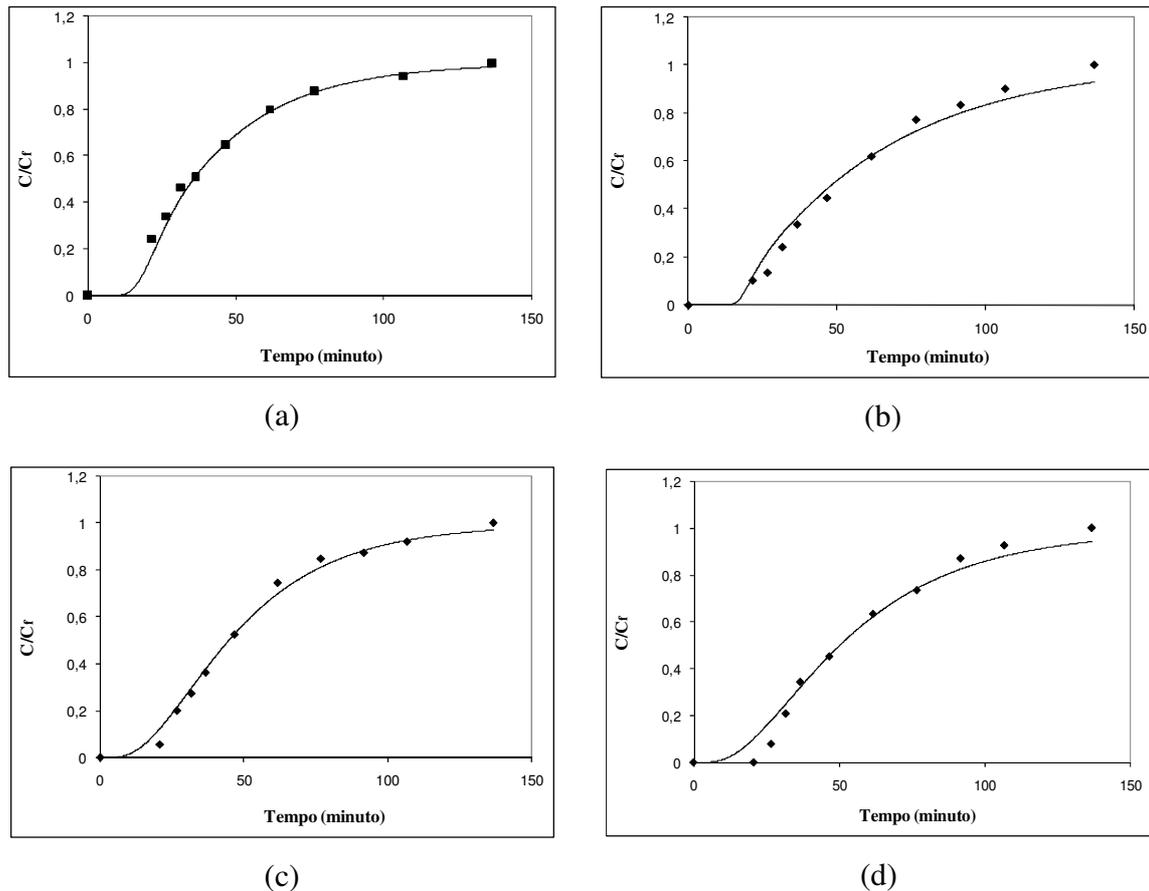


Figura 46. Ajuste das Curvas de Dessorção de Zinco nos Ciclos: (a):1, (b):2, (c): 9 e (d):10, pelo modelo da dinâmica de dessorção em coluna de leito fixo, com recirculação do eluente. (alga regenerada com MgSO_4 3,5%, pH 3)

As Tabelas 30 e 31 apresentam os parâmetros do modelo para a dessorção monocomponente do níquel e zinco utilizando os dois eluentes testados. Verifica-se que em geral, os valores do coeficiente de transferência de massa foram maiores na dessorção de níquel, indicando que o eluente conseguiu dessorver com maior velocidade este metal da biomassa. O coeficiente de dispersão axial, no entanto, apresentou-se menor para o níquel.

Tabela 30. Parâmetros do modelo da dinâmica de dessorção em coluna de leito fixo, com recirculação do eluente do ajuste das curvas de ruptura de dessorção dos ciclos 1, 2, 9 e 10 das colunas regeneradas com H_2SO_4 (3,5%, pH 3) (monocomponente).

Ciclo	Níquel			Zinco		
	TM	DA	FO	TM	DA	FO
1	0,3292E-01	0,1405E-01	0,8058E-01	0,3219E-01	0,2072E-02	0,0638E-01
2	0,3750E-01	0,1405E-01	0,3821E-01	0,2300E-01	0,2072E-02	0,1868E-01
9	0,3525E-01	0,1405E-01	0,6430E-01	0,2200E-01	0,2072E-02	0,2166E-01
10	0,3137E-01	0,1405E-01	0,4525E-01	0,2325E-01	0,2072E-02	0,2661E-01

Tabela 31. Parâmetros do modelo da dinâmica de dessorção em coluna de leito fixo, com recirculação do eluente do ajuste das curvas de ruptura de dessorção dos ciclos 1, 2, 9 e 10 das colunas regeneradas com MgSO_4 (3,5%, pH 3) (monocomponente).

<i>Ciclo</i>	<i>Ni</i>			<i>Zn</i>		
	<i>TM</i>	<i>DA</i>	<i>FO</i>	<i>TM</i>	<i>DA</i>	<i>FO</i>
<i>1</i>	0,3303E-01	0,1509E-01	0,7249E-01	0,3388E-01	.1305E-01	0,0362E-01
<i>2</i>	0,3275E-01	0,1509E-01	0,9326E-01	0,2000E-01	.1305E-01	0,2402E-01
<i>9</i>	0,2650E-01	0,1509E-01	0,6331E-01	0,2425E-01	.1305E-01	0,2905E-01
<i>10</i>	0,3400E-01	0,1509E-01	1,166 E-01	0,2050E-01	.1305E-01	0,6078E-01

A Tabela 32 apresenta os parâmetros ajustados para o cromo. Verifica-se que os valores do coeficiente de transferência de massa variaram entre os ciclos. No entanto, o coeficiente de dispersão axial foi apresentado-se bem inferior aos encontrados para os metais níquel e zinco.

Tabela 32. Parâmetros do modelo da dinâmica de dessorção em coluna de leito fixo, com recirculação do eluente do ajuste das curvas de ruptura de dessorção dos ciclos 1, 2, 6 e 7 das colunas regeneradas com H_2SO_4 (5 M) para o cromo (monocomponente).

<i>Ciclo</i>	<i>Cr</i>		
	<i>TM</i>	<i>DA</i>	<i>FO</i>
<i>1</i>	0,1847 E-01	0,1859E-03	0,6456 E-01
<i>2</i>	0,2650 E-01	0,1859E-03	0,4080 E-01
<i>6</i>	0,3550 E-01	0,1859E-03	0,4006 E-01
<i>7</i>	0,1850 E-01	0,1859E-03	0,3957 E-01

As Tabelas 33 e 34 apresentam os parâmetros do modelo para a dessorção binária e ternária, respectivamente. Observa-se que os valores de função objetivo mantiveram-se em geral inferiores a 0,08, indicando que os dados experimentais foram ajustados satisfatoriamente bem pelo modelo. Em geral, os valores dos coeficientes de transferência de massa foram inferiores na dessorção do zinco, indicando uma menor velocidade de dessorção. Na dessorção ternária, verificou-se ainda que a velocidade de dessorção do cromo é ainda menor, comparada às velocidades do níquel e zinco.

Na dessorção binária, os coeficientes de dispersão axial foram de 0,014 e 0,002 utilizando o eluente ácido e 0,0001 e 0,0003 utilizando o eluente salino, para o níquel e zinco, respectivamente. Na dessorção ternária, os coeficientes de dispersão axial foram menores que 0,0002 para todos os metais, indicando uma baixa dispersão axial.

Tabela 33. Parâmetros do modelo da dinâmica de dessorção em coluna de leito fixo, com recirculação do eluente do ajuste das curvas de dessorção dos ciclos 1,2, 9 e 10 na remoção binária de Ni e Zn.

Ciclo	Coluna Regenerada com H_2SO_4 (0,1 M)				Coluna Regenerada com $MgSO_4$ / H_2SO_4 (3,5%)			
	Ni		Zn		Ni		Zn	
	K	FO	K	FO	K	FO	K	FO
1	0,3292E-01	0,0805	0,3219E-01	0,0063	0,2990E-01	0,0086	0,2321E-01	0,0232
2	0,2940E-01	0,0258	0,2300E-01	0,0152	0,2650E-01	0,0344	0,2312E-01	0,0360
9	0,2400E-01	0,0229	0,2900E-01	0,0302	0,3075E-01	0,0144	0,3950E-01	0,0287
10	0,2025E-01	0,0302	0,2500E-01	0,0139	0,2675E-01	0,0459	0,2175E-01	0,0126

Tabela 34. Parâmetros do modelo da dinâmica de dessorção em coluna de leito fixo, com recirculação do eluente do ajuste das curvas de dessorção de Ni, Zn e Cr nos ciclos 1,2, 6 e 7 na remoção ternária de Ni, Zn e Cr.

Ciclo	Ni		Zn		Cr	
	K	FO	K	FO	K	FO
1	0,2509E-01	0,8480E-01	0,2531E-01	0,9342E-01	0,2344E-01	1,2822E-01
2	0,3062E-01	0,8018E-01	0,2950E-01	1,1870E-01	0,2412E-01	0,8559E-01
6	0,3200E-01	0,7135E-01	0,3175E-01	0,7437E-01	0,2500E-01	0,6819E-01
7	0,3200E-01	1,0090E-01	0,2875E-01	0,5671E-01	0,2225E-01	0,7015E-01

4.2.5. DESSORÇÃO EM SISTEMA CONTÍNUO COM EFLUENTE REAL

Depois de determinadas as melhores condições de dessorção nos ensaios com efluente sintético, foram realizados ensaios com três efluentes de duas indústrias distintas. A indústria 1 disponibilizou um efluente com alta concentração de zinco e a indústria 2 disponibilizou 2 efluentes, um gerado após o processo de niquelagem e outro após o processo de cromagem.

A Tabela 35 apresenta a caracterização dos efluentes coletados nas duas indústrias de tratamento de superfície, após o processo de precipitação química realizada no laboratório.

Tabela 35. Caracterização do efluente das duas indústrias de galvanoplastia

Parâmetros	Indústria.1	Indústria 2		Padrões de lançamento (Res.CONAMA nº357)
	Tq.1 (Zinco)	Tq.2 (Níquel)	Tq.3 (Cromo)	
<i>pH</i>	7,43	6,85	6,56	6-8
<i>Materiais Sedimentáveis (mL/L)</i>	0,8	0,5	0,3	1
<i>Óleos e Graxas (mg/L)</i>	34	45	26	20
<i>Bário (mg/L)</i>	nd	nd	nd	5
<i>Cádmio (mg/L)</i>	nd	nd	nd	0,2
<i>Chumbo (mg/L)</i>	nd	nd	nd	0,5
<i>Cianeto (mg/L)</i>	0,119	1,9		0,2
<i>Cobre (mg/L)</i>	5,3	25,3	19,2	1,0
<i>Cromo (mg/L)</i>	nd	nd	30,4	0,5
<i>Ferro (mg/L)</i>	9,4	12	22	15
<i>Níquel (mg/L)</i>	nd	48,1	2	2,0
<i>Sulfetos (mg/L)</i>	nd	nd	nd	1,0
<i>Zinco (mg/L)</i>	54,5	3,1	4,9	5,0
<i>Fenóis Totais (mg/L)</i>	0,035	nd	nd	0,5
<i>Alumínio (mg/L)</i>	3,5	4,3	2,9	
<i>DQO (mg/L)</i>	560	341	309	
<i>Cloretos (mg/L)</i>	4,42	nd	nd	

Verifica-se que mesmo depois da precipitação química, vários parâmetros estão acima do limite estabelecido pela Resolução nº357 do CONAMA para lançamento de efluentes industriais. Dentre os quais se destaca a concentração de cobre, com seus níveis acima da legislação nos 3 tanques analisados, e a concentração dos metais ferro, níquel e zinco em um dos tanques analisados.

O efluente com concentração de 54,5 mg.L⁻¹ de zinco foi submetido à primeira etapa de biossorção em duas colunas distintas. Depois de “esgotada”, cada coluna foi regenerada por meio da dessorção por uma solução eluente diferente. A primeira coluna foi regenerada com H₂SO₄ (0,1 M) e a segunda com MgSO₄ 3,5% (pH 3).

Na Tabela 36 estão apresentados os dados obtidos das curvas de ruptura e dessorção do experimento realizado com o efluente da indústria 1.

Tabela 36. Dados obtidos das curvas de ruptura e dessorção de zinco nos 10 ciclos realizados no tratamento do efluente da Indústria 1.

Ciclo	Eluente: H ₂ SO ₄ (0,1 M)				Eluente: MgSO ₄ (3,5% ; pH 3)			
	C ₀ (mg.L ⁻¹)	q _{máx} (mg.g ⁻¹)	m _{bio} (mg)	% Dessorvida	C ₀ (mg.L ⁻¹)	q _{máx} (mg.g ⁻¹)	m _{bio} (mg)	% Dessorvida
1	54,5	55,6	213,4	98,3	54,5	55,7	213,4	96,4
2	43,8	44,4	170,5	98,8	41,5	47,2	181,2	97,3
3	36,7	38,5	148,0	98,2	33,2	40,5	155,5	97,6
4	30,0	36,3	139,6	97,8	27,5	35,5	136,3	97,2
5	24,0	27,4	105,0	97,5	22,9	30,9	118,7	95,4
6	18,7	21,8	83,8	98,0	17,2	23,6	90,6	98,5
7	14,5	15,5	59,6	97,6	14,1	17,6	67,6	96,4
8	11,6	12,3	47,4	98,4	10,6	13,4	51,5	97,6
9	9,2	10,6	40,8	98,3	8,8	11,5	44,2	94,4
10	7,1	8,3	31,8	98,1	6,3	9,3	35,7	97,3
Final	5,5				5,2			

Os efluentes, depois de submetidos à primeira etapa de bioissorção apresentaram uma concentração de 43,8 e 41,5 mg.L⁻¹ de zinco que foram novamente submetidos à um novo processo de bioissorção na biomassa regenerada. E assim sucessivamente até que a biomassa não apresentasse mais capacidade suficiente de bioissorção de metal ($q < 10$ mg.g⁻¹) ou até que o efluente atendesse a legislação CONAMA n° 357/2005..

Verifica-se na Tabela 36 que ao final dos 10 ciclos os efluentes apresentaram a concentração de 5,5 e 5,2 mg.L⁻¹ de zinco, muito próximo ao limite estabelecido pela legislação (5 mg.L⁻¹). A quantidade de metal removida nos 10 ciclos foi de 1039,0 e 1094,7 mg de zinco nas colunas regeneradas por meio da dessorção com H₂SO₄ (0,1 M) e MgSO₄ (3,5%; pH 3), o que corresponde a uma eficiência de 49,1 e 51,1%, respectivamente.

Para os efluentes sintéticos tinha-se observado que a eficiência ficava por volta de 70 a 80%. No entanto, esperava-se uma diminuição neste valor, uma vez que no efluente real existem outros componentes que podem aderir à biomassa e não ser dessorvidas pelos eluentes estudados.

Além disso, neste caso, a concentração de alimentação ao passar dos ciclos também foi diminuindo, o que acarreta numa diminuição da capacidade de bioissorção, pois sabe-se que nesta faixa de concentração, uma diminuição da concentração de alimentação da coluna, também provoca uma diminuição do valor de q .

Nas Tabelas 37 e 38 estão apresentados os resultados obtidos com as curvas de ruptura e dessorção do níquel e cromo, respectivamente.

Tabela 37. Dados obtidos das curvas de ruptura e dessorção de níquel nos 10 ciclos realizados no tratamento do efluente da Indústria 2.

Ciclo	Eluente: H ₂ SO ₄ (0,1 M)				Eluente: MgSO ₄ (3,5%; pH 3)			
	C ₀ (mg.L ⁻¹)	q _{máx} (mg.g ⁻¹)	m _{bio} (mg)	% Dessorvida	C ₀ (mg.L ⁻¹)	q _{máx} (mg.g ⁻¹)	m _{bio} (mg)	% Dessorvida
1	48,1	49,2	188,9	97,4	48,1	49,2	188,9	97,1
2	39,4	38,2	146,7	98,2	39,4	41,5	159,4	96,9
3	32,7	32,4	124,4	98,0	32,1	34,3	131,7	98,1
4	27,0	30,3	116,4	96,9	26,0	31,2	119,8	96,3
5	21,7	25,3	97,2	97,5	20,4	27,9	107,1	97,4
6	17,1	20,4	78,3	97,3	15,4	22,3	85,6	95,5
7	13,5	17,3	66,4	98,4	11,3	18,2	69,9	97,0
8	10,4	12,9	49,5	97,6	8,0	14,0	53,8	98,3
9	8,0	10,0	38,6	98,0	5,4	12,3	47,2	95,4
10	6,2	8,2	31,5	98,9	3,1	9,9	38,0	97,8
Final	5,3				1,8			

Tabela 38. Dados obtidos das curvas de ruptura e dessorção de cromo nos 7 ciclos realizados no tratamento do efluente da Indústria 2.

Ciclos	C ₀ (mg.L ⁻¹)	q (mg.g ⁻¹)	m _{bio} (mg)	m _d (mg)	% Dessorvida
1	45,0	45,8	175,9	105,9	60,2
2	25,4	31,4	120,6	105,9	62,8
3	21,9	29,1	111,7	91,4	59,6
4	18,7	24,2	92,9	83,8	64,2
5	16,1	17,7	68,0	54,5	59,2
6	14,1	15,4	59,1	51,2	61,4
7	12,4	9,0	34,6	29,0	60,3
Final	11,2				

Verifica-se que para o níquel, os níveis atingidos foram de 5,3 e 1,8 mg.L⁻¹. Isto significa que o processo que utilizou o eluente MgSO₄ (3,5%; pH 3) nas etapas de dessorção da biomassa, conseguiu reduzir a concentração de níquel para o valor imposto pela legislação (2 mg.L⁻¹). Com relação ao processo em que se utilizou o eluente H₂SO₄ (0,1 M), verificou-se que embora não tenha alcançado o padrão de lançamento, a biomassa conseguiu retirar uma quantidade elevada de metal do efluente.

Para o cromo, foi alcançada a concentração de 11,2 mg.L⁻¹. O grande problema neste processo foi o fato da quantidade removida ir diminuindo muito ao passar dos ciclos,

prejudicando a eficiência da biomassa. Neste caso, o experimento foi encerrado no ciclo nº 7, uma vez que a capacidade de bioissorção (q) neste ciclo foi de 9 mg.g^{-1} .

Para que se atenda à legislação, uma sugestão é a de se utilizar mais biomassa por quantidade de efluente a ser tratado. Por exemplo, nos casos estudados, utilizou-se 4,5 g de biomassa úmida para realizar o tratamento de 25 L com concentração inicial de $54,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e $48,1 \text{ mg.L}^{-1}$, dos efluentes compostos por zinco e níquel, respectivamente, e por pouco não se alcançou ao padrão de lançamento. Se essa massa de bioissorvente fosse aumentada para 5 g, por exemplo, muito possivelmente chegaria-se ao padrão estabelecido pela legislação. Obtem-se então um forte indício de que a regeneração da biomassa pode ser eficiente em um tratamento em escala industrial.

A eficiência de dessorção de níquel e zinco manteve-se acima dos 95% enquanto que a eficiência para o cromo oscilou em torno de 60%. Estes resultados são muito parecidos aos encontrados nos experimentos realizados com o efluente sintético, indicando que o processo de dessorção dos metais não foi prejudicado pelos contaminantes presentes no efluente real.

Verificou-se que o processo com o efluente real foi eficiente, alcançando-se níveis baixos de metais nos efluentes de níquel e zinco, utilizando apenas 4,5 g de biomassa úmida.

4.2.6. TRATAMENTO DOS ELUENTES APÓS A DESSORÇÃO

Depois de efetuados os ciclos seqüenciais de bioissorção-dessorção, com os efluentes sintéticos e reais, foi realizada a precipitação das soluções eluentes. Para o níquel, zinco e a mistura binária desses dois metais verificou-se que ao final dos 10 ciclos, restaram 3,3 L de eluente com uma maior concentração de metal ($300\text{-}600 \text{ mg.L}^{-1}$). Para se efetuar o tratamento, realizou-se a precipitação química com NaOH que gerou em média 6 g de lodo no caso do eluente ácido e 18 g para o eluente salino. O sobrenadante deste processo apresentou uma concentração de metal que variou de $22\text{-}53 \text{ mg L}^{-1}$.

Uma vez que a legislação vigente (Resolução CONAMA nº357/2005) não permite o descarte de soluções de níquel, zinco e cromo com concentração maior que 2, 5 e $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente, este sobrenadante pode ser integrado ao restante dos efluentes a serem tratados e voltar ao processo de bioissorção pela alga marinha *Sargassum filipendula*. Desta forma, se completaria o ciclo de tratamento.

4.2.7. CLASSIFICAÇÃO DA BIOMASSA COMO RESÍDUO APÓS OS CICLOS DE BIOSSORÇÃO-DESSORÇÃO

Depois de realizados os ciclos de biossorção-dessorção a biomassa foi submetida à análise de lixiviação e solubilização para classificá-la de acordo com a legislação vigente. As Tabelas 39 e 40 apresentam os resultados obtidos com as análises de extrato lixiviado e solubilizado, respectivamente, da biomassa utilizada nas etapas de biossorção para os experimentos com o efluente real.

Tabela 39. Parâmetros avaliados nos Testes de Lixiviação.

Metal	Resíduo do Tratamento doTanque 1 (mg.L ⁻¹)	Resíduo do Tratamento doTanque 2 (mg.L ⁻¹)	Resíduo do Tratamento doTanque 3 (mg.L ⁻¹)	NBR 10.004 (mg.L ⁻¹)
Al	nd	nd	nd	ni
Cd	nd	nd	nd	ni
Cu	1,2	0,9	1,5	ni
Cr	nd	nd	5,5	5
Fe	5,5	3,8	6,1	ni
Na	nd	nd	nd	ni
Zn	4,6	nd	4,4	ni
Cianeto	nd	2,8	4,3	ni

nd= não detectado, ni= não informado.

Tabela 40. Parâmetros avaliados nos Testes de Solubilização.

Metal	Resíduo do Tratamento doTanque 1 (mg.L ⁻¹)	Resíduo do Tratamento doTanque 2 (mg.L ⁻¹)	Resíduo do Tratamento doTanque 3 (mg.L ⁻¹)	NBR 10.004 (mg.L ⁻¹)
Al	nd	nd	nd	0,2
Cd	nd	nd	nd	0,005
Cu	0,5	0,2	0,5	2,0
Cr	nd	nd	0,9	0,05
Fe	0,8	0,5	0,8	0,3
Na	nd	nd	nd	200,0
Zn	3,6	nd	3,6	5,0
Cianeto	nd	1,16	1,3	0,07

nd= não detectado.

Verifica-se que os resíduos resultantes dos processos de tratamento dos efluentes de níquel e zinco foram classificados como não perigosos e não inertes.

O primeiro resíduo, originado do tratamento do efluente contendo uma maior quantidade de zinco (indústria 1), foi classificado como não perigoso. Porém, devido à concentração de ferro analisada (0,8 mg.L⁻¹) no ensaio de solubilização, proveniente dos

materiais submetidos aos processos de galvanoplastia, ter se apresentado superior a norma NBR 10.004 (0,8 mg.L⁻¹), este resíduo foi classificado como não inerte.

O resíduo originado no tratamento de níquel foi classificado como não perigoso, porém não se mostrou inerte, pois apresentou uma concentração de cianeto no extrato solubilizado superior à limitada pela norma (1,16 mg.L⁻¹ no resíduo, enquanto que a norma limita esse valor em 0,07 mg.L⁻¹).

E por fim, o resíduo originado no tratamento de cromo foi classificado como perigoso por apresentar concentrações superiores de cromo nos extratos lixiviado e solubilizado. A norma limita esses valores em 5 e 0,05 mg.L⁻¹, e encontraram-se valores de 15,2 e 0,9 mg.L⁻¹, para os extratos lixiviado e solubilizado, respectivamente.

Como sugestão, para que não ocorra contaminação por cianeto no resíduo ao final do tratamento, sugere-se que o mesmo seja reduzido a cianato por adição de hipoclorito de sódio, para então começar o processo de tratamento dos metais presentes.

Depois de todas as análises realizadas, conclui-se que o H₂SO₄ (0,1 M) é o eluente mais viável na dessorção dos metais níquel e zinco. Este agente apresenta uma elevada capacidade de dessorção, uma perda de massa um pouco maior que os eluentes salinos, mas que é compensada pelo seu baixo custo, e menor quantidade de lodo gerado.

O eluente H₂SO₄ (5 M), como se esperava não apresentou uma eficiência satisfatória (37,8%), e levando em conta a periculosidade no manuseio de um ácido concentrado, conclui-se que a regeneração da biomassa para o tratamento de efluentes compostos por cromo não é viável tecnicamente.

4.2.8. CÁLCULO DOS CUSTOS DOS MATERIAIS UTILIZADOS

Foi realizada uma análise do custo dos materiais utilizados no processo de tratamento dos efluentes.

Todos os processos analisados foram compostos de colunas carregadas com 4,5 g de massa úmida, sendo que o processo 1 refere-se a coluna dessorvida com H₂SO₄ (0,1 M), o processo 2 com MgSO₄ (pH 3), o processo 3 com H₂SO₄ (5 M) e o processo 4 considerou-se que não houve regeneração da biomassa e que a mesma foi trocada em cada etapa de biossorção.

A Tabela 41 apresenta os custos com os materiais.

Tabela 41. Cotação dos Materiais Utilizados (Setembro/2008)

Material	Especificações	Preço
<i>Alga Marinha</i>	Suja, com uma quantidade grande de areia, sal, havendo muita perda no processo de limpeza, trituração e peneiramento (1 Kg)	R\$30,00
	Pronta para ser utilizada	R\$145,00
<i>Agentes Eluentes</i>	H ₂ SO ₄ - Concentração de 18M (1L)	R\$34,50
	MgSO ₄ (1 Kg)	R\$16,00
<i>Agentes usados na precipitação química</i>	NaOH (1 Kg) - comercial	R\$7,30
	H ₂ SO ₄ - comercial	R\$5,00

A seguir será realizada uma comparação nos custos dispendidos com os 4 processos analisados. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 42, 43, 44 e 45 para os processos 1, 2, 3 e 4, definidos no início da seção. Utilizaram-se os dois preços da biomassa nos cálculos realizados e o resultado dos custos em cada processo foi expresso em forma de intervalo.

Tabela 42. Total do processo 1 (biomassa regenerada 10 vezes com H₂SO₄ (0,1 M))

Material	Quantidade	Preço	
<i>Alga Marinha</i>	4,5 g	R\$0,14	R\$0,65
<i>Eluente</i>	3,3 L (0,1M) Diluição: 18M / 0,1 M = 180 H ₂ SO ₄ utilizado: 3300mL/180 = 18,3 mL	R\$0,63	R\$0,63
<i>Agentes usados na precipitação química dos eluentes</i>	12 g (R\$7,30/1000g)	R\$0,09	R\$0,09
	6 mL.(R\$34,50/1000 mL)	R\$0,21	R\$0,21
<i>Incineração do biossorvente</i>	(R\$1,50/1000 g).4,5 g	R\$0,01	R\$0,01
Total		Mínimo: R\$1,08	Máximo: R\$1,59

Tabela 43. Total do processo 2 (biomassa regenerada 10 vezes com $MgSO_4$ (pH 3)).

Material	Quantidade	Preço	
<i>Alga Marinha</i>	4,5 g	R\$0,14	R\$0,65
<i>Eluente</i>	1 L de solução 3,5 % de $MgSO_4$: 71,67g de $MgSO_4/L$ 3,3 L . 71,67 g/L = 236,51 g	R\$3,78	R\$3,78
<i>Agentes usados na precipitação química dos eluentes</i>	8 g.(R\$4,00/1000g)	R\$0,03	R\$0,03
	10 mL . (R\$7,30/1000 mL)	R\$0,07	R\$0,07
<i>Incineração do bioissorvente</i>	(R\$1,50/1000 g) . 4,5 g	R\$0,01	R\$0,01
Total		Mínimo: R\$4,03	Máximo: R\$4,54

Tabela 44. Total do processo 3 (biomassa regenerada 7 vezes com H_2SO_4 (5 M)).

Material	Quantidade	Preço	
<i>Alga Marinha</i>	4,5 g	R\$0,14	R\$0,65
<i>Eluente</i>	3,3 L (5M) Diluição: 18M / 5 M = 3,6 H_2SO_4 utilizado: 2310 mL/3,6 = 642 mL	R\$22,15	R\$22,15
<i>Agentes usados na precipitação química</i>	25 g.(R\$7,30/1000g)	R\$0,18	R\$0,18
	6 mL.(R\$5,00/1000 mL)	R\$0,20	R\$0,20
<i>Incineração do bioissorvente</i>	R\$1,50/1000 g.4,5 g	R\$0,01	R\$0,01
Total		Mínimo: R\$22,68	Máximo: R\$23,19

Tabela 45. Total do processo 4 (10 ciclos de biossorção sem regeneração da biomassa).

Material	Quantidade	Preço	
<i>Alga Marinha</i>	45 g em 10 ciclos	R\$1,40	R\$6,50
<i>Incineração do biossorvente</i>	R\$1,250/1000 g*45 g	R\$0,07	R\$0,07
Total		Mínimo: R\$1,47	Máximo: R\$6,57

Verifica-se que o custo com o agente eluente salino foi bem mais elevado que o custo com o eluente ácido. Comparando processos 1 e 2 com o processo 4, em que não houve regeneração da biomassa, verifica-se que a reutilização da biomassa foi viável nos experimentos realizados.

No entanto, nas colunas regeneradas no tratamento de efluentes reais, foram atingidas eficiências em torno de 50%. Para que se possa comparar diretamente o valor gasto nos processos em que se utilizou a regeneração da biomassa e o processo 4, hipotético, no qual não se realizaria a regeneração, dividiram-se os valores encontrados pela eficiência do processo em que se realizou a regeneração:

$$\frac{R\$1,08}{0,5} = R\$2,16$$

$$\frac{R\$1,37}{0,5} = R\$2,74$$

Logo, o processo de regeneração custou entre R\$2,16 e R\$2,74, enquanto que o custo com a biomassa necessária no processo sem regeneração custaria entre R\$1,47 e R\$6,57.

Vale ressaltar, que os reagentes utilizados na dessorção da biomassa são todos de boa qualidade (PA). Num processo industrial, poderiam ser testados reagentes comerciais, com preço bem inferior, o que diminuiria ainda mais o custo da dessorção. Além disso, o valor mínimo de preço de cada processo considera que a biomassa no valor de R\$30,00.Kg⁻¹, pode ser diretamente utilizada, e sabe-se que parte do peso deste material é perdido, uma vez que o mesmo contém muitas impurezas como areia, sal e outros materiais

presentes no oceano onde a mesma foi coletada (conchas, outras espécies de algas aderidas, etc), além de dispender de mais tempo de trabalho para sua lavagem.

Nos processos que envolveram o metal cromo, verifica-se que a regeneração por meio da dessorção da biomassa não foi viável, uma vez que o custo para a dessorção dos 7 ciclos mostrou-se muito superior que se fosse trocar de biomassa em cada ciclo. Outros inconvenientes nesse processo são a periculosidade de manuseio para o operador e a corrosividade do eluente nos materiais e equipamentos utilizados.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudada a dessorção dos metais níquel, zinco e cromo da biomassa *Sargassum filipendula*. As principais conclusões e sugestões obtidas a partir dos resultados deste trabalho foram:

- ❖ Os fatores tipo, concentração dos eluentes e razão sólido-líquido apresentaram influência nas respostas capacidade de dessorção e perda de massa para os três metais estudados. A capacidade de dessorção foi, em geral, maior para os eluentes ácidos. Por sua vez, a perda de massa também se apresentou bem superior utilizando tais eluentes. Poderando-se os dados de capacidade de dessorção e perda de massa obtida verificou-se que a melhor configuração dentre as testadas na dessorção dos metais níquel e zinco foi: Eluente: H₂SO₄ e MgSO₄; maior teor de metal e concentração de eluente e menor razão sólido-líquido. Para a dessorção do cromo a melhor configuração foi de: Eluente: H₂SO₄; maior teor de metal e concentração de eluente e menor razão sólido-líquido.
- ❖ Foi verificada uma elevada velocidade de dessorção dos metais estudados da alga marinha bioissorvida, nos experimentos em colunas de leito-fixo. O pico obtido na dessorção dos metais níquel, zinco e cromo pelos eluentes estudados foi em 12,15 e 27 minutos, respectivamente.
- ❖ Pode-se verificar que os valores obtidos para a massa dessorvida e eficiência de dessorção apresentaram-se muito próximos nos sistemas de passagem direta e recirculação dos eluentes, indicando que a recirculação através da coluna é um método eficiente de regeneração da biomassa bioissorvida, uma vez que utiliza cerca de 50% da solução eluente utilizada na passagem direta.
- ❖ A eficiência na remoção dos metais níquel e zinco da alga marinha *Sargassum filipendula* diminuiu gradativamente ao passar dos ciclos de bioissorção-dessorção. A eficácia da dessorção dos íons metálicos variou de 95,00 a 99,03%. O tempo de ruptura diminuiu pouco ao longo dos 10 ciclos de bioissorção (no máximo de 10%). Porém, a altura da zona de transferência de massa (Δt), diminuiu a cada ciclo, indicando uma aparente diminuição no desempenho do bioissorvente.
- ❖ Os valores das concentrações de COT obtidos nos tanques de todos os eluentes testados indicaram que a maior perda de massa ocorreu na primeira etapa de dessorção realizada. Neste caso, a solução eluente apresentou-se de cor marrom que

é a coloração da alga marinha lixiviada juntamente com os metais. O eluente salino apresentou valores de COT menores nas etapas de dessorção analisadas. Este resultado já era esperado, uma vez que o eluente ácido é mais agressivo, aumentando a quantidade de biomassa lixiviada. No entanto, após o tratamento dos eluentes, observou-se que o eluente salino gerou uma quantidade 3 vezes maior de lodo no processo subsequente de precipitação das soluções eluentes concentradas que o eluente ácido.

- ❖ As análises de infra-vermelho indicaram uma grande redução da banda em 1433 cm^{-1} , que representa os radicais $-\text{OH}$ e $-\text{CH}_3$ após a regeneração da biomassa pelos eluentes utilizados.
- ❖ Embora tenha sido registrada uma diminuição considerável na capacidade de bioissorção, a quantidade de metal removido em 10 ciclos foi aproximadamente 7,5 vezes maior usando o agente H_2SO_4 0,1 M e 8 vezes maior usando o agente MgSO_4 (3,5%, pH 3) como eluente na regeneração da biomassa bioissorvida por níquel e zinco, que se a mesma tivesse sido utilizada apenas 1 vez.
- ❖ A eficiência na bioissorção do cromo diminuiu mais acentuadamente ao passar dos ciclos, uma vez que a dessorção do cromo nas etapas de dessorção foi bem inferior (cerca de 60%) e o eluente utilizado apresentou-se muito mais agressivo. Quando se realizou o ciclo nº7, verificou-se que a quantidade bioissorvida de cromo foi de apenas $10\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, o que corresponde a menos de 20% da quantia removida no 1º ciclo. A mistura ternária apresentou resultados semelhantes aos encontrados para o cromo, uma vez que o eluente utilizado foi o mesmo.
- ❖ Após o cálculo dos custos dos materiais utilizados verificou-se que a reutilização da biomassa, por meio do processo de dessorção, pode mostrar-se viável financeiramente. Para os processos que envolvem o metal cromo, verifica-se que a regeneração, por meio da dessorção da biomassa, não é viável, uma vez que o custo para a dessorção dos 7 ciclos mostrou-se muito superior que se fosse trocar de biomassa em cada ciclo. Além disso, outros inconvenientes nesse processo são a periculosidade de manuseio para o operador e a corrosividade do eluente nos materiais e equipamentos utilizados.
- ❖ No tratamento do efluente real, a quantidade de metal removida nos 10 ciclos foi de 1039,0 e 1094,7 mg de zinco nas colunas regeneradas por meio da dessorção com H_2SO_4 (0,1 M) e MgSO_4 (3,5%; pH3,5), o que corresponde a uma eficiência de 49,1 e 51,1%, respectivamente.

- ❖ O modelo matemático de Bohart e Adams descreveu satisfatoriamente as curvas de ruptura e o modelo numérico que considera a dispersão axial e difusão intrapartícula representou bem as curvas de dessorção obtidas por meio da recirculação de eluente. As curvas de dessorção obtidas por meio da passagem direta de eluente não foram simuladas satisfatoriamente, mesmo testando 3 modelos diferentes.

Sugestões:

Para os trabalhos subseqüentes, sugere-se que sejam realizados:

- ❖ Testes de bioissorção-dessorção em colunas de leito fixo em escala industrial para verificar se a eficiência encontrada no processo em escala de bancada é mantida.
- ❖ Análise econômica para a escala maior a fim de estudar a viabilidade do processo de dessorção.
- ❖ Testes com outros modelos matemáticos, para a simulação dos dados de dessorção obtidos por meio da passagem direta, a fim de se obter um melhor ajuste das curvas.

6.REFERÊNCIAS

- ALDOR, I., FOUREST, E., VOLESKY, B., 1995, “Desorption of cadmium from algal biosorbent”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.73, n.4, pp.516-522.
- ARAÚJO, M.E., MACHADO, N.T., FRANÇA, L.F., *et al.*, 2000, “Supercritical extraction of pupunha (*Guiljelma speciosa*) oil in a fixed bed using carbon dioxide”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.17, n.3.
- AMUNDSON, N. R., 1948, “A note on the mathematics of adsorption in beds”, *Journal of Physical and Colloid Chemistry*, v.52, pp.1153-1157.
- BARROS, M.A.S.D., ARROYO, P.A., SOUZA-AGUIAR, E.F., *et al.* 2001, *Problemas ambientais com soluções catalíticas*. “I. O cromo no processamento de peles”, Ed. CYTED. Madri-Espanha.
- BARROS, M.A.S.D., 2003, Avaliação do mecanismo de Troca Iônica de Cromo em Sistemas Zeolíticos, Tese (Doutorado), Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, Brasil, 179 p.
- BOHART, G. S., ADAMS, E. Q., 1920, “Some aspects of the behaviour of charcoal with respect to chlorine”, *Journal of American Chemical Society*, v.42, pp. 523-544.
- BORBA, C. E., 2006, *Modelagem da Remoção de Metais em Coluna de Adsorção em Leito Fixo*, Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 145 p.
- BOSCO, A. A., CAMUSSI, J.M., SILVA, R. N. *et al.*, 2003, “Efluentes derivados dos processos de galvanoplastia”, III Fórum de Estudos Contábeis.
- CARNEIRO, K.R.A., 2002, *Dessorção de cromo(III) da biomassa da alga marinha Sargassum sp.*, Dissertação (Mestrado), Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, Brasil, 74 p.
- CARVALHO JUNIOR, R.N., 2004, *Obtenção de extrato de alecrim (Rosmarinus officinalis) por extração supercrítica: determinação do rendimento global, de parâmetros cinéticos e de equilíbrio e outras variáveis do processo*, Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil.
- CETESB. Legislação Estadual. São Paulo. Decreto n. 8468, de 8 de setembro de 1976. Trata da classificação das águas, bem como dos padrões de qualidade e emissão.

- CHU, K. H., 2004, "Improved fixed bed models for metal biosorption", *Chemical Engineering Journal*, v. 97, pp. 233-239.
- CHUA, K.H., HASHIME, M.A., PHANGA, S.M. et al. 1997, "Biosorption of cadmium by algal biomass: adsorption and desorption characteristics", *Water Science and Technology*, v. 35, n.7, pp. 115-122
- CHURCHILL, S. A., WALTERS, J. V., CHURCHILL, P. F., 1995, "Sorption of heavy metals by prepared bacterial cell surfaces", *Journal Environmental Engineering*, v.121, pp.706-711.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº357 de 17 de março de 2005. Trata das condições e padrões de lançamento de efluentes.
- COSSICH E. S., 2000. *Biossorção de cromo(III) pela biomassa de alga marinha Sargassum filipendula*, Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP., Brasil, 147 p.
- COSTA, C.A., 1998. *Sorção de íons cobre, níquel e zinco com o rejeito do beneficiamento de carvões e outros materiais alternativos*, Tese (Mestrado), Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS., Brasil , 64 p.
- CRIST, R. H., MARTIN, J. R., GUPTILL, P. W., et al., 1990, "Interaction of metals and protons with algae. 2. Ion exchange in adsorption and metal displacement by protons". *Environmental Science. Technology.*, v.24, n.3, p.337-342.
- DAVIS, T. A., VOLESKY, B., VIEIRA, R. H. S. F., 2000, "Sargassum seaweed as biosorbents for heavy metals", *Water Research*, v.34, pp. 4270-4278.
- DAVIS, A.T., VOLESKY, B., MUCCI, 2003, "A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae", *Water Research*, v..37, pp.4311-4330.
- DENG, L., SU, Y, SU, H., et al., 2007, "Sorption and desorption of lead(II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*", *Journal of Hazardous Materials*, v.143, pp.220-225.
- FOUREST, E., CANAL, C., ROUX, JEAN-CLOUDE, 1992, "Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*): pH control and cationic activation", *FEMS Microbiology Reviews*, v.14, pp.325-332.
- GEANKOPLIS, C. J., 1993, "Transport Processes and Unit Operations", 3rd ed., PTR Prentice Hall, USA.

- GIANETTO, G.P., MONTES, A., RODRÍGUEZ G., 2000, *Zeólitas Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales*, Ed. Innovación Tecnológica – Facultad de Ingeniería – UCV, Caracas, Venezuela.
- GRIMM, A., ZANZI, R., BJORNBO, E., *et al.*, 2008, “ Comparison of different types of biomasses for copper biosorption”, *Bioresource Technology*, v. 99, pp. 2559-2565.
- GUAZZELLI, M. R., 1992, “O Problema da Poluição sob o Ângulo Econômico”, *Ambiente*, pp. 60-65.
- GUPTA, V., RASTOGI, A., 2008, “Biosorption of lead(II) from aqueous solutions by non-living algal biomass *Oedogonium* sp. and *Nostoc* sp.—A comparative study”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v.64, pp.170-178.
- GUPTA, V. K., RASTOGI, A., SAINI, V. K., *et al.*, 2005, “Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by *Spirogyra* species”, *Colloid and Interface Science*, “Article in Press” 5 p.
- HASHIM, M.A., TAN, H.N., CHU, K.H., 2000, “ Immobilized marine algal biomass for multiple cycles of copper adsorption and desorption”, *Separation and Purification Technology*, v.19, pp.39-42.
- HERRERO, R., LODEIRO, P., ROJO, R., *et al.*, 2008, “ The efficiency of the red alga *Mastocarpus stellatus* for remediation of cadmium pollution”, *Bioresource Technology*, v.99, pp.4138-4146.
- JALALI, R., GHAFOURIAN, H., ASEF, Y., *et al.*, 2002, “Removal and recovery of lead using nonliving biomass of marine algae”, *Journal of Hazardous Materials*, v.92, pp.253-262.
- JIMENEZ, R. S., DAL BOSCO, S. M., CARVALHO, W. A., 2004, “Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita – Influência da temperatura e do pH na biossorção em sistemas monoelementares”, *Química Nova*, v.27, nº5.
- KO, D.C.K., PORTER, J.F., MACKAY, G., 2001, “Film-pore diffusion of copper and cadmium ions onto bone char”, *Water Research*, v.35, n.16, pp 3876-3886.
- KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B., 1998, “Advances in biosorption of heavy metals”, *Trends in Biotechnology*, v.16, pp.291-300.
- KUYUCAK, N., VOLESKY, B., 1989, “Accumulation of cobalt by marine alga”, *Biotechnology and Bioengineering*, V.33, pp.809-814.
- LEE, J. D., 1997, *Química inorgânica não tão concisa*, São Paulo, Edgard Blücher, 452 p.

- LEYVA-RAMOS, R., FUENTES-RUBIO, L., GUERRERO-CORONADO, R.M., *et al.*, 1994, “Adsorption of Trivalent Chromium from Aqueous Solutions onto Activated Carbon”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.62, pp.64-67.
- LODEIRO, P., HERRERO, R., SASTRE DE VICENTE, M.E. 2006. “Batch desorption studies and multiple sorption-regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd(II) elimination by protonated *Sargassum muticum*”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 127, pp. 1649-1655.
- McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P., 2001, “Unit Operations of Chemical Engineering”, McGraw-Hill International Ed., 6th ed.
- MARTINS, B. L., CRUZ, C. C. V., LUNA, A. S., *et al.*, 2006, “Sorption and desorption of Pb²⁺ ions by dead *Sargassum* sp. biomass”, *Biochemical Engineering Journal*, v.27, pp. 310-314.
- MATHEICKAL, J. T., YU, Q., 1999, “Biosorption of lead(II) and copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of Australian marine algae”, *Bioresource Technology*, v.69, pp. 223-229.
- MATTUSCHKA, B., JUNGHAUS, K., STRAUBE, G., 1993, “ Biosorption of metals by waste biomass”, Biohydrometallurgical Technologies, Warrendale, PA, pp. 125-132.
- MESSERSCHIMIDT, I., 1991, *Metodologia para análise e especiação do cromo em águas de curtume*, Tese (Mestrado), Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, Brasil.
- MORENO-CASTILHA, C., 2004, “Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials”, *Carbon*, v.42, pp. 83-94.
- MOURA, L. S., 2004, *Obtenção por extração supercrítica do extrato de funcho (Foeniculum vulgare): determinação das isotermas de rendimento global, de parametros cineticos, e do equilibrio de fase*. Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil.
- MURALEEDHARAN, T.R., IYENGAR, L., VENKOBACHAR, C., 1991, “Biosorption: an attractive alternative for metal removal and recovery”, *Current Science*, v.61, n.6, pp.379-385.
- NIGHTINGALE Jr., E.R., 1958, “Phenomenological Theory of Ion Solvation Effective Radii of Hydrated Ions”, *Journal Physics and Chemistry*, v.63, pp. 1381-1387.
- OHLWEILER, O.A., 1973, *Química Inorgânica*, v.2. São Paulo-SP, Edgard Blücher LTDA.
- OLIVEIRA, E.C., 2002, “Macroalgas marinhas da costa brasileira – Estado do conhecimento, usos e conservação biológica”, *Congresso Brasileiro de Botânica*, Recife-PE.

- PALMIERI, M.C., VOLESKY, B., GARCIA JR., O., 2002, "Biosorption of lanthanum using *Sargassum fluitans* in batch system", *Hydrometallurgy*, v.67, pp.31-36.
- PANDEY, P.K, VERMA, Y., CHOUBEY, S., 2008, "Biosorptive removal of cadmium from contaminated groundwater and industrial effluents", *Bioresource Technology*, v.99, pp.4420-4427.
- PÔRTO, L. C., Apostila ST 574 Processos Industriais, Cefet-2003.
- RICHARD, F. C., BOURG, A.C.M., 1991, "Aqueous Geochemistry of Chromium: A Review", *Water Research*, v.25, pp.807-816.
- RUPP, M. T. C., 1996, "Utilização de Zeólitas no Tratamento de Efluentes Inorgânicos", Tese(Doutorado), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
- RUTHVEN, D. M., 1984, "Principles of adsorption and adsorption process", *John Wiley & Sons*, New York, 432 p.
- SAG, Y., KUTSAL, T., 1995, "A comparative study of the biosorption of lead(II) ions to *Z. ramigera* and *R. arrhizus*", *Process Biochemistry*, v.30, pp.169-174.
- SAG, Y., AKTAY, Y., 2001, "Aplication of Equilibrium and Mass Transfer Models to Dynamic Removal of Cr(VI) ions by Chitin in packed Column Reactor", *Process Biochemistry*, v. 36, pp 1187-1197.
- SCHIEVWER, S., VOLESKY, B., 1995, "Modeling of proton-metal ion exchange in biosorption", *Environmental Science & Technology*, v.29, n.12, pp.3049-3058.
- SENTHILKUMAR, R., VIJAYARAGHAVAN, K., THILAKAVANTHI, M., *et al.*, 2006, "Seaweeds for the remediation of wastewaters contaminated with zinc(II) ions", *Journal of Hazardous Materials*, v.136, pp.791-799.
- SEOLATTO, A., 2005, *Biossorção de cromo e níquel por biomassa da alga marinha Sargassum filipendula*, Tese (Mestrado), Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, Brasil, 100 p.
- SHENG, P.X., TING, Y., CHEN, C., *et al.*, 2004, "Sorption of lead, cadmium, zinc and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms", *Colloid and Interface Science*, v.275, pp. 131-141.
- SILVA E. A., 2001, *Estudo da biossorção de cromo(III) em coluna de leito fixo pela alga marinha Sargassum filipendula*, Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 163 p.
- SINGH, A., KUMAR, D., GAUR, J.P., 2008, "Removal of Cu(II) and Pb(II) by *Phithophora oedogonia*: Sorption, desorption and repeated use of the biomass" *Journal of Hazardous Materials*, v.152, pp.1011-1019.

- SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J., CROUCH. S.R., 2006. “Fundamentos da Química Analítica”, Pioneira Thomson Learning, 8ª Ed., São Paulo, SP.
- SUHASINIA, I.P., SRIRAMA, G., ASOLEKARB, S.R., SURESHKUMAR, G.K., 1999, “Biosorptive removal and recovery of cobalt from aqueous systems”, *Process Biochemistry*, v.34. n.3, pp.239-247.
- TUNALI, S., AKAR, T., 2005, “Chromium(VI) biosorption characteristics of *Neurospora crassa* fungal biomass”, *Minerals Engineering*. v.18, pp. 681-689.
- TÜZUN, I., BAYARAMOGLU, G., YALÇIN, E., *et al.*, 2005, “Equilibrium and kinetic studies on biosorption of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) ions onto microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*”, *Journal of Environmental Management*. v.77, pp. 85-92.
- VEIT, M. T., 2006, “*Biossorção de Cromo e Níquel por Biomassa da Alga. Marinha Sargassum sp*” Tese (Doutorado), Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, Brasil.
- VILAR, V.J.P, LOUREIRO, J.M, BOTELHO, C.M.S., 2008 (a), “Continuous biosorption of Pb/Cu and Pb/Cd in fixed-bed column using algae *Gelidium* and granulated agar extraction algal waste”, *Journal of Hazardous Materials*, v.154, pp.1173-1182.
- VILAR, V.J.P, LOUREIRO, J.M, BOTELHO, C.M.S. *et al.*, 2008 (b), “Metal biosorption by algae *Gelidium* derived materials from binary solutions in a continuous stirred adsorber”, *Chemical Engineering Journal*, v.141, pp.42-50.
- VILAR, V.J.P, BOTELHO, C.M.S., LOUREIRO, J.M. *et al.*, 2008 (c), “Biosorption of cooper by marine algae *Gelidium* and algal composite material in a packed bed column”, *Bioresource Technology*, v. 99, pp. 5830-5838.
- VIJAYARAGHAVAN, K., JEGAN, J., PALANIVELU, K., *et al.*, 2005a., “Biosorption of cobalt (II) and nickel (II) by seaweeds : batch and column studies”, *Separation Purification Technology*.
- VIJAYARAGHAVAN, K., JEGAN, J., PALANIVELU, K., *et al.*, 2005b., “Batch and column removal of copper from aqueous solution using a brown marine alga *Turbinaria ornata*”, *Chemical Engineering Journal*,v.106, pp. 177-184.
- VIJAYARAGHAVAN, K., PRABU, D., 2006, “Potential of *Sargassum wightii* biomass for copper(II) removal from aqueous solutions: Application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, pp. 558-564.
- VOLESKY, B., 1990, *Biosorption of heavy metals*, Boston, CRC Press, Inc.

- VOLESKY, B., HOLAN, Z. R., 1995, "Biosorption of heavy metals". *American Chemical Society and American Institute of Chemical Engineers*, pp.235-251.
- VOLESKY, B., 2001. "Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century", *Hydrometallurgy*, v.59, pp 203-216.
- VOLESKY, B., MAY-PHILLIPS, H.A., 1995, "Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*" *Appl. Microbiological Biotechnological*, v.42, pp 797-806.
- WATSON, J. S., 1999, "Separation Methods for Waste and Environmental Applications", Marcel Dekker Inc., EUA.
- YU, Q., MATHEICKAL, J. T., *et al.*, 1999, "Heavy metal uptake capacities of common marine macro algal biomass", *Water Research*, v.33, pp.1534-1537.
- ZAPAROLLI, D., 2008, "Mercado aquecido não é suficiente para acelerar a introdução de tecnologias mais amigáveis ao meio ambiente" *Revista Química e Derivados*, Ed. 473. Disponível em <http://www.quimica.com.br>

APÊNDICES**APÊNDICE 1**

Matriz completa do planejamento experimental.

<i>Ensaio</i>	<i>Ordem do experimento</i>	<i>Eluente*</i>	<i>Razão Sólido-Líquido</i>	<i>Teor de Níquel</i>
1	4	1	1	1
2	20	1	1	1
3	12	1	1	-1
4	22	1	1	-1
5	3	1	-1	1
6	18	1	-1	1
7	9	1	-1	-1
8	32	1	-1	-1
9	16	2	1	1
10	30	2	1	1
11	5	2	1	-1
12	24	2	1	-1
13	1	2	-1	1
14	21	2	-1	1
15	19	2	-1	-1
16	17	2	-1	-1
17	13	3	1	1
18	23	3	1	1
19	2	3	1	-1
20	25	3	1	-1
21	7	3	-1	1
22	26	3	-1	1
23	8	3	-1	-1
24	28	3	-1	-1
25	10	4	1	1
26	27	4	1	1
27	14	4	1	-1
28	29	4	1	-1
29	11	4	-1	1
30	31	4	-1	1
31	15	4	-1	-1
32	6	4	-1	-1

*Os números representam (1=HCl, 2=H₂SO₄, 3=CaCl₂ e 4=MgSO₄)

APÊNDICE 2

Análise de variância da resposta “Dessorção em porcentagem” para o metal Níquel.

Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F_0	P -valor
E	3	3321,142	1107,047	8364,15	<0,0001
q	1	17,452	17,452	131,85	<0,0001
C	1	8909,472	8909,472	67314,3	<0,0001
R	1	20654,01	20654,01	20654,00	<0,0001
E.q	3	7,6432	2,548	19,25	<0,0001
E.C	3	869,833	289,944	2190,64	<0,0001
q.C	1	0,975	0,975	7,37	0,0106
E.R	3	1429,163	476,388	3599,28	0,0609
q.R	1	21,599	21,599	163,19	<0,0001
C.R	1	1819,449	1819,449	13746,6	<0,0001
E.q.C	3	2,432	0,811	6,12	0,0021
E.q.R	3	15,537	5,179	39,13	<0,0001
E.C.R	3	1311,193	437,064	3302,18	<0,0001
q.C.R	1	1,340	1,340	10,12	0,0032
E.q.C.R	3	15,958	5,319	40,19	<0,0001
Erro	32	4,235	0,132		
Total	63	38401,424			

$R^2 = 0,9998$

Análise de variância da resposta “Dessorção em porcentagem” para o metal Zinco.

Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F_0	P -valor
E	3	2165,90	721,97	1108,80	<0,0001
q	1	0,28	0,28	0,43	0,5120
C	1	9455,13	9455,13	14521,20	<0,0001
R	1	24087,04	24087,04	36,99	<0,0001
E.q	3	3,94	1,31	2,02	0,1313
E.C	3	1530,93	510,31	783,73	<0,0001
q.C	1	591,63	197,21	302,88	<0,0001
E.R	3	2,90	2,90	4,45	0,0428
q.R	1	50,69	50,69	77,86	<0,0001
C.R	1	1532,72	1532,72	2353,96	<0,0001
E.q.C	3	14,59	4,86	7,47	0,0006
E.q.R	3	22,02	7,34	11,27	<0,0001
E.C.R	3	2231,19	743,73	1142,22	<0,0001
q.C.R	1	9,58	9,58	14,71	0,0006
E.q.C.R	3	18,78	6,26	9,61	
Erro	32	20,84	0,651		
Total	63	41738,15			

$R^2 = 0,9995$

APÊNDICE 3

Análise de variância da resposta “perda de massa em porcentagem” na dessorção do metal níquel.

Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F_0	P-valor
E	3	4774,4789	1591,4930	20373,10	<0,0001
q	1	1,9495	1,9495	24,96	<0,0001
C	1	158,6655	158,6655	2031,12	<0,0001
R	1	136,3932	136,3932	1746,01	<0,0001
E.q	3	13,8246	4,6082	58,99	<0,0001
E.C	3	116,1938	38,7313	495,81	<0,0001
q.C	1	0,003164	0,0032	0,04	0,8418
E.R	3	64,8867	21,6289	276,88	<0,0001
q.R	1	0,3922	0,3922	5,02	0,0321
C.R	1	17,8823	17,8823	228,92	<0,0001
E.q.C	3	16,2468	5,4156	69,33	<0,0001
E.q.R	3	5,9656	1,9886	25,46	<0,0001
E.C.R	3	53,2160	17,7387	227,08	<0,0001
q.C.R	1	6,0331	6,0331	77,23	0,9467
E.q.C.R	3	5,4299	1,8100	23,17	<0,0001
Erro	32	2,4998	0,0781		
Total	63				

$R^2 = 0,9995$

Análise de variância da resposta “perda de massa em porcentagem” na dessorção do metal zinco.

Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F_0	P-valor
E	3	4461,98	1487,33	10430,30	<.0001
q	1	1,00	1,00	6,98	0,0127
C	1	100,80	100,80	706,90	<.0001
R	1	369,12	369,12	2588,56	<.0001
E.q	3	3,27	3,28	7,67	0,0005
E.C	3	77,99	26,00	182,31	<.0001
q.C	1	0,98	0,98	127,57	0,0133
E.R	3	54,57	18,19	6,87	<.0001
q.R	1	0,15	0,15	1,03	0,3187
C.R	1	12,64	12,64	88,63	<.0001
E.q.C	3	1,59	0,53	3,71	0,0215
E.q.R	3	2,95	0,98	6,91	0,0010
E.C.R	3	18,26	6,09	42,69	<.0001
q.C.R	1	1,27	1,27	8,88	0,0055
E.q.C.R	3	1,99	0,66	4,65	0,0083
Erro	32	4,56	0,14		
Total	63	5113,12			

$R^2 = 0,9991$

APÊNDICE 4

Análise de variância da resposta “Dessorção em porcentagem” na dessorção do metal cromo.

Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F_0	P -valor
E	1	3972,75	3972,75	6232,34	<0,0001
q	1	8153,96	8153,96	12791,70	<0,0001
C	1	9843,10	9843,10	15441,60	<0,0001
R	1	58,24	58,24	23,53	0,0002
E.q	1	15,01	15,01	91,36	<0,0001
E.C	1	1108,15	1108,15	1738,43	<0,0001
q.C	1	3,61	3,61	5,67	0,31
E.R	1	152,38	152,38	239,05	<0,0001
q.R	1	32,54	32,54	51,05	<0,0001
C.R	1	34,34	34,34	53,87	<0,0001
E.q.C	1	422,75	422,75	663,20	<0,0001
E.q.R	1	22,87	22,87	35,87	<0,0001
E.C.R	1	0,51	0,51	0,80	0,3855
q.C.R	1	0,21	0,21	0,33	0,5714
E.q.C.R	1	18,47	18,47	28,97	<0,0001
Erro	16	10,1991	10,1991		
Total	31	23849,08			

$R^2 = 0.9996$

Análise de variância da resposta “perda de massa em porcentagem” na dessorção do metal cromo.

Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F_0	P -valor
E	1	1,75	1,75	3,37	<0,0001
q	1	0,18	0,18	3,13	0,0961
C	1	780,32	780,32	13554,60	<0,0001
R	1	30,19	30,19	524,35	<0,0001
E.q	1	3,89	3,89	67,61	<0,0001
E.C	1	60,23	60,23	1046,15	<0,0001
q.C	1	0,6	0,6	1,00	0,3313
E.R	1	0,06	0,06	1,03	0,3244
q.R	1	0,11	0,11	1,84	0,194
C.R	1	3,99	3,99	69,31	<0,0001
E.q.C	1	2,39	2,39	41,47	<0,0001
E.q.R	1	0,65	0,65	11,29	0,0040
E.C.R	1	6,79	6,79	117,94	<0,0001
q.C.R	1	0,18	0,18	3,18	0,0936
E.q.C.R	1	0,03	0,03	0,56	0,4633
Erro	16	0,9211	0,05757		
Total	31	891,73			