

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

**MODELAGEM MATEMÁTICA DA BIOSSORÇÃO DOS ÍONS
CU(II), NI(II) E ZN(II) UTILIZANDO RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DO
ALGINATO DA ALGA MARINHA SARGASSUM FILIPENDULA**

Pedro Yahico Ramos Suzaki

Maringá - PR - Brasil

Março, 2017

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

**MODELAGEM MATEMÁTICA DA BIODSORÇÃO DOS ÍONS
CU(II), NI(II) E ZN(II) UTILIZANDO RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DO
ALGINATO DA ALGA MARINHA SARGASSUM FILIPENDULA**

Autor: Pedro Yahico Ramos Suzaki

Orientador: Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Rosângela Bergamasco

Tese de Doutorado submetida à Universidade Estadual de Maringá, como parte integrante dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química, Área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá - PR - Brasil

Março, 2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

S968m Suzuki, Pedro Yahico Ramos
Modelagem matemática da bioissorção dos íons
cu(II), ni(II) e zn(II) utilizando residuo da
extração do alginato da alga marinha argassum
filipendula / Pedro Yahico Ramos Suzuki. --
Maringá, 7.
116 f. : il., figs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge.
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Rosângela Bergamasco.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2017.

1. Modelagem matemática - Bioissorção. 2.
Modelagem matemática - Residuo de extração -
Alginato. 3. Modelagem matemática - Metais pesados.
I. Jorge, Luiz Mario de Matos, orient.
II. Bergamasco, Rosangela, coorient. III. Universidade
Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia.
Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 21.ed.660.281

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 Pedro Yahico Ramos Suzaki perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 31 de março de 2017.

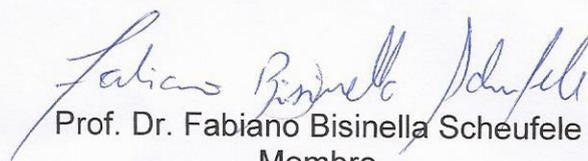
COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge
Orientador/Presidente



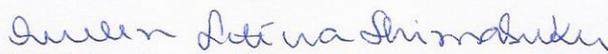
Profª Drª Rosângela Bergamasco
Coorientadora



Prof. Dr. Fabiano Bisinella Scheufele
Membro



Profª Drª Márcia Regina Fagundes Klen
Membro



Profª Drª Quelen Letícia Shimabuku
Membro



Eng.ª Dr.ª Letícia Nishi
Membro

Agradecimentos

Agradeço aos professores Luiz Mario de Matos Jorge, Márcia Regina Fagundes Klen e Rosângela Bergamasco pela paciência, orientação, confiança e apoio imensurável em toda trajetória que levou a conclusão da presente tese e a todos os colegas, família e amigos que contribuíram das mais diversas formas na realização deste trabalho.

Dedico este trabalho a minha amada esposa Paula Andrea Rauber Suzaki.

Essas palavras que escrevo me protegem da completa loucura

Charles Bukowski

MODELAGEM MATEMÁTICA DA BIOSSORÇÃO DOS ÍONS CU(II), NI(II) E ZN(II) UTILIZANDO RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DO ALGINATO DA ALGA MARINHA SARGASSUM FILIPENDULA

AUTOR: PEDRO YAHICO RAMOS SUZAKI

ORIENTADORES: PROF. Dr. LUIZ MARIO DE MATOS JORGE

PROF^a. Dr^a. ROSÂNGELA BERGAMASCO

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, apresentada em 31 de março de 2017, 114 p.

RESUMO

A adsorção tem-se destacado com uma operação simples e eficaz no tratamento de efluentes industriais, sobretudo na remoção de metais pesados a nível de traço, situação na qual os métodos tradicionais mostram-se caros e/ou ineficientes. Um dos fatores mais importantes para o sucesso desta operação é a escolha adequada do material utilizado como adsorvente. Busca-se materiais que além da capacidade de remoção dos íons de interesse sejam abundantes e conseqüentemente de baixo custo. Nesta procura por adsorventes eficientes e pouco onerosos as algas marinhas têm recebido atenção especial. Estudos revelaram que as algas apresentam potencial na remoção de metais pesados, porém, está não é a melhor forma de aproveitamento deste tipo de biomassa, que se encontra em quase todo litoral brasileiro. As algas possuem grande quantidade de um biopolímero de valor comercial (alginato) que pode ser extraído e utilizado em diversos tipos de indústrias. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a utilização do resíduo da alga *Sargassum filipendula*, após o processo de extração do biopolímero alginato. Este estudo se deu por meio da realização de ensaios experimentais de adsorção em batelada e em coluna de leito fixo dos íons metálicos Cu(II), Ni(II) e Zn(II), bem como por ajustes de modelos matemáticos para representação e compreensão do processo, buscando a identificação dos mecanismos que controlam a transferência de massa da fase líquida para sólida.

O processo de adsorção dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) mostrou-se influenciado pelo tamanho de partícula e também pela temperatura de operação. A faixa granulométrica com o menor diâmetro médio de partícula avaliada apresentou a maior capacidade de remoção para os três metais avaliados. Porém, como o valor esteve próximo do obtido pela utilização de toda a mistura granulométrica, este último grupo foi utilizado nos experimentos subsequentes. Desta forma, toda biomassa pôde ser aproveitada nos ensaios. Com relação ao efeito da temperatura, a maior avaliada, 45°C, resultou na maior capacidade de remoção. As temperaturas de 25 e 35°C corresponderam a capacidades de remoções próximas a máxima obtida,

logo, para economia de energia, a temperatura de 25°C foi empregada nos demais experimentos.

Na investigação do resíduo da extração do alginato da alga *Sargassum filipendula* (REA) como bioissorvente em sistema batelada para remoção do sistema binário Cu(II)-Ni(II), o modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich representou de maneira adequada o equilíbrio dos metais nas fases líquida e sólida. Na competição pelos sítios ativos do material bioissorvente, os íons Cu(II) expressaram maior afinidade com esta biomassa do que os íons Ni(II). A remoção dos íons Cu(II) foi pouco afetada pela presença de íons Ni(II), enquanto que a presença dos íons Cu(II) limitou de maneira intensa a capacidade de remoção dos íons Ni(II). O modelo matemático de resistência a transferência de massa interna (RTMI) descreveu de maneira adequada a cinética do processo, indicando a transferência de massa interna como etapa limitante da adsorção binária.

Estudos de adsorção em coluna de leito fixo também foram realizados. Nos ensaios monocomponentes dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II), os dados de equilíbrio foram retratados de maneira apropriada pelo modelo de isoterma de Langmuir. A maior remoção foi observada pelos íons Cu(II), seguida dos íons Zn(II) e finalmente Ni(II). A maior eficiência de remoção dos íons Cu(II) foi comprovada pela análise dos tempos de ruptura (i.e., tempo útil do processo), que foram maiores para os íons Cu(II) e muito próximos para os íons Ni(II) e Zn(II). O modelo matemático que considera a resistência a transferência de massa interna como etapa limitante do processo de adsorção descreveu de forma eficiente o comportamento dinâmico de bioissorção em coluna de leito fixo para todos os sistemas monocomponentes avaliados.

Nos sistemas de adsorção multicomponente a mesma ordem de capacidade de remoção foi observada: Cu(II) > Zn(II) > Ni(II). *Overshoots* (i.e., concentrações de saída maiores que na alimentação do leito) foram detectados em algumas curvas de ruptura dos íons Zn(II) e Ni(II), comprovando a menor seletividade da biomassa para estes íons. A dinâmica de adsorção ternária do sistema Cu(II)-Ni(II)-Zn(II), assim como no sistema binário em batelada e nos sistemas monocomponentes em leito fixo, foram descritos de maneira satisfatória pelo modelo RTMI, sugerindo que a difusão interna também controla este processo de adsorção.

Portanto, devido a capacidade preditiva nos diversos sistemas de adsorção avaliados, a modelagem matemática descrita neste trabalho se qualifica como ferramenta para análise e projeto do processo de adsorção de metais pesados.

Palavras-chave: Bioissorção; Resíduo de extração do alginato; Metais pesados; Modelagem;

MATHEMATICAL MODELING OF CU(II), NI(II) AND ZN(II) BIOSORPTION BY RESIDUE OF ALGINATE EXTRACTION FROM SARGASSUM FILIPENDULLA

AUTHOR: PEDRO YAHICO RAMOS SUZAKI

SUPERVISORS: PROF. D.sc LUIZ MARIO DE MATOS JORGE

PROF. D.sc ROSÂNGELA BERGAMASCO

D.Sc. Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 - 09; CEP: 87020-900 - Maringá - PR, Brazil, presented on March 31, 2017, 114 p.

ABSTRACT

Adsorption has been highlighted as a simple and effective operation in the treatment of industrial effluents, especially in the removal of heavy metals at trace level, in which traditional methods are expensive and/or inefficient. One of the most important factors for the success of this operation is the adequate choice of material used as an adsorbent. In this search for efficient and inexpensive adsorbents, marine algae have received special attention. Studies have revealed that algae has potential in the removal of heavy metals. However, it might not be the best way to use this type of biomass, which is found in almost all Brazilian coast. Algae have a large amount of a commercially value biopolymer (alginate) that can be extracted and used in many types of industries. Thus, the objective of this work was to evaluate the use of the *Sargassum filipendula* algae residue after the extraction process of the alginate biopolymer. This study was carried out by conducting both batch and fixed bed column adsorption tests of Cu (II), Ni (II) and Zn (II) ions, as well as fitting of mathematical models for representation and comprehension of the process, seeking the identification of the mechanisms that control the mass transfer from liquid to solid phase.

The adsorption process of the Cu(II), Ni(II) and Zn(II) ions was influenced by the particle size and also by the operating temperature. The granulometric range with the lowest evaluated particle diameter showed the highest removal capacity for the three evaluated metals. However, as the value was close to that obtained for the granulometric mixture, the latter group was used in the experiments. In this way, all biomass could be used in the tests. With respect to the effect of the temperature, the highest evaluated, (45°C), resulted in the greater removal capacity. Temperatures of 25 and 35°C led to similar removal capacities obtained, so for energy savings, the temperature of 25°C was used in the subsequent experiments.

In the investigation of the residue of alginate extraction of *Sargassum filipendula* (REA) as a biosorbent in a batch process to remove the Cu(II)-Ni(II) binary system, the Langmuir-Freundlich isotherm model adequately represented the equilibrium of metals in the liquid and solid phases. In the competition for the active sites of the biosorbent material,

the Cu(II) ions expressed higher affinity with this biomass than the Ni(II) ions. The removal of Cu(II) ions was little affected by the presence of Ni(II) ions, whereas the presence of Cu(II) ions greatly limited Ni(II) ions removal capacity. The mathematical model of internal mass transfer resistance (RTMI) has adequately described process kinetics, indicating that the internal mass transfer is the rate limiting step of binary adsorption.

Studies of adsorption in a fixed bed column were also performed. In the monocomponent assays of the Cu(II), Ni(II) and Zn(II) ions, the equilibrium data were appropriately represented by the Langmuir isotherm model. The highest removal was observed by the Cu(II) ions, followed by the Zn(II) and finally Ni(II) ions. The highest Cu(II) removal efficiency was demonstrated by the analysis of the rupture times, which were higher for the Cu(II) ions and very close to Ni(II) and Zn(II) ions. The mathematical model that considers the internal mass transfer resistance as the limiting step of the adsorption process adequately described the dynamic biosorption behavior in fixed bed columns for all the monocomponent systems evaluated.

In the multicomponent adsorption systems the same order of removal capacity was observed: Cu(II) > Zn(II) > Ni(II). Overshoots were detected in some Zn(II) and Ni(II) ions rupture curves, confirming the lower biomass selectivity for these ions. The ternary adsorption dynamics of the Cu(II)-Ni(II)-Zn(II) system, as well as the batch binary system and fixed-bed column monocomponent systems, were satisfactorily described by the RTMI model, suggesting that diffusion also controls this adsorption process.

Therefore, due to the predictive capacity in the different adsorption systems evaluated, the mathematical modeling described in this work can be applied as a tool for the analysis and design of the heavy metal adsorption process.

Keywords: Biosorption; Alginate-extraction residue; Heavy metals; Modeling;

Sumário

1	Introdução	22
1.1	Objetivo Geral	23
1.2	Objetivos específicos	23
2	Revisão Bibliográfica	25
2.1	Metais pesados	25
2.2	Métodos de tratamento para efluentes contendo metais pesados	27
2.3	Adsorção	28
2.3.1	Adsorção em coluna de leito fixo	29
2.3.2	Isotermas de equilíbrio	31
2.3.2.1	Modelos de isotermas de adsorção	33
2.3.3	Modelos cinéticos de adsorção	35
2.3.3.1	Resistência a transferência de massa externa (RTME)	35
2.3.3.2	Resistência a transferência de massa interna (RTMI)	35
2.3.3.3	Adsorção nos sítios do bioissorvente (ASB)	36
2.4	Adsorventes	36
2.4.1	Algas marinhas	38
2.4.1.1	Algas marrons	39
2.4.1.2	Fucoxantina	40
2.4.1.3	Alginato	40
3	Modelagem	43
3.1	Determinação dos parâmetros dos modelos de equilíbrio	43
3.2	Modelagem da adsorção em batelada	45
3.3	Modelo da adsorção em coluna de leito fixo	48
3.3.1	Adimensionalização do modelo	52
3.3.2	Discretização e resolução do modelo de adsorção em coluna de leito fixo	55
3.3.3	Identificação dos parâmetros do modelo da dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo	59
4	Materiais e métodos	61
4.1	Extração do alginato	61
4.2	Preparo do resíduo de extração para utilização como bioissorvente	62
4.2.1	Análise granulométrica do resíduo de extração	63
4.2.1.1	Modelo de Gates-Gaudin-Schulman (GGS)	63
4.2.1.2	Modelo de Rosin-Rammler-Bennet (RRB)	64
4.3	Análise da área superficial do bioissorvente	64
4.4	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	64

4.5	Solução de metais	64
4.5.1	Preparo das soluções sintéticas metálicas	64
4.5.2	Quantificação dos metais	65
4.5.3	Especiação dos metais	65
4.6	Testes preliminares de bioissorção	65
4.7	Bioissorção em batelada	66
4.7.1	Equilíbrio binário de bioissorção em batelada	66
4.7.2	Cinética binária de bioissorção em batelada	67
4.8	Bioissorção dos metais em coluna de leito fixo	67
4.8.1	Preparo e operação da coluna de leito fixo	67
4.8.2	Cálculo da capacidade de bioissorção da coluna	69
4.8.3	Determinação da porosidade do leito	70
4.8.4	Determinação do coeficiente de dispersão axial $D_{L,j}$	70
5	Resultados	71
5.1	Rendimento da extração do alginato	71
5.2	Análise granulométrica do resíduo acidificado	71
5.3	Análise da área superficial do bioissorvente	72
5.4	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	73
5.5	Especiação química dos metais	75
5.6	Testes preliminares de bioissorção	76
5.6.1	Influência da granulometria na bioissorção de metais pela biomassa REA	76
5.6.2	Influência da temperatura na bioissorção dos metais pela biomassa REA	79
5.7	Bioissorção em batelada	82
5.7.1	Equilíbrio binário de bioissorção em batelada	82
5.7.2	Cinética de bioissorção binária em batelada	85
5.8	Bioissorção monocomponente em coluna de leito fixo	88
5.8.1	Equilíbrio de bioissorção monocomponente	89
5.8.2	Curvas de ruptura de bioissorção monocomponente	90
5.8.3	Análise de sensibilidade dos parâmetros do modelo	97
5.9	Bioissorção multicomponente em coluna de leito fixo	99
5.9.1	Bioissorção em sistemas binários	99
5.9.2	Bioissorção em sistemas ternários	101
5.9.2.1	Equilíbrio ternário de bioissorção	101
5.9.2.2	Curvas de ruptura ternárias	103
6	Conclusões	106
	Referências	108
	APÊNDICE A - Trabalhos publicados	116

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Representação da dinâmica da coluna de leito fixo. Fonte: adaptado de (CALERO et al., 2009).	31
Figura 2.2 – Comportamentos típicos de isotermas de equilíbrio. Adaptado de McCabe et al. (2001).	32
Figura 2.3 – Estrutura da parede celular de algas marrons. Fonte: adaptado de Davis et al. (2003).	39
Figura 2.4 – Estrutura da fucoídiana. Fonte: Yu et al. (2014).	40
Figura 2.5 – Características estruturais do alginato: a) monômeros do alginato, b) conformação em cadeia, c) distribuição dos blocos. Fonte: Draget & Taylor (2011).	41
Figura 3.1 – Fluxograma para implementação do algoritmo PSO.	44
Figura 3.2 – Representação do processo de adsorção em batelada.	46
Figura 3.3 – Representação de uma coluna de adsorção.	48
Figura 3.4 – Representação da malha de discretização da coordenada adimensional na direção axial.	56
Figura 3.5 – Elemento inicial de discretização (entrada do leito).	57
Figura 3.6 – Elemento final de discretização (saída do leito).	58
Figura 4.1 – Esquema das etapas de extração do alginato. Fonte: Adaptado de Bertagnolli (2013).	62
Figura 4.2 – Representação do módulo experimental de bioadsorção em coluna de leito fixo: (1) banho termostático; (2) tanque de alimentação; (3) bomba peristáltica; (4) coluna encamisada; (5) coletor de amostra; (6) tanque coletor. Adaptado de Borba et al. (2012).	68
Figura 5.1 – Modelos matemáticos para descrição da distribuição granulométrica do resíduo da extração de alginato.	72
Figura 5.2 – Isoterma de fisioadsorção de N ₂ para o bioadsorvente REA.	73
Figura 5.3 – Espectros FT-IR do resíduo de extração acidificado antes e após a saturação com os íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II).	74
Figura 5.4 – Diagrama de especiação dos metais cobre, níquel e zinco em soluções monocomponentes com concentração de 4 mmol L ⁻¹	75
Figura 5.5 – Diagrama de especiação dos metais cobre, níquel e zinco em sistema ternário com concentração total de 3 mmol L ⁻¹	76
Figura 5.6 – Efeito da granulometria do bioadsorvente REA na remoção dos íons metálicos Cu(II), Ni(II) e Zn(II). (Condições experimentais: pH 4, dosagem do adsorvente de 6 mg L ⁻¹ , concentração inicial 0,5 mmol L ⁻¹ a 100 rpm e 35°C).	77

Figura 5.7 – Efeito da temperatura na bioadsorção dos íons metálicos Cu(II), Ni(II) e Zn(II) na biomassa REA. (Condições experimentais: pH 4, dosagem do adsorvente de 6 mg L ⁻¹ , concentração inicial de 0,5 mmol L ⁻¹ , diâmetro médio de partícula de 0,61 mm a 100 rpm.	80
Figura 5.8 – Relação entre as capacidades experimentais de bioadsorção do sistema binário Cu(II)-Ni(II) no adsorvente REA e calculadas a partir dos modelos de: (a) Langmuir, (b) Langmuir-Freundlich e (c) Jain & Snoeyink. (Condições experimentais: pH inicial 4, diâmetro médio de partícula de 0,61 mm e temperatura de 25°C).	83
Figura 5.9 – Superfícies de sorção do modelo de Langmuir-Freundlich ajustados aos dados experimentais de equilíbrio de bioadsorção em sistema binário dos íons: (a) Cu(II) e (b) Ni(II) na biomassa REA. (Condições experimentais: pH inicial 4, diâmetro médio de partícula de 0,61 mm e temperatura de 25°C).	84
Figura 5.10 – Dados de cinética de bioadsorção experimentais e modelados do sistema Cu(II)-Ni(II) no bioadsorvente REA com concentração inicial de (a) 1-1 mmol L ⁻¹ e (b) 2-2 mmol L ⁻¹ (Condições experimentais: pH inicial 4, diâmetro médio de partícula de 0,61 mm e temperatura de 25°C).	86
Figura 5.11 – Dados de cinética de bioadsorção experimentais e modelados do sistema Cu(II)-Ni(II) no bioadsorvente REA com concentração inicial de 3 - 1 mmol L ⁻¹ (Condições experimentais: pH inicial 4, diâmetro médio de partícula de 0,61 mm e temperatura de 25°C).	88
Figura 5.12 – Isoterma de equilíbrio experimental e ajustada pelo modelo Langmuir da adsorção monocomponente em coluna de leito fixo dos íons: (a) Cu(II), (b) Ni(II) e (c) Zn(II) utilizando a biomassa REA. Condições experimentais: pH inicial 4, diâmetro de partícula médio de 0,61 mm, vazão de 3 mL min ⁻¹ , altura do leito de 12 cm, 2 g de biomassa, porosidade de 0,28 e temperatura de 25°C.	89
Figura 5.13 – Curvas de ruptura experimentais e modeladas da adsorção monocomponente em coluna de leito fixo dos íons: (a) Cu(II), (b) Ni(II) e (c) Zn(II) com concentrações de 1, 2 e 3 mmol L ⁻¹ , utilizando a biomassa REA. Condições experimentais: pH inicial 4, diâmetro de partícula médio de 0,61 mm, vazão de 3 mL min ⁻¹ , altura do leito de 12 cm, 2 g de biomassa, porosidade de 0,28 e temperatura de 25°C.	92
Figura 5.14 – Curvas de ruptura experimentais e simulada da adsorção monocomponente em coluna de leito fixo dos íons: (a) Cu(II), (b) Ni(II) e (c) Zn(II) com concentrações de 0,25 e 4 mmol L ⁻¹ , utilizando a biomassa REA. Condições experimentais: pH inicial 4, diâmetro de partícula médio de 0,61 mm, vazão de 3 mL min ⁻¹ , altura do leito de 12 cm, 2 g de biomassa, porosidade de 0,28 e temperatura de 25°C.	95

Figura 5.15–Efeito do coeficiente de dispersão axial no modelo de adsorção.	97
Figura 5.16–Efeito do coeficiente de transferência de massa no modelo de adsorção. .	98
Figura 5.17–Curvas de ruptura de adsorção em sistemas binários: (a) Cu(II)-Ni(II), (b) Cu(II)-Zn(II) e (c) Ni-Zn(II), utilizando o bioissorvente REA. Condições experimentais: pH inicial 4, diâmetro de partícula médio de 0,61 mm, vazão de 3 mL min ⁻¹ , altura do leito de 12 cm, 2 g de biomassa, porosidade de 0,28 e temperatura de 25°C.	100
Figura 5.18–Curvas de ruptura de adsorção em sistemas binários: (a) Cu(II)-Ni(II), (b) Cu(II)-Zn(II) e (c) Ni-Zn(II), utilizando o bioissorvente REA. Condições experimentais: pH inicial 4, diâmetro de partícula médio de 0,61 mm, vazão de 3 mL min ⁻¹ , altura do leito de 12 cm, 2 g de biomassa, porosidade de 0,28 e temperatura de 25°C.	102
Figura 5.19–Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo RTMI da adsorção multicomponente em coluna de leito fixo do sistema ternário Cu(II)-Ni(II)-Zn(II) com concentrações de alimentação de: (a) 1-1-1; (b) 0,5-0,5-0,5; (c) 0,65-0,65-0,80; d) 0,80-0,35-0,65 e e) 0,35-0,80-0,35 mmol L ⁻¹ , utilizando a biomassa REA. Condições experimentais: pH inicial 4, diâmetro de partícula médio de 0,61 mm, vazão de 3 mL min ⁻¹ , altura do leito de 12 cm, 2 g de biomassa, porosidade de 0,28 e temperatura de 25°C.	104

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Efeitos toxicológicos dos metais pesados. Fonte: adaptado de (BARAKAT, 2011).	25
Tabela 2.2 – Limite de concentração de metais pesados em efluentes de descarte. Fonte: CONAMA.	26
Tabela 2.3 – Característica do efluente tratado de um processo de galvanoplastia em Canoas (RS). Fonte: adaptado de (COSTA et al., 2000).	26
Tabela 2.4 – Vantagens e desvantagens dos métodos convencionais de tratamento de efluente contendo metais pesados. Adaptado de Farooq et al. (2010). . .	27
Tabela 4.1 – Concentrações de alimentação dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) nos ensaios de adsorção em coluna de leito fixo utilizando a biomassa REA.	69
Tabela 5.1 – Frações mássicas e frações mássicas acumuladas de resíduo acidificado para cada peneira.	71
Tabela 5.2 – Bandas e ligações para os espectros de infravermelho do biossorvente REA antes e após a saturação com os metais Cu(II), Ni(II) e Zn(II). . . .	74
Tabela 5.3 – Análise de variância, com nível de significância de 95%, da influência da granulometria na biossorção dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) usando o adsorvente REA.	78
Tabela 5.4 – Teste de Tukey para comparação entre as médias dos diferentes tamanhos de partículas na remoção dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) pelo adsorvente REA, com nível de significância de 95%.	79
Tabela 5.5 – Análise de variância, com nível de significância de 95%, da influência da temperatura na biossorção dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) usando o adsorvente REA.	81
Tabela 5.6 – Teste de Tukey para comparação entre as diferentes temperaturas na remoção dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) pelo adsorvente REA, com nível de significância de 95%.	81
Tabela 5.7 – Parâmetros dos modelos de isotermas de biossorção para o sistema binário Cu(II)-Ni(II) no adsorvente REA.	82
Tabela 5.8 – Estimativa dos parâmetros dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais de biossorção em sistema binário Cu(II)-Ni(II) no biossorvente REA em diferentes combinações de concentrações iniciais dos metais.	87
Tabela 5.9 – Parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir para a biossorção monocomponente em coluna de leito fixo dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) pela biomassa REA.	90

Tabela 5.10–Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção ajustados as curvas de ruptura experimentais de remoção dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) em sistemas monocomponentes.	94
Tabela 5.11–Parâmetros do modelo RTMI utilizados na simulação das curvas de ruptura dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) nas concentrações de alimentação de 0,25 e 4 mmol L ⁻¹	96
Tabela 5.12–Parâmetros dos modelos de isotermas de biossorção do sistema ternário Cu(II)-Ni(II)-Zn(II) na biomassa REA.	102
Tabela 5.13–Parâmetros do modelo RTMI ajustados para representação das curvas de ruptura experimentais dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) em sistemas ternários.	105

Lista de Símbolos

Letras gregas

- α_{aj} coeficiente global adimensionalizado da adsorção no sítio ativo de acordo com o modelo isotérmico de Langmuir
- α_{fj} Coeficiente global adimensionalizado de transferência de massa do componente j na fase fluida
- α_{sj} Coeficiente global adimensionalizado de transferência de massa do componente j no adsorvente
- β_j Termo adimensional relacionado ao balanço de massa na fase sólida
- $\Delta\phi_i$ Fração mássica retida na peneira i
- Δz Dimensão do volume de controle do leito na direção axial da coluna (cm)
- ρ_L Densidade do leito (g L^{-1})
- τ Coordenada de tempo adimensional
- ε Porosidade do leito
- ξ Coordenada adimensional na direção da altura do leito

Letras latinas

- $\%R_j$ Percentual do metal j removido por adsorção
- \bar{D}_i Diâmetro médio entre as peneiras i e i-1 (mm)
- \bar{D}_{ST} Diâmetro médio de Sauter (mm)
- A Área do leito transversal a direção axial da coluna (cm^2)
- Ac Termo do balanço de massa referente ao acúmulo do componente j no volume de controle (mmol min^{-1})
- b_j Constante de afinidade de Langmuir (L mmol^{-1})
- C_j Concentração do componente j na fase fluída (mmol L^{-1})
- C_j^* Concentração de equilíbrio do componente j na fase fluida (mmol L^{-1})
- C_j^0 Concentração inicial do componente j em solução (mmol L^{-1})

C_j^f	Concentração de alimentação do componente j na fase fluida (mmol L ⁻¹)
C_j^{out}	Concentração que sai da coluna do componente j na fase fluída (mmol L ⁻¹)
D	Diâmetro médio de uma determinada fração mássica (mm)
d	Diâmetro interno da coluna (cm)
D_i	Diâmetro de abertura da peneira i (mm)
d_p	Diâmetro das partículas do biossorvente
D_{i-1}	Diâmetro de abertura da peneira imediatamente superior a peneira i (mm)
D_{Lj}	Coeficiente de dispersão axial do componente j (cm ² min ⁻¹)
D_{RRB}	Parâmetro do modelo de distribuição granulométrica RRB (mm)
E	Termo do balanço de massa referente a entrada do componente j no volume de controle (mmol min ⁻¹)
h	Tamanho do passo de discretização do leito
K	Parâmetro do modelo de distribuição granulométrica GGS (mm)
k_j	Constante adimensional do modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich para o componente j
K_{aj}	Constante cinética de adsorção nos sítios ativos da espécie j de acordo com o modelo de Langmuir (L min ⁻¹ mmol ⁻¹)
K_{fj}	Coeficiente global de transferência de massa do componente j na fase fluida (min ⁻¹)
K_{sj}	Coeficiente global de transferência de massa do componente j no adsorvente (min ⁻¹)
L	Altura do leito (cm)
M	Massa total da amostra para análise granulométrica (g)
m	Número total de componentes a serem adsorvidos
m_i	Massa retida sobre a peneira i (g)
m_s	Massa do biossorvente utilizado no processo de adsorção em batelada ou em coluna de leito fixo (g)
m_{GGS}	Parâmetro adimensional do modelo de distribuição granulométrica GGS
n	Número de pontos em que o domínio espacial foi dividido
n_{exp}	Número de pontos experimentais avaliados no processo de adsorção

n_{RRB}	Parâmetro adimensional do modelo de distribuição granulométrica RRB
Pe	Número de Péclet
Q	Vazão volumétrica da solução que percorre o leito ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$)
q_j	Concentração do componente j no adsorvente (mmol g^{-1})
q_j^*	Concentração de equilíbrio do componente j no adsorvente (mmol g^{-1})
q_{max}	capacidade máxima de retenção de um determinado soluto, ou mistura, pelo material biossorvente (mmol g^{-1})
S	Termo do balanço de massa referente a saída do componente j no volume de controle (mmol min^{-1})
t	tempo de operação do processo de adsorção (min)
u_0	Velocidade intersticial do fluido que percorre o leito (cm min^{-1})
V	Volume total do leito de biossorção (cm^3)
V_V	Volume de vazios do leito empacotado com o biossorvente (cm^3)
X_j	Concentração adimensional do componente j na fase fluida
X_j^*	Concentração adimensional de equilíbrio do componente j na fase fluida
y	Fração mássica da amostra da distribuição granulométrica que é menor que um determinado diâmetro
Y_j	Concentração adimensional do componente j na fase sólida
Y_j^*	Concentração adimensional de equilíbrio do componente j no sorvente
z	Coordenada espacial na direção axial do leito (cm)

1 Introdução

A poluição hídrica atingiu um nível sem precedentes, capaz de limitar a produção de alimentos, o funcionamento de ecossistemas e o próprio fornecimento urbano de água potável (HANJRA; QURESHI, 2010).

Esta preocupação tem elevado cada vez mais o rigor das leis ambientais, de forma a diminuir a concentração máxima tolerada de descarte para várias substâncias poluentes. Os processos de tratamento convencionais, que são eficazes na remoção de grandes quantidades de poluentes, tornam-se caros e/ou ineficientes quando o objetivo é reduzir concentrações relativamente baixas até os níveis de traço estabelecidos pelas novas legislações ambientais (MICHALAK et al., 2013). Faz-se necessário então, o desenvolvimento de tecnologias que permitam o controle e a prevenção da poluição hídrica, sobretudo da gerada pelas grandes indústrias, notáveis agentes poluidores.

Existem várias tecnologias disponíveis para a remoção de metais pesados em efluentes industriais como: precipitação química (PELIGRO et al., 2016), coagulação e floculação (SAMRANI et al., 2008), tratamentos biológicos (ROBINSON, 2017) e membranas (AF-TAB et al., 2017). A precipitação química é o processo mais utilizado, apresentando bons resultados de remoção em altas concentrações de metais (MARTÍN-LARA et al., 2014). Em concentrações diluídas, o precipitado apresenta baixa cinética de sedimentação e muitas vezes, o processo não atinge os padrões exigidos pela legislação, sendo necessária a aplicação de um processo complementar para o polimento final do efluente (UDDIN, 2017). Desta forma, tem-se buscado processos de tratamento complementares, capazes de levar a concentração de metais até os baixos limites definidos pela legislação.

O processo de adsorção se consolida como um dos métodos mais eficientes para remoção de poluentes em níveis de traço produzindo um efluente tratado de alta qualidade (CRINI, 2006). As principais vantagens deste processo são a simplicidade de operação, baixo custo em relação aos outros processos de separação e a não formação de lodo (GUPTA; SUHAS, 2009).

Modelagem matemática é uma ferramenta importante para compreensão e análise da adsorção na remoção de metais pesados. Utilizada na identificação do mecanismo que controla o processo de adsorção, é validada com dados experimentais e permite a predição de respostas em diversas condições operacionais, projeto, otimização e controle do processo (BORBA et al., 2006; MARIN et al., 2014; VOLESKY, 2001).

A escolha adequada do adsorvente é fundamental para o sucesso desta operação. Para a viabilidade econômica do processo, busca-se a utilização de adsorventes de baixo custo. Considera-se de baixo custo os adsorventes que requerem pouco ou nenhum processamento,

são encontrados em abundância na natureza, são subprodutos ou resíduos de processos industriais (FAROOQ et al., 2010). Quando o adsorvente é proveniente de material biológico, pode ser chamado de biossorvente e o processo de biossorção (FOMINA; GADD, 2014). Nesta busca por adsorventes cada vez mais eficientes e pouco onerosos, as algas marinhas têm recebido atenção especial (HE; CHEN, 2014).

Algas marinhas são encontradas em praticamente toda extensão do litoral brasileiro. Quando arribadas (fenômeno na qual as algas são arrancadas de seus substratos e trazidas pelas marés até as praias), perdem a sua função no ecossistema e passam a causar problemas nas regiões onde se depositam (BERTAGNOLLI et al., 2014a). Pela abundância e necessidade de algum destino a toda essa massa de alga acumulada nas praias, as algas marinhas têm sido estudadas como adsorventes, demonstrando grande potencial na remoção de metais (KLEINÜBING et al., 2011). Porém, do ponto de vista econômico, esta não é a melhor maneira de se explorar as diversas espécies de alga marinha que se encontram arribadas nas praias do Brasil.

O alginato é um biopolímero que constitui até 40% da massa seca das algas marrons. Esta substância extraída das algas apresenta valor comercial, sendo utilizada nas indústrias farmacêutica, alimentícia, têxtil e de papel (KLEINÜBING et al., 2013). Logo, a extração do alginato constitui-se em possível atividade rentável, visto que o litoral brasileiro apresenta grande quantidade de algas arribadas. Assim, ao invés da utilização das algas marinhas como material biossorvente, este trabalho pretende avaliar a capacidade de adsorção do resíduo proveniente da extração do alginato, utilizando modelagem matemática para representação do processo.

1.1 Objetivo Geral

Avaliação, por meio de modelagem matemática, do processo de biossorção dos íons metálicos Cu(II), Ni(II) e Zn(II) utilizando como biossorvente o resíduo da extração do alginato da alga marinha *Sargassum filipendula* (REA).

1.2 Objetivos específicos

- Determinação do rendimento da extração do alginato da alga marinha *Sargassum filipendula* e quantidade de resíduo gerado neste processo;
- Análise da granulometria do resíduo de extração;
- Caracterização morfológica e identificação dos grupos funcionais envolvidos na adsorção dos metais com a biomassa REA;

- Avaliação da influência da granulometria e temperatura na bioissorção dos íons metálicos;
- Investigação do equilíbrio e cinética da bioissorção em batelada do sistema binário Cu(II)-Ni(II) pelo resíduo da extração do alginato (REA) e representação do processo por modelagem matemática;
- Estudo do equilíbrio e dinâmica da bioissorção em coluna de leito fixo dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) em sistemas monocomponentes, binários e ternários pelo adsorvente REA, bem como a representação deste processo por modelagem matemática;

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Metais pesados

São classificados como metais pesados os elementos nos quais a densidade excede o valor de 5 g cm^{-3} . Um grande número de elementos se enquadram nesta categoria, porém os listados na Tabela 2.1 são relevantes no contexto ambiental (UDDIN, 2017).

A contaminação com metais pesados se tornou uma preocupação global devido a sua alta toxicidade, natureza não biodegradável, alta capacidade de bioacumulação no corpo humano e de forma geral, em toda a cadeia alimentar, sendo extremamente carcinogênico (HE; CHEN, 2014). Os metais pesados apresentam propriedades físicas e químicas distintas, e da mesma forma, cada metal possui um efeito toxicológico específico. De modo geral, pode-se afirmar que a contaminação com metais pesados causa disfunções em diversos sistemas do corpo humano como: cardiovascular, respiratório, endócrino, imunológico e reprodutor (WIRTH; MIJAL, 2010). Além disso, exposições prolongadas e consequente acumulação de metais no organismo podem causar estresse oxidativo aumentando a susceptibilidade a várias doenças (AL-BAKHEET et al., 2013). Os efeitos individuais de cada metal se encontram listados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Efeitos toxicológicos dos metais pesados. Fonte: adaptado de (BARAKAT, 2011).

Metal Pesado	Efeito toxicológico
Arsênio	Doenças de pele, câncer de intestino e distúrbios vasculares
Cádmio	Distúrbios renais e câncer
Chumbo	Dano cerebral em fetos, distúrbios nos rins, sistema circulatório e nervoso
Cobre	Doenças hepáticas, doença de Wilson e insônia
Cromo	Enxaqueca, diarreia, náuseas, vômito e câncer
Mercúrio	Artrite reumatóide, distúrbios nos rins, sistema circulatório e nervoso
Níquel	Dermatites, asma, náuseas e câncer
Zinco	Depressão, letargia e distúrbios neurológicos

O risco de contaminação humana é maior entre trabalhadores de indústrias, assim como em pessoas que vivem próximas as áreas poluídas, uma vez que metais pesados se acumulam nas diversas esferas do ecossistema como: solo e água (AL-BAKHEET et al., 2013).

Existem normas que regulamentam o limite máximo da concentração de descarte para cada metal. No Brasil, a resolução n° 430/2011 do CONAMA determina a concentração máxima de metais pesados de um efluente para descarte em corpos d'água. A Tabela 2.2 apresenta os valores máximos permitidos pela legislação brasileira:

Tabela 2.2 – Limite de concentração de metais pesados em efluentes de descarte. Fonte: CONAMA.

Metal Pesado	Concentração máxima permitida (mg L ⁻¹)
Arsênio	0,5
Cádmio	0,2
Chumbo	0,5
Cobre	1
Mercúrio	0,01
Níquel	2,0
Zinco	5,0

As fontes antropogênicas de metais pesados incluem atividades de mineração, produção industrial e queima de combustíveis para geração de energia (LIU et al., 2013).

Efluentes contendo metais pesados são produzidos por diferentes ramos industriais (e.g., galvanoplastia, indústria de placas de circuitos impressos, processamento de madeira, produção de corantes e refino do petróleo). O processo de galvanoplastia se destaca na geração de efluentes contendo diversos metais pesados como: cádmio, zinco, chumbo, cromo, níquel, vanádio e platina (ALI; GUPTA, 2007; GUPTA et al., 2009; HALIM et al., 2003).

De forma geral, efluentes de processos de galvanoplastia apresentam pouca carga orgânica mas são extremamente tóxicos. Se originam das águas de lavagem e soluções de banho. Águas de lavagem são produzidas continuamente e possuem concentrações de poluentes relativamente baixas enquanto as soluções de banho apresentam altas concentrações de metais pesados e são trocadas semanalmente ou mensalmente de acordo com o processo (MARTÍN-LARA et al., 2014).

Costa et al. (2000) avaliando o efluente tratado pelo método convencional de precipitação química, proveniente de processos de galvanoplastia na cidade de Canoas (RS), verificou concentrações metálicas acima do permitido para os metais cobre, níquel e zinco, conforme Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Característica do efluente tratado de um processo de galvanoplastia em Canoas (RS). Fonte: adaptado de (COSTA et al., 2000).

Metal	Concentração (mg L ⁻¹)
Cobre	5,8
Níquel	7,0
Zinco	6,0

Torna-se necessário o emprego de um processo de tratamento complementar, capaz de diminuir a concentração dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) até os valores aceitáveis pela legislação, para descarte em corpos hídricos.

2.2 Métodos de tratamento para efluentes contendo metais pesados

Várias tecnologias têm sido estudadas e aplicadas na remoção de metais pesados contidos em efluentes industriais. Entre os métodos convencionais de tratamento incluem-se: precipitação química, tratamento eletroquímico, processos com membrana e troca iônica. Busca-se alcançar através destes tratamentos, níveis de concentração inferiores aos limites exigidos pelas legislações vigentes. A Tabela 2.4 apresenta algumas vantagens e desvantagens dos métodos convencionais de tratamento.

Tabela 2.4 – Vantagens e desvantagens dos métodos convencionais de tratamento de efluente contendo metais pesados. Adaptado de Farooq et al. (2010).

Métodos	Vantagens	Desvantagens
Precipitação química	Baixo custo; Simplicidade de operação; Maioria dos metais pode ser removida;	Formação de lodo tóxico; Pouco eficiente em baixas concentrações;
Tratamento eletroquímico	Sem consumo de produtos químicos; Metais puros podem ser obtidos;	Alto custo de instalação; Alto custo de manutenção do processo;
Processos com membrana	Menor quantidade de lodo produzida; Alta eficiência; Consumo menor de produtos químicos;	Alto custo de instalação e manutenção do processo; Opera em baixas vazões; Eficiência diminui com a presença de vários metais;
Troca iônica	Alta capacidade de regeneração dos materiais; Boa seletividade dos metais;	Quantidade menor de íons removidos; Alto custo;

O processo eletroquímico consiste na migração do metal presente no efluente para o cátodo da célula eletroquímica através da aplicação de energia elétrica. O metal então deposita-se no cátodo onde pode ser recuperado. Este processo é muito interessante do ponto de vista ambiental, pois além de descontaminar o efluente permite a reutilização dos metais pesados. Porém, a tecnologia envolvida nos processos eletroquímicos envolve grande investimento de capital e o fornecimento de energia elétrica é caro, por essas razões o método não têm sido amplamente aplicado (FU; WANG, 2011).

A precipitação química é o método mais utilizado para tratamento de efluentes contendo metais pesados, devido a sua relativa simplicidade e baixo custo de operação (MARTÍN-

LARA et al., 2014). O mecanismo conceitual da remoção de metais pesados por precipitação química é demonstrado na Equação (2.1):



Em que M^{+2} e OH^{-} representam respectivamente os íons metálicos dissolvidos e o precipitante e $M(OH)_2$ é o hidróxido metálico insolúvel. O ajuste do pH para condições básicas (9-11) é o parâmetro mais significativo no processo de remoção de metais por precipitação (BARAKAT, 2011). Uma grande variedade de hidróxidos tem sido usada na precipitação de metais de águas residuais. Com base no baixo custo e facilidade de manuseio, cal é a escolha de base mais comum na precipitação em ambientes industriais (FU; WANG, 2011).

O processo de precipitação química apresenta o inconveniente de gerar lodo tóxico e apesar de ser um processo barato e eficiente, em concentrações baixas, o processo se torna lento e muitas vezes é incapaz de reduzir a concentração dos metais até os níveis exigidos pela legislação (FAROOQ et al., 2010). Logo, torna-se necessária a adição de um processo complementar para o polimento final do efluente. A adsorção tem se destacado em relação aos processos de remoção com membrana como processo complementar em razão do baixo custo, facilidade técnica de aplicação e maior eficiência do ponto de vista econômico e ambiental (HE; CHEN, 2014).

2.3 Adsorção

Segundo Foust et al. (1980), a adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a capacidade de certos sólidos (adsorventes) reterem em sua superfície determinados solutos (adsorvatos), separando-os de outras espécies que continuam em solução. A separação ocorre devido ao fato que diferenças de peso, forma e polaridade do soluto presentes em solução, fazem com que certas moléculas tenham maior afinidade que outras com o adsorvente (MCCABE et al., 2001).

De acordo com Ruthven (1984), as interações entre a superfície do material adsorvente e a espécie adsorvida podem ser de natureza física ou química.

A adsorção física se caracteriza como um processo rápido e reversível resultante da ação de forças de atração intermoleculares fracas. As interações podem ser do tipo van der Waals e eletrostáticas, sendo mais intensas que as interações entre solvente e soluto. A adsorção física pode acontecer em várias camadas, sendo significativa em temperaturas relativamente baixas e apresentando caráter exotérmico. Neste tipo de processo não ocorre a transferência de elétrons embora uma polarização do adsorbato possa ocorrer (RUTHVEN, 1984).

A adsorção química resulta de uma interação intermolecular muito mais intensa do que a física. A interação entre a superfície do adsorvente e o adsorbato resulta de ligações químicas, desta forma, existe a transferência de elétrons. O processo ocorre em uma única camada e é irreversível. A adsorção química é endotérmica sendo favorecida em temperaturas mais elevadas (RUTHVEN, 1984).

Técnicas de adsorção empregando adsorventes sólidos são amplamente utilizados para remover certas classes de poluentes químicos das águas, especialmente aqueles que não são afetados pelos tratamentos de efluentes biológicos convencionais (FOMINA; GADD, 2014).

A aplicação do processo de adsorção tem se mostrado altamente eficiente na remoção de diversos poluentes como corantes (SCHEUFELE et al., 2016; BLANCO et al., 2017), metais (FERHAT et al., 2016; UDDIN, 2017; ZHOU et al., 2016), agrotóxicos (ALFONSO et al., 2017; BORUAH et al., 2017; DERYLO-MARCZEWSKA et al., 2017) e hormônios (JIANG et al., 2016; SUN et al., 2015).

2.3.1 Adsorção em coluna de leito fixo

Diversos trabalhos têm estudado o processo de adsorção em batelada (MARKOU et al., 2015; ZHANG et al., 2014; SCHEUFELE et al., 2016; BLANCO et al., 2017). De modo geral, processos de adsorção em batelada são realizados em escala laboratorial para avaliação de parâmetros que influenciam no processo, estudo do equilíbrio e cinética, ou ainda, para o tratamento de pequenos volumes de efluente (DOAN et al., 2008; OGUZ; ERSOY, 2010).

Para o tratamento de grandes quantidades de efluente, a aplicação do processo de adsorção em fluxo contínuo através de colunas de leito fixo torna-se mais eficiente, apresentando diversas vantagens em relação ao processo em batelada. O processo em coluna faz melhor uso da diferença de concentração entre a fase fluida e sólida que é a força motriz da adsorção, permitindo uma utilização mais eficiente do adsorvente obtendo como resultado um efluente tratado de melhor qualidade (AKSU et al., 2007; BORBA et al., 2008). Assim, um grande volume de efluente pode ser tratado de forma contínua utilizando uma determinada quantidade de adsorvente na coluna (OGUZ; ERSOY, 2010).

O sistema de adsorção em leito fixo é composto fundamentalmente por uma coluna na qual o material adsorvente é empacotado em seu interior. O fluido contendo a substância que se deseja remover percorre o interior do leito onde ocorre o fenômeno de transferência de massa, da fase fluida para a sólida (superfície do material adsorvente). O leito é designado por fixo quando a vazão do processo é suficientemente baixa de forma que as partículas sólidas não se movimentam no interior da coluna, ou seja, não ocorre a fluidização do leito (GEANKOPLIS, 1993).

O processo de adsorção em coluna de leito fixo pode ser realizado em fluxo ascen-

dente (efluente é alimentado pela base da coluna) ou fluxo descendente (efluente é alimentado pelo topo da coluna). O emprego do fluxo ascendente é o mais comum pois apresenta como vantagens a minimização do desenvolvimento de caminhos preferenciais pelo fluido, assim como a diminuição da perda de carga devido a menor compactação do leito (RUTHVEN, 1984).

No processo de adsorção, a concentração da substância de interesse varia na fase fluida e sólida com a posição e com o tempo no interior do leito. No início do processo, a concentração do adsorbato na fase sólida é nula. A partir do momento que o fluido entra em contato com o leito forma-se um perfil de concentração conhecido como zona de transferência de massa (ZTM). A ZTM é definida como a região do leito em que a mudança de concentração ocorre de maneira acentuada. Primeiramente, a ZTM se localiza próxima a entrada do leito onde a concentração cai exponencialmente. Após certo intervalo de tempo, o material adsorvente próximo à esta região torna-se saturado e a maior parte da adsorção passa a ocorrer numa porção posterior do leito. Desta forma, a ZTM desloca-se em direção ao final do leito no decorrer do tempo, até sua completa saturação (MCCABE et al., 2001; RUTHVEN, 1984).

Para projeto de um processo de adsorção em coluna de leito fixo são necessárias informações referentes a cinética de transferência de massa e condição de equilíbrio. Os efeitos de transferência de massa são avaliados a partir da curva de ruptura (WEBER; SMITH, 1986).

Curvas de ruptura representam a relação entre a concentração do efluente na saída da coluna e o tempo de operação. Usualmente, o eixo que representa a concentração da substância de interesse no fluido que deixa a coluna é adimensionalizada através da razão: concentração em um instante de tempo por concentração de alimentação $\frac{C_j^{out}}{C_j^f}$. A Figura 2.1 representa uma curva de ruptura típica e sua relação com a zona de transferência de massa (ZTM).

No início, a concentração de saída da coluna é praticamente nula, até o processo alcançar o ponto de ruptura no instante t_r . O ponto de ruptura é um valor arbitrário (depende do limite máximo de concentração permitido na saída do processo). Por convenção, considera-se o valor do ponto de ruptura como sendo 5% da concentração de alimentação do efluente (GEANKOPLIS, 1993). A partir deste ponto, a concentração aumenta rapidamente até que todo o leito esteja saturado, ou seja, a concentração de saída torna-se igual a da entrada. Desta forma, pode-se concluir que o processo de adsorção deve ser operado até o ponto de ruptura, pois assim, a concentração do efluente tratado continua dentro dos limites estabelecidos para o processo (GEANKOPLIS, 1993; RUTHVEN, 1984).

A curva de ruptura na condição ideal comporta-se como uma função degrau, com um salto instantâneo da concentração na saída da coluna de 0 para a concentração de alimentação, no momento em que todo o material adsorvente atinge a saturação. O comportamento

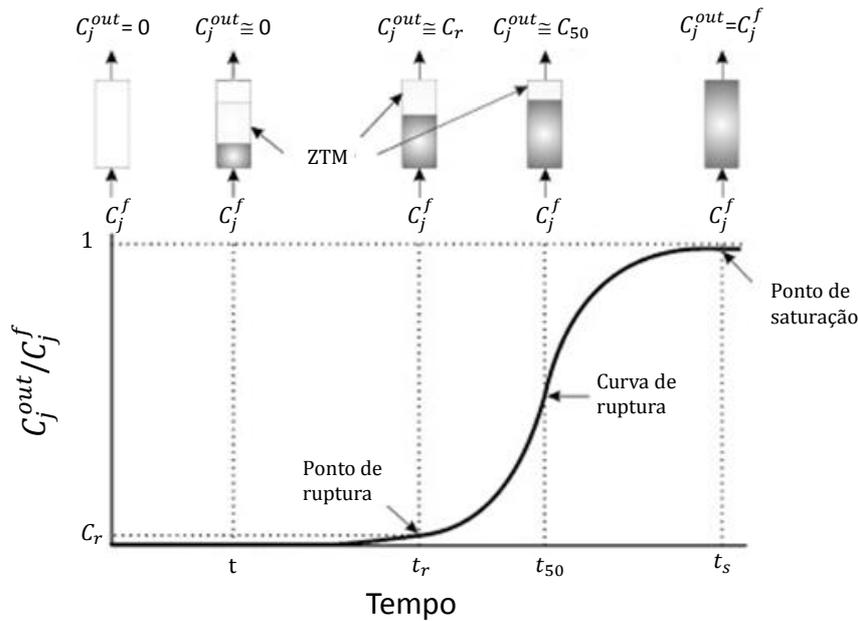


Figura 2.1 – Representação da dinâmica da coluna de leito fixo. Fonte: adaptado de (CALERO et al., 2009).

real do processo apresenta a forma de uma função sigmoidal, em que sua inclinação depende das relações de equilíbrio e da resistência a transferência de massa (WEBER; SMITH, 1986).

A ZTM é um parâmetro que reflete a proximidade do processo real ao ideal. Quanto menor o valor de ZTM mais próximo da idealidade o sistema se encontra, indicando um melhor aproveitamento do leito até o ponto de ruptura e conseqüentemente, maior eficiência do processo (MCCABE et al., 2001).

2.3.2 Isotermas de equilíbrio

Uma isoterma de adsorção corresponde a relação de equilíbrio entre a quantidade adsorvida de uma espécie com a concentração na fase fluida sob temperatura constante (DABROWSKI, 2001).

Efluentes industriais geralmente consistem de uma mistura complexa de diversos íons que competem entre si pela ligação com os mesmos grupos funcionais. Assim, torna-se essencial a determinação da seletividade do material adsorvente pelos íons presentes em solução. As isotermas de equilíbrio desempenham este papel (KLEINÜBING et al., 2011).

As informações levantadas pelo estudo do equilíbrio de adsorção, através de isotermas de equilíbrio, são de extrema importância para a seleção de um adsorvente adequado para o processo de interesse, pois revelam a capacidade de remoção do soluto pelo adsorvente para diferentes concentrações do soluto na fase fluida (LIU; LEE, 2014).

O equilíbrio de um processo de adsorção é governado pela relação entre as velocidades de adsorção e dessorção. A transferência do soluto entre a fase fluida e a superfície do adsorvente ocorre até o ponto em que as velocidades de adsorção e dessorção se tornem iguais. Neste ponto, ocorre o equilíbrio dinâmico, pois a quantidade de soluto que migra da superfície do adsorvente para a solução é a mesma que migra da solução para a superfície do adsorvente (FOGLER, 2005).

McCabe et al. (2001) classifica as isotermas de acordo com cinco comportamentos distintos, conforme a Figura 2.2:

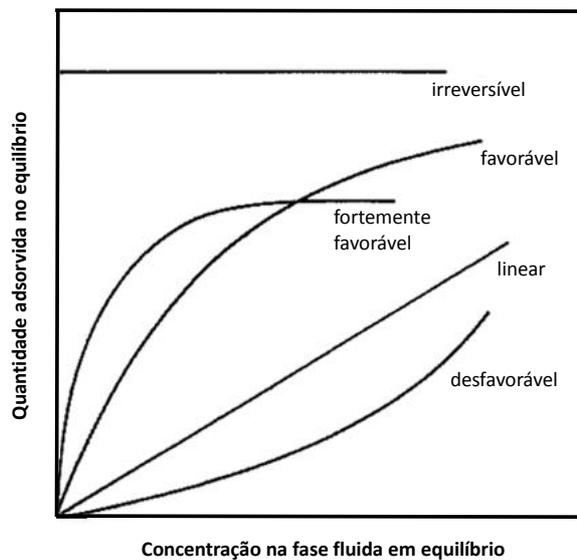


Figura 2.2 – Comportamentos típicos de isotermas de equilíbrio. Adaptado de McCabe et al. (2001).

A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido, não indicando uma capacidade máxima para adsorção. As isotermas côncavas são chamadas favoráveis, por extrair quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato no fluido. As isotermas convexas são chamadas desfavoráveis ou não favoráveis devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações (GEANKOPLIS, 1993; MCCABE et al., 2001).

Os dados de equilíbrio são usualmente descritos por equações isotérmicas, as quais possuem parâmetros que expressam as propriedades de superfície e afinidade da espécie química pelo material adsorvente (WEBER; SMITH, 1986).

2.3.2.1 Modelos de isotermas de adsorção

O modelo de isoterma de adsorção de Langmuir tem sido aplicado com sucesso para muitos processos de adsorção de poluentes, sendo a isoterma mais utilizada para representar a adsorção de um soluto proveniente de uma solução líquida (MCCABE et al., 2001). O modelo proposto por Langmuir (1918) baseia-se na hipótese de que a adsorção ocorre em uma única camada, em sítios superficiais, cada sítio adsorve uma única molécula e não existem forças de interação entre as moléculas adsorvidas.

A expressão matemática da isoterma de Langmuir para um único componente é dada por:

$$q_j^* = \frac{q_{max} b_j C_j^*}{1 + b_j C_j^*} \quad (2.2)$$

Em que q_j^* é a concentração de equilíbrio do componente j na fase sólida (mmol g^{-1}), C_j^* é a concentração de equilíbrio do componente na fase líquida (mmol L^{-1}), b_j é a razão entre a constante cinética de adsorção e a constante cinética de dessorção da espécie j (L mmol^{-1}) e q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mmol g^{-1}).

Como o modelo de isoterma proposta por Langmuir (1918) é um modelo fenomenológico, seus parâmetros apresentam significado físico. O parâmetro b_j representa a afinidade da espécie j com a fase sólida e o parâmetro q_{max} representa o número total de sítios disponíveis por massa da fase sólida.

Diversas equações matemáticas podem ser usadas para modelar as isotermas de adsorção. Modelos de isoterma como o de Langmuir monocomponente, citado acima, não podem ser utilizados na descrição de sistemas de adsorção multicomponente uma vez que, de modo geral, a presença de outros componentes influenciam na remoção do íon de interesse. Os modelos convencionais negligenciam o efeito competitivo entre diferentes íons no equilíbrio (KLEINÜBING et al., 2011).

A seguir são apresentadas equações matemáticas de diversos modelos de isotermas multicomponente, ou seja, que preveem o efeito competitivo entre diferentes íons em solução, com parâmetros que podem ser obtidos por ajuste aos dados experimentais de equilíbrio.

A isoterma multicomponente de Langmuir, Equação (2.3), difere-se da monocomponente por considerar a competição do metal j com todos os outros adsorbatos presentes em solução.

$$q_j^* = \frac{q_{max} b_j C_j^*}{1 + \sum_{i=1}^m b_i C_i^*} \quad (2.3)$$

Em que q_j^* é a concentração de equilíbrio do componente j na fase sólida (mmol g^{-1}),

q_{max} é a quantidade máxima de remoção dos adsorbatos presentes em solução (mmol g^{-1}), b_j é a afinidade do componente j com o material adsorvente (L mmol^{-1}), C_j^* é a concentração de equilíbrio do componente j na fase líquida (mmol L^{-1}) e m é o número de componentes a serem adsorvidos.

Adicionando-se a constante k_j como expoente da concentração na fase líquida obtém-se a isoterma de Langmuir-Freundlich.

$$q_j^* = \frac{q_{maxLF} b_{jLF} (C_j^*)^{k_j}}{1 + \sum_{i=1}^m b_i (C_i^*)^{k_i}} \quad (2.4)$$

Em que q_j^* é a concentração de equilíbrio na fase sólida (mmol g^{-1}), q_{maxLF} é a quantidade máxima de remoção dos adsorbatos presentes em solução de acordo com o modelo de Langmuir-Freundlich (mmol g^{-1}), b_{jLF} é a afinidade do componente j com o material adsorvente segundo o modelo de Langmuir-Freundlich (L mmol^{-1}), C_j^* é a concentração de equilíbrio do componente j na fase líquida (mmol L^{-1}), m é o número de componentes a serem adsorvidos e k_j é a constante adimensional do modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich para o componente j .

De acordo com o modelo de isoterma de Langmuir, duas espécies (M_1 e M_2) competem pela ocupação do mesmo sítio. Jain & Snoeyink (1973) propuseram um modelo de adsorção binário baseado na hipótese que parte da adsorção ocorre sem competição.

$$q_1^* = \frac{(q_{m,1} - q_{m,2}) b_1 C_1^*}{1 + b_1 C_1^*} + \frac{q_{m,2} b_1 C_1^*}{1 + b_1 C_1^* + b_2 C_2^*} \quad (2.5a)$$

$$q_2^* = \frac{q_{m,2} b_2 C_2^*}{1 + b_1 C_1^* + b_2 C_2^*} \quad (2.5b)$$

Em que q_1^* e q_2^* representam, respectivamente, a concentração de equilíbrio das espécie 1 e 2 na fase sólida (mmol g^{-1}), b_1 e b_2 denotam a afinidade das espécie 1 e 2 com o material adsorvente segundo o modelo de Jain & Snoeyink (L mmol^{-1}), C_1^* e C_2^* definem a concentração de equilíbrio das espécies 1 e 2 na fase líquida (mmol L^{-1}), $q_{m,1}$ representa o número total de sítios disponíveis para adsorção (mmol g^{-1}) e $q_{m,2}$ se relaciona com os sítios ativos nos quais ocorre a competição entre os dois metais (mmol g^{-1}). Assim, para $q_{m,1} > q_{m,2}$, a relação de sítios em que não ocorre competição é dado pela diferença ($q_{m,1} - q_{m,2}$).

Neste contexto, o primeiro termo do lado direito da Equação (2.5a) está relacionado com as de moléculas da espécie M_1 que são adsorvidas sem competição e são proporcionais a ($q_{m,1} - q_{m,2}$). O segundo termo representa a parte das moléculas da espécie M_1 que é adsorvida na região onde existe competição com as moléculas da espécie M_2 . A adsorção das moléculas da espécie M_2 , que ocorre sempre em competição com M_1 , é representada pela Equação (2.5b)

2.3.3 Modelos cinéticos de adsorção

As equações de taxas cinéticas são funções matemáticas que descrevem a variação da concentração do adsorbato na fase sólida (adsorvente) em relação ao tempo. Fisicamente, essas equações representam a etapa limitante do processo de transferência de massa da fase fluida para a sólida (RUTHVEN, 1984).

Para descrição da taxa cinética de adsorção, três diferentes mecanismos de resistência a transferência de massa podem ser considerados: (i) resistência a transferência externa de massa (difusão dos íons através do filme líquido), (ii) resistência a transferência de massa interna (difusão intra-partícula) e (iii) adsorção dos íons nos sítios ativos.

2.3.3.1 Resistência a transferência de massa externa (RTME)

A transferência de massa através do filme externo é tratada como um processo de difusão unidimensional através de uma camada líquida que envolve a partícula de biossorvente, definida como filme líquido. A força motriz do processo de transferência é o gradiente de concentração entre a superfície da partícula e o seio da fase fluida (CUSSLER, 1997). Assim, a equação da taxa cinética que representa a difusão no filme para uma espécie j é dada pela Equação (2.6).

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = \frac{\varepsilon K_{f,j}}{\rho_L} (C_j - C_j^*) \quad (2.6)$$

Em que q_j é a concentração da espécie j no sólido (mmol g^{-1}), C_j é a concentração da espécie j no fluido (mmol L^{-1}), C_j^* é a concentração de equilíbrio da espécie j no fluido (mmol L^{-1}), ε é a porosidade do leito, ρ_L a densidade do leito (g L^{-1}), $K_{f,j}$ é o coeficiente global de transferência de massa da espécie j na fase fluida (min^{-1}) e t é o tempo de operação do processo de adsorção (min). O coeficiente $K_{f,j}$ pode ser obtido a partir de dados experimentais, constituindo-se em um parâmetro ajustável.

2.3.3.2 Resistência a transferência de massa interna (RTMI)

A difusão intra-partícula dos metais nos poros do adsorvente é descrita pela lei de Fick. Para facilitar a solução da equação, uma aproximação, originalmente proposta por Glueckauf & Coates (1947) tem sido aplicada. Esta aproximação é conhecida como modelo de força motriz linear e é dada pela Equação (2.7).

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = -K_{s,j} (q_j - q_j^*) \quad (2.7)$$

Em que q_j é a concentração da espécie j no sólido (mmol g^{-1}), q_j^* é a concentração de equilíbrio da espécie j no sólido (mmol g^{-1}), $K_{s,j}$ é o coeficiente global de transferência de

massa da espécie j no adsorvente (min^{-1}) e t é o tempo de operação do processo de adsorção (min). O parâmetro $K_{s,j}$ pode ser obtido por ajuste aos dados experimentais.

2.3.3.3 Adsorção nos sítios do biossorvente (ASB)

Neste caso, a adsorção nos sítios ativos do material biossorvente é considerada como a etapa mais lenta do processo. Portanto, o próprio fenômeno de adsorção é avaliado como etapa limitante da transferência de massa. Esta hipótese é descrita pela Equação 2.8, que pode ser reduzida a isoterma de Langmuir (1918) na condição de equilíbrio (THOMAS, 1944).

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = K_{a,j}(q_{max} - \sum_{i=1}^m q_j)C_j - \frac{K_{a,j}}{b_j}q_j \quad (2.8)$$

Em que q_j é a concentração da espécie j no sólido (mmol g^{-1}), b_j é a razão entre a constante cinética de adsorção e a constante cinética de dessorção da espécie j (L mmol^{-1}), q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mmol g^{-1}), C_j é a concentração da espécie j no fluido (mmol L^{-1}), e $K_{a,j}$ é a constante cinética de adsorção da espécie j ($\text{L mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$). O parâmetro $K_{a,j}$ pode ser ajustado a dados experimentais.

Para o caso em que o equilíbrio de biossorção é representado pela isoterma de Langmuir-Freundlich, a taxa cinética referente ao fenômeno de adsorção assume a seguinte forma:

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = K_{LF,j}(q_{max,LF} - \sum_{i=1}^m q_j)C_j^{k_j} - \frac{K_{LF,j}}{b_j}q_j \quad (2.9)$$

Em que q_j é a concentração da espécie j no sólido (mmol g^{-1}), b_j é a razão entre a constante cinética de adsorção e a constante cinética de dessorção da espécie j (L mmol^{-1}), $q_{max,LF}$ é a capacidade máxima de adsorção segundo o modelo de Langmuir-Freundlich (mmol g^{-1}), C_j é a concentração da espécie j no fluido (mmol L^{-1}), k_j é a constante adimensional do modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich para o componente j e $K_{LF,j}$ é a constante cinética de adsorção segundo o modelo de Langmuir-Freundlich da espécie j ($\text{L mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$). O parâmetro $K_{LF,j}$ também pode ser ajustado a dados experimentais.

2.4 Adsorventes

O desenvolvimento e aplicação do processo de adsorção não pode ser considerado separadamente da escolha adequada do material adsorvente. Estes materiais podem assumir uma ampla variedade química e diferentes estruturas geométricas de superfície. Essa grande variabilidade dos adsorventes reflete na variedade de suas aplicações industriais ou laboratoriais (DABROWSKI, 2001).

Dentre diversos materiais adsorventes, o carvão ativado é o mais utilizado para a remoção de diversos poluentes devido a sua eficiência e versatilidade (GUPTA; SUHAS,

2009). Esta capacidade deve-se principalmente às suas características estruturais e sua textura porosa, que lhe confere uma grande área superficial, bem como sua natureza química que pode ser modificada a fim de melhorar suas propriedades. Entretanto, a utilização do carvão ativado como material adsorvente é dispendiosa. O preparo de um carvão ativado com boa qualidade assim como a regeneração do carvão já utilizado na adsorção, apresentam um custo elevado (CRINI, 2006). Por consequência, têm-se buscado novos materiais adsorventes, que apresentem boa capacidade de remoção dos poluentes e que possam ser obtidos a um baixo custo, garantindo a viabilidade do processo.

Materiais naturais encontrados em abundância na natureza que requerem pouco ou nenhum processamento, subprodutos ou resíduos de operações agrícolas e industriais podem ser capazes de promover a remoção de diversos poluentes em efluentes, a um baixo custo de obtenção ou preparo, sendo alternativas aos adsorventes comumente empregados na indústria (FOMINA; GADD, 2014). Quando o material utilizado como adsorvente tem origem biológica, o processo pode ser chamado de biossorção e o adsorvente passa a ser chamado de biossorvente. A utilização de um biossorvente com boa capacidade de remoção em um processo industrial, além do baixo custo, permite agregar valor a um subproduto ou resíduo cujo único destino seria o descarte.

O processo de biossorção pode ser definido como a remoção de substâncias de interesse presentes em solução através de diversos processos físico-químicos, incluindo troca iônica, complexação, quelação, micro-precipitação, entre outros, por materiais inativos ou mortos. O mecanismo de ligação depende do tipo da biomassa, natureza química do poluente e condições ambientais (pH, temperatura e força iônica) (MICHALAK et al., 2013). No caso em que o adsorvente consiste de células vivas, o processo é conhecido como bioacumulação (FOMINA; GADD, 2014).

Uma ampla variedade de organismos inativos têm sido empregados como biossorventes na remoção de íons metálicos de soluções aquosas. Tem-se verificado que os biossorventes são ricos em ligantes orgânicos ou grupos funcionais, que desempenham um papel fundamental na remoção de vários metais pesados. Na adsorção, destacam-se os grupos: carboxila, hidroxila, sulfato, fosfato e amina (HE; CHEN, 2014).

De acordo Farooq et al. (2010), a utilização de biomassa inativa (biossorção), é mais eficiente devido principalmente à conservação dos sítios ativos presente na superfície do material, não havendo necessidade de nutrientes para as atividades metabólicas da célula e também, a possibilidade de armazenamento da biomassa por extensos períodos de tempo.

Muitos esforços têm sido despendidos na identificação de biomassas inativas capazes de remover metais pesados de forma eficiente. Estes biossorventes tipicamente incluem algas (ARECO et al., 2012; BAKATULA et al., 2014), fungos (BAIRAGI et al., 2011; ZENG et al., 2013), bactérias (MAMBA et al., 2009; WANG et al., 2014) e resíduos agroindustriais (GHASEMI et al., 2014; HEGAZI, 2013; SCHEUFELE et al., 2016).

2.4.1 Algas marinhas

Entre os diversos materiais bioSORVENTES reportados na literatura, a biomassa proveniente de algas marinhas é identificada como promissora devido a sua alta capacidade de retenção de poluentes, baixo custo, renovabilidade e pronta disponibilidade em grande parte de todos os oceanos do planeta. A colheita anual de algas marinhas, tanto para consumo, como para obtenção de produtos (como ágar e alginato), é superior a 3 milhões de toneladas (HE; CHEN, 2014).

O termo alga representa diversos grupos de vegetais fotossintetizantes que apresentam como característica comum, a ausência de caules, raízes, folhas, frutos e flores. São clorofilados e autotróficos, realizam fotossíntese, e por esse motivo, habitam as partes mais superficiais das regiões aquáticas onde a incidência de luz é maior. São plantas avasculares, não possuindo mecanismos específicos para transporte de seiva, água, sais e outros nutrientes. Configuram-se portanto, organismos com estrutura simples e primitiva (MADIGAN et al., 1996).

As algas se distinguem de outras plantas clorofiladas do reino vegetal com base na forma de reprodução. As diferenças entre a reprodução de algas e plantas são as seguintes: (1) em algas unicelulares, o próprio organismo apresenta a função de gameta; (2) em certas algas multicelulares os gametas podem ser produzidos em recipientes unicelulares; (3) em outras, a formação de gametas é pluricelular, em que cada célula formadora de gametas é fértil produzindo um gameta. Estas características estão ausentes nas plantas vasculares (BOLD; WYNNE, 1985). As algas classificam-se em dois grandes grupos: microalgas e macroalgas.

As microalgas são seres unicelulares que apresentam algumas características celulares comuns às bactérias como núcleos celulares indiferenciados e sem membrana (carioteca). A maioria apresenta flagelos móveis, os quais favorecem o deslocamento (BOLD; WYNNE, 1985).

As macroalgas compõem o grupo de algas mais conhecido, pois são visíveis a olho nu. As diversas espécies encontradas nos mares ocorrem principalmente em rochas, praias, recifes de corais, cascos de barcos, pilares de portos e de forma geral em ambientes com penetração solar e presença de nutrientes (MADIGAN et al., 1996). As macroalgas marinhas podem ser subdivididas em diversos subgrupos de acordo com o seu caminho evolucionário, sendo cada via de evolução completamente independente das outras: "via marrom" para as algas marrons (Phaeophyta), "via vermelha" para as algas vermelhas (Rhodophyta) e "via verde" que inclui as algas verdes (Chlorophyta) juntamente com musgos, samambaias e várias plantas. A diferença da capacidade de bioSORÇÃO entre cada um dos subgrupos de algas reside nas distintas características de estrutura em suas paredes celulares, que abrigam os sítios onde o processo de retenção do adsorbato acontece (ROMERA et al., 2007).

Nas últimas décadas, os estudos de bioSORÇÃO se concentraram na remoção de metais

utilizando algas marrons (DAVIS et al., 2003; KLEINÜBING et al., 2011; KRATOCHVIL; VOLESKY, 2000; LEUSCH; VOLESKY, 1995; MONTAZER-RAHMATI et al., 2011). As pesquisas recentes têm se dedicado a avaliar a biossorção utilizando biopolímeros extraídos dessas algas (BERTAGNOLLI et al., 2014b; PANDI; VISWANATHAN, 2014).

2.4.1.1 Algas marrons

As algas marrons são um conjunto importante de plantas que são classificados em cerca de 265 gêneros com mais de 1500 espécies (BOLD; WYNNE, 1985).

A cor marron característica deriva das grandes quantidades de carotenóides fucoxantina contida em seus cloroplastos. Ocorrem principalmente em ambientes marinhos em zonas entremarés. Algas marrons florescem em regiões na faixa de clima temperado até subpolar, onde exibem a maior diversidade de espécies e expressão morfológica. (DAVIS et al., 2003).

A costa brasileira, em toda sua extensão, oferece uma grande quantidade de algas marinhas, sobre tudo, algas marrons, que podem ser utilizadas na remoção de metais pesados (KLEINÜBING et al., 2011).

A capacidade de remoção de metais pesados pela biomassa de algas marrons é atribuída a composição bioquímica de sua parede celular. Os três principais componentes da parede celular são: celulose, alginato e mucopolissacarídeos sulfatados (fucoidana) (DAVIS et al., 2003). A Figura 2.3 apresenta um esquema da estrutura da parede celular de uma alga marrom.

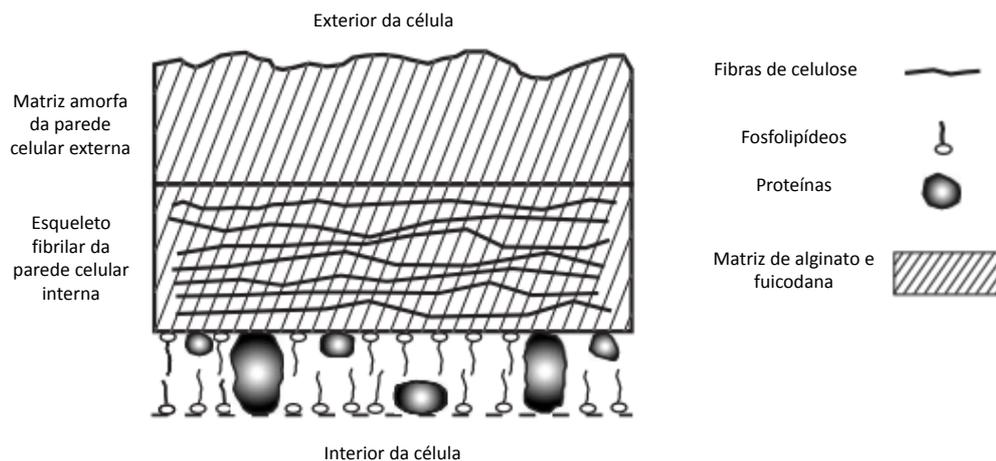


Figura 2.3 – Estrutura da parede celular de algas marrons. Fonte: adaptado de Davis et al. (2003).

2.4.1.2 Fucoïdana

A fucoïdana, apresentada na Figura 2.4, é um éster de sulfato de polissacárido ramificado com blocos de construção principais L-fucose 4-sulfato com ligações predominantes $\alpha(1 \rightarrow 2)$. A hidrólise ácida da fucoïdana também produz grandes quantidades de D-xilose, D-galactose e ácido urônico (HAHN et al., 2012).

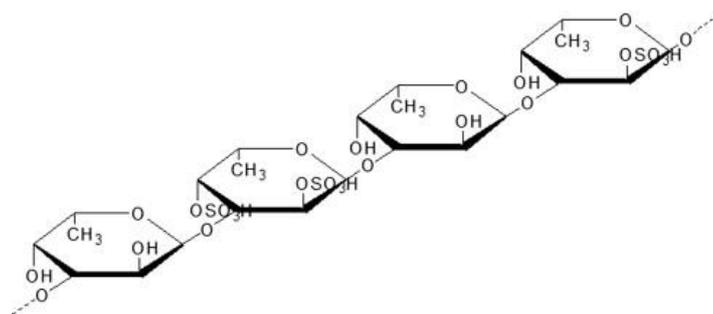


Figura 2.4 – Estrutura da fucoïdana. Fonte: Yu et al. (2014).

Fucoïdanas apresentam atividade anticoagulante e antitrombótica (CHEN et al., 2013; NISHINO et al., 1991), ação bloqueadora da invasão de retrovírus (WITVROUW; CLERCQ, 1997) e ação antiangiogênica (HAHNENBERGER; JAKOBSON, 1991). O segundo grupo funcional ácido mais abundante nas algas marrons é o ácido sulfônico da fucoïdana. Grupos de ácido sulfônico normalmente desempenham um papel secundário no processo de bioadsorção, exceto quando ligação com metais ocorre a um pH baixo (DAVIS et al., 2003). Poucos trabalhos tem avaliado a capacidade de ligação de metais com a fucoïdana. A seguinte sequência de afinidade foi reportada por Paskins-Hurlburt et al. (1976): $Pb^{+2} > Ba^{+2} > Cd^{+2} > Sr^{+2} > Cu^{+2} > Fe^{+2} > Co^{+2} > Zn^{+2} > Mg^{+2} > Cr^{+3} > Ni^{+2} > Hg^{+2} > Ca^{+2}$.

2.4.1.3 Alginato

Também conhecidos como ácidos algínicos, os alginatos são uma família de polissacarídeos não ramificados compostos por ligações 1-4 de ácido β -D-manurônico (M) e ácido α -L-gulurônico (G) que diferem em termos de proporção e arranjos lineares. A sequência dos monômeros M e G pode ser composta por blocos de homopolímeros (GG e MM) ou ainda blocos alternados (MG) (BERTAGNOLLI et al., 2014b; PAWAR; EDGAR, 2012; TORRES et al., 2007), conforme representado na Figura 2.5

O biopolímero alginato é um importante componente das algas e também um exopolissacarídeo de algumas bactérias. Embora seja possível a obtenção do alginato de ambas as fontes, algas e bactérias, todo o alginato comercial é proveniente de algas (DRAGET; TAYLOR, 2011; PAWAR; EDGAR, 2012).

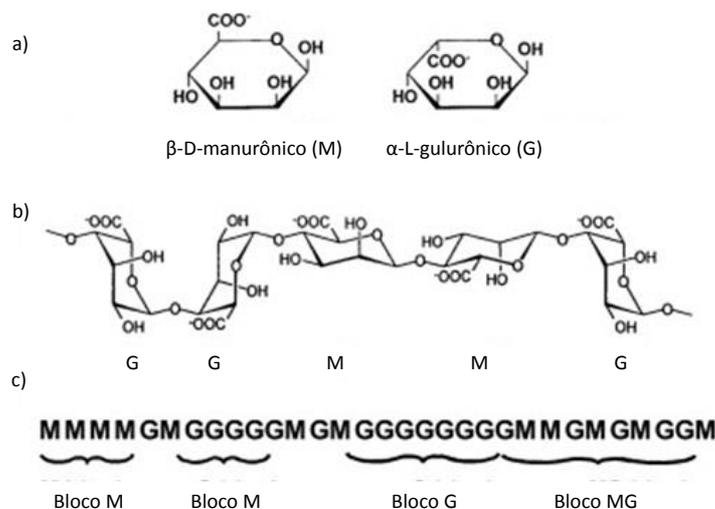


Figura 2.5 – Características estruturais do alginato: a) monômeros do alginato, b) conformação em cadeia, c) distribuição dos blocos. Fonte: Draget & Taylor (2011).

O alginato pode corresponder até a 40% da massa seca das algas marrons, sendo o principal constituinte da parede celular e também presente como material intracelular dessas algas (DAVIS et al., 2003).

As propriedades físicas do alginato não dependem exclusivamente da composição dos ácidos urônicos, mas também da sequência relativa dos blocos M e G, que geram significativas diferenças estruturais (DRAGET; TAYLOR, 2011; INDERGAARD et al., 1990).

A abundância, conformação e proporção dos blocos variam não apenas com a espécie, mas também com a estação do ano, idade e origem da alga. Desta forma, os fatores ambientais citados influenciam nas propriedades funcionais do alginato como: solubilidade, geleificação, viscosidade e interação com íons metálicos (BERTAGNOLLI et al., 2014b).

O alginato é empregado em indústrias de alimentos, têxtil, cosméticos, farmacêuticas e biomédicas (BERTAGNOLLI et al., 2014b). Este biopolímero tem sido utilizado como dispositivo em várias aplicações para a saúde humana (e.g., excipientes na entrega de drogas, curativos, materiais de impressão dental e em algumas formulações impedindo o refluxo gástrico) (DRAGET; TAYLOR, 2011). Ressalta-se também a utilização do alginato na confecção de cápsulas para o fármaco no tratamento de diabetes (SHARP; MARCHETTI, 2014).

Devido à abundância de algas em corpos hídricos, existe uma grande quantidade de ácido algínico disponível na natureza. A produção industrial de alginato é de aproximadamente 30.000 toneladas por ano, e estima-se que este valor produzido corresponde a menos

de 10% do material de alginato biossintetizado pelas algas (PAWAR; EDGAR, 2012). O alginato utilizado na indústria brasileira é proveniente da Ásia e Europa, porém a abundância e diversidade de algas em toda a extensão da costa brasileira (KLEINÜBING et al., 2011) torna possível a exploração comercial de alginato para a demanda local (BERTAGNOLLI et al., 2014b).

A utilização do alginato no processo de adsorção de metais pesados tem-se demonstrado eficaz (KLEINÜBING et al., 2013). Todavia, a competição com as outras aplicações anteriormente citadas, aliada ao custo de extração do alginato das algas, dificulta a viabilização econômica do processo de adsorção a nível industrial.

O resíduo proveniente da extração do alginato ainda contém grupos funcionais presentes na alga como o fosfato, sulfato, amino e hidroxila que também são apontados como responsáveis por interações físicas e químicas entre metais pesados em solução e o biossorbente (DAVIS et al., 2003),

Assim, este trabalho pretendeu avaliar, por meio de modelagem matemática, a utilização do resíduo do processo de extração do alginato da alga *Sargassum filipendula* na remoção dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II), buscando desta forma, agregar valor ao resíduo estudado.

3 Modelagem

A avaliação correta da cinética de transferência de massa e da condição de equilíbrio é imprescindível para o sucesso da aplicação da adsorção em escala industrial, uma vez que a eficiência do processo e a pureza de um produto são parâmetros chave (BORBA et al., 2008).

O projeto industrial do processo de adsorção requer o estudo de vários parâmetros, que podem ser obtidos por meio de ensaios em laboratório, entretanto, este tipo de prática envolve altos custos e considerável tempo. Assim, modelagem matemática e simulação são usadas frequentemente como um método alternativo na predição do comportamento dinâmico de sistemas de adsorção, para otimização dos parâmetros de projeto e operação de sistemas, tanto em batelada como em processo contínuo (LV et al., 2008).

3.1 Determinação dos parâmetros dos modelos de equilíbrio

Para determinação dos parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir, Langmuir-Freundlich e Jain & Snoeyink, a função objetivo dada pela Equação (3.1) foi minimizada.

$$F_{obj} = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_{exp}} \left(\frac{q_{j,i}^{*,exp} - q_{j,i}^{*,mod}}{q_{j,i}^{*,exp}} \right)^2 \quad (3.1)$$

Em que $q_{j,i}^{*,exp}$ é a concentração de equilíbrio do componente j no adsorvente para o i-ésimo ensaio experimental (mmol g^{-1}), $q_{j,i}^{*,mod}$ é a concentração de equilíbrio do componente j no adsorvente, calculado pelo modelo, com base no i-ésimo ensaio experimental (mmol g^{-1}), m é o número de componentes do sistema e n_{exp} o número de pontos experimentais avaliados na adsorção.

A minimização da Equação (3.1) foi realizada com a aplicação do método de busca global *Particle Swarm Optimization* (PSO) (TRIGUEROS et al., 2010). A Figura 3.1 demonstra o algoritmo deste método de otimização.

Atribui-se de forma aleatória um vetor com uma possível resposta para cada indivíduo da população (partícula). Cada partícula possui uma posição e velocidade no espaço de busca, que apresenta dimensão igual ao número de parâmetros do problema. As partículas se movem dentro do espaço de dimensão n de acordo com a influência de três fatores combinados: (i) inércia, (ii) melhor posição conhecida pela partícula e (iii) melhor posição conhecida pelo enxame.

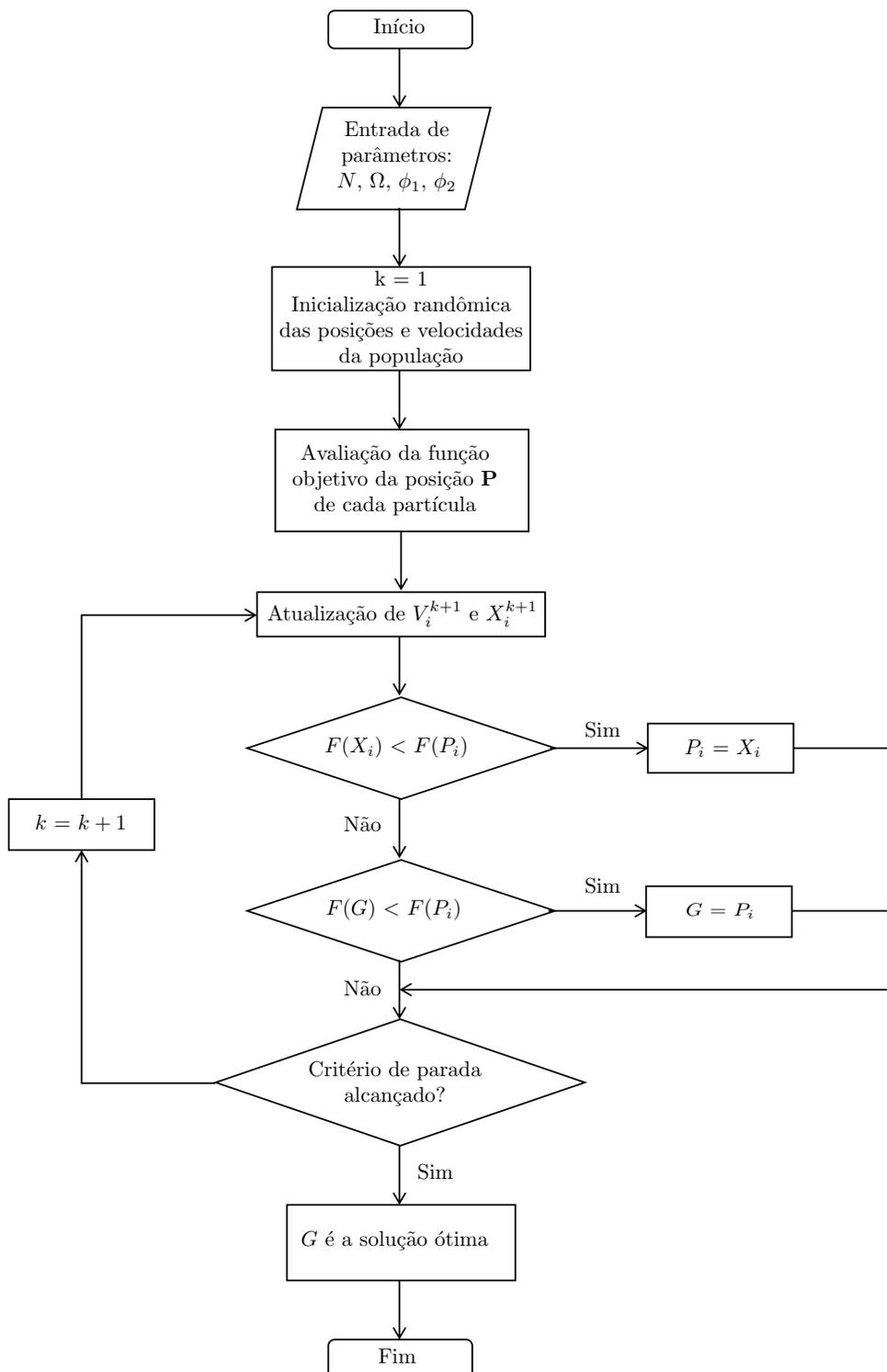


Figura 3.1 – Fluxograma para implementação do algoritmo PSO.

A população inicial das partículas é definida de acordo com a Equação (3.2).

$$\vec{X}_i^{(1)} = \vec{X}_{min} + \lambda(\vec{X}_{max} - \vec{X}_{min}) \quad (3.2)$$

Em que $\vec{X}_i^{(1)}$ é o vetor com os valores gerados para cada partícula i , \vec{X}_{min} é o vetor que contém os valores mínimos de busca para cada um dos parâmetros, \vec{X}_{max} é o vetor com os valores máximos de busca para cada parâmetro e λ é um número aleatório entre 0 e 1. A Equação 3.2 gera então um conjunto de partículas com vetores dentro da região de busca pré-definido para o problema.

Em cada iteração a velocidade da partícula é atualizada pela Equação (3.3).

$$\vec{V}_i^{(k+1)} = \omega \vec{V}_i^k + c_1 \lambda_1 (\vec{X}_{i,best}^k - \vec{X}_i^k) + c_2 \lambda_2 (\vec{X}_{g,best}^k - \vec{X}_i^k) \quad (3.3)$$

O primeiro termo da Equação (3.3) procura manter cada partícula na direção da velocidade da iteração anterior, com magnitude dada pelo fator de inércia, que controla o grau de convergência da busca. O segundo e terceiro termo representam a influência da melhor posição individual e do enxame, respectivamente, e sua magnitude depende dos valores das constantes de aceleração c_1 e c_2 e dos números aleatórios calculados a cada iteração (λ_1 e λ_2).

Os valores das constantes c_1 , c_2 e ω dependem de cada processo estudado, são empíricos e influenciam diretamente no processo de otimização da função objetivo. Diversos valores foram testados e uma boa convergência foi obtida usando os valores $c_1 = 1$, $c_2 = 2$ e $\omega = 2$ para a identificação dos parâmetros dos modelos isotérmicos de adsorção.

Após o cálculo da nova velocidade pela Equação (3.3), a posição de cada partícula é atualizada por meio da Equação (3.4).

$$\vec{X}_i^{(k+1)} = \vec{X}_i^{(k)} + \vec{V}_i^{(k+1)} \quad (3.4)$$

Para inicialização da população, além das constantes de inércia e de aceleração, os seguintes parâmetros devem ser predefinidos: números de partículas, número de iterações e o espaço de busca.

Na busca dos parâmetros dos modelos de equilíbrio utilizou-se de 100 partículas e 100 iterações. O espaço de busca foi escolhido com base no significado físico dos parâmetros de equilíbrio ou nos valores possíveis para os parâmetros de natureza empírica que compunham os modelos.

3.2 Modelagem da adsorção em batelada

A Figura 3.2 representa o processo de adsorção em batelada.

Um determinado volume V de solução a ser tratada, com concentração inicial do componente j (C_j^0), é colocada em contato com uma certa massa m_s do material adsorvente. A partir do instante de mistura ($t = 0$), as partículas do material adsorvente dispersos no

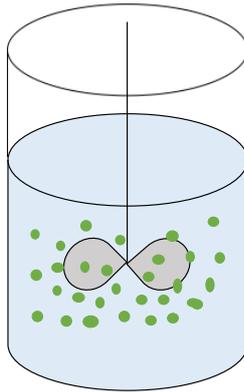


Figura 3.2 – Representação do processo de adsorção em batelada.

efluente a ser tratado, sob agitação, removem o componente j da fase fluida, retendo parte do mesmo em sua superfície.

O modelo matemático que representa o fenômeno de adsorção em batelada pode ser obtido através de balanços de massa na fase fluida e sólida do processo. As seguintes hipóteses foram consideradas:

- Propriedades físicas constantes;
- Mistura perfeita;
- Sistema isotérmico e isobárico;
- Sólido homogêneo;

O balanço de massa do componente j na fase fluida é dado em função dos termos de saída e acúmulo do componente no volume de controle. Neste caso, o volume de controle é todo o espaço ocupado pelo líquido no interior do recipiente.

$$-S = Ac \quad (3.5)$$

Em que S é a saída de massa do componente j do volume de controle (mmol min^{-1}) e Ac o acúmulo de massa do componente j no volume de controle (mmol min^{-1}).

O termo de saída representa a saída de massa de j por transferência da massa da fase fluida para a sólida e pode ser escrito como:

$$S = m_s \frac{dq_j}{dt} \quad (3.6)$$

Em que S é a saída de massa do componente j do volume de controle (mmol min^{-1}), m_s é a massa total de adsorvente utilizada no processo (g), q_j é a concentração do componente j no adsorvente (mmol g^{-1}) e t é o tempo do processo (min).

O termo de acúmulo pode ser escrito como:

$$Ac = V \frac{dC_j}{dt} \quad (3.7)$$

Em que Ac o acúmulo de massa do componente j no volume de controle (mmol min^{-1}), V é o volume da solução (L), C_j é a concentração do componente j na fase fluida (mmol L^{-1}) e t é o tempo do processo (min).

Substituindo-se as Equações (3.6) e (3.7) em (3.5), chega-se a equação de balanço de massa do componente j para a fase fluida:

$$\frac{dq_j}{dt} = \frac{V}{m_s} \frac{dC_j}{dt} \quad (3.8)$$

Em que q_j é a concentração do componente j no adsorvente (mmol g^{-1}), t é o tempo do processo (min), m_s é a massa total de adsorvente utilizada no processo (g), V é o volume da solução (L) e C_j é a concentração do componente j na fase fluida (mmol L^{-1}).

As condições iniciais são dadas por:

$$C_j(0) = C_j^0 \quad (3.9)$$

$$q_j(0) = 0 \quad (3.10)$$

As Equações (2.6), (2.7) e (2.9) que representam, respectivamente, os modelos de resistência a transferência de massa externa (RTME), resistência a transferência de massa interna (RTMI) e adsorção na superfície do biossorvente (ASB), foram avaliadas como possível etapa limitante do processo de transferência de massa do componente j da fase fluida para sólida. Assim, o modelo matemático que descreve o processo de adsorção em batelada é formado pela Equação do balanço de massa na fase fluida (3.8), pela etapa limitante da transferência de massa (Equação (2.6), (2.7) ou (2.9) e pelas condições iniciais (3.9 e 3.10). A isoterma de Langmuir-Freundlich, Equação (2.4), foi utilizada para representar o equilíbrio entre as fases no processo.

O sistema de equações foi resolvido pelo método de Rosenbrock (1963), codificado no software Maple. As constantes dos modelos cinéticos ($K_{f,j}$, $K_{s,j}$ e $K_{LF,j}$) foram obtidas por ajuste aos dados experimentais de adsorção em batelada, por meio da minimização da seguinte função objetivo:

$$F_{obj} = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_{exp}} \left(\frac{q_{j,i}^{exp} - q_{j,i}^{mod}}{q_{j,i}^{exp}} \right)^2 \quad (3.11)$$

Em que m é o número de componentes a serem adsorvidos, n_{exp} é o número de pontos experimentais avaliados no processo de adsorção, $q_{j,i}^{exp}$ é a quantidade removida do componente j no i -ésimo ensaio experimental (mmol g^{-1}) e $q_{j,i}^{mod}$ é a quantidade removida do componente j calculada pelo modelo no i -ésimo ensaio experimental (mmol g^{-1}).

A função objetivo definida pela Equação (3.11) foi minimizada pelo método de Nelder & Mead (1965).

3.3 Modelo da adsorção em coluna de leito fixo

Esta seção apresenta o desenvolvimento do modelo matemático de biossorção em coluna de leito fixo utilizado neste trabalho (COULSON; RICHARDSON, 1998; THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

A Figura 3.3 representa o processo de adsorção de um componente j de uma solução em uma coluna de leito fixo.

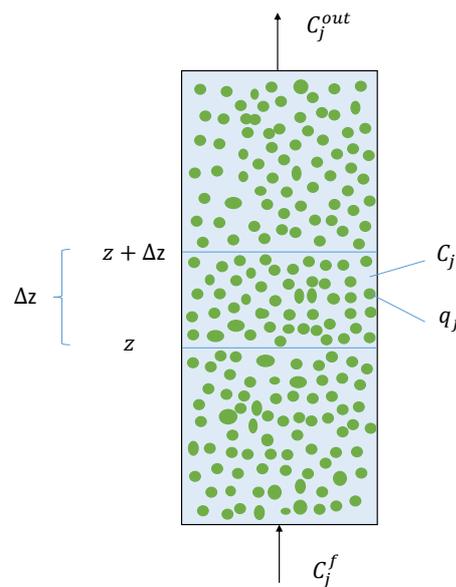


Figura 3.3 – Representação de uma coluna de adsorção.

Uma solução com concentração do componente j denotada por C_j^f é alimentada pela base de uma coluna empacotada com o material adsorvente. A medida em que a solução percorre o leito, ocorre o processo de adsorção, na qual parte do componente j é transferido da fase fluida para a fase sólida. Após percorrer toda a extensão da coluna, a solução deixa a coluna com concentração C_j^{out} . Definindo-se uma região da coluna, pode-se denominar de C_j a concentração do componente j na fase fluida e q_j a concentração de j na fase sólida da região avaliada.

O modelo matemático que representa a adsorção em coluna de leito fixo foi obtido através de balanços de massa do componente j nas fases sólida e fluida. As seguintes considerações foram observadas:

- Processo isotérmico e isobárico;
- Propriedades físicas constantes;
- Porosidade do leito constante;
- Resistência a transferência de massa radial desprezível;

Para a realização dos balanços de massa, definiu-se como volume de controle a região da coluna $A\Delta z$, sendo A , a área da coluna transversal ao fluxo e Δz o comprimento axial do volume de controle, conforme observado na Figura 3.3.

O balanço de massa do componente j na fase fluida é dado em função dos termos de entrada, saída e acúmulo do componente no volume de controle:

$$E - S = Ac \quad (3.12)$$

Em que E é a entrada total de massa do componente j no volume de controle (mmol min^{-1}), S é a saída total de massa do componente j do volume de controle (mmol min^{-1}) e Ac é o acúmulo de massa do componente j no volume de controle (mmol min^{-1}).

Pode-se escrever o termo de entrada (E) de massa do componente j em z em função de efeitos convectivos e difusivos como:

$$E = (u_0 AC_j - A\varepsilon D_{Lj} \frac{\partial C_j}{\partial z})_z \quad (3.13)$$

Em que E é a entrada total de massa do componente j no volume de controle (mmol min^{-1}), u_0 é a velocidade intersticial do fluido que percorre o leito (cm min^{-1}), A é a área do leito transversal a direção axial da coluna (cm^2), C_j é a concentração do componente j na fase fluida (mmol L^{-1}), ε é a porosidade do leito, D_{Lj} é o coeficiente de dispersão axial do componente j ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$) e z é a coordenada espacial na direção axial do leito (cm).

De forma análoga, a saída de massa em $z + \Delta z$, devido a efeitos convectivos e difusivos pode ser escrita como:

$$S_1 = (u_0 AC_j - A\varepsilon D_{Lj} \frac{\partial C_j}{\partial z})_{z+\Delta z} \quad (3.14)$$

Em que S_1 é a saída de massa do componente j do volume de controle pelos efeitos convectivos e difusivos (mmol min^{-1}), u_0 é a velocidade intersticial do fluido que percorre o leito (cm min^{-1}), A é a área do leito transversal a direção axial da coluna (cm^2), C_j é a

concentração do componente j na fase fluida (mmol L^{-1}), ε é a porosidade do leito, D_{Lj} é o coeficiente de dispersão axial do componente j ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$) e z é a coordenada espacial na direção axial do leito (cm).

Além da saída de massa por convecção e difusão, existe a saída de massa pelo processo de adsorção, na qual uma fração do componente j deixa a fase fluida migrando para o adsorvente (fase sólida). Este termo é representado por:

$$S_2 = \rho_L A \Delta z \frac{\partial q_j}{\partial t} \quad (3.15)$$

Em que S_2 é a saída de massa por transferência de massa da fase fluida para a sólida no volume de controle (mmol min^{-1}), ρ_L é a densidade do leito (g L^{-1}), A é a área do leito transversal a direção axial da coluna (cm^2), q_j é a concentração do componente j no adsorvente (mmol g^{-1}) e t é o tempo do processo (min).

Portanto, o termo de saída (S) deve contemplar tanto a saída de massa por convecção e difusão como a saída de massa devido a migração para a fase sólida, conforme a Equação (3.16):

$$S = S_1 + S_2 \quad (3.16)$$

Em que S é a saída total de massa do componente j do volume de controle (mmol min^{-1}), S_1 é a saída de massa do componente j do volume de controle pelos efeitos convectivos e difusivos (mmol min^{-1}) e S_2 é a saída de massa por transferência de massa da fase fluida para a sólida no volume de controle (mmol min^{-1}).

O termo de acúmulo do componente j na fase líquida é escrito como:

$$Ac = \varepsilon A \Delta z \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (3.17)$$

Em que Ac é o acúmulo de massa do componente j no volume de controle (mmol min^{-1}), ε é a porosidade do leito, z é a coordenada espacial na direção axial do leito (cm), C_j é a concentração do componente j na fase fluida (mmol L^{-1}) e t é o tempo de operação do processo de adsorção (min).

Substituindo-se as Equações (3.13), (3.16), (3.17) em (3.12) e dividindo-se pela área (A):

$$(u_0 \varepsilon C_j)_z - (u_0 \varepsilon C_j)_{z+\Delta z} - (\varepsilon D_{Lj} \frac{\partial C_j}{\partial z})_z + (\varepsilon D_{Lj} \frac{\partial C_j}{\partial z})_{z+\Delta z} - \rho_L \Delta z \frac{\partial q_j}{\partial t} = \varepsilon \Delta z \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (3.18)$$

Em que u_0 é a velocidade intersticial do fluido que percorre o leito (cm min^{-1}), ε é a porosidade do leito, C_j é a concentração do componente j na fase fluida (mmol L^{-1}), D_{Lj}

é o coeficiente de dispersão axial do componente j ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$), ρ_L é a densidade do leito (g L^{-1}), z é a coordenada espacial na direção axial do leito (cm), q_j é a concentração do componente j no adsorvente (mmol g^{-1}) e t é o tempo do processo (min).

Dividindo a Equação (3.18) por $\varepsilon\Delta z$, tomando o limite com $\Delta z \rightarrow 0$ e aplicando a definição da derivada chega-se a Equação (3.19):

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \frac{\rho_L}{\varepsilon} \frac{\partial q_j}{\partial t} = -u_0 \frac{\partial C_j}{\partial z} + D_{Lj} \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} \quad (3.19)$$

Em que C_j é a concentração do componente j na fase fluida (mmol L^{-1}), t é o tempo do processo (min), ρ_L é a densidade do leito (g L^{-1}), ε é a porosidade do leito, q_j é a concentração do componente j no adsorvente (mmol g^{-1}), u_0 é a velocidade intersticial do fluido que percorre o leito (cm min^{-1}), z é a coordenada espacial na direção axial do leito (cm) e D_{Lj} é o coeficiente de dispersão axial do componente j ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$).

As condições iniciais são dadas por:

$$C_j(z, 0) = 0 \quad (3.20)$$

$$q_j(z, 0) = 0 \quad (3.21)$$

e as condições de contorno são:

em $z = 0$

$$\left. \frac{\partial C_j}{\partial z} \right|_{z=0} = \frac{u_0}{D_{Lj}} (C_j(0, t) - C_j^f) \quad (3.22)$$

em $z = L$

$$\left. \frac{\partial C_j}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (3.23)$$

Para a descrição da cinética de transferência de massa do componente j da fase fluida para sólida ($\frac{\partial q_j}{\partial t}$), três possíveis etapas limitantes foram avaliadas: resistência a transferência de massa externa (RTME), resistência a transferência de massa interna (RTMI) e adsorção nos sítios ativos do material biossorvente (ASB), representadas respectivamente pelas Equações (2.6, 2.7 e 2.8).

No cálculo da taxa de adsorção, independente do modelo utilizado, deve-se conhecer a relação de equilíbrio entre as fases, que geralmente pode ser expressa pela seguinte relação matemática:

$$q_j^* = f_j(C_1^*, C_2^*, C_3^*, \dots, C_m^*) \quad (3.24)$$

Em que q_j^* é a concentração de equilíbrio do componente j no adsorvente (mmol g^{-1}) e C_m^* é a concentração de equilíbrio do m -ésimo componente na fase fluida (mmol L^{-1})

O sistema formado pelas Equações (3.19) a (3.23), em conjunto com a equação cinética que representa a possível etapa limitante do processo, (2.6, 2.7 ou 2.8), compõem o modelo matemático que descreve o processo de adsorção monocomponente ($m=1$) e multicomponente ($m>1$) em leito fixo. Na modelagem monocomponente e multicomponente da biossorção dos metais, o equilíbrio foi descrito pela isoterma de Langmuir.

3.3.1 Adimensionalização do modelo

Para a padronização da escala de valores das variáveis do modelo, de forma a facilitar a convergência de sua solução, as equações foram escritas de forma adimensional. As variáveis tempo (t) e posição axial no leito (z) foram reescritas na forma adimensional como:

$$\tau = \frac{u_0 t}{L} \quad (3.25)$$

$$\xi = \frac{z}{L} \quad (3.26)$$

Em que τ é a coordenada de tempo adimensional, u_0 é a velocidade intersticial do fluido que percorre o leito (cm min^{-1}), t é o tempo do processo (min), L é o comprimento do leito (cm), ξ é a coordenada adimensional na direção da altura do leito e z é a coordenada espacial na direção axial do leito (cm).

O parâmetro τ pode ser interpretado como o número de vezes que a solução contendo o componente j percorre a distância L do leito com uma velocidade intersticial u_0 , já o parâmetro ξ adimensionaliza o comprimento da coluna de forma que $\xi \in [0, 1]$. Substituindo-se as Equações (3.26) e (3.25) na Equação (3.19) obtém-se:

$$\frac{\partial C_j}{\partial \tau} + \frac{\rho_L}{\varepsilon} \frac{\partial q_j}{\partial \tau} = -\frac{\partial C_j}{\partial \xi} + \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_j}{\partial \xi^2} \quad (3.27)$$

Em que C_j é a concentração do componente j na fase fluida (mmol L^{-1}), τ é a coordenada de tempo adimensional, ρ_L é a densidade do leito (g L^{-1}), ε é a porosidade do leito, q_j é a concentração do componente j no adsorvente (mmol g^{-1}) e ξ é a coordenada adimensional na direção da altura do leito.

Pe corresponde ao número adimensional de Péclet, que é definido como a razão entre a taxa de advecção e taxa de difusão do componente j :

$$Pe = \frac{Lu_0}{D_{Lj}} \quad (3.28)$$

Em que Pe é o número adimensional de Peclet, L é o comprimento do leito (cm), u_0 é a velocidade intersticial do fluido que percorre o leito (cm min^{-1}) e D_{Lj} é o coeficiente de dispersão axial do componente j ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$).

As variáveis de concentração do componente j na fase fluida e sólida, C_j e q_j respectivamente, também foram escritas na forma adimensional, de forma que $X_j \in [0, 1]$ e $Y_j \in [0, 1]$:

$$X_j = \frac{C_j}{C_j^f} \quad (3.29)$$

$$Y_j = \frac{q_j}{q_{max}} \quad (3.30)$$

Em que X_j é a concentração adimensional do componente j na fase fluida, C_j é a concentração do componente j na fase fluida (mmol L^{-1}), C_j^f é a concentração de alimentação do componente j na fase fluida (mmol L^{-1}), Y_j é a concentração adimensional do componente j na fase sólida, q_j é a concentração do componente j na fase sólida (mmol g^{-1}) e q_{max} é a capacidade máxima de retenção de um determinado soluto, ou mistura, pelo material bioissorvente.

Substituindo-se as Equações (3.29) e (3.30) em (3.27):

$$\frac{\partial X_j}{\partial \tau} + \beta_j \frac{\partial Y_j}{\partial \tau} = -\frac{\partial X_j}{\partial \xi} + \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 X_j}{\partial \xi^2} \quad (3.31)$$

Em que X_j é a concentração adimensional do componente j na fase fluida, τ é a coordenada de tempo adimensional, Y_j é a concentração adimensional do componente j na fase sólida, ξ é a coordenada adimensional na direção da altura do leito e Pe é o número de Peclet. O termo β_j é dado por:

$$\beta_j = \frac{\rho_L q_{max}}{\varepsilon C_j^f} \quad (3.32)$$

Em que β_j é o termo adimensional relacionado ao balanço de massa na fase sólida, ρ_L é a densidade do leito (g L^{-1}), q_{max} é a capacidade máxima de retenção de um determinado soluto, ou mistura, pelo material bioissorvente, ε é a porosidade do leito e C_j^f é a concentração de alimentação do componente j na fase fluida (mmol L^{-1}).

A equação do balanço de massa na fase sólida que representa a etapa limitante de transferência de massa do metal ou mistura de metais da fase fluida para a sólida, também pode ser escrita na forma adimensional.

Substituindo-se as Equações (3.25), (3.29) e (3.30) na Equação (2.6), obtém-se a forma adimensionalizada do modelo cinético RTME.

$$\frac{\partial Y_j}{\partial \tau} = \frac{\alpha_{f,j}}{\beta_j} (X_j - X_j^*) \quad (3.33)$$

Em que Y_j é a concentração adimensional do componente j na fase sólida, τ é a coordenada de tempo adimensional, β_j é o termo adimensional relacionado ao balanço de massa na fase sólida, X_j é a concentração adimensional do componente j na fase fluida e X_j^* é a concentração adimensional de equilíbrio do componente j na fase fluida. O termo $\alpha_{f,j}$ é o coeficiente global adimensionalizado de transferência de massa do componente j na fase fluida e é dado por:

$$\alpha_{f,j} = \frac{K_{f,j}L}{u_0} \quad (3.34)$$

Em que $K_{f,j}$ é o coeficiente de transferência de massa do componente j na fase fluida (min^{-1}), L é a altura do leito (cm) e u_0 é a velocidade intersticial do fluido que percorre o leito (cm min^{-1})

Substituindo-se as Equações (3.25) e (3.30) na Equação (2.7), obtém-se obtém-se a forma adimensionalizada do modelo cinético RTMI.

$$\frac{\partial Y_j}{\partial \tau} = -\alpha_{s,j} (Y_j - Y_j^*) \quad (3.35)$$

Em que Y_j é a concentração adimensional do componente j na fase sólida, τ é a coordenada de tempo adimensional e Y_j^* é a concentração adimensional de equilíbrio do componente j no sorvente. O termo $\alpha_{s,j}$ é o coeficiente global adimensionalizado de transferência de massa do componente j na fase sólida e é dado por:

$$\alpha_{s,j} = \frac{K_{s,j}L}{u_0} \quad (3.36)$$

Em que $K_{s,j}$ é o coeficiente de transferência de massa do componente j no adsorvente (min^{-1}), L é a altura do leito (cm) e u_0 é a velocidade intersticial do fluido que percorre o leito (cm min^{-1}).

Substituindo-se as Equações (3.25), 3.29 (3.30) na Equação (2.8), obtém-se a forma adimensionalizada do modelo cinético ASB com equilíbrio representado pela isoterma de Langmuir.

$$\frac{\partial Y_j}{\partial \tau} = \alpha_{a,j} \left(1 - \sum_{i=1}^m Y_i^*\right) C_j^f X_j - \frac{\alpha_{a,j}}{b_j} Y_j \quad (3.37)$$

Em que Y_j é a concentração adimensional do componente j na fase sólida, τ é a coordenada de tempo adimensional, C_j^f é a concentração de alimentação do componente j na fase fluida (mmol L^{-1}), X_j é a concentração adimensional do componente j na fase fluida e b_j é a constante de afinidade do modelo de Langmuir (L mmol^{-1}). O termo $\alpha_{a,j}$ é o coeficiente global adimensionalizado da adsorção no sítio ativo de acordo com o modelo isotérmico de Langmuir e é dado por:

$$\alpha_{a,j} = \frac{K_{a,j}L}{u_0} \quad (3.38)$$

Em que $K_{a,j}$ é a constante cinética de adsorção nos sítios ativos da espécie j de acordo com o modelo de Langmuir ($\text{L mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$), L é a altura do leito (cm) e u_0 é a velocidade intersticial do fluido que percorre o leito (cm min^{-1}).

Com as adimensionalizações sugeridas nas Equações (3.25), (3.26), (3.29) e (3.30), as condições iniciais representadas pelas Equações (3.20) e (3.21) tornam-se respectivamente:

$$X_j(\xi, 0) = 0 \quad (3.39)$$

$$Y_j(\xi, 0) = 0 \quad (3.40)$$

De forma análoga, as condições de contorno definidas pelas Equações (3.22) e (3.23), passam a ser escritas respectivamente como:

$$\left. \frac{\partial X_j}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = Pe[X_j(0, \tau) - 1] \quad (3.41)$$

$$\left. \frac{\partial X_j}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = 0 \quad (3.42)$$

3.3.2 Discretização e resolução do modelo de adsorção em coluna de leito fixo

Esta seção demonstra a resolução do modelo de adsorção para m componentes cuja etapa limitante é a transferência de massa no sólido, descrita pela Equação (2.7). Para as demais hipóteses, procede-se de maneira semelhante, alterando-se apenas a equação que representa o balanço de massa na fase sólida do processo.

Após a adimensionalização das equações do modelo, utilizando-se das variáveis τ , ξ , X_j e Y_j conforme descrito anteriormente, o sistema de equações a ser resolvido passa a ser composto pelas Equações (3.31) e (3.35) com condições iniciais e de contorno descritas respectivamente de acordo com as Equações (3.39), (3.40), (3.41) e (3.42).

Este sistema de equações pode ser resolvido através do Método das Linhas, que consiste em discretizar todas as variáveis, menos uma, nas equações diferenciais parciais (EDP's), transformando-as em um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO's) (LONEY, 2006). O sistema de equações diferenciais parciais pode ser discretizado com relação à coordenada espacial adimensional (ξ), resultando em um sistema de equações diferenciais ordinárias com relação ao coordenada de tempo adimensional (τ).

A Figura 3.4 mostra como o domínio espacial foi dividido em n pontos.

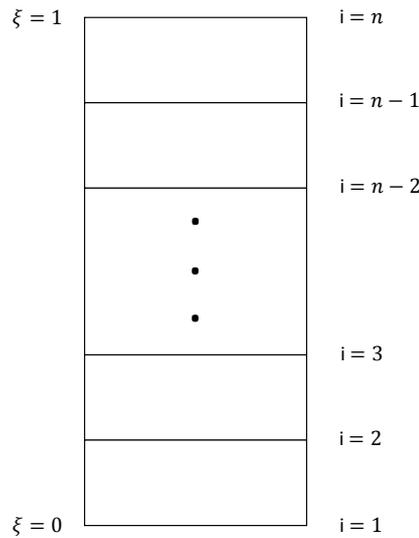


Figura 3.4 – Representação da malha de discretização da coordenada adimensional na direção axial.

Para a discretização da variável espacial adimensional ξ , foram utilizadas diferenças finitas centrais de primeira e segunda ordem, conforme demonstrado nas Equações (3.43) e (3.44) respectivamente:

$$\frac{\partial X_j}{\partial \xi} = \frac{X_{j,i+1} - X_{j,i-1}}{2h} + O(h^2) \quad (3.43)$$

$$\frac{\partial^2 X_j}{\partial \xi^2} = \frac{X_{j,i+1} - 2X_{j,i} + X_{j,i-1}}{h^2} + O(h^2) \quad (3.44)$$

Em que:

$$h = \frac{1}{n-1} \quad (3.45)$$

Discretizando a Equação (3.35), obtém-se:

$$\frac{\partial Y_{j,i}}{\partial \tau} = -\alpha_{s,j}(Y_{j,i} - Y_{j,i}^*) \quad (3.46)$$

Sendo:

$$Y_{j,i}^* = f_j(X_{1,i}^*, X_{2,i}^*, X_{3,i}^*, \dots, X_{m,i}^*) \quad (3.47)$$

Discretizando a Equação (3.31), para $i = 2 \dots n - 1$, obtém-se:

$$\frac{\partial X_{j,1}}{\partial \tau} = \beta_j \alpha_{s,j}(Y_{j,i} - Y_{j,i}^*) - \frac{X_{j,i+1} - X_{j,i-1}}{2h} + \frac{1}{Pe} \frac{X_{j,i+1} - 2X_{j,i} + X_{j,i-1}}{h^2} \quad (3.48)$$

A Equação (3.48) é válida para os pontos centrais de discretização. Desta forma, é necessário também, obter equações diferenciais para as fronteiras do leito, ou seja, $i = 1$ e $i = n$.

A Figura (3.5) representa o primeiro elemento de discretização, ou seja, a entrada do leito com ($\xi = 0$) e ($i = 1$):

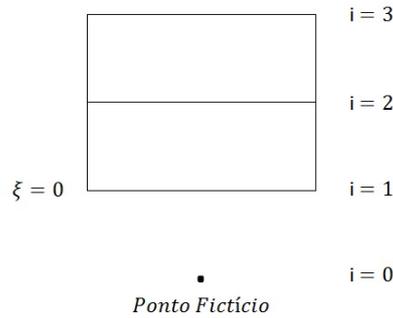


Figura 3.5 – Elemento inicial de discretização (entrada do leito).

Discretizando a condição de contorno na entrada do leito dada pela Equação (3.41):

$$\frac{X_{j,2} - X_{j,0}}{2h} = Pe(X_{j,1} - 1) \quad (3.49)$$

Isolando-se $X_{j,0}$ na Equação (3.49) e substituindo-se na Equação (3.48), chega-se a equação discretizada para o ponto $i = 1$:

$$\frac{\partial X_{j,1}}{\partial \tau} = \beta_j \alpha_{s,j}(Y_{j,i} - Y_{j,i}^*) - \frac{2hPe(X_{j,i} - 1)}{2h} + \frac{1}{Pe} \frac{2X_{j,2} - 2X_{j,1}(1 + hPe) + 2hPe}{h^2} \quad (3.50)$$

De forma análoga, a Figura 3.6 representa o último elemento de discretização, ou seja, a saída do leito com ($\xi = 1$) e ($i = n$):

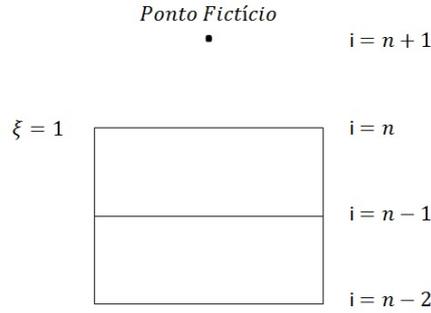


Figura 3.6 – Elemento final de discretização (saída do leito).

Discretizando a condição de contorno na saída do leito dada pela Equação (3.42):

$$\frac{X_{j,n+1} - X_{j,n-1}}{2h} = 0 \quad (3.51)$$

Isolando-se $X_{j,n+1}$ na Equação (3.51) e substituindo-se na Equação (3.48), chega-se a equação discretizada para o ponto $i = n$:

$$\frac{\partial X_{j,n}}{\partial \tau} = \beta_j \alpha_{sj} (Y_{j,i} - Y_{j,i}^*) + \frac{1}{Pe} \frac{2X_{j,n-1} - 2X_{j,n}}{h^2} \quad (3.52)$$

As condições iniciais podem ser escritas para m componentes e n pontos como:

$$X_{j,i} = 0 \quad (3.53)$$

$$Y_{j,i} = 0 \quad (3.54)$$

Para $j = 1, 2, \dots, m$ e $i = 1, 2, \dots, n$.

Portanto, tem-se um conjunto de $2mn$ equações diferenciais ordinárias com relação à variável tempo adimensional (τ). Para melhor organização, as duas matrizes de equações diferenciais $X_{j,i}$ e $Y_{j,i}$ podem ser agrupadas em um único vetor, W_k , em que $k = 1, 2, 3, \dots, 2mn$.

Para $k = 1, 2, \dots, mn$ ($j = 1, 2, \dots, m$ e $i = 1, 2, \dots, n$)

$$W_k = X_{j,i} \quad k = n(j - 1) + i \quad (3.55)$$

Para $k = mn + 1, \dots, 2mn$ ($j = 1, 2, \dots, m$ e $i = 1, 2, \dots, n$)

$$W_k = Y_{j,i} \quad k = mn + n(j - 1) + i \quad (3.56)$$

Fazendo as modificações acima propostas na Equação (3.48), para $j = 1, 2, \dots, m$ e $i = 2, \dots, n - 1$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial W_{n(j-1)+i}}{\partial \tau} &= \beta_j \alpha_{sj} (W_{nm+n(j-1)+i} - W_{nm+n(j-1)+i}^*) \\ &\quad - \frac{W_{n(j-1)+i+1} - W_{n(j-1)+i-1}}{2h} \\ &\quad + \frac{1}{Pe} \frac{W_{n(j-1)+i+1} - 2W_{n(j-1)+i} + W_{n(j-1)+i-1}}{h^2} \end{aligned} \quad (3.57)$$

Substituindo-se W_k na Equação (3.50) que representa o balanço de massa na entrada do leito, para $j = 1, 2, \dots, m$ e $i = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial W_{n(j-1)+1}}{\partial \tau} &= \beta_j \alpha_{sj} (W_{nm+n(j-1)+1} - W_{nm+n(j-1)+1}^*) \\ &\quad - \frac{2hPe(W_{n(j-1)+1} - W_{n(j-1)+i-1} - 1)}{2h} \\ &\quad + \frac{1}{Pe} \frac{2W_{n(j-1)+2} - 2W_{n(j-1)+1}(1 + hPe) + 2hPe}{h^2} \end{aligned} \quad (3.58)$$

Substituindo-se W_k na Equação (3.52) que representa o balanço de massa na saída do leito, para $j = 1, 2, \dots, m$ e $i = n$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial W_{n(j-1)+n}}{\partial \tau} &= \beta_j \alpha_{sj} (W_{nm+n(j-1)+n} - W_{nm+n(j-1)+n}^*) \\ &\quad + \frac{1}{Pe} \frac{2W_{n(j-1)+n-1} - 2W_{n(j-1)+n}}{h^2} \end{aligned} \quad (3.59)$$

Substituindo-se W_k na Equação (3.60) que representa o balanço de massa na fase sólida, para $k = mn + 1, \dots, 2mn$ ($j = 1, 2, \dots, m$ e $i = 1, 2, \dots, n$):

$$\frac{\partial W_{nm+n(j-1)+i}}{\partial \tau} = \alpha_{sj} (W_{nm+n(j-1)+i} - W_{nm+n(j-1)+i}^*) \quad (3.60)$$

Em que:

$$W_k^* = f_j(W_i, W_n + i, \dots, W_{(j-1)n+i}, \dots, W_{(m-1)n-i}) \quad (3.61)$$

O sistema de equações representado pelas Equações (3.57) a (3.60) com condições iniciais dadas por (3.53) e (3.54) foi resolvido utilizando o Método de Rosenbrock (1963), codificado no software Maple.

3.3.3 Identificação dos parâmetros do modelo da dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo

No modelo matemático proposto para representar a dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo, é possível distinguir três diferentes tipos de incógnitas. Classificam-se no pri-

meiro grupo aquelas que foram obtidos experimentalmente (L , u_0 , ε e ρ_L). Localizam-se no segundo grupos parâmetros que foram calculados a partir de correlações existentes na literatura. O terceiro grupo de parâmetros é constituído por aqueles que foram ajustados a partir dos dados experimentais da curva de ruptura. O coeficiente de dispersão axial utilizado foi calculado a partir da Equação (4.14). Os coeficientes de transferência de massa no fluido, adsorvente e de adsorção nos sítios ativos $K_{f,j}$, $K_{s,j}$ e $K_{a,j}$, respectivamente, foram estimados pelo método de Nelder & Mead (1965), a partir de dados experimentais das curvas de ruptura e da minimização da seguinte função objetivo:

$$F_{obj} = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_{exp}} \left(\frac{C_{j,i}^{out} \Big|_{exp}}{C_j^f} - \frac{C_{j,i}^{out} \Big|_{mod}}{C_j^f} \right)^2 \quad (3.62)$$

Em que $C_{j,i}^{out} \Big|_{exp}$ corresponde a concentração do componente j na saída da coluna obtida experimentalmente, $C_{j,i}^{out} \Big|_{mod}$ é a concentração do componente j na saída da coluna obtida pelo modelo, C_j^f é a concentração de alimentação do componente j , m é o número de componentes avaliados em solução e n_{exp} é o número de dados experimentais de adsorção.

4 Materiais e métodos

A alga marinha *Sargassum filipendula* utilizada nos experimentos foi coletada no litoral de São Paulo em novembro de 2012. Após a coleta, foi lavada com água destilada, seca em estufa por 24 h na temperatura de 60 °C (ROCHA et al., 2006) e triturada. A alga seca foi então armazenada em embalagens plásticas vedadas dispostas em abrigo de umidade.

4.1 Extração do alginato

A extração do alginato foi realizada de acordo com o método de McHugh (1987). Inicialmente, 15 g da alga *Sargassum filipendula* foram colocadas em contato com solução aquosa de formaldeído 0,4 % em volume sob agitação por 30 minutos. O material foi lavado com água destilada e então colocado em contato com 500 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹ sob agitação por 2 horas. De acordo com Bertagnolli et al. (2014b), essas duas etapas de lavagem têm o objetivo de retirar os compostos fenólicos e clarificar o material. A extração propriamente dita foi realizada utilizando-se solução de carbonato de sódio com concentração de 20 g L⁻¹, temperatura controlada em 60 °C sob agitação por 5 horas. A mistura altamente viscosa foi filtrada a vácuo para a separação do resíduo do processo. O alginato presente no filtrado foi precipitado com solução de etanol na proporção 1:1 em volume. Gomez et al. (2009) justifica a utilização do etanol na extração do alginato por conduzir a um melhor rendimento e melhores propriedades reológicas, com um menor número de etapas de extração. O resíduo foi então lavado com água destilada, visando o máximo de eliminação possível dos resquícios de solução viscosa ainda aderida na superfície do resíduo sólido de extração. O resíduo lavado, juntamente com o alginato extraído foram secos em estufa com circulação de ar por 24 horas com temperatura de 60 °C. As etapas de extração encontram-se esquematizadas na Figura 4.1. O rendimento de alginato e resíduo obtidos na extração foi calculado com auxílio das Equações (4.1) e (4.2):

$$\% \text{ Rendimento (alg.)} = \left(\frac{\text{massa do alginato após a secagem (g)}}{\text{massa de alga antes da extração em base seca (g)}} \right) \cdot 100 \quad (4.1)$$

$$\% \text{ Rendimento (res.)} = \left(\frac{\text{massa do resíduo após a secagem (g)}}{\text{massa de alga antes da extração em base seca (g)}} \right) \cdot 100 \quad (4.2)$$

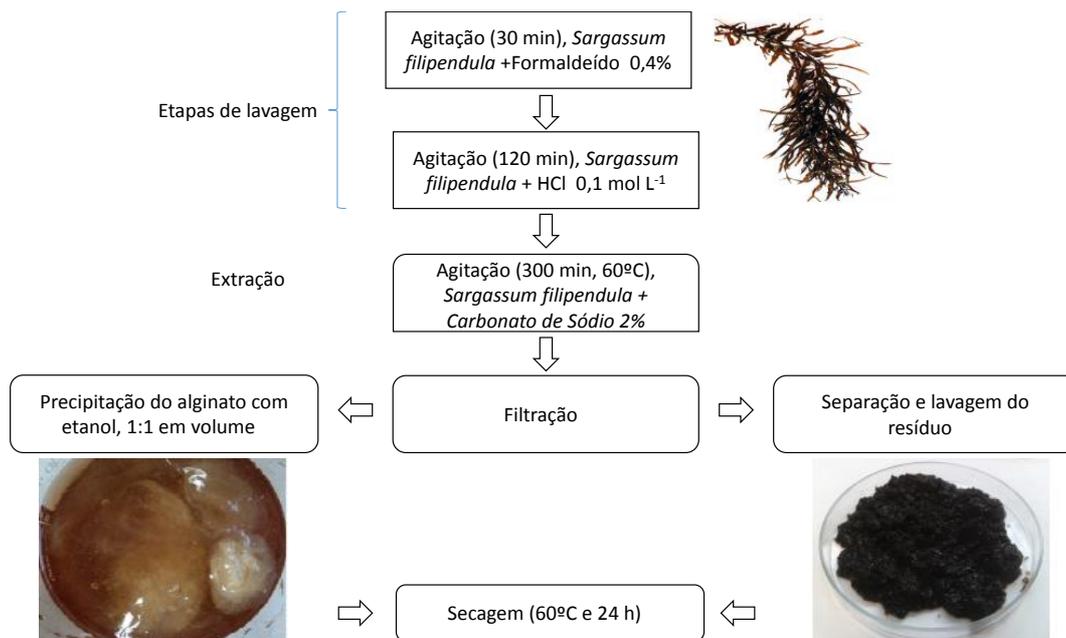


Figura 4.1 – Esquema das etapas de extração do alginato. Fonte: Adaptado de Bertagnolli (2013).

4.2 Preparo do resíduo de extração para utilização como biosorvente

Compostos orgânicos como proteínas e carboidratos, presentes nas algas marinhas, podem ser dissolvidos durante o processo de adsorção e levar ao aumento do pH da solução (YANG; CHEN, 2008). O processo de extração do alginato é realizado em meio básico com carbonato de sódio, ocasionando um aumento do pH do resíduo deste processo. O aumento do pH pode causar a precipitação dos metais ou ainda a complexação dos metais com ligantes solúveis liberados pelo biosorvente, diminuindo a capacidade de remoção destes metais pelo processo de biossorção (KLEINÜBING et al., 2010).

Assim, o resíduo da extração do alginato da alga marinha *Sargassum filipendula*, a ser avaliado na biossorção dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II), sofreu um processo de acidificação. O tratamento ácido consistiu do ajuste do pH com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ até a estabilização no valor 4,0 da mistura empregando-se 5 g do resíduo imersos em 500 mL de água destilada. O resíduo de extração do alginato acidificado (REA), separado por filtração após este processo, foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas e então armazenado para utilização posterior nos ensaios de biossorção.

4.2.1 Análise granulométrica do resíduo de extração

O estudo de distribuição granulométrica foi realizado no bioissorvente REA para determinação do tamanho médio das partículas a serem usadas nos ensaios de bioissorção.

Para esta análise, uma quantidade de aproximadamente 150 g de resíduo acidificado foi colocado no topo de um conjunto de peneiras vibratórias (12, 14, 16, 20, 28, 32, 35, 42, 48, 80, 100, 200, 270 e 325 mesh) com tempo de peneiramento de 15 minutos. O processo de peneiramento foi repetido até não haver mais variações de massa do resíduo nas peneiras.

Para determinação do diâmetro médio das partículas do bioissorvente, utilizou-se do conceito de diâmetro médio de Sauter (\bar{D}_{ST}), dado pela Equação (4.3):

$$\bar{D}_{ST} = \frac{1}{\sum \frac{\Delta\phi_i}{\bar{D}_i}} \quad (4.3)$$

Sendo:

$$\Delta\phi_i = \frac{m_i}{M} \quad (4.4)$$

Em que $\Delta\phi_i$ é a fração mássica retida na peneira i , m_i é a massa retida sobre a peneira i (g) e M é a massa total da amostra (g).

$$\bar{D}_i = \frac{D_i + D_{i-1}}{2} \quad (4.5)$$

Em que \bar{D}_i é o diâmetro médio entre as peneiras i e $i-1$ (mm), D_i é o diâmetro da peneira i (mm) e D_{i-1} é o diâmetro da peneira imediatamente superior a peneira i (mm).

A distribuição granulométrica do resíduo acidificado foi também ajustada aos modelos teóricos de distribuição de Gates-Gaudin-Schulman (GGS) e Rosin-Rammler-Bennet (RRB). O ajuste de ambos os modelos foi realizado de forma não-linear através do método dos mínimos quadrados.

4.2.1.1 Modelo de Gates-Gaudin-Schulman (GGS)

A equação do modelo GGS é dada por:

$$y = \left(\frac{D}{K_{GGS}} \right)^{m_{GGS}} \quad (4.6)$$

Em que y representa a fração mássica da amostra que é menor que o diâmetro D , K_{GGS} e m_{GGS} são os parâmetros do modelo de distribuição GGS.

4.2.1.2 Modelo de Rosin-Rammler-Bennet (RRB)

O modelo de distribuição granulométrica RRR é representado pela Equação (4.7):

$$y = 1 - e^{-\left(\frac{D}{D_{RRB}}\right)^{n_{RRB}}} \quad (4.7)$$

Em que y representa a fração mássica da amostra que é menor que o diâmetro D , D_{RRB} e n_{RRB} são os parâmetros do modelo RRB.

4.3 Análise da área superficial do bioissorvente

A superfície específica e porosidade do adsorvente REA foram calculadas por fisissorção de nitrogênio (77 K) utilizando equipamento Quantachrome - Nova 2000, no qual isotermas de adsorção-dessorção foram avaliadas na faixa de pressão relativa entre 10^{-6} e 1. O período de degaseificação foi de 5 h com temperatura de 60°C.

A área superficial S_{BET} foi determinada pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) (BRUNAUER et al., 1938), o volume total de poros (V_p) pelo método do ponto único em $p/p_0 = 0,988$ e o diâmetro médio de poros (d_p) pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT et al., 1951).

4.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Com o objetivo de identificar os grupos funcionais da biomassa REA que interagem com os íons metálicos, realizou-se a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Os espectros foram registrados na faixa entre 650 e 4000 cm^{-1} utilizando Micro Sonda de Infravermelho para microscopia ótica IlluminatIR II. As análises foram efetuadas no resíduo de extração do alginato acidificado antes e após a saturação por adsorção dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II).

4.5 Solução de metais

4.5.1 Preparo das soluções sintéticas metálicas

As soluções sintéticas contendo os íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) foram preparadas a partir da dissolução de quantidade apropriada dos sais de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com grau de pureza analítica, em água deionizada. O pH das soluções de metais pesados foi ajustado no valor 4 utilizando solução de HNO_3 0,1 mol L^{-1} .

4.5.2 Quantificação dos metais

Inicialmente, as amostras foram filtradas a vácuo com membranas de 0,45 mm para garantir a separação entre a fase líquida e o adsorvente. A concentração dos metais pesados em solução foi então determinada pelo método de espectrometria de absorção atômica no equipamento Perkin-Elmer AAnalyst 700.

As curvas de calibração foram estabelecidas a partir de soluções estoque diluídas com concentração na faixa de 0-4 ppm, 0-2 ppm e 0-5 ppm para Cu(II), Ni(II) e Zn(II), respectivamente. Os comprimentos de onda utilizados foram de 324,8 nm para o Cu(II), 232 nm para Ni(II) e 213,9 nm para Zn(II).

4.5.3 Especificação dos metais

Para avaliar as diferentes espécies iônicas presentes nas soluções de metais, diagramas de especificação para os elementos cobre, níquel e zinco foram simulados no software HYDRA (Hydrochemical Equilibrium-Constant Database). Este software utiliza o modelo termodinâmico de Debye & Hückel (1923), considerando para o cálculo das constantes de equilíbrio somente as propriedades das soluções aquosas (concentração, pH e força iônica).

A especificação foi realizada para os metais cobre, níquel e zinco em sistemas isolados e também em mistura ternária. No processo, levou-se em conta as razões estequiométricas dos sais utilizados no preparo das soluções de metais.

As concentrações analisadas foram as máximas utilizadas nos experimentos: 4 mmol L⁻¹ para os sistemas isolados e 3 mmol L⁻¹ para o sistema ternário.

4.6 Testes preliminares de biossorção

Testes preliminares foram realizados para a avaliação de parâmetros que podem influenciar na capacidade de biossorção de metais pesados pela biomassa REA.

Os ensaios preliminares de adsorção foram desenvolvidos em sistemas batelada e monocomponentes, com dosagem de biossorvente de 6 mg L⁻¹ e concentração inicial de 0,5 mmol L⁻¹ para cada metal avaliado (i.e., Cu(II), Ni(II) e Zn(II)). A concentração escolhida para os ensaios foi relativamente baixa, pois o processo de adsorção, em geral, se propõe a ser utilizado como um tratamento complementar que atua a níveis de traço.

Os ensaios foram conduzidos no interior de um shaker com agitação de 100 rpm e temperatura controlada. Após atingir o equilíbrio, as amostras foram filtradas a vácuo e a concentração dos metais na fase líquida foi determinada por espectrometria de absorção atômica. A Equação (4.8) foi utilizada para calcular o percentual de metal removido nos

testes preliminares.

$$\%R_j = \frac{C_j^0 - C_j^*}{C_j^0} \cdot 100 \quad (4.8)$$

Em que $\%R_j$ é o percentual do metal j removido em cada ensaio, C_j^0 é a concentração inicial do metal j em solução (mmol L^{-1}) e C_j^* é a concentração de equilíbrio do metal j em solução (mmol L^{-1}).

A influência da granulometria do bioissorvente REA e temperatura do processo na adsorção dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) foram investigadas nos testes preliminares.

Para avaliação da influência da granulometria, 4 diferentes grupos com diâmetros de partículas médios de 0,55; 0,92; 1,06 e 0,61 mm foram testados. O tamanho de partícula médio de 0,61 mm corresponde a média de toda a distribuição granulométrica da biomassa utilizada neste trabalho. Na avaliação do efeito da temperatura no processo de adsorção dos metais, os seguintes valores foram estudados: 25, 35 e 45°C.

Os resultados destes testes foram analisados por meio de ferramentas estatísticas (i.e., Análise de Variância e Teste de Tukey (1953) para comparação de médias, ambos com nível de significância de 95%), com o intuito de verificar se os efeitos de tamanho de partícula e temperatura influenciam de forma significativa o processo de adsorção dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) pelo bioissorvente REA.

As melhores condições observadas nos testes preliminares foram utilizadas nos experimentos subsequentes deste trabalho.

4.7 Bioissorção em batelada

Para avaliação da capacidade de remoção de metais pesados pelo resíduo de extração do alginato da alga *Sargassum filipendula* (REA) em batelada, realizou-se o estudo de bioissorção do sistema binário Cu(II)-Ni(II) com condições definidas pelos testes preliminares.

4.7.1 Equilíbrio binário de bioissorção em batelada

Para estudo do equilíbrio binário de remoção dos íons Cu(II) e Ni(II), ensaios de adsorção foram realizados com diferentes combinações de concentrações iniciais destes íons, variando entre 0 e 3 mmol L^{-1} . Cada uma destas combinações foi obtida através da mistura entre uma solução de estoque monocomponente de Cu(II) 4 mmol L^{-1} e uma de Ni(II) 4 mmol L^{-1} em proporção pré-definida.

Os experimentos foram realizados com dosagem de biomassa de REA de 2 g L^{-1} , agitação constante de 100 rpm, temperatura controlada em 25°C, pH 4, por um período de 8 horas. Após o término do processo de adsorção, para cada ensaio, a fase líquida foi separada

do adsorvente através de um sistema de filtração a vácuo. A concentração inicial e final da fase líquida de cada ensaio foi determinada pelo método de espectrofotometria de absorção atômica e a quantidade de metal removida no equilíbrio para cada metal j (q_j^*) foi calculada por meio do balanço de massa no equilíbrio (Equação (4.9)).

$$q_j^* = \frac{V(C_j^0 - C_j^*)}{m_s} \quad (4.9)$$

Em que q_j^* é a quantidade de metal j removida no equilíbrio (mmol g^{-1}), V é o volume de solução (L), C_j^* é a concentração de equilíbrio do metal j na fase líquida (mmol L^{-1}), C_j^0 é a concentração inicial do metal j em solução (mmol L^{-1}) e m_s é a massa do bioadsorvente REA (g).

Os dados de equilíbrio obtidos neste experimento foram analisados e utilizados na obtenção dos parâmetros dos modelos de equilíbrio apresentados na Seção 2.3.2.

4.7.2 Cinética binária de bioadsorção em batelada

Ensaio cinéticos de adsorção em batelada foram realizados utilizando-se soluções binárias de Cu(II) e Ni(II) com concentrações iniciais pré-definidas: i) (1 mmol Cu(II) L^{-1} + 1 mmol Ni(II) L^{-1}), ii) (2 mmol Cu(II) L^{-1} + 2 mmol Ni(II) L^{-1}) e iii) (3 mmol Cu(II) L^{-1} + 1 mmol Ni(II) L^{-1}), pH inicial 4, temperatura de 25°C e dosagem de adsorvente de 2 g L^{-1} durante um período de 250 min. Amostras foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados e a concentração metálica foi determinada pelo método de espectroscopia de absorção atômica. A quantidade de metal removida para cada instante de tempo foi calculado pelo balanço de massa dado pela Equação (4.10).

$$q_j = \frac{V(C_j^0 - C_j)}{m_s} \quad (4.10)$$

Em que q_j é a quantidade de metal j removida até o intervalo de tempo avaliado (mmol g^{-1}), V é o volume de solução (L), C_j^0 é a concentração inicial do metal j em solução (mmol L^{-1}) e m_s é a quantidade de bioadsorvente REA (g).

Os dados obtidos neste experimento foram analisados e utilizados na obtenção dos parâmetros dos modelos cinéticos apresentados na Seção 2.3.3.

4.8 Bioadsorção dos metais em coluna de leito fixo

4.8.1 Preparo e operação da coluna de leito fixo

Para realização dos ensaios de bioadsorção em coluna de leito fixo foi utilizada uma coluna de vidro, encamisada, com 0,9 cm de diâmetro interno e 25 cm de altura, acoplada a

uma bomba peristáltica e a um banho termostático, conforme exposto na Figura (4.2):

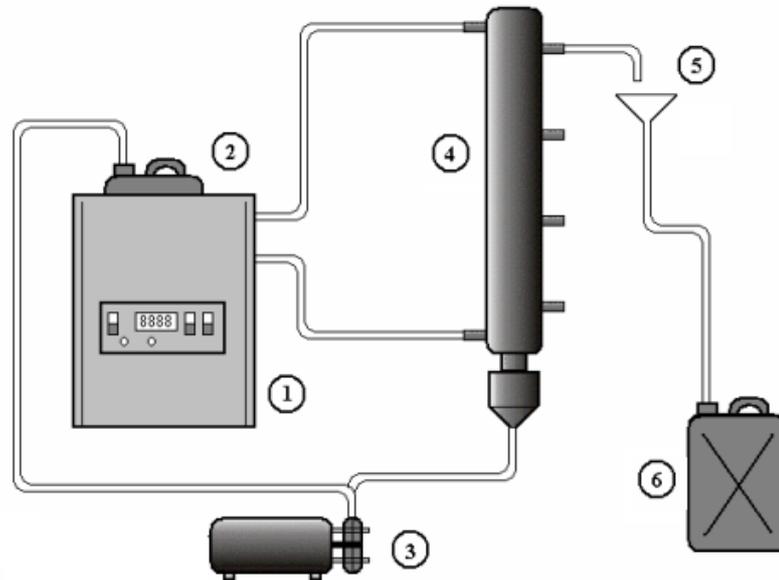


Figura 4.2 – Representação do módulo experimental de biossorção em coluna de leito fixo: (1) banho termostático; (2) tanque de alimentação; (3) bomba peristáltica; (4) coluna encamisada; (5) coletor de amostra; (6) tanque coletor. Adaptado de Borba et al. (2012).

A coluna foi empacotada com 2 g de resíduo acidificado (pH 4) com diâmetro médio de partícula de 0,61 mm. A temperatura foi mantida em 25 °C e o pH da solução metálica de alimentação foi ajustado no pH 4, com auxílio de solução de HNO₃ 1 mol L⁻¹.

Em cada ensaio experimental, solução de alimentação contendo a espécie metálica de interesse (i.e., cobre, níquel, zinco e mistura) foi alimentada ascendentemente na coluna previamente inundada com água destilada, com vazão constante de 3 mL min⁻¹. Amostras do efluente da coluna foram coletados em intervalos de tempo pré-determinados pra obtenção das curvas de ruptura. As amostras foram então filtradas a vácuo e a concentração dos metais foi determinada por espectrometria de absorção atômica. As concentrações das soluções de alimentação utilizadas nos ensaios de adsorção monocomponentes, binários e ternários são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Concentrações de alimentação dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) nos ensaios de adsorção em coluna de leito fixo utilizando a biomassa REA.

Ensaio	Concentração de alimentação (mmol L ⁻¹)		
	Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)
1	0,25	-	-
2	1	-	-
3	2	-	-
4	3	-	-
5	4	-	-
6	-	0,25	-
7	-	1	-
8	-	2	-
9	-	3	-
10	-	4	-
11	-	-	0,25
12	-	-	1
13	-	-	2
14	-	-	3
15	-	-	4
16	1	1	-
17	1	-	1
18	-	1	1
19	1	1	1
20	0,5	0,5	0,5
21	0,65	0,65	0,8
22	0,80	0,35	0,65
23	0,35	0,80	0,35

4.8.2 Cálculo da capacidade de bioadsorção da coluna

A quantidade de íons metálicos removidos em cada ensaio de bioadsorção em coluna de leito fixo, utilizando o resíduo de extração do alginato da alga marinha *Sargassum filipendula*, foi calculada a partir das curvas de ruptura experimentais com auxílio da Equação (4.11):

$$q_j = \frac{C_j^f Q}{1000m_s} \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C_j^{out}}{C_j^f} \right) dt \quad (4.11)$$

Em que q_j é a capacidade de bioadsorção do íon metálico j (mmol g^{-1}), C_j^f é a concentração de alimentação do íon metálico j na fase fluida (mmol L⁻¹), Q é a vazão volumétrica da solução que percorre o leito (cm³ min⁻¹), m_s é massa do bioadsorvente empacotado no leito (g), C_j^{out} é a concentração do íon metálico j na saída do leito na fase fluida (mmol L⁻¹) e t_s é o tempo no qual a concentração do componente j na saída da coluna torna-se igual a da entrada (i.e., ocorre a saturação do leito) (min).

O termo integral da Equação 4.11 foi resolvida por integração numérica utilizando o software ORIGIN 7.0.

4.8.3 Determinação da porosidade do leito

A porosidade do leito, para cada ensaio de bioissorção em coluna de leito fixo, foi calculada por meio da seguinte relação:

$$\varepsilon = \frac{V_V}{V} \quad (4.12)$$

Em que V_V corresponde ao volume de vazios do leito de material bioissorvente (cm^3) e V representa o volume total do leito (cm^3).

O volume total do leito é calculado pelo volume do recipiente que comporta o leito. Como o leito é empacotado em uma coluna cilíndrica, o volume total V é dado por:

$$V = \frac{\pi d^2}{4} L \quad (4.13)$$

Em que V é o volume do leito (cm^3), d é o diâmetro interno da coluna (cm) e L é o comprimento do leito empacotado na coluna (cm).

O volume de vazios foi obtido experimentalmente. No término de cada ensaio, a solução de metal foi esgotada pela parte inferior da coluna. Após o completo esgotamento, água destilada partindo de um recipiente com nível conhecido alimentava o leito até o seu completo preenchimento. Obteve-se uma estimativa do volume de vazios pela diferença entre o volume inicial e final da água destilada contida no recipiente.

4.8.4 Determinação do coeficiente de dispersão axial $D_{L,j}$

O coeficiente de dispersão axial $D_{L,j}$ em coluna de leito fixo foi estimado através da seguinte equação (RUTHVEN, 1984):

$$\frac{D_{L,j}}{u_0 d_p} = \frac{20}{\varepsilon} \left(\frac{D_j}{u_0 d_p} \right) + \frac{1}{2} \quad (4.14)$$

Em que D_j é a difusividade molecular do componente j na solução ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$), d_p é o diâmetro do bioissorvente (cm), u_0 é a velocidade intersticial da solução que percorre o leito (cm min^{-1}) e ε é a porosidade do leito.

5 Resultados

5.1 Rendimento da extração do alginato

O processo de extração do alginato da alga marinha *Sargassum filipendula* seguindo o método proposto por McHugh (1987) apresentou rendimento de 16%, dentro da faixa estabelecida de 10 a 40% para extrações em algas marrons (DAVIS et al., 2003). O resíduo de alga resultante do processo de extração correspondeu a aproximadamente 46% da massa inicial da alga. Essa elevado percentual encoraja a utilização deste resíduo como bioissorvente em processos de remoção de poluentes.

A massa perdida durante o processo pode ser explicada pela lavagem com formaldeído e ácido clorídrico, que promovem a eliminação de composto fenólicos e de resquícios de crustáceos e minerais presentes na alga mesmo após a lavagem inicial pós-coleta (BERTAGNOLLI et al., 2014b).

5.2 Análise granulométrica do resíduo acidificado

A Tabela 5.1 apresenta os resultados da análise granulométrica realizada no resíduo de extração após o processo de acidificação.

Tabela 5.1 – Frações mássicas e frações mássicas acumuladas de resíduo acidificado para cada peneira.

Peneira (mesh)	D_i (mm)	\overline{D}_i (mm)	$\Delta\phi$	y
12	1,4	-	0,100049	0,899951
14	1,18	1,29	0,102926	0,797025
16	1	1,09	0,193769	0,603257
20	0,84	0,92	0,183765	0,419492
28	0,6	0,72	0,110438	0,309054
32	0,5	0,55	0,158493	0,150561
35	0,425	0,4625	0,004589	0,145972
42	0,355	0,39	0,010969	0,135003
48	0,3	0,3275	0,036302	0,098701
80	0,18	0,24	0,0627	0,036001
100	0,15	0,165	0,008158	0,027843
200	0,075	0,1125	0,023192	0,004651
270	0,053	0,064	0,00316	0,001491
325	0,045	0,049	0,001491	0

Conforme a Tabela 5.1, pode-se observar que o maior percentual (19,4%) do resíduo acidificado encontra-se retido entre as malhas de 14 e 16 mesh, com diâmetro médio de 1,09 mm. Entre as peneiras de 16 e 20 mesh (0,92 mm de diâmetro médio) está disposto o

segundo maior grupo de partículas do bioissorvente. Destacam-se também, as peneiras de 32 mesh com aproximadamente 15% do total de resíduo e as peneiras de 12, 14 e 28 mesh com aproximadamente 10% do total cada.

Com relação as partículas menores, verifica-se que apenas 15% da fração mássica total da distribuição granulométrica é menor do que 0,5 mm. Logo, essa distribuição é predominantemente composta por sólidos granulares (85%) com apenas 15% de pó.

O valor encontrado para o diâmetro de Sauter (\overline{D}_{ST}) do resíduo acidificado, calculado pela Equação (4.3), foi de 0,61 mm. Este valor caracteriza o diâmetro médio das partículas utilizadas como bioissorvente neste trabalho.

Os modelos de distribuição granulométrica foram ajustados aos dados experimentais de granulometria do resíduo de extração do alginato. Os parâmetros obtidos foram: $K_{GGS} = 1,45$, $m_{GGS} = 1,48$ com $R^2 = 0,985$ para o modelo GGS e $D_{RRB} = 1,01$, $n_{RRB} = 2,23$ com $R^2 = 0,988$ para o modelo RRB. A Figura 5.1 demonstra o ajuste dos dois modelos testados.

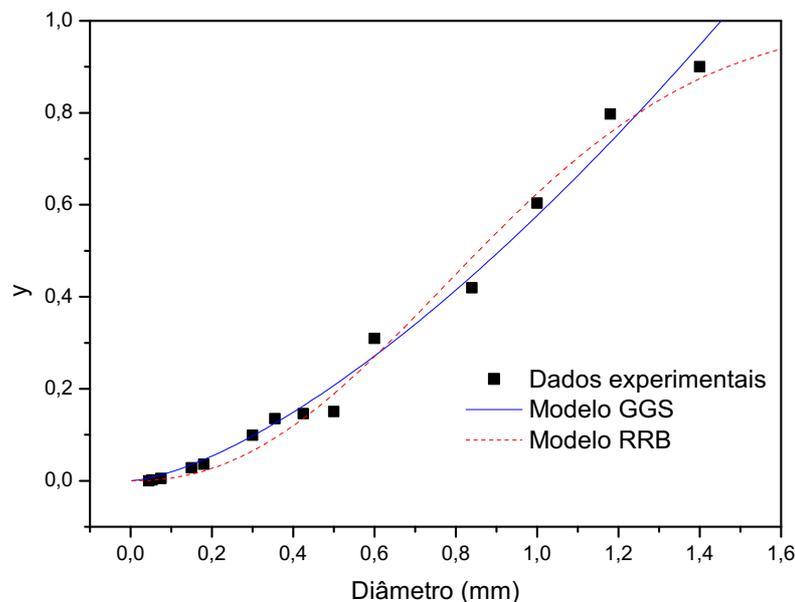


Figura 5.1 – Modelos matemáticos para descrição da distribuição granulométrica do resíduo da extração de alginato.

5.3 Análise da área superficial do bioissorvente

As seguintes propriedades morfológicas foram obtidas para o bioissorvente REA: área específica (S_{BET}) de $1,267 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volume total de poros (V_p) de $0,02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e diâmetro médio de partícula (d_p) de 52 \AA . Estes parâmetros indicam que o material possui pequena quantidade de poros e área superficial, quando comparado a outros adsorventes tradicionais. O adsorvente polimérico Dowex Optipore SD-2, por exemplo, tem área superficial de $1052 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume total de poros de $0,942 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (BLANCO et al., 2017).

A isoterma de adsorção-dessorção do adsorvente REA mostrada na Figura 5.2 apresenta o perfil do tipo IV, característico de materiais mesoporos (SING et al., 2008). O diâmetro médio de partícula ($d_p = 52 \text{ \AA}$) também aponta o biossorvente REA como um material mesoporoso ($20 \text{ \AA} < d_p < 500 \text{ \AA}$), concordando com o tipo de isoterma obtida na análise (SCHEUFELE et al., 2016).

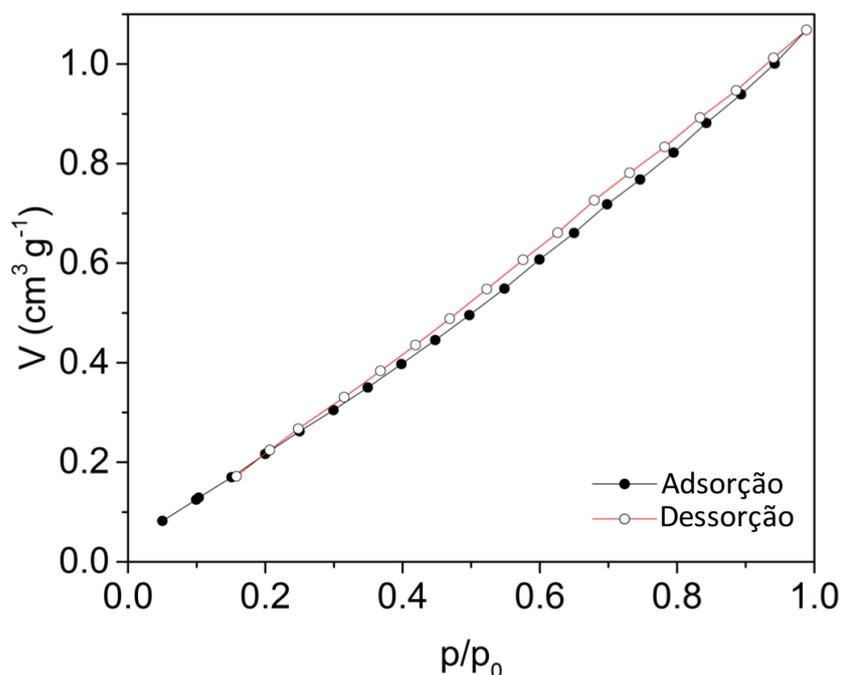


Figura 5.2 – Isoterma de fisiossorção de N_2 para o biossorvente REA.

5.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) fornece informações sobre os grupos funcionais que participam do processo de remoção dos íons metálicos pelo biossorvente. Biomassas são ricas em grupos funcionais que desempenham um papel essencial quando se considera a remoção de íons (HE; CHEN, 2014). A Figura 5.3 apresenta os espectros para o resíduo acidificado e saturado com os íons $Cu(II)$, $Ni(II)$ e $Zn(II)$ em sistemas monocomponentes, as bandas encontram-se listadas na Tabela 5.2.

Mudanças na banda de 3343 cm^{-1} foram verificadas após a saturação com todos os íons estudados, indicando interações com os grupos $-OH$ e $-NH$ presentes em proteínas e na celulose que compõem a biomassa (BERTAGNOLLI et al., 2014b; SHENG et al., 2004). Além disso, alterações na banda de 1620 cm^{-1} , relacionada ao estiramento assimétrico de grupos carboxílicos, foram observadas. De acordo com Figueira et al. (1999), a mudança

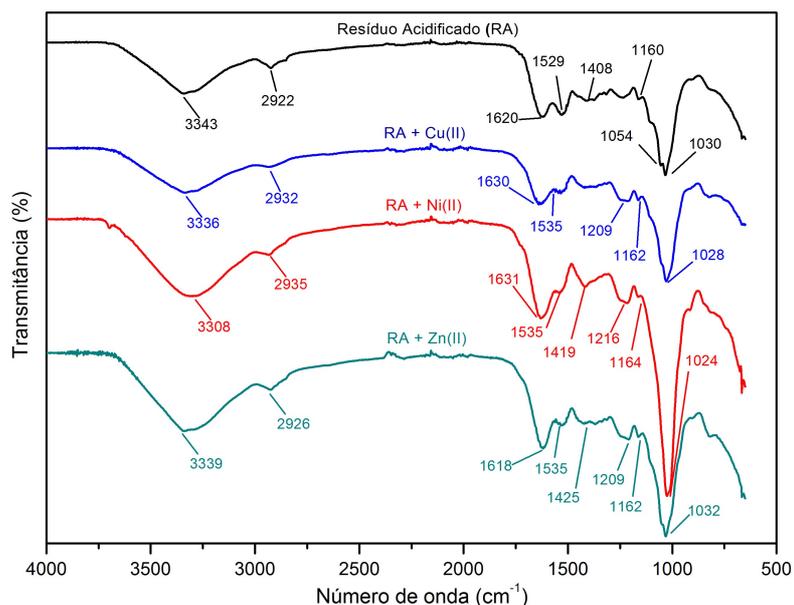


Figura 5.3 – Espectros FT-IR do resíduo de extração acidificado antes e após a saturação com os íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II).

nesta banda, após a saturação com os metais estudados, sugere uma coordenação dos grupos carboxílicos com estes íons.

Os grupos sulfônicos podem ser identificados pela banda de 1160 cm^{-1} , cujo valor foi modificado após a saturação da biomassa com os íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II). Tais grupos estão possivelmente associados à ácidos sulfônicos presentes em polissacarídeos como a fucoídiana, ainda presente no resíduo mesmo após a extração do alginato (YANG; CHEN, 2008). Também foram constatadas mudanças relacionadas ao estiramento C-O em álcoois (1054 cm^{-1}).

Tabela 5.2 – Bandas e ligações para os espectros de infravermelho do biossorvente REA antes e após a saturação com os metais Cu(II), Ni(II) e Zn(II).

REA	Grupo funcional	REA+Cu(II)	REA+Ni(II)	REA+Zn(II)
3343,2	Estiramento O-H e N-H	3335,7	3307,8	3339,4
2922,2	Estiramento C-H	2931,6	2935,3	2926,0
1620,3	Estiramento assimétrico do carboxilato (-COO)	1629,7	1631,5	1618,5
1529,1	Estiramento N-H (grupos amino)	1534,7	1534,7	1534,7
1408,0	Deformação angular C-OH e estiramento simétrico do carboxilato (-COO)	-	1419,2	1424,8
1316,7	Estiramento C-O	-	1314,9	-
1234,8	Estiramento -SO ₃	1208,7	1216,2	1208,7
1160,3		1162,2	1164,0	1162,2
1054,1	Estiramento C-O de álcoois	-	-	-
1033,6		1028,1	1024,3	1031,8

5.5 Especificação química dos metais

Diversos trabalhos demonstram a influência do pH no processo de bioadsorção de metais pesados com biomassa proveniente de algas (ABDEL-ATY et al., 2013; BULGARIU; BULGARIU, 2012). Liu et al. (2009) atribui esse efeito a variações de cargas nos grupamentos funcionais presentes na superfície do bioadsorvente em diferentes valores de pH. Além da afinidade metal-superfície, a especificação dos metais também é dependente do pH.

Valores elevados de pH devem ser evitados, pois podem causar a precipitação dos complexos metálicos e dificultar a distinção entre a bioadsorção e precipitação como processo de remoção metálica.

Com o objetivo de garantir a ocorrência somente do processo de bioadsorção, foi realizado um estudo de especificação química para os metais cobre, níquel e zinco em sistemas monocomponentes e mistura ternária. Para este estudo, foram utilizadas as concentrações máximas a serem testadas no processo de bioadsorção. A Figura 5.4 apresenta a especificação química em função do pH para os metais cobre, níquel e zinco em soluções monocomponentes.

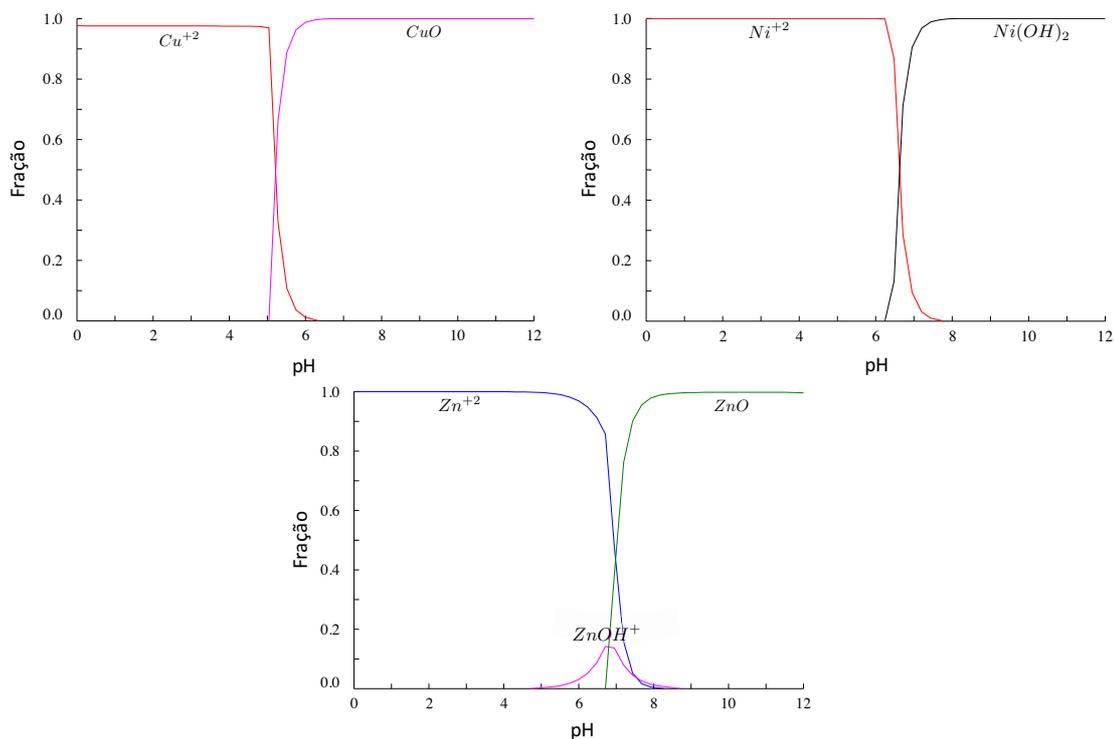


Figura 5.4 – Diagrama de especificação dos metais cobre, níquel e zinco em soluções monocomponentes com concentração de 4 mmol L^{-1} .

A Figura 5.5 apresenta a especificação química para a mistura ternária destes metais.

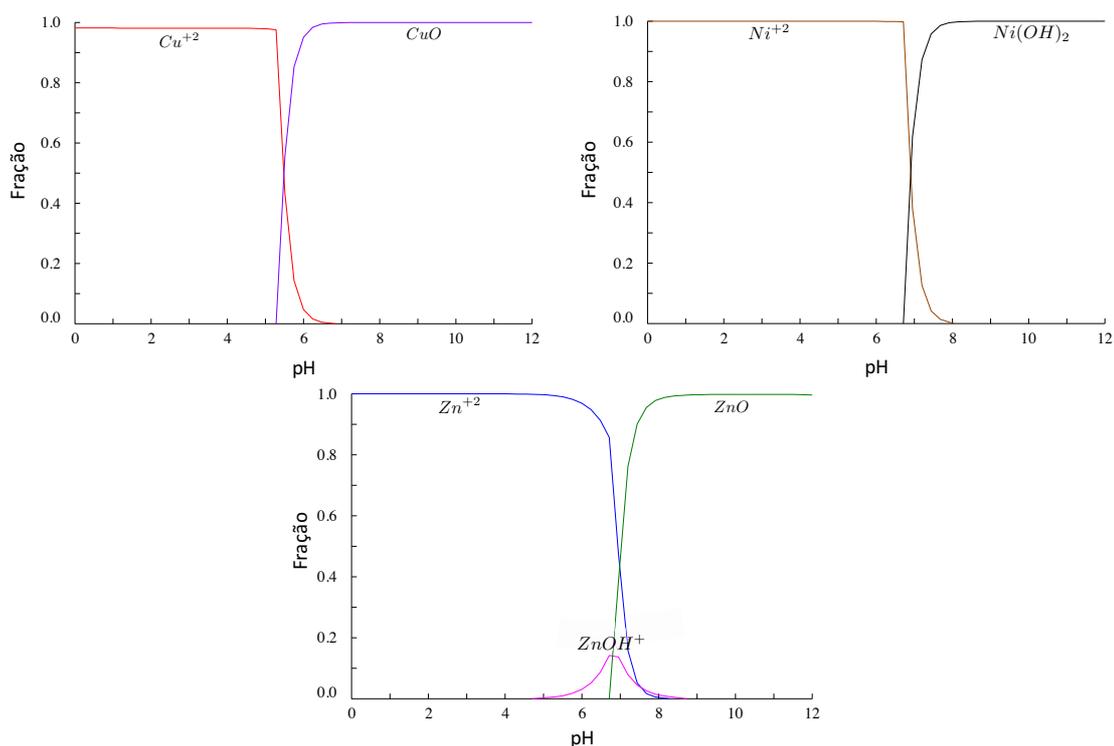


Figura 5.5 – Diagrama de especiação dos metais cobre, níquel e zinco em sistema ternário com concentração total de 3 mmol L^{-1} .

De acordo com o digrama de especiação dos metais em sistemas monocomponentes, o metal cobre começa a sofrer precipitação a partir do pH 5, o níquel do pH 6, enquanto que o zinco apresenta uma espécie na forma ZnOH^+ nos valores de pH entre 5 e 8. Pouca alteração pode é notada com relação a especiação destes metais em mistura ternária.

Desta forma, definiu-se o valor de pH 4 para os estudos de biossorção, garantindo assim, a predominância deste processo em relação a precipitação.

5.6 Testes preliminares de biossorção

Avaliou-se a influência da granulometria e da temperatura na adsorção em batelada dos íons Cu(II) , Ni(II) e Zn(II) utilizando o biossorvente REA.

5.6.1 Influência da granulometria na biossorção de metais pela biomassa REA

Quatro grupos foram selecionados para avaliação da influência do tamanho da partícula na remoção dos metais. Os três primeiros grupos, com diâmetros médios de partícula de 0,55; 0,92 e 1,09 mm, corresponderam as faixas com maior incidência de partículas entre

as avaliadas na análise granulométrica. O último grupo consistiu da mistura granulométrica ($d_p = 0,61$ mm) do resíduo de extração do alginato, ou seja, todas as faixas granulométricas.

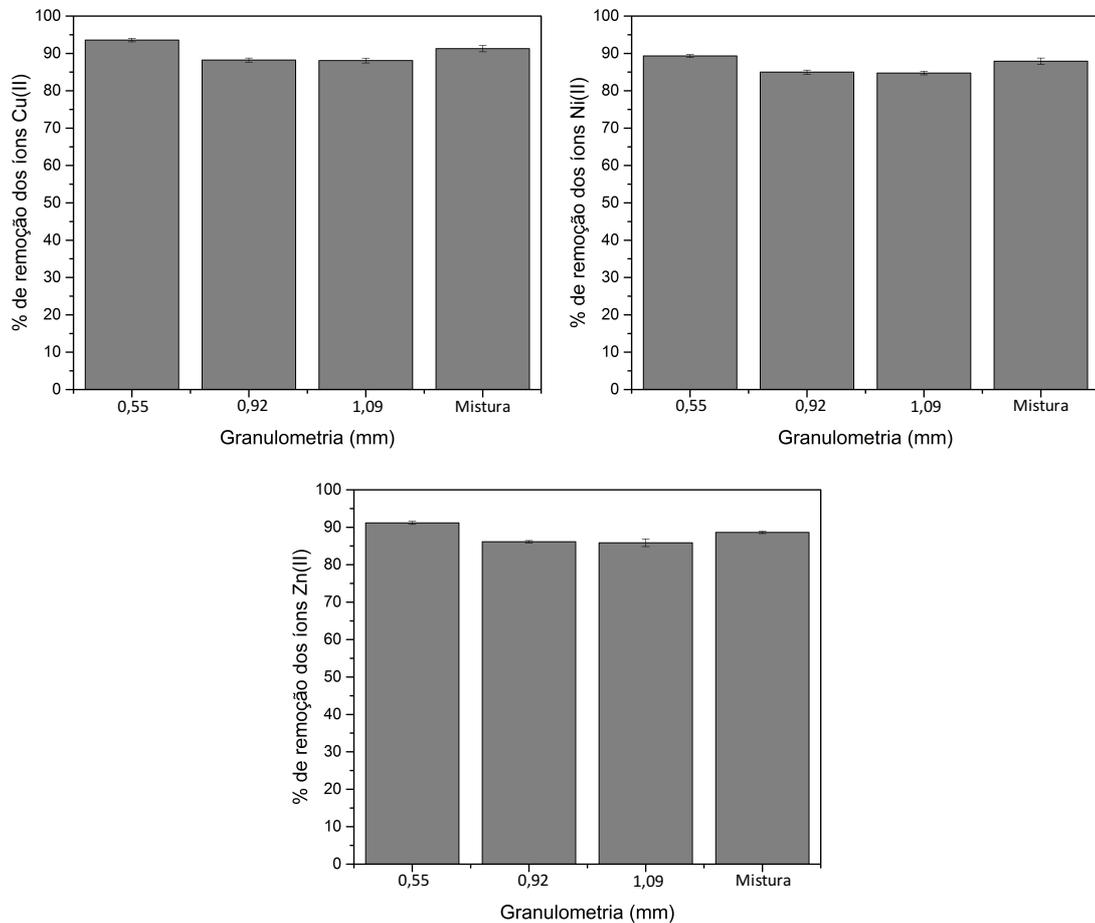


Figura 5.6 – Efeito da granulometria do biosorvente REA na remoção dos íons metálicos Cu(II), Ni(II) e Zn(II). (Condições experimentais: ph 4, dosagem do adsorvente de 6 mg L^{-1} , concentração inicial $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ a 100 rpm e 35°C).

Verificou-se, de acordo com a Figura (5.6), que a faixa granulométrica com o menor diâmetro de partícula avaliada, (i.e., $d_p = 0,55$ mm) apresentou a maior capacidade de remoção para os metais cobre, níquel e zinco. Neste tamanho de partícula, 93,5% dos íons Cu(II), 89,3% dos íons Ni(II) e 91,2% dos íons Zn(II) foram removidos da solução por adsorção. As faixas granulométricas com diâmetro médio de partícula de 0,92 e 1,09 mm apresentaram capacidades de remoção muito próximas nos três metais avaliados, sendo respectivamente: 88,2% e 88,1% para os íons Cu(II), 84,9% e 84,7% para os íons Ni(II) e, 86,1% e 85,5% para os íons Zn(II). A mistura granulométrica, ($d_p = 0,61 \text{ mm}$), apresentou para todos os metais, valores de remoção intermediários entre as faixas com maior granulometria (0,92 e 1,09 mm) e a faixa com menor granulometria (0,55 mm): 91% de remoção dos íons Cu(II), 87,9% dos íons Ni(II) e 88,6% dos íons Zn(II).

A mistura granulométrica é composta por uma pequena fração de partículas inferiores a menor avaliada neste experimento (0,55 mm) e uma quantidade elevada de partículas maiores que este valor, resultando em um diâmetro médio de 0,61 mm. Assim, observa-se uma relação entre a capacidade de remoção com o tamanho da partícula, em que a menor dimensão da mesma proporciona maior capacidade de remoção dos íons.

Como, de maneira geral, os valores de remoção estão próximos para todos os metais e tamanhos de partículas avaliados, uma análise de variância foi realizada para verificar se esta diferença se deve ao fator testado (i.e, diâmetro das partículas) ou por outros fatores aleatórios. A Tabela 5.3 apresenta estes resultados.

Tabela 5.3 – Análise de variância, com nível de significância de 95%, da influência da granulometria na biossorção dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) usando o adsorvente REA.

		SQ	GL	MQ	F	F_{crit}
Cu(II)	Tratamento	67,35	3	22,45	23,33	4,07
	Resíduo	7,7	8	0,97		
Ni(II)	Tratamento	45,21	3	15,07	42,15	4,07
	Resíduo	2,86	8	0,36		
Zn(II)	Tratamento	55,36	3	18,45	51,86	4,07
	Resíduo	2,85	8	0,36		

De acordo com a análise de variância, realizada com nível de significância de 95%, a hipótese nula de que o fator avaliado (granulometria) não influencia na remoção dos metais é rejeitada. Esta hipótese é descartada pois o valor de F na análise, para todos os metais, é maior do que o valor do F_{crit} . Assim, comprova-se estatisticamente o efeito do tamanho da partícula na remoção dos metais pela biomassa REA.

Como existem mais de dois grupos testados, faz-se necessário comparar quais apresentam diferenças significativas entre si. A Tabela 5.4 apresenta o Teste de Tukey para comparação das médias.

Na Tabela 5.4, os índices sobrescritos apresentados na coluna de porcentagem de remoção indicam quais grupos entre si são estatisticamente iguais, para cada metal avaliado.

Observa-se, na adsorção de todos os metais avaliados, três grupos com capacidade de remoção diferente. As faixas granulométricas com tamanho médio de partícula de 0,92 e 1,09 mm não apresentam diferenças de remoção entre si e representam a menor capacidade de remoção avaliada. Os grupos com menor diâmetro médio de partícula: mistura granulométrica e faixa de 0,55 mm apresentam diferenças estatísticas de remoção entre si, sendo que a de menor diâmetro apresenta maior potencial de adsorção. Este resultado pode ser explicado pela maior superfície de contato entre a solução e o adsorvente, aumentando a capacidade de remoção do material.

Tabela 5.4 – Teste de Tukey para comparação entre as médias dos diferentes tamanhos de partículas na remoção dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) pelo adsorvente REA, com nível de significância de 95%.

Metal	Granulometria (mm)	% de remoção
Cu(II)	0,55	93,57±0,47 ^a
	0,92	88,23±0,55 ^b
	1,09	88,01±0,66 ^b
	Mistura	91,30±0,87 ^c
Ni(II)	0,55	89,33±0,40 ^a
	0,92	85,00±0,56 ^b
	1,09	84,77±0,50 ^b
	Mistura	87,93±0,70 ^c
Zn(II)	0,55	91,17 ± 0,42 ^a
	0,92	86,13 ± 0,32 ^b
	1,09	85,87 ± 1,03 ^b
	Mistura	88,63 ± 0,31 ^c

Apesar de não apresentar a maior taxa de remoção dentre os grupos testados, a capacidade de adsorção da mistura granulométrica encontra-se muito próxima do melhor grupo avaliado (i.e., $d_p = 0,55$ mm). Portanto, para aproveitamento de toda a biomassa disponível, visando a possível aplicação industrial da biomassa REA como material biossorvente, a mistura granulométrica com tamanho médio de 0,61 mm foi utilizada nos demais experimentos de biossorção dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II).

5.6.2 Influência da temperatura na biossorção dos metais pela biomassa REA

A Figura 5.7 apresenta a influência das diferentes temperaturas avaliadas (i.e., 25, 35 e 45°C) na remoção por adsorção em batelada dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) utilizando a biomassa REA.

Segundo a Figura 5.7, a maior temperatura avaliada no processo, (45°C), apresentou a maior capacidade de adsorção para todos os metais estudados. O percentual de remoção dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) foi, respectivamente: 93,4%, 89,8% e 90,9%. Na temperatura de 35°C os seguintes percentuais de remoção foram obtidos: 91,3% para os íons Cu(II), 87,9% para os íons Ni(II) e 88,6% para os íons Zn(II). A menor temperatura avaliada apresentou os menores níveis de remoção: 90,5% para os íons Cu(II), 86,1% para os íons Ni(II) e 88,2% para os íons Zn(II). Assim como no teste preliminar da influência da granulometria na adsorção dos metais pela biomassa REA, a mesma ordem de afinidade foi obtida. A maior remoção deu-se para os íons Cu(II), seguida pelos íons Zn (II) e a menor capacidade de remoção foi a dos íons Ni(II). Estabeleceu-se assim, a ordem de preferência da remoção

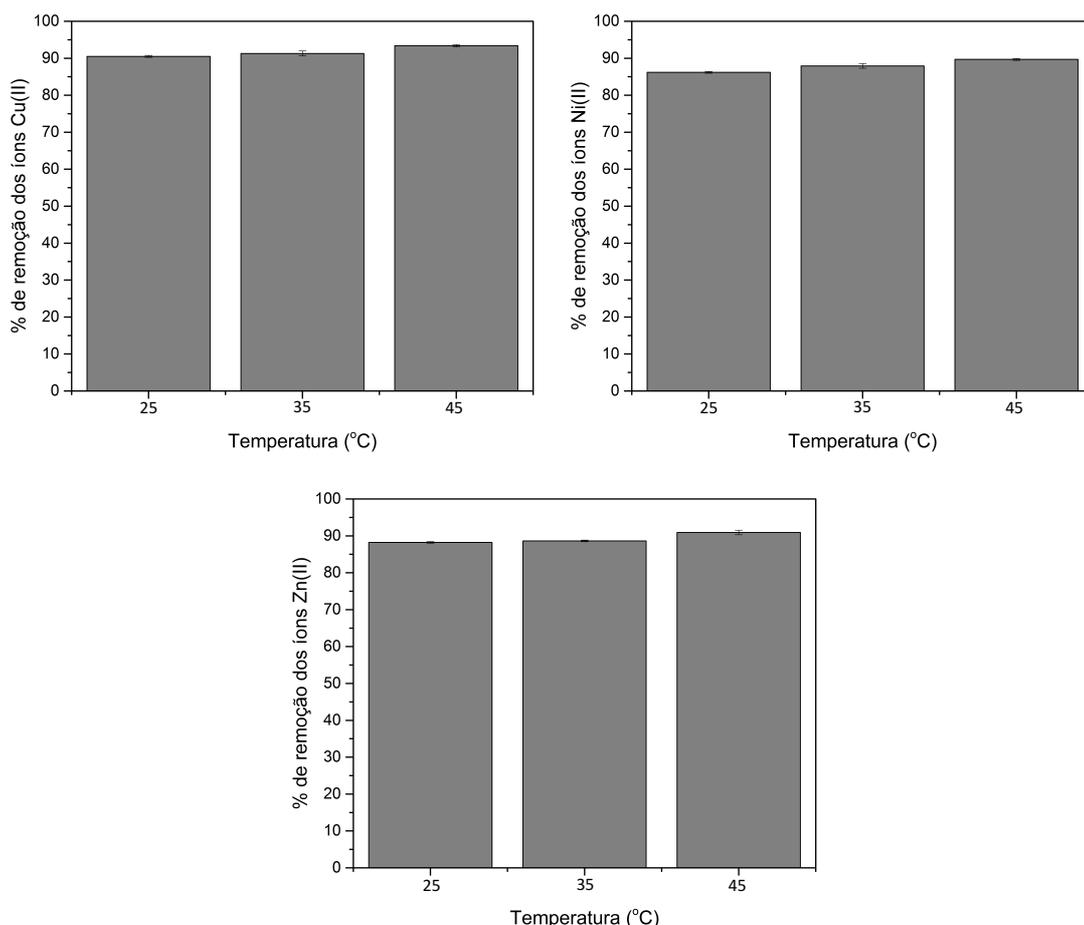


Figura 5.7 – Efeito da temperatura na biossorção dos íons metálicos Cu(II), Ni(II) e Zn(II) na biomassa REA. (Condições experimentais: pH 4, dosagem do adsorvente de 6 mg L^{-1} , concentração inicial de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, diâmetro médio de partícula de $0,61 \text{ mm}$ a 100 rpm).

monocomponente dos metais avaliados pelo adsorvente REA.

Ainda, nota-se que o aumento de temperatura do processo resulta em um acréscimo na remoção dos metais pesados avaliados. A diferença de adsorção entre as temperaturas avaliadas é pequena, assim, uma análise de variância foi realizada para comprovar se a discrepância entre os valores se deve ao fator analisado (i.e., temperatura) ou por outros fatores negligenciados.

A análise de variância, exibida na Tabela 5.5, mostra que as hipóteses nulas que afirmam que a temperatura não influencia na capacidade de remoção dos metais Cu(II), Ni(II) e Zn(II) pela biomassa REA devem ser rejeitadas. Estas hipóteses são descartadas comparando-se o valor de F para cada metal com o F_{crit} . Logo, comprova-se estatisticamente, que a temperatura influencia significativamente no processo de adsorção avaliado.

Para comparação estatística entre as diferentes temperaturas investigadas, o teste de

Tabela 5.5 – Análise de variância, com nível de significância de 95%, da influência da temperatura na bioadsorção dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) usando o adsorvente REA.

		SQ	GL	MQ	F	F _{crit}
Cu(II)	Tratamento	13,46	2	6,73	17,71	5,14
	Resíduo	2,28	6	0,38		
Ni(II)	Tratamento	18,38	2	9,19	27,75	5,14
	Resíduo	1,99	6	0,33		
Zn(II)	Tratamento	12,74	2	6,37	22,75	5,14
	Resíduo	1,68	6	0,28		

Tukey foi realizado.

Tabela 5.6 – Teste de Tukey para comparação entre as diferentes temperaturas na remoção dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) pelo adsorvente REA, com nível de significância de 95%.

Metal	Temperatura (°C)	% de remoção
Cu(II)	25	90,51±0,27 ^a
	35	91,29±0,67 ^b
	45	93,41±0,33 ^c
Ni(II)	25	86,18±0,27 ^a
	35	87,93±0,64 ^b
	45	89,79±0,28 ^c
Zn(II)	25	88,23±0,22 ^a
	35	88,63±0,22 ^a
	45	90,93±0,64 ^b

O teste de Tukey, expresso na Tabela 5.6, indica que as três temperaturas avaliadas (25, 35 e 45°C) apresentam diferenças significativas entre si na remoção dos íons Cu(II) e Ni(II). Na adsorção dos íons Zn(II), não existe diferença significativa de remoção entre a temperatura de 25°C e a de 35°C. Ambas são inferiores em comparação com a capacidade de adsorção na temperatura de 45°C.

Este comportamento de acréscimo na capacidade de remoção com o aumento de temperatura evidencia o caráter endotérmico do processo estudado (RUTHVEN, 1984).

Como a diferença de remoção entre as temperaturas de 25, 35 e 45°C dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) não foi acentuada, para fins operacionais de economia de energia, os ensaios posteriores foram conduzidos na temperatura de 25°C.

5.7 Bioissorção em batelada

A remoção dos íons da mistura binária contendo os metais cobre e níquel foi avaliada, com o objetivo de verificar o comportamento de adsorção em batelada do adsorvente resíduo de extração do alginato da alga marinha *Sargassum filipendula* (REA).

5.7.1 Equilíbrio binário de bioissorção em batelada

A Tabela 5.7 apresenta os parâmetros das isotermas de equilíbrio, otimizados a partir dos dados experimentais de bioissorção binária dos íons Cu(II) e Ni(II) utilizando o bioissorvente REA.

Tabela 5.7 – Parâmetros dos modelos de isotermas de bioissorção para o sistema binário Cu(II)-Ni(II) no adsorvente REA.

Isoterma	Parâmetros	
Langmuir	q_{max} (mmol g ⁻¹)	0,63
	b_{Cu} (L mmol ⁻¹)	2,00
	b_{Ni} (L mmol ⁻¹)	0,87
	Função objetivo	2,31
	AICc	-195,78
Langmuir-Freundlich	q_{maxLF} (mmol g ⁻¹)	0,67
	b_{Cu} (L mmol ⁻¹)	2,53
	b_{Ni} (L mmol ⁻¹)	1,01
	k_{Cu}	1,30
	k_{Ni}	0,64
	Função objetivo	0,27
	AICc	-265,19
Jain & Snoeyink	$q_{m,1}$ (mmol g ⁻¹)	0,67
	$q_{m,2}$ (mmol g ⁻¹)	0,32
	b_{Cu} (L mmol ⁻¹)	1,69
	b_{Ni} (L mmol ⁻¹)	2,14
	Função objetivo	2,02
	AICc	-194,07

As constantes da isoterma de Langmuir apresentam significado físico. O parâmetro q_{max} com valor de 0,63 mmol g⁻¹ representa o número total de sítios disponíveis no material bioissorvente. O parâmetro b_j representa a razão entre as taxas de sorção e dessorção do íon j . Assim, valores elevados do parâmetro b_j indicam forte afinidade dos íons pelos sítios do material adsorvente. De acordo com a Tabela 5.7, o valor de b_{Cu} é superior ao valor de b_{Ni} , indicando desta forma uma maior afinidade dos íons de cobre com o material adsorvente REA.

O modelo de Jain & Snoeyink (1973) fundamenta-se na hipótese que parte da adsorção ocorre sem competição. A fração do íon Cu(II) que é removida sem competição é

proporcional a diferença $(q_{m,1}-q_{m,2}) = 0,35 \text{ mmol g}^{-1}$. A fração da adsorção que ocorre com competição entre os íons Cu(II) e Ni(II) é dada por $q_{m,2} = 0,32 \text{ mmol g}^{-1}$.

De acordo com os parâmetros do modelo de Jain & Snoeyink, os íons Cu(II) apresentam uma maior afinidade pelos sítios ativos do material adsorvente do que os íons Ni(II), uma vez que aproximadamente 52% da adsorção ocorre sem competição. Isto significa que 52% do total dos sítios são acessíveis exclusivamente aos íons Cu(II), enquanto que, nos sítios restantes, ocorre uma competição entre os íons Cu(II) e Ni(II) pela sua ocupação.

Para avaliação da capacidade preditiva dos modelos de isothermas binárias, os valores de capacidade de biossorção calculados para cada modelo foram comparados com os valores obtidos experimentalmente. Estes resultados são demonstrados na Figura 5.8.

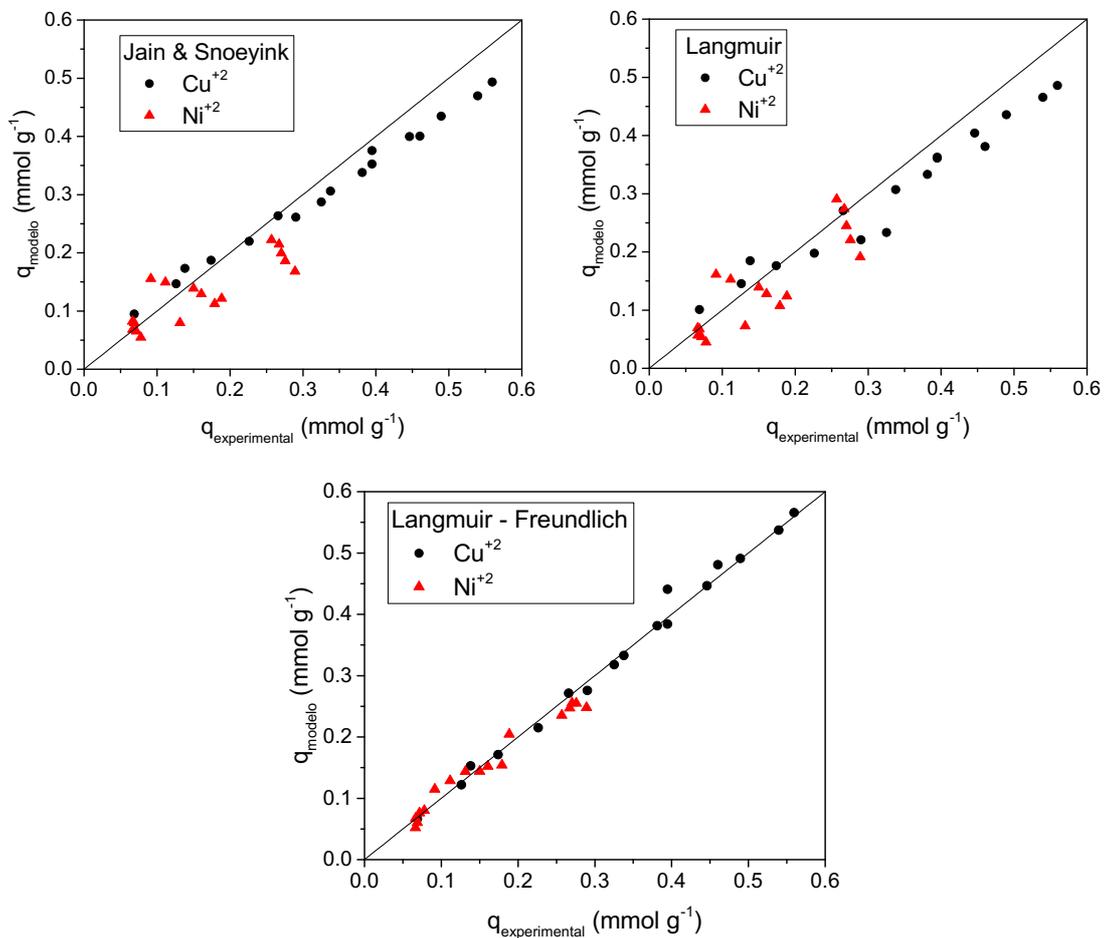


Figura 5.8 – Relação entre as capacidades experimentais de biossorção do sistema binário Cu(II)-Ni(II) no adsorvente REA e calculadas a partir dos modelos de: (a) Langmuir, (b) Langmuir-Freundlich e (c) Jain & Snoeyink. (Condições experimentais: pH inicial 4, diâmetro médio de partícula de 0,61 mm e temperatura de 25°C).

De acordo com a Figura 5.8, os modelos de Langmuir e Jain & Snoeyink representam

de forma adequada os valores de bioadsorção dos íons de maior afinidade com a biomassa. Todavia, estes dois modelos, apresentam grandes desvios para a predição dos íons de menor afinidade (Ni(II)). O modelo de Langmuir-Freundlich descreve de forma adequada a quantidade dos dois metais removidos pelo processo de adsorção.

Para comparação estatística entre a capacidade de predição dos três modelos testados, o critério de Akaike para pequenas amostras (AICc) foi utilizado (HURVICH; TSAI, 1989). Este critério, além de levar em conta o desvio médio dos resultados, penaliza modelos com excesso de parâmetros. De acordo com a Tabela 5.7, o modelo de Langmuir-Freundlich apresenta o menor valor de AICc, sendo portanto, o melhor modelo avaliado na descrição dos dados de equilíbrio.

As isotermas de bioadsorção binária podem ser representados graficamente por uma superfície tridimensional, na qual, a capacidade de bioadsorção do metal de interesse é descrita em função das concentrações de equilíbrio dos metais em solução. A Figura 5.9 apresenta os dados experimentais de bioadsorção binária Cu(II)-Ni(II) utilizando resíduo da extração do alginato (REA) e a superfície obtida pelo modelo que melhor representa estes dados (Langmuir-Freundlich).

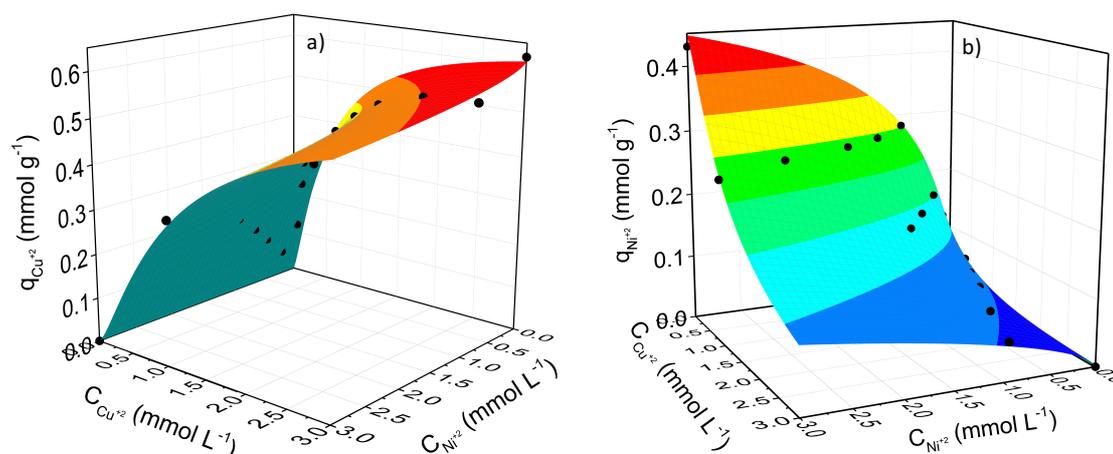


Figura 5.9 – Superfícies de sorção do modelo de Langmuir-Freundlich ajustados aos dados experimentais de equilíbrio de bioadsorção em sistema binário dos íons: (a) Cu(II) e (b) Ni(II) na biomassa REA. (Condições experimentais: pH inicial 4, diâmetro médio de partícula de 0.61 mm e temperatura de 25°C).

A análise da Figura 5.9 permite a avaliação do efeito competitivo e seletividade do bioadsorvente pelos íons metálicos avaliados.

O efeito competitivo do íon Ni(II) pode ser verificado pela inclinação da superfície mostrada na Figura 5.9a, que representa a capacidade de bioadsorção do íon Cu(II) em função da concentração binária da solução Cu(II)-Ni(II). A inclinação suave da superfície em relação ao eixo do íon Ni(II) indica uma pequena influência deste íon na remoção do Cu(II).

Na Figura 5.9b, que representa a capacidade de adsorção do íon Ni(II) em função da mistura binária, observa-se uma acentuada inclinação da superfície em relação ao eixo do íon competidor Cu(II). Assim, a capacidade de remoção do Ni(II) diminui de forma drástica com o aumento da concentração do Cu(II).

Na condição monocomponente de equilíbrio de $3 \text{ mmol Cu(II) L}^{-1}$, a capacidade de adsorção do Cu(II) é de $0,62 \text{ mmol g}^{-1}$, enquanto que na condição de $3 \text{ mmol Ni(II) L}^{-1}$ a capacidade de adsorção do Ni(II) pela biomassa REA é de $0,43 \text{ mmol g}^{-1}$. Na combinação equimolar ($3 \text{ mmol Cu(II) L}^{-1} + 3 \text{ mmol Ni(II) L}^{-1}$) a capacidade de biossorção dos íons Cu(II) e Ni(II) é reduzida, respectivamente, para $0,52$ e $0,10 \text{ mmol g}^{-1}$. Uma redução de aproximadamente 16% foi verificada na capacidade de remoção do Cu(II) na presença de Ni(II), enquanto que a presença dos íons Cu(II) reduz em 77% a capacidade de remoção do Ni(II).

Assim, observa-se que a remoção do Cu(II) é pouco influenciada pela presença do Ni(II). No entanto, a presença do Cu(II), mesmo em pequena quantidade, reduz significativamente a capacidade de remoção do Ni(II).

De acordo com Davis et al. (2003), os grupos carboxílicos são os mais abundantes nas algas marrons. Desta forma, os íons Cu(II), com maior afinidade por esses grupos, serão preferencialmente adsorvidos em relação aos íons Ni(II).

5.7.2 Cinética de biossorção binária em batelada

O comportamento cinético do sistema de biossorção binário Cu(II)-Ni(II) em batelada utilizando a biomassa REA foi primeiramente avaliado nas seguintes configurações de concentrações iniciais: i) $1 \text{ mmol Cu(II) L}^{-1} + 1 \text{ mmol Ni(II) L}^{-1}$ (1-1) e ii) $2 \text{ mmol Cu(II) L}^{-1} + 2 \text{ mmol Ni(II) L}^{-1}$ (2-2). A Figura 5.10 demonstra as curvas cinéticas para as duas configurações.

O tempo de equilíbrio para adsorção dos íons Cu(II) e Ni(II) é, respectivamente, de aproximadamente 25 min e 50 min na configuração (1-1) e de 20 e 35 min na configuração (2-2). Estes valores caracterizam uma remoção rápida, característica interessante para aplicação do processo. Conforme previsto pelo estudo do equilíbrio, em ambas as configurações a capacidade de remoção dos íons Cu(II) na biomassa REA é maior do que a remoção dos íons Ni(II) devido a maior afinidade do primeiro com a biomassa. Destaca-se o efeito inibitório que o íon Cu(II) exerce sobre o íon Ni(II). Na configuração (1-1) a capacidade de remoção dos íons Cu(II) e Ni(II) é, respectivamente, $0,26$ e $0,18 \text{ mmol g}^{-1}$. Na configuração (2-2) (i.e., as concentrações iniciais de ambos os metais são dobradas) a capacidade de remoção dos íons Cu(II) aumenta para $0,40 \text{ mmol g}^{-1}$ enquanto que a remoção dos íons Ni(II) cai para $0,16 \text{ mmol g}^{-1}$, demonstrando o efeito inibitório que o aumento da concentração de Cu(II) exerce sobre Ni(II).

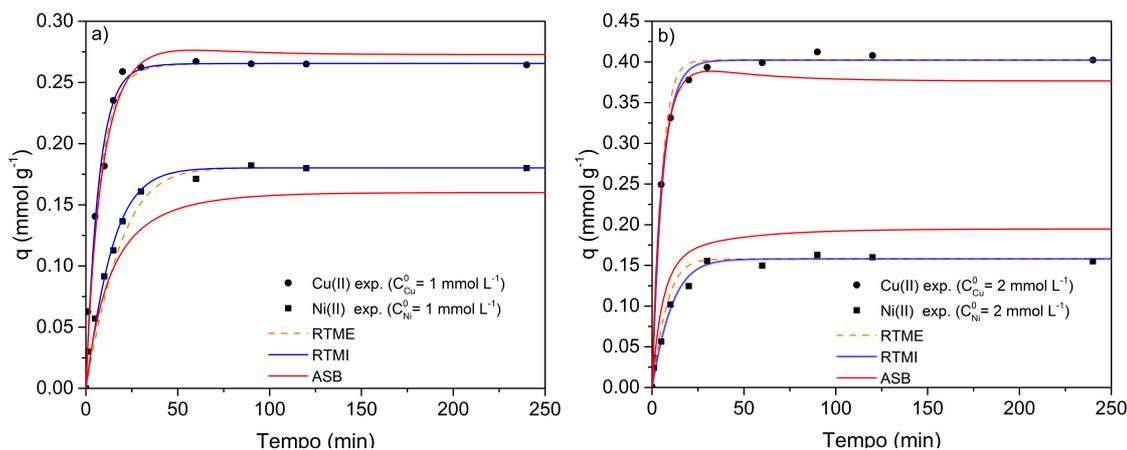


Figura 5.10 – Dados de cinética de biossorção experimentais e modelados do sistema Cu(II)-Ni(II) no biossorvente REA com concentração inicial de (a) 1-1 mmol L⁻¹ e (b) 2-2 mmol L⁻¹ (Condições experimentais: pH inicial 4, diâmetro médio de partícula de 0,61 mm e temperatura de 25°C).

Para melhor compreensão do processo, empregou-se a modelagem matemática para análise das curvas cinéticas binárias de adsorção. Os tradicionais modelos cinéticos (e.g., Ho, Elovich, Lagergren, etc.) apresentam constantes desprovidas de significado físico, desconsideram a evolução do equilíbrio e são utilizados apenas pela sua capacidade de ajuste aos dados experimentais. Assim, foram utilizados modelos fenomenológicos para a identificação da etapa limitante do processo: (i) RTME, (ii) RTMI e (iii) ASB. A Tabela 5.8 apresenta os parâmetros estimados para cada um dos modelos cinéticos avaliados.

De acordo com a Figura 5.10 o modelo que pior representou as curvas cinéticas é o modelo de adsorção binária (ASB). Os modelos de resistência externa e interna de transferência de massa (RTME e RTMI, respectivamente) são capazes de prever com eficiência a situação de equilíbrio. Porém, observa-se nas configurações (1-1) e (2-2) que o modelo RTME prediz com menor precisão o comportamento cinéticos de remoção do Ni(II) do que o modelo RTMI. A análise do valor de R² em conjunto com interpretação gráfica da Figura 5.10 mostra que o modelo RTMI é o que melhor se ajusta aos dados experimentais. Os menores valores de AICc confirmam que este modelo é o que melhor prevê as curvas cinéticas. Assim, existem indícios de que a etapa de transferência de massa interna é o mecanismo que controla o processo de adsorção.

Uma das características de um modelo fenomenológico é a capacidade de extrapolação de sua predição além da faixa experimental em que foi obtido. Para comprovar a capacidade de predição do modelo RTMI, um terceiro ensaio cinético binário foi realizado: iii) 3 mmol Cu(II) L⁻¹ + 1 mmol Ni(II) L⁻¹ (3-1).

As constantes do modelo RTMI dependem da concentração inicial dos metais. A partir dos valores de K_{s,Cu} e K_{s,Ni} ajustados aos dados experimentais das configurações (1-

Tabela 5.8 – Estimativa dos parâmetros dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais de bioissorção em sistema binário Cu(II)-Ni(II) no bioissorvente REA em diferentes combinações de concentrações iniciais dos metais.

Modelo	Parâmetros estimados	Concentração inicial do sistema Cu(II)-Ni(II) (mmol L ⁻¹)	
		1-1	2-2
RTME	$K_{f,Cu}$ (L min ⁻¹ g ⁻¹)	$3,5 \times 10^{-2}$	$3,5 \times 10^{-2}$
	$K_{f,Ni}$ (L min ⁻¹ g ⁻¹)	$8,4 \times 10^{-3}$	$8,4 \times 10^{-3}$
	R ²	0,9764	0,9879
	AICc	-187,73	-168,00
RTMI	$K_{s,Cu}$ (min ⁻¹)	$1,0 \times 10^{-1}$	$1,5 \times 10^{-1}$
	$K_{s,Ni}$ (min ⁻¹)	$7,5 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-1}$
	R ²	0,9861	0,9932
	AICc	-199,47	-179,65
ASB	$K_{a,Cu}$ (L min ⁻¹ g ⁻¹)	$5,3 \times 10^{-2}$	$5,3 \times 10^{-2}$
	$K_{a,Ni}$ (L min ⁻¹ g ⁻¹)	$1,9 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-2}$
	R ²	0,9530	0,9445
	AICc	-172,57	-137,51

1) e (2-2), as seguintes correlações lineares foram obtidas:

$$K_{s,Cu} = 0,0462C_{Cu}^0 + 0,0536 \quad (5.1)$$

$$K_{s,Ni} = 0,0379C_{Ni}^0 + 0,0372 \quad (5.2)$$

As Equações (5.1) e (5.2) foram utilizadas na determinação dos parâmetros do modelo RTMI, permitindo a simulação da cinética binária da configuração (3-1). A Figura 5.11 apresenta a cinética binária (3-1) e a simulação com o modelo RTMI.

O tempo de equilíbrio na remoção dos íons Cu(II) e Ni(II) foi, respectivamente, de 15 e 50 min. A diminuição no tempo de equilíbrio do íon Cu(II) na configuração (3-1) pode ser explicado pelo maior valor de concentração inicial. A Equação (5.1) mostra que o valor do parâmetro $K_{s,Cu}$ cresce com o aumento da concentração inicial do metal.

Na configuração (3-1), a capacidade de remoção dos íons Cu(II) aumenta em relação as configurações (1-1) e (2-2) pois a concentração deste metal é maior naquela configuração. Os íons Ni(II) que estão na mesma concentração inicial da configuração (1-1) apresentam uma diminuição na capacidade de remoção devido a alta concentração do Cu(II) (3 mmol L⁻¹). Neste sistema, o efeito inibitório do Cu(II) sobre Ni(II) se intensifica devido a elevada concentração do Cu(II) nesta configuração binária.

De acordo com a Figura 5.11 o modelo RTMI representa de forma adequada o com-

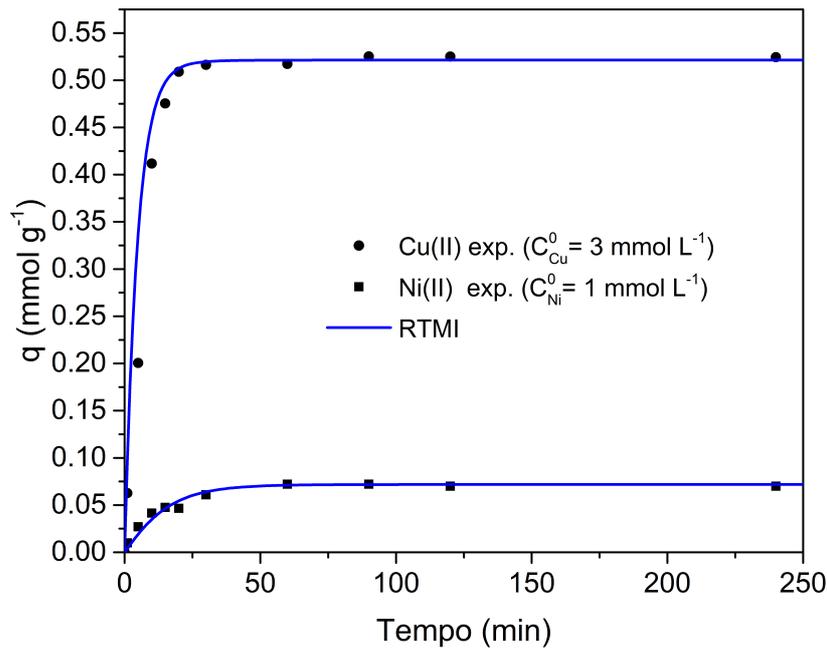


Figura 5.11 – Dados de cinética de biossorção experimentais e modelados do sistema Cu(II)-Ni(II) no biossorvente REA com concentração inicial de 3 - 1 mmol L⁻¹ (Condições experimentais: pH inicial 4, diâmetro médio de partícula de 0.61 mm e temperatura de 25°C).

portamento cinético do sistema binário Cu(II)-Ni(II) com configuração (3-1). O valor de R² de 0,95 demonstra a alta capacidade de predição do fenômeno avaliado.

A simulação da cinética binária de configuração (3-1), realizada a partir dos parâmetros obtidos por meio de estimativas em diferentes condições (i.e., (1-1) e (2-2)) mostra a capacidade de extrapolação do modelo. Isto mostra que o modelo avaliado não é apenas um mero ajuste matemático, mas uma ferramenta capaz de prever o comportamento deste complexo sistema.

A capacidade preditiva do modelo RTMI em todas as condições avaliadas reforça a hipótese que a difusão interna é a etapa de transferência que limita o processo. Assim, a modelagem matemática da cinética binária, que leva em conta o balanço de massa dos íons, a equação de velocidade do processo de adsorção e também as relações de equilíbrio representadas pela isoterma de Langmuir-Freundlich, permitiu a identificação de que a resistência a transferência interna é o mecanismo que controla a adsorção binária de Cu(II)-Ni(II) no adsorvente REA.

5.8 Biossorção monocomponente em coluna de leito fixo

O estudo de adsorção utilizando o resíduo de extração do alginato (REA) em coluna de leito fixo, foi inicialmente conduzido com soluções monocomponentes contendo, em cada

ensaio, um dentre os seguintes íons: Cu(II), Ni(II) e Zn(II). Os ensaios 1 a 15, definidos na Tabela 4.1, correspondem as curvas de ruptura experimentais avaliadas nesta seção.

5.8.1 Equilíbrio de biossorção monocomponente

A capacidade de adsorção dos íons metálicos em cada curva de ruptura monocomponente foi calculada pela Equação (4.11). O equilíbrio de adsorção foi então obtido pela relação entre a quantidade de metal removida até a saturação do leito (q_j^*) e a concentração de equilíbrio na fase líquida. A isoterma de Langmuir foi utilizada na representação dos dados de equilíbrio experimentais monocomponentes para os 3 íons estudados.

As isotermas de equilíbrio monocomponentes dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) e os respectivos ajustes pelo modelo de Langmuir encontram-se dispostas na Figura 5.12

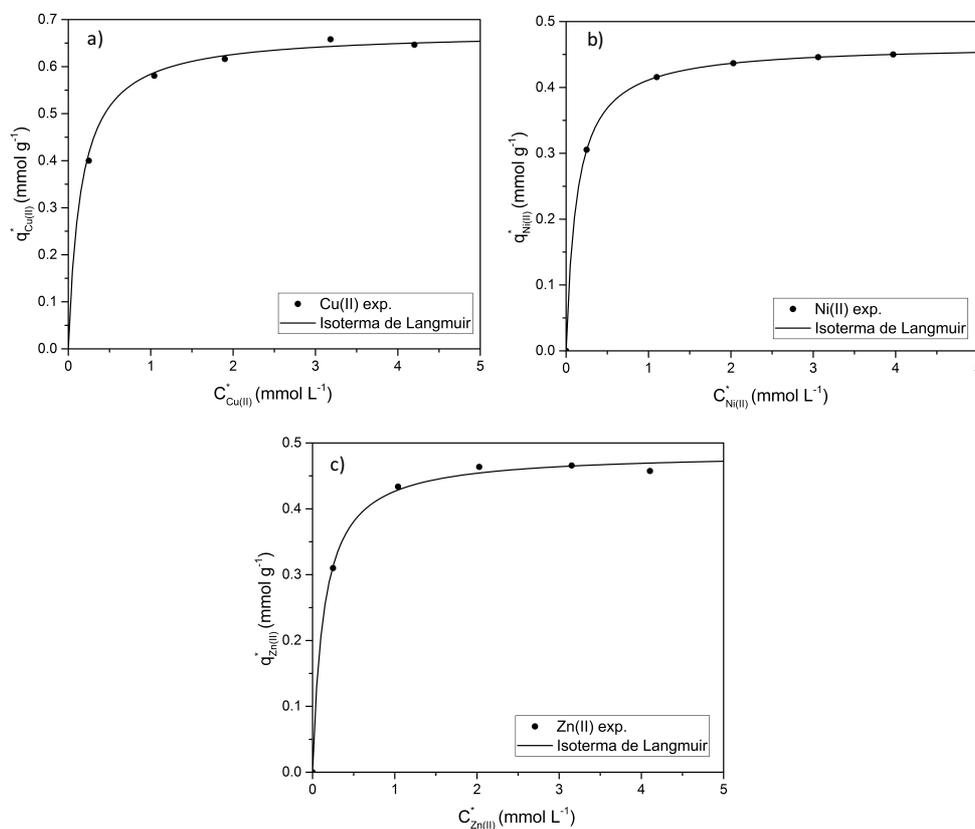


Figura 5.12 – Isotherma de equilíbrio experimental e ajustada pelo modelo Langmuir da adsorção monocomponente em coluna de leito fixo dos íons: (a) Cu(II), (b) Ni(II) e (c) Zn(II) utilizando a biomassa REA. Condições experimentais: pH inicial 4, diâmetro de partícula médio de 0,61 mm, vazão de 3 mL min^{-1} , altura do leito de 12 cm, 2 g de biomassa, porosidade de 0,28 e temperatura de 25°C .

Conforme a Figura 5.12, o modelo de isoterma de Langmuir descreve de maneira adequada o equilíbrio de biossorção dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) em sistema contínuo pela biomassa REA.

A Tabela 5.9 apresenta os parâmetros do modelo de Langmuir ajustados aos dados experimentais de equilíbrio.

Tabela 5.9 – Parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir para a bioadsorção monocomponente em coluna de leito fixo dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) pela biomassa REA.

Parâmetros estimados	Sistema monocomponente		
	Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)
q_{max}	0,674	0,465	0,485
b_j	6,483	7,662	7,277
R^2	0,990	0,994	0,985

Os valores dos coeficientes de determinação R^2 , muito próximos a unidade, evidenciam a capacidade de predição do comportamento de equilíbrio na adsorção dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II).

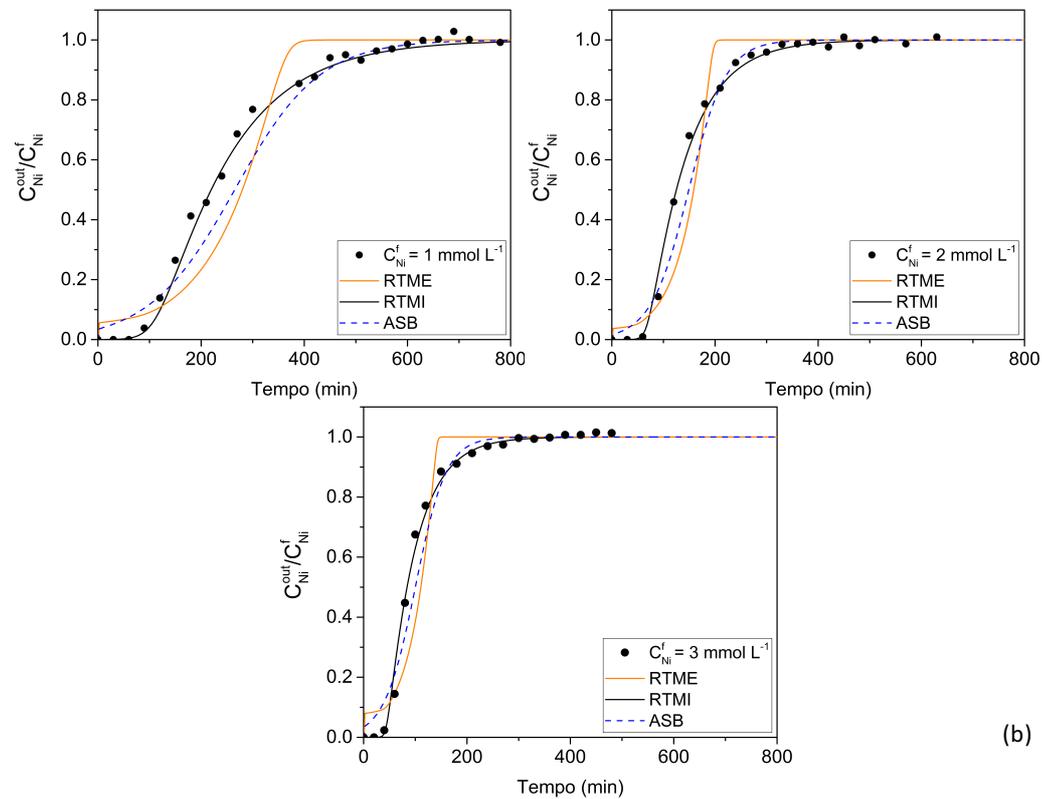
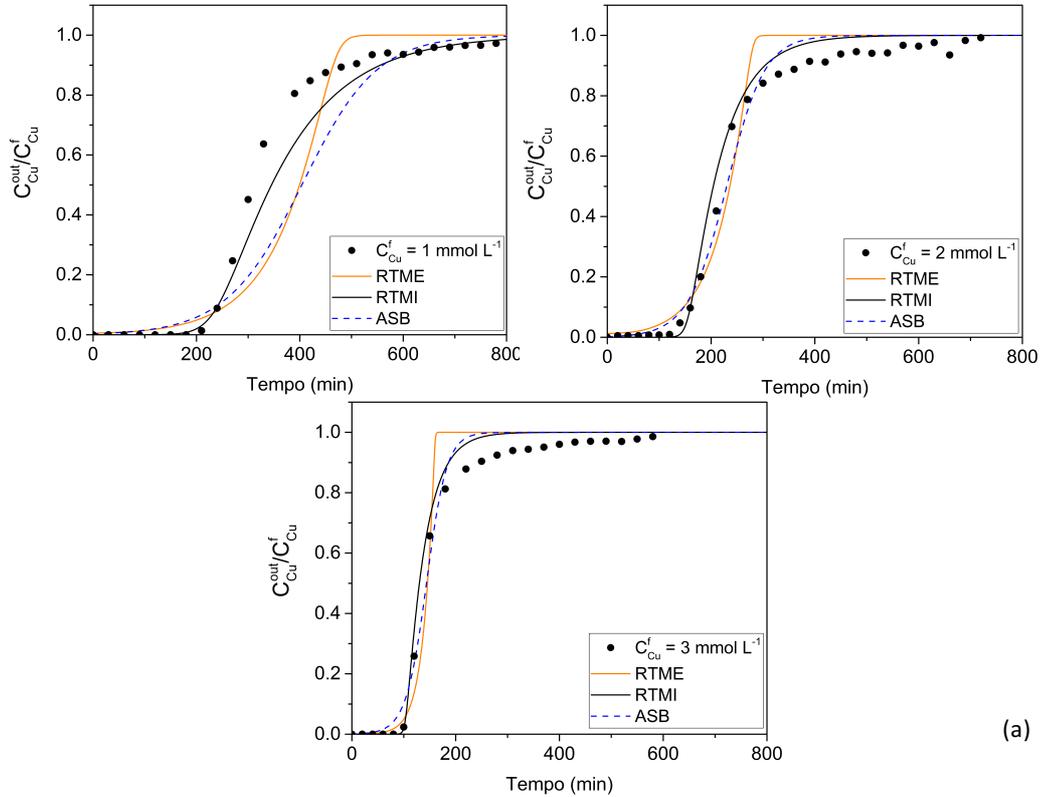
A quantidade máxima de bioadsorção dos metais pela biomassa REA foi de 0,674 para os íons Cu(II), 0,465 para os íons Ni(II) e 0,485 para os íons Zn(II). Esta mesma ordem de afinidade, Ni(II) < Zn(II) < Cu(II), foi observada nos testes preliminares em batelada, cuja remoção de Cu(II) foi sempre a maior entre as avaliadas, seguida pela remoção do Zn(II) e finalmente Ni(II). Ressalta-se, nos testes de adsorção em processo contínuo, que a adsorção dos íons Cu(II) foi muito maior do que a dos íons Ni(II) e Zn(II) (i.e, a remoção do Cu(II) foi aproximadamente 45% maior do que a dos íons Ni(II) e Zn(II). A quantidade removida dos íons Ni(II) e Zn(II) foi muito próxima, sendo a do Zn(II) ligeiramente superior a do Ni(II).

As isotermas de equilíbrio correspondentes aos íons avaliados, mostradas na Figura 5.12, apresentaram comportamento fortemente favorável visto que, mesmo nas baixas concentrações, a quantidade removida dos metais foi ainda considerável (MCCABE et al., 2001). Para os três íons, na concentração de apenas 1 mmol L⁻¹, a quantidade de remoção já estava no valor máximo ou muito próximo deste valor, demonstrando o caráter favorável do equilíbrio de bioadsorção. Os valores relativamente elevados do parâmetro b_j , próximos nos 3 metais avaliados, refletem o comportamento favorável de elevada adsorção mesmo em baixas concentrações. Esta característica é muito importante para aplicação da adsorção, posto que é normalmente utilizada em efluentes com baixa concentração da espécie a ser removida (UDDIN, 2017).

5.8.2 Curvas de ruptura de bioadsorção monocomponente

Para estudo do comportamento dinâmico da remoção monocomponente dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) em coluna de leito fixo utilizando o bioadsorvente REA, curvas de ruptura experimentais foram avaliadas com diferentes concentrações de alimentação. As curvas foram modeladas por meio dos dados de equilíbrio apresentados na seção anterior e dos modelos cinéticos descritos na Seção 2.3. O equilíbrio e cinética deste processo foram agru-

pados por equações de balanços de massa propostos na Seção 3.2. A Figura 5.13 demonstra as curvas de ruptura experimentais e modeladas para os íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) nas concentrações de alimentação de 1, 2 e 3 mmol L⁻¹.



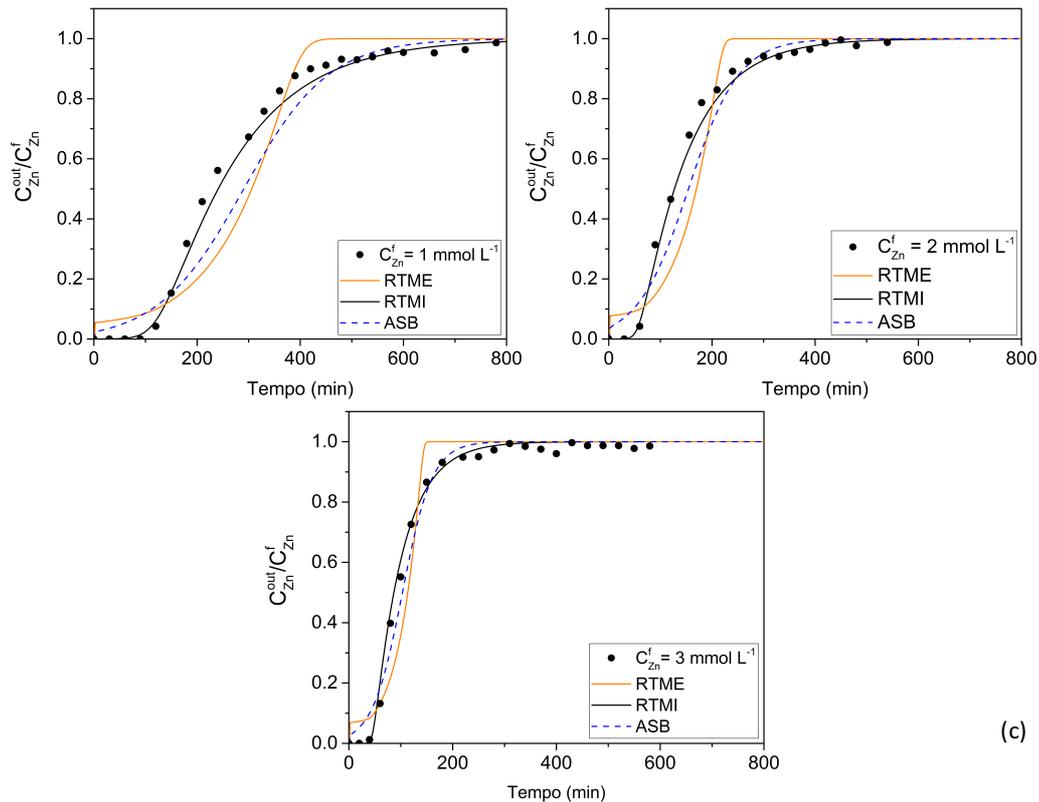


Figura 5.13 – Curvas de ruptura experimentais e modeladas da adsorção monocomponente em coluna de leito fixo dos íons: (a) Cu(II), (b) Ni(II) e (c) Zn(II) com concentrações de 1, 2 e 3 mmol L^{-1} , utilizando a biomassa REA. Condições experimentais: pH inicial 4, diâmetro de partícula médio de 0,61 mm, vazão de 3 mL min^{-1} , altura do leito de 12 cm, 2 g de biomassa, porosidade de 0,28 e temperatura de 25°C .

As curvas de ruptura experimentais de remoção dos íons Cu(II) mostraram-se as mais eficientes entre todas as avaliadas. A quantidade removida destes íons nas concentrações de alimentação de 1, 2 e 3 mmol L^{-1} foi, respectivamente, de 0,58; 0,62 e 0,65 mmol g^{-1} . O valor relativamente alto da remoção dos íons Cu(II) na concentração de alimentação de 1 mmol L^{-1} demonstra o comportamento favorável da adsorção do cobre, sendo próximo do valor com alta concentração de alimentação (i.e., 3 mmol L^{-1}).

Para aplicação industrial do processo de adsorção, a identificação do tempo de ruptura é de suma importância pois define o limite de operação da coluna (MCCABE et al., 2001). Considera-se o ponto de ruptura, como o intervalo de tempo no qual a concentração de saída da coluna passa a ser maior que um valor limite. No caso do Brasil, o valor limite legal é estipulado pela resolução n° 430/2011 do Conama. De acordo com esta lei, os limites máximos de concentração dos metais avaliados neste trabalho, (i.e., Cu(II), Ni(II) e Zn(II)) são, respectivamente, 1, 2 e 5 mmol L^{-1} .

Nos ensaios de adsorção em coluna dos íons Cu(II), em conformidade com o es-

perado, o tempo de ruptura diminuiu com o aumento da concentração de alimentação. Na concentração de alimentação de 1 mmol L^{-1} o tempo de ruptura foi de 210 min, diminuindo para 140 e 100 min nas concentrações de alimentação de 2 e 3 mmol L^{-1} , respectivamente. O aumento da concentração fez com que o leito fosse saturado com maior velocidade, logo a zona de transferência de massa (ZTM) deslocou-se com maior rapidez até a saída do leito, diminuindo o tempo de ruptura do processo (PATIÑO et al., 2016).

As curvas de ruptura da remoção dos íons Ni(II) e Zn(II) exibiram similaridades entre si. A quantidade de íons Ni(II) removidos foi de 0,40; 0,44 e $0,45 \text{ mmol g}^{-1}$ para as respectivas concentrações de alimentação: 1, 2 e 3 mmol L^{-1} . A capacidade de adsorção dos íons Zn(II) foi ligeiramente superior, sendo respectivamente, 0,43; 0,46 e $0,46 \text{ mmol g}^{-1}$ para as concentrações de alimentação 1, 2 e 3 mmol L^{-1} . Os tempos de ruptura foram de aproximadamente 90, 60 e 40 min para os íons Ni(II) e 100, 60 e 40 para os íons Zn(II) nas concentrações de alimentação de 1, 2 e 3 mmol L^{-1} . Verifica-se que as menores capacidades de adsorção nas curvas de ruptura de Ni(II) e Zn(II) provocaram uma acentuada queda no tempo útil de operação, quando comparadas com as curvas de ruptura dos íons Cu(II). Evidencia-se assim, a importância das relações de equilíbrio dos íons entre as fases líquidas e sólidas no desenvolvimento da adsorção em coluna de leito fixo.

Além do equilíbrio, a taxa de transferência de massa dos metais da fase líquida para sólida influencia de forma determinante o processo de adsorção (RUTHVEN, 1984). Quanto mais rápida a transferência de massa, menor a fração do leito em que a transferência ocorre de forma acentuada (i.e., menor ZTM). Assim, o tempo de ruptura aumenta e o processo torna-se mais eficiente. Para compreensão destes fenômenos, modelagem matemática foi utilizada na identificação da etapa limitante de transferência de massa. As seguintes etapas foram examinadas: resistência a transferência de massa externa (RTME), resistência a transferência de massa interna (RTMI) e adsorção no sítio ativo do material biossorvente (ASB). A Tabela 5.10 expressa os parâmetros estimados para cada modelo investigado.

A análise dos valores do coeficiente R^2 e AICc, em conjunto com a interpretação da Figura 5.13, revela que o modelo RTMI é o que melhor se ajusta as curvas de ruptura experimentais, para todos os metais e concentrações consideradas. Em algumas curvas, os modelos RTME e ASB representam de forma adequada o comportamento da fase final de adsorção (após o ponto de ruptura). Todavia, a fase inicial do processo, até o ponto de ruptura, é a etapa mais importante, pois constitui-se no período de tempo em que o processo é operado industrialmente. O modelo RTMI foi capaz de prever com precisão esta fase do processo para todas as curvas de ruptura avaliadas. Isto posto, existem indícios de que a transferência de massa interna, ou seja, a difusão nos poros do adsorvente, é o mecanismo que controla a transferência de massa dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) da fase líquida para a sólida.

Para investigar a capacidade preditiva do modelo RTMI, que melhor expressou o comportamento de adsorção em coluna de leito fixo dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) em sistemas

Tabela 5.10 – Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção ajustados as curvas de ruptura experimentais de remoção dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) em sistemas monocomponentes.

Parâmetros	Concentração de alimentação (mmol L ⁻¹)								
	Cu(II)			Ni(II)			Zn(II)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
¹ K _{f,j}	2,83	2,36	4,11	1,51	1,91	1,45	1,62	1,43	1,49
R ²	0,885	0,970	0,964	0,957	0,940	0,888	0,918	0,896	0,925
AICc	-103	-143	-114	-117	-91	-74	-96,9	-72,9	-96,1
² K _{s,j} × 10 ⁻²	1,28	1,96	2,57	0,85	1,48	2,00	0,79	1,20	1,96
R ²	0,918	0,987	0,988	0,993	0,996	0,989	0,993	0,995	0,995
AICc	-113	-165	-132	-162	-146	-117	-155	-126	-155
³ K _{a,j} × 10 ⁻²	1,37	1,49	1,71	1,12	1,38	1,11	1,16	1,00	1,11
R ²	0,876	0,982	0,982	0,984	0,975	0,944	0,946	0,954	0,965
AICc	-101	-159	-126	-140	-108	-44	-106	-87,7	-113

¹ Coeficiente de transferência de massa do modelo RTME (min⁻¹)

² Coeficiente de transferência de massa do modelo RTMI (min⁻¹)

³ Coeficiente de transferência de massa do modelo ASB (L mmol⁻¹ min⁻¹)

monocomponentes, duas outras concentrações de alimentações foram avaliadas. Nestas curvas de ruptura, com concentrações de alimentação de 0,25 e 4 mmol L⁻¹, as constantes do modelo não foram ajustadas aos dados experimentais. As simulações foram efetuadas com parâmetros calculados a partir da observação do comportamento dos coeficientes $K_{s,j}$ das curvas de ruptura de 1, 2 e 3 mmol L⁻¹. Por consequência, se as curvas de 0,25 e 4 mmol L⁻¹ (fora da faixa de concentração na qual as constantes foram ajustadas) fossem descritas de forma correta pelo modelo, os indícios de que a resistência a transferência de massa interna é a etapa limitante do processo seriam reforçados. A possibilidade de extrapolação da predição, além do qual os dados experimentais foram obtidos, é facultada aos modelos fenomenológicos (SCHEUFELE et al., 2016), como os aplicados neste trabalho.

Os valores dos coeficientes do modelo RTMI, dispostos na Tabela 5.10, aumentam com o acréscimo da concentração de alimentação para todos os metais avaliados de forma aproximadamente linear. Logo, as seguintes relações podem ser desenvolvidas:

$$K_{s,Cu} = 0,0059C_{Cu}^f + 0,0068 \quad (5.3)$$

$$K_{s,Ni} = 0,0058C_{Ni}^f + 0,0024 \quad (5.4)$$

$$K_{s,Zn} = 0,0057C_{Zn}^f + 0,0015 \quad (5.5)$$

As Equações (5.3), (5.4) e (5.5) foram empregadas no cálculo dos coeficientes do modelo RTMI para adsorção dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II). A Figura 5.14 exibe as curvas de ruptura experimentais e simuladas nas concentrações de alimentação de 0,25 e 4 mmol L⁻¹.

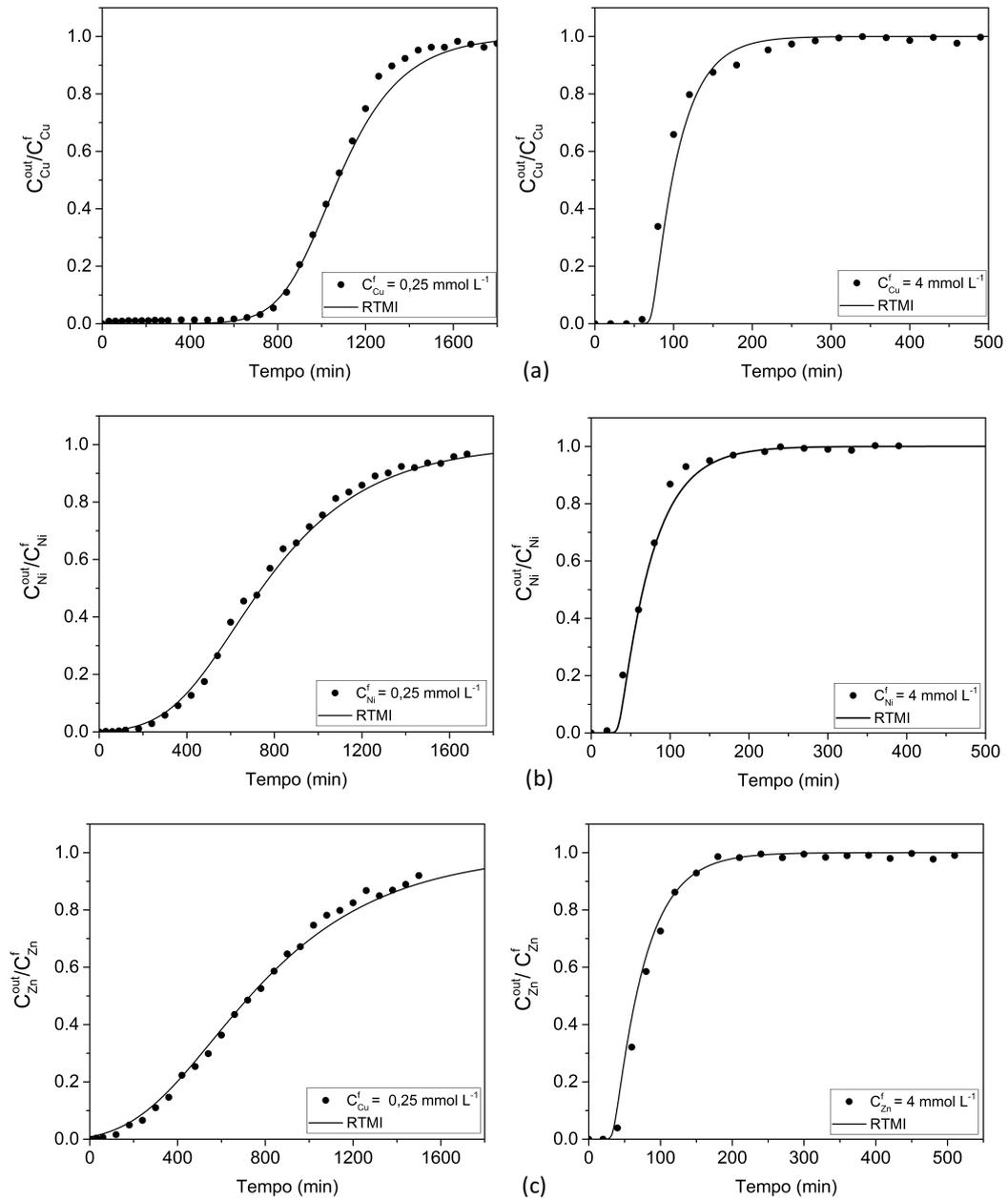


Figura 5.14 – Curvas de ruptura experimentais e simulada da adsorção monocomponente em coluna de leito fixo dos íons: (a) Cu(II), (b) Ni(II) e (c) Zn(II) com concentrações de 0,25 e 4 mmol L⁻¹, utilizando a biomassa REA. Condições experimentais: pH inicial 4, diâmetro de partícula médio de 0,61 mm, vazão de 3 mL min⁻¹, altura do leito de 12 cm, 2 g de biomassa, porosidade de 0,28 e temperatura de 25°C.

Constata-se, pela análise da Figura 5.14, que o modelo simulado reproduz de forma

eficiente o comportamento das curvas de ruptura em toda continuidade da operação, desde o início do processo até a saturação do leito. Atesta-se assim, a capacidade de extrapolação da predição do modelo fenomenológico utilizado neste trabalho. Os coeficientes de transferência de massa calculados para simulação e os coeficientes de ajuste R^2 encontram-se expostos na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 – Parâmetros do modelo RTMI utilizados na simulação das curvas de ruptura dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) nas concentrações de alimentação de 0,25 e 4 mmol L⁻¹.

Parâmetros	Concentração de alimentação (mmol L ⁻¹)					
	Cu(II)		Ni(II)		Zn(II)	
	0,25	4	0,25	4	0,25	4
¹ $K_{s,j} \times 10^{-2}$	0,83	3,10	0,39	2,54	0,29	2,44
R^2	0,995	0,983	0,993	0,989	0,987	0,990

¹ Coeficiente de transferência de massa do modelo RTMI (min⁻¹)

Verifica-se, conforme o esperado, que os maiores tempos de ruptura foram obtidos na remoção dos íons Cu(II), tanto na menor concentração (i.e., 0,25 mmol L⁻¹) como na maior avaliada (i.e., 4 mmol L⁻¹).

Ressalta-se a diferença de comportamento entre a curva de remoção de 0,25 mmol L⁻¹ para o Cu(II) e os dois outros íons considerados. Na adsorção do cobre, observa-se que boa parte da remoção do metal acontece antes do ponto de ruptura, caracterizando um processo eficiente com menor zona de transferência de massa. O maior valor da constante do modelo RTMI na curva do Cu(II) em relação as curvas de Ni(II) e Zn(II) justifica esse comportamento.

No caso da remoção dos íons Ni(II) e Zn(II) com concentração de alimentação de 0,25 mmol L⁻¹, o efluente que deixa o leito rapidamente acusa valores não-nulos destes íons. Como a transferência de massa é mais lenta, conforme valores dos coeficientes dispostos na Tabela 5.11, logo no início do processo de adsorção, uma considerável quantidade de íons consegue atravessar a coluna sem ser adsorvida. A elevada zona de transferência de massa converte-se em menor eficiência na remoção dos íons Ni(II) e Zn(II), posto que a maior fração de adsorção ocorre após o ponto de ruptura, onde não há mais aplicabilidade do processo.

Nas curvas de ruptura com concentração de alimentação de 4 mmol L⁻¹, os coeficientes do modelo RTMI apresentam valores elevados para todos os íons avaliados. Sendo a transferência de massa relativamente rápida, logo após o ponto de ruptura ser alcançado, o leito torna-se saturado. Este comportamento é demonstrado pela acentuada inclinação das curvas de ruptura.

O modelo RTMI foi capaz de descrever de forma adequada o comportamento das curvas de ruptura para todos os metais e em todas concentrações investigadas. Nas con-

concentrações de alimentação de 1, 2 e 3 mmol L⁻¹ os coeficientes foram ajustados aos dados experimentais, enquanto que nas concentrações de 0,25 e 4 mmol L⁻¹, foram calculados para validação do modelo. Os resultados reforçaram a hipótese de que a resistência a transferência interna é o mecanismo que controla a adsorção em coluna dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) em sistemas monoclientes utilizando a biomassa REA.

5.8.3 Análise de sensibilidade dos parâmetros do modelo

Para investigação dos efeitos dos parâmetros dispersão axial ($D_{L,j}$) e coeficiente de transferência de massa no sólido ($K_{s,j}$), foi realizada uma análise de sensibilidade paramétrica. Esta análise consistiu na variação do parâmetro de interesse (i.e., aquele cuja influência no processo seria avaliada) em torno de um valor de referência, enquanto os demais parâmetros mantiveram-se constantes. Os parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo fenomenológico de bioadsorção a curva de ruptura experimental do cobre monocliente com concentração de alimentação de 1 mmol L⁻¹, foram utilizados neste procedimento.

A Figura 5.15 apresenta a análise de sensibilidade do coeficiente de dispersão axial. Nesta análise, o coeficiente de transferência de massa no sólido ($K_{s,j} = 1,28 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) foi fixado, enquanto o coeficiente de dispersão axial foi variado tendo como base o valor de referência $D_{L,ref} = 0,273 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$.

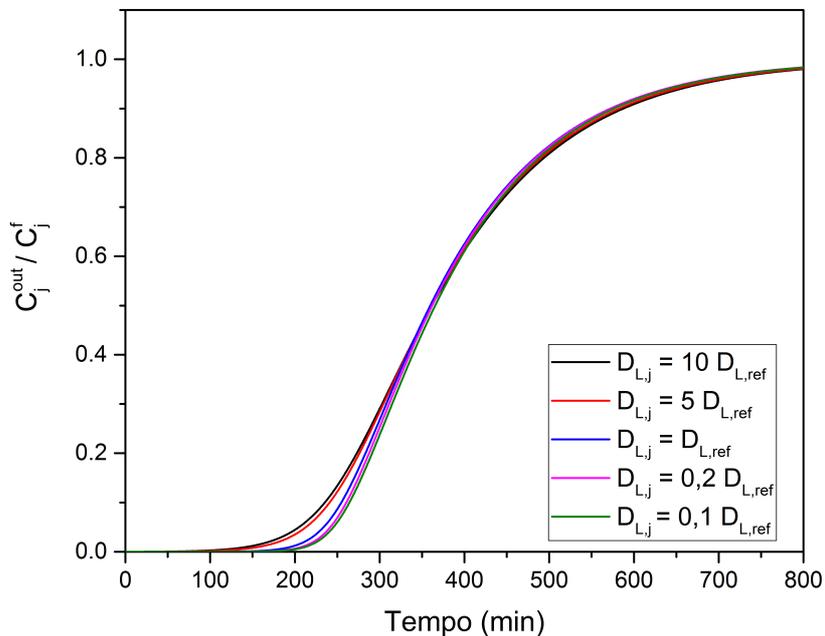


Figura 5.15 – Efeito do coeficiente de dispersão axial no modelo de adsorção.

O modelo de adsorção mostrou-se pouco sensível a influência da variável dispersão axial ($D_{L,j}$). A diminuição do valor deste parâmetro em 5 e em 10 vezes com relação ao valor de referência praticamente não alterou o comportamento da curva de ruptura. Todavia,

as curvas de ruptura simuladas com um aumento de 5 e 10 vezes o valor de referência, apesar de muito próximas entre si, diferiram com relação a curva de referência na parte inicial do processo (i.e., até o ponto de ruptura). A fase inicial do processo é muito importante pois o projeto da coluna de leito fixo é feita com base nesta etapa do fenômeno de adsorção (LIN et al., 2017; THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

A Figura 5.16 apresenta a análise de sensibilidade do coeficiente de transferência de massa no sólido. Nesta análise, o coeficiente de dispersão axial ($D_{L,j} = 0,273 \text{ min}^{-1}$) foi fixado, enquanto o coeficiente de transferência de massa foi variado tendo como base o valor de referência $K_{s,ref} = 1,28 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

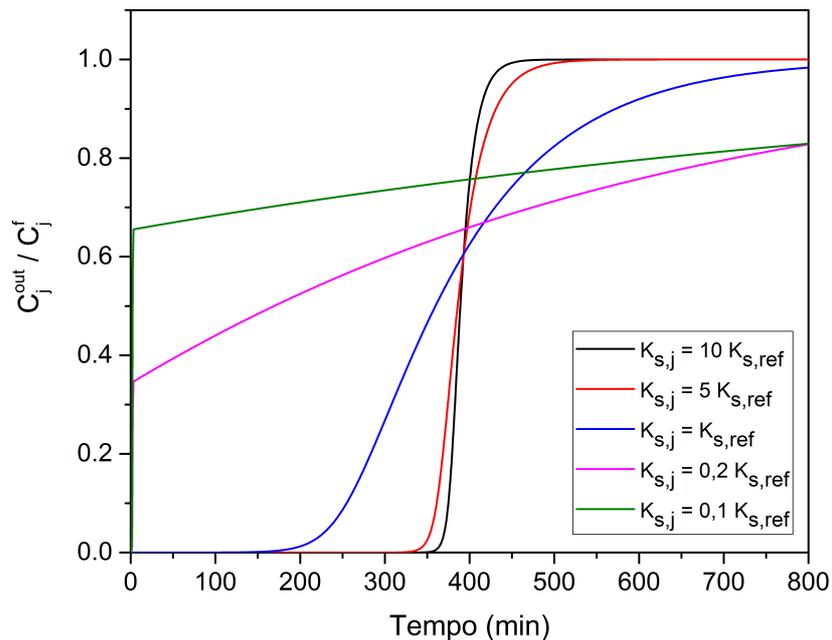


Figura 5.16 – Efeito do coeficiente de transferência de massa no modelo de adsorção.

De acordo com a Figura (5.16), o coeficiente de transferência de massa do sólido apresentou alta sensibilidade na representação do processo de adsorção em coluna. Variações neste parâmetro, da mesma ordem de grandeza avaliada para o coeficiente de dispersão axial, ocasionaram mudanças intensas no formato da curva de ruptura.

A diminuição da constante cinética em 5 e 10 vezes do valor de referência elevou a resistência à transferência de massa da fase líquida para a sólida de tal forma, que logo no início do processo, a concentração de saída da coluna já estava alta. Desta forma, a ZTM é maior do que o próprio comprimento do leito. Nestes cenários, a transferência de massa para o sólido é tão lenta, que boa parte das partículas de metal percorre uma grande distância axial, ficando retidas apenas na parte final do leito, ou até mesmo percorrendo toda a coluna sem serem adsorvidas. Na redução de $K_{s,j}$ para $0,2 K_{j,ref}$ a concentração de saída da coluna sobe rapidamente até quase 40% da concentração de alimentação e aumenta de forma lenta

até o equilíbrio. Na concentração de $0,1 K_{j,ref}$, logo no início do processo, a concentração que deixa a coluna é superior a 60% da concentração que a alimenta.

O aumento da constante cinética em 5 e 10 vezes do valor de referência provocou o deslocamento do ponto de ruptura para a direita, tornando o processo extremamente eficiente. Nestes casos, a resistência à transferência de massa é muito pequena, a ZTM é minimizada de forma que praticamente todo o processo ocorre antes do ponto de ruptura, fazendo com que a capacidade útil do leito se aproxime de 100%. A elevada inclinação da curva demonstra a aproximação do processo à idealidade (CALERO et al., 2009). Nestes cenários, a transferência de massa para fase sólida é tão rápida que os metais percorrem uma pequena distância axial no leito e são logo adsorvidos pelos sítios disponíveis. Por isso, apenas uma pequena fração dos metais atravessa o leito sem ser adsorvida antes da completa saturação da biomassa no interior da coluna.

O aumento do coeficiente de transferência de massa para $5 K_{s,ref}$ leva a uma condição muito eficiente de remoção dos íons. O aumento deste valor para $10 K_{s,ref}$ causa pouca alteração na curva de ruptura, mostrando que o processo já está muito próximo do valor ideal.

5.9 Bioissorção multicomponente em coluna de leito fixo

Para análise da bioissorção multicomponente em coluna de leito fixo empacotada com biomassa REA, curvas de ruptura, contendo os íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) em sistemas binários e ternários, foram avaliadas. Os ensaios 16 a 23, descritos na Tabela 4.1, correspondem as curvas de ruptura experimentais investigadas nesta seção.

5.9.1 Bioissorção em sistemas binários

A Figura 5.17 expressa as curvas de ruptura experimentais dos sistemas binários: a) Cu(II)-Ni(II) com concentração de alimentação ($1 \text{ mmol Cu(II) L}^{-1} + 1 \text{ mmol Ni(II) L}^{-1}$), b) Cu(II)-Ni(II) ($1 \text{ mmol Cu(II) L}^{-1} + 1 \text{ mmol Zn(II) L}^{-1}$) e c) Zn(II)-Ni(II) ($1 \text{ mmol Zn(II) L}^{-1} + 1 \text{ mmol Ni(II) L}^{-1}$).

A Figura 5.17 mostra que a remoção dos íons Cu(II) foi a mais eficiente entre os metais avaliados. Quando em competição com os íons Ni(II) (Figura 5.17a) e Zn(II) (Figura 5.17b), o ponto de ruptura apresentado pelos íons Cu(II), foi muito superior aos dois anteriores. Comparando-se a adsorção competitiva dos íons Zn(II) e Ni(II), Figura 5.17c), observa-se tempos de ruptura próximos entre si, com ligeira vantagem na remoção dos íons Zn(II). O comportamento de bioissorção após o ponto de ruptura até a saturação do leito também foi parecido para estes dois íons, indicando uma afinidade semelhantes dos íons Zn(II) e Ni(II) com a biomassa REA.

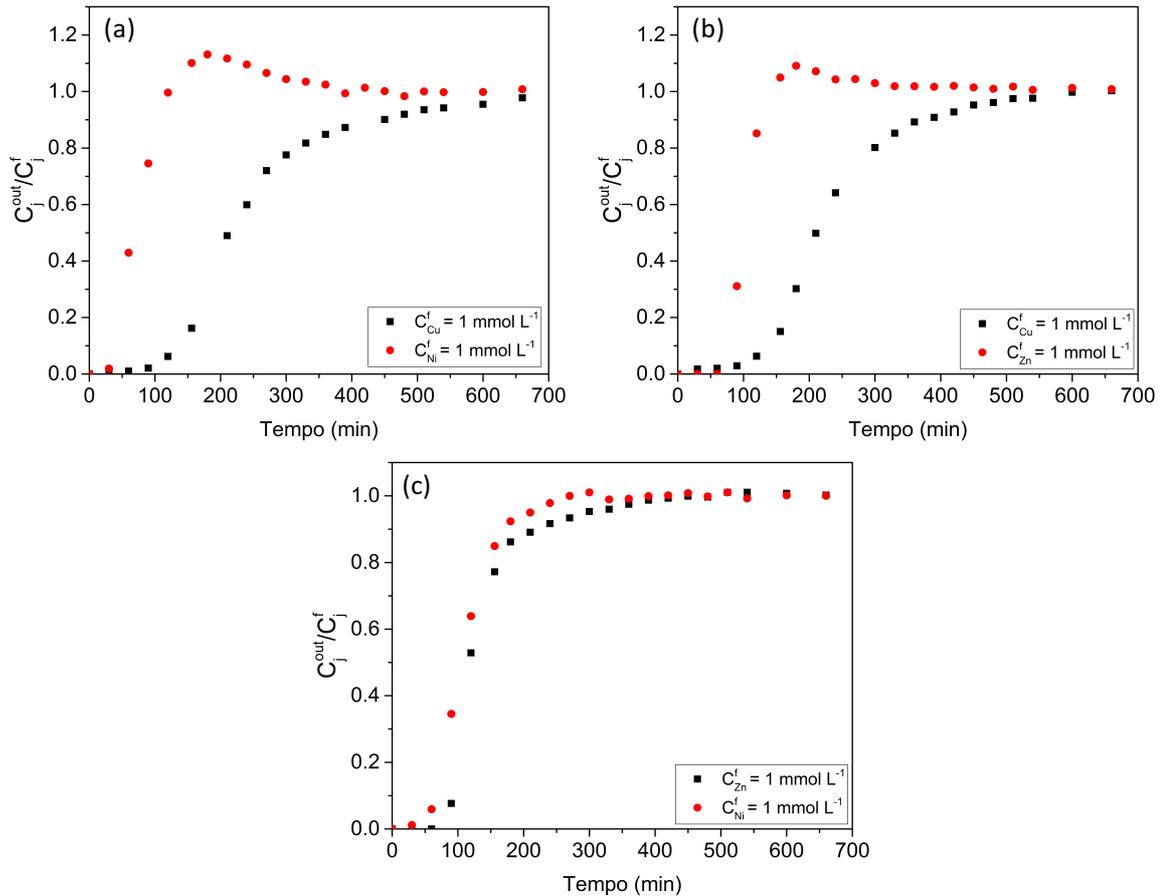


Figura 5.17 – Curvas de ruptura de adsorção em sistemas binários: (a) Cu(II)-Ni(II), (b) Cu(II)-Zn(II) e (c) Ni-Zn(II), utilizando o biossorvente REA. Condições experimentais: pH inicial 4, diâmetro de partícula médio de 0,61 mm, vazão de 3 mL min^{-1} , altura do leito de 12 cm, 2 g de biomassa, porosidade de 0,28 e temperatura de 25°C .

A quantidade de íons Cu(II) removidos foi de $0,39 \text{ mmol g}^{-1}$ quando em mistura binária com Ni(II) e $0,35 \text{ mmol g}^{-1}$ quando em contato com íons Ni(II). Uma queda de capacidade de adsorção de 33% em presença de íons Ni(II) e de 40% em contato com íons Zn(II) com base na remoção monocomponente com concentração $1 \text{ mmol Cu(II) L}^{-1}$. Atesta-se assim, considerável influência de íons competidores na remoção do metal cobre pela biomassa REA.

Os íons Ni(II) e Zn(II) sofreram reduções ainda maiores de capacidade de adsorção pela biomassa REA. A quantidade de Ni(II) removido foi de $0,18 \text{ mmol}$ e $0,14 \text{ mmol g}^{-1}$ quando em contato, respectivamente, com íons Zn(II) e Cu(II), o que representa uma redução de 55 e 65%. Para o caso dos íons Zn(II), a quantidade removida em contato com os íons Cu(II) e Ni(II), foi respectivamente, $0,17$ e $0,21 \text{ mmol g}^{-1}$, que correspondem a uma redução de 60 e 51%. A maior redução, tanto para os íons Ni(II) como para os íons Zn(II), foi em

presença do Cu(II), evidenciando a maior afinidade deste último com a biomassa REA.

A ocorrência de *overshoots* (i.e., concentração de saída dos íons na coluna maior do que na alimentação), tanto no sistema Cu(II)-Ni(II) como no Cu(II)-Zn(II), reforçam a alta afinidade dos íons Cu(II) com o adsorvente estudado neste trabalho. Verifica-se, de acordo com a Figura 5.17a), que quando a solução contendo a mistura binária Cu(II) e Ni(II) alcança o interior do leito, o cobre por apresentar maior afinidade com o adsorvente em relação ao níquel, se deposita preferencialmente nas regiões mais baixas do leito. Com isso, a solução ascendente torna-se mais concentrada em níquel que é bioissorvido praticamente em condição monocomponente na região posterior do leito. A medida que a região inicial (aquela com maior concentração de cobre) é saturada, a solução binária escoou na região subsequente e a maior parte do níquel bioissorvido é deslocado pelo cobre e liberado para a solução. Este comportamento caracteriza a adsorção competitiva (KLEINÜBING et al., 2011), repetindo-se até a saturação da coluna. Este processo explica a concentração de saída maior do que a de alimentação para o níquel nesse sistema. Fenômeno semelhante acontece com os íons Zn(II), conforme Figura 5.17b).

5.9.2 Bioissorção em sistemas ternários

Curvas de rupturas foram desenvolvidas experimentalmente para análise da adsorção da mistura ternária dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II). A composição da concentração de alimentação do sistema Cu(II)-Ni(II)-Zn(II) consistiu, respectivamente, dos seguintes valores: i) 1 mmol Cu(II) L⁻¹ + 1 mmol Ni(II) L⁻¹ + 1 mmol Zn(II) L⁻¹ (1-1-1), ii) (0,5-0,5-0,5), iii) (0,65-0,65-0,8), iv) (0,80-0,35-0,65) e v) (0,35-0,8-0,35).

5.9.2.1 Equilíbrio ternário de bioissorção

A quantidade removida dos íons metálicos em cada mistura ternária foi calculada pela Equação 4.11. Determinadas as relações entre as concentrações dos íons na fase líquida e sólida para cada configuração de alimentação investigada, um estudo de equilíbrio pôde ser realizado.

A Figura 5.18 representa os dados de equilíbrio experimentais e calculados pelas isotermas multicomponentes de Langmuir e Langmuir-Freundlich.

Ambos modelos descrevem o comportamento adsorptivo ternário de forma apropriada, com exceção da remoção dos íons Ni(II) em uma das curvas, e de maneira similar. Necessita-se então de um critério estatístico para escolha do melhor modelo.

A Tabela 5.12 exibe os valores dos parâmetros dos modelos de isoterma multicomponente de Langmuir e Langmuir-Freundlich ajustados aos dados experimentais de adsorção ternária dos metais cobre, níquel e zinco.

As funções objetivo, minimizadas por meio do método de otimização PSO, apresen-

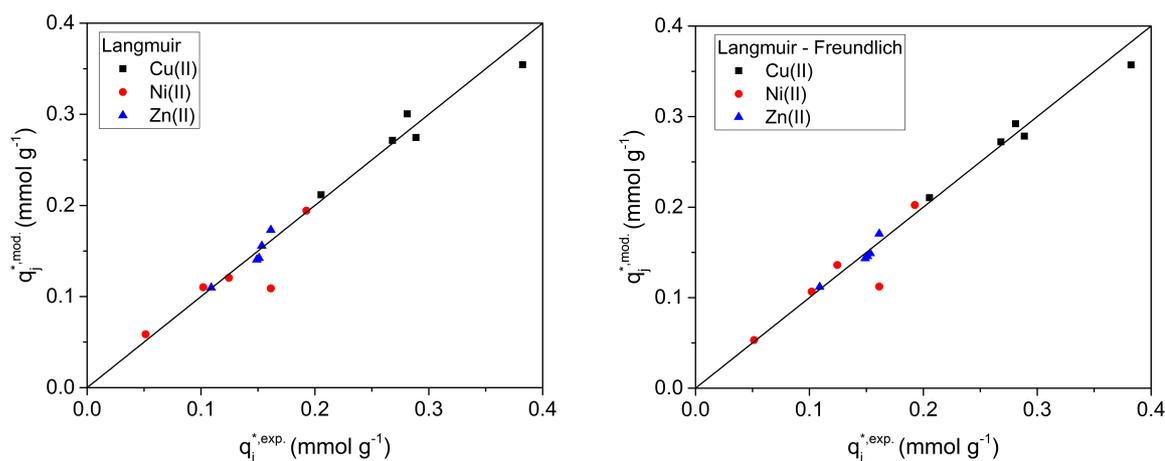


Figura 5.18 – Curvas de ruptura de adsorção em sistemas binários: (a) Cu(II)-Ni(II), (b) Cu(II)-Zn(II) e (c) Ni-Zn(II), utilizando o biossorbente REA. Condições experimentais: pH inicial 4, diâmetro de partícula médio de 0,61 mm, vazão de 3 mL min⁻¹, altura do leito de 12 cm, 2 g de biomassa, porosidade de 0,28 e temperatura de 25°C.

Tabela 5.12 – Parâmetros dos modelos de isotermas de biossorção do sistema ternário Cu(II)-Ni(II)-Zn(II) na biomassa REA.

Isoterma	Parâmetros	
Langmuir	q_{max} (mmol g ⁻¹)	0,64
	b_{Cu} (L mmol ⁻¹)	4,99
	b_{Ni} (L mmol ⁻¹)	2,00
	b_{Zn} (L mmol ⁻¹)	2,56
	Função objetivo	0,14
	AICc	-40
	Langmuir-Freundlich	q_{max} (mmol g ⁻¹)
b_{Cu} (L mmol ⁻¹)		5,31
b_{Ni} (L mmol ⁻¹)		2,47
b_{Zn} (L mmol ⁻¹)		2,71
k_{Cu}		0,95
k_{Ni}		1,24
k_{Zn}		0,91
Função objetivo		0,12
AICc	-5,30	

taram valores próximos para os dois modelos de isotermas avaliados, sendo o de Langmuir-Freundlich ligeiramente menor. Esta pequena diferença de valor entre as funções objetivo acontece pelo acréscimo de 3 parâmetros do modelo de Langmuir-Freundlich em relação ao modelo de Langmuir (i.e., a isoterma de Langmuir é constituída por 4 parâmetros enquanto que a de Langmuir-Freundlich é composta por 7).

O critério de Akaike, utilizado neste trabalho para comparação entre modelos, penaliza o aumento de parâmetros, privilegiando a capacidade preditiva de modelos mais simples. Assim, o modelo de Langmuir, que apresentou o menor valor de AICc, reproduz o processo de biossorção ternária de forma mais eficiente do que o modelo de Langmuir-Freundlich.

Os valores dos parâmetros b_j do modelo de isoterma multicomponente de Langmuir apontaram a maior afinidade da biomassa REA pelos íons Cu(II), seguida dos íons Zn(II) e finalmente os íons Ni(II). Esta mesma hierarquia de capacidade de remoção (i.e., Cu(II) > Zn(II) > Ni(II)) foi observada nos ensaios binários e monocomponentes para a adsorção em coluna de leito fixo, assim como nos ensaios preliminares em batelada. A ordem de afinidade obtida neste trabalho coincidiu com a encontrada para ligação de íons metálicos com o alginato (HAUG et al., 1967) e com a fucoídano (PASKINS-HURLBURT et al., 1976), principais componentes da parede celular das algas marrons.

5.9.2.2 Curvas de ruptura ternárias

O comportamento, experimental e simulado pelo modelo cinético RTMI, das curvas de ruptura de adsorção do sistema ternário Cu(II)-Ni(II)-Zn(II) utilizando o biossorvente REA, para diferentes concentrações de alimentação, é denotado na Figura 5.19.

A remoção dos íons Cu(II) em sistemas ternários, nas diversas concentrações de alimentação investigadas, caracterizou-se como a mais eficaz entre todos os íons metálicos considerados. Os tempos de ruptura da adsorção dos íons Cu(II), tanto em altas como em baixas concentrações, foram maiores que os tempos úteis de remoção dos íons Ni(II) e Zn(II). A biossorção destes dois últimos, conforme exposto na Figura 5.19, foi muito próxima em todas as configurações de alimentação consideradas, desde a fase inicial de remoção (i.e., do início ao ponto de ruptura) até a completa saturação do leito. Ressalta-se a ocorrência de *overshoots* nas curvas de ruptura dos íons Ni(II) e Zn(II), em que uma pequena fração destes metais foi deslocada do biossorvente para a solução em função da maior afinidade da biomassa pelos íons Cu(II). Esta competição por sítios ativos previamente ocupados explica valores de concentração na saída do leito maiores que na entrada para os íons com menor afinidade. Este fenômeno ocorreu com maior intensidade nas curvas de Ni(II), sobretudo na concentração de alimentação (0,8-0,35-0,65), conforme Figura 5.19d).

Para comparação com a remoção dos íons em sistemas monocomponentes, a adsorção com concentração de alimentação 1-1-1 foi analisada. Nesta condição, a quantidade removida dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) foi, respectivamente: 0,28 mmol g⁻¹, 0,12 mmol g⁻¹ e 0,15 mmol g⁻¹. Por consequência, a redução de capacidade de remoção em relação aos sistemas monocomponentes foi de 52% para os íons Cu(II), 70% para os íons Ni(II) e 65% para os íons Zn(II). Destaca-se que, a redução da capacidade de remoção dos íons metálicos no sistema ternário apreciado encontra-se próxima do valor dos sistemas binários, ou seja, a adição de um terceiro íon metálico não ocasiona diminuição considerável da capacidade de

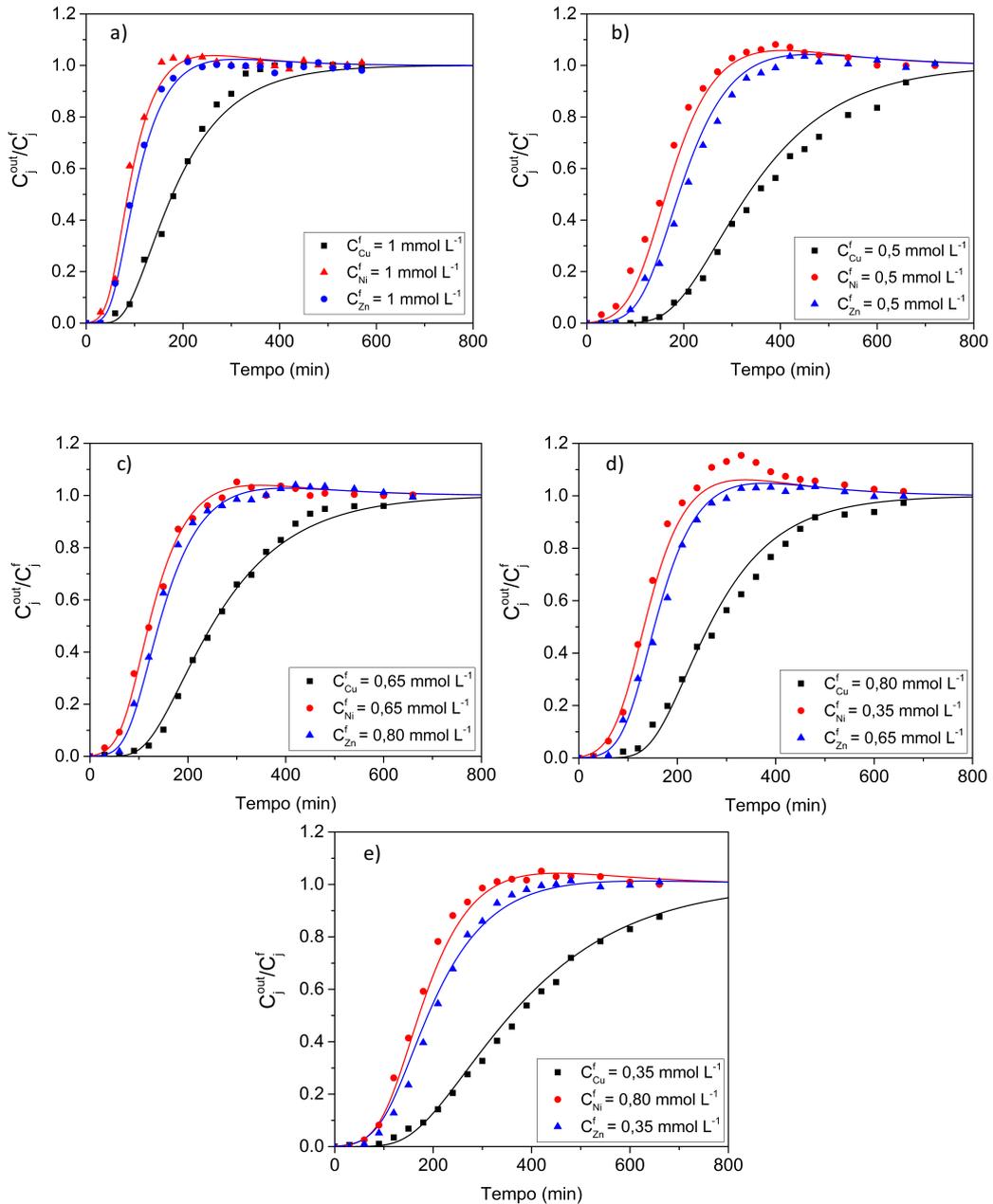


Figura 5.19 – Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo RTMI da adsorção multicomponente em coluna de leito fixo do sistema ternário Cu(II)-Ni(II)-Zn(II) com concentrações de alimentação de: (a) 1-1-1; (b) 0,5-0,5-0,5; (c) 0,65-0,65-0,80; d) 0,80-0,35-0,65 e e) 0,35-0,80-0,35 mmol L^{-1} , utilizando a biomassa REA. Condições experimentais: pH inicial 4, diâmetro de partícula médio de 0,61 mm, vazão de 3 mL min^{-1} , altura do leito de 12 cm, 2 g de biomassa, porosidade de 0,28 e temperatura de 25°C .

adsorção dos íons presentes em solução. Como a concentração total de íons na fase líquida é alta (i.e., 3 mmol L^{-1}), o equilíbrio desloca-se na direção da fase sólida, assim, a capacidade de remoção dos íons metálicos não se reduz consideravelmente em relação a observada nos sistemas binários.

Utilizou-se de modelagem matemática para compreensão dos mecanismos envolvidos na adsorção ternária dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) pela biomassa REA. Nesta representação do processo, equações de balanço de massa para cada um dos íons, conectadas entre si pelas relações de equilíbrio prevista pelo modelo de Langmuir, que considera a competição dos três íons pelos sítios ativos do biossorvente, foram resolvidas de maneira simultânea.

A Tabela 5.13 apresenta os parâmetros do modelo ajustados a partir dos dados experimentais, para simulação das curvas ternárias de adsorção.

Tabela 5.13 – Parâmetros do modelo RTMI ajustados para representação das curvas de ruptura experimentais dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) em sistemas ternários.

Parâmetros	Concentração de alimentação do sistema ternário Cu(II)-Ni(II)-Zn(II) (mmol L ⁻¹)				
	1-1-1	0,5-0,5-0,5	0,65-0,65-0,80	0,80-0,35-0,65	0,35-0,80-0,35
¹ $K_{s,Cu} \times 10^2$	1,67	1,37	1,41	1,53	1,12
² $K_{s,Ni} \times 10^2$	1,48	1,29	1,36	1,19	1,49
³ $K_{s,Zn} \times 10^2$	1,53	1,39	1,49	1,32	1,11
Função objetivo	1,03	2,72	1,58	1,98	2,30
R^2	0,993	0,978	0,990	0,987	0,982

¹ Coeficiente de transferência de massa para o íon Cu(II) no modelo RTMI (min⁻¹)

² Coeficiente de transferência de massa para o íon Ni(II) no modelo RTMI (min⁻¹)

³ Coeficiente de transferência de massa para o íon Zn(II) no modelo RTMI (min⁻¹)

De acordo com os valores dos coeficientes de determinação (R^2), indicados na Tabela 5.13 e a análise da Figura 5.19, o modelo cinético RTMI descreve de maneira adequada o processo de biossorção do sistema ternário Cu(II)-Ni(II)-Zn(II) pela biomassa REA.

Os tempos de ruptura, para todos os metais e em todas as concentrações de alimentação avaliadas, foram corretamente previstos pelo modelo RTMI. A etapa final de adsorção, após o ponto de ruptura até a completa saturação do leito, também foi predita de maneira apropriada, exceto para a remoção dos íons Ni(II) na concentração de alimentação 0,8-0,35-0,65. Nesta condição, o *overshoot* observado foi maior do que o calculado pelo modelo. Nas demais situações em que a concentração de saída do leito estava maior do que na alimentação para os íons metálicos Ni(II) e Zn(II) (i.e., *overshoot*), o modelo RTMI simulou de forma eficiente este tipo de comportamento.

Portanto, a utilização da modelagem matemática na descrição do processo de adsorção ternária permitiu a identificação da etapa limitante de transferência de massa dos íons metálicos da fase líquida para sólida. As evidências sugerem, assim como na adsorção binária em batelada e na adsorção monocomponente em coluna de leito fixo, que a difusão interna é o mecanismo que controla a adsorção dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) em sistema ternário utilizando a biomassa REA.

6 Conclusões

O processo de extração do alginato da alga marinha *Sargassum filipendula* apresentou rendimento de 16%. O resíduo de alga resultante correspondeu a aproximadamente 46% da massa inicial da alga, este elevado percentual encoraja a utilização do resíduo como biossorvente em processos de remoção de poluentes.

A análise granulométrica do resíduo indicou uma distribuição predominantemente composta por sólidos granulares (85%), com apenas 15% de pó e diâmetro médio de partícula de 0,61 mm. O modelo RRB representou satisfatoriamente a distribuição granulométrica para o resíduo de extração do alginato da alga *Sargassum filipendula* (REA).

As seguintes propriedades morfológicas foram obtidas para o biossorvente REA: área específica (S_{BET}) de $1,267 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volume total de poros (V_p) de $0,02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e diâmetro médio de partícula (d_p) de 52 \AA , indicando que o biossorvente REA é um material mesoporoso.

Com relação as ligações que ocorrem entre o adsorvato e adsorvente, alterações verificadas após a saturação com os íons metálicos avaliados sugerem interações com grupos -OH e -NH presentes em proteínas e na celulose que compõe o material biossorvente. Mudanças na banda correspondente aos grupos sulfônicos também foram observadas, tais grupos estão associados a polissacarídeos como a fucoídiana, ainda presente no resíduo mesmo após a extração do alginato.

Verificou-se que a faixa granulométrica com o menor diâmetro de partícula avaliada, (i.e., $d_p = 0,55 \text{ mm}$) apresentou a maior capacidade de remoção para os metais cobre, níquel e zinco. A capacidade de adsorção da mistura granulométrica esteve muito próxima do melhor grupo avaliado. Assim, para aproveitamento de toda a biomassa disponível, visando a possível aplicação industrial da biomassa REA, a mistura granulométrica com tamanho médio de 0,61 mm foi utilizada nos demais experimentos de biossorção dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II).

Na análise do efeito da temperatura na biossorção dos íons metálicos pela biomassa REA, observou-se que o maior valor investigado (45°C) proporcionou a maior capacidade de remoção, comprovado estatisticamente, assim como o efeito da granulometria, por meio de análise de variância entre os grupos testados. Como a diferença de remoção entre as temperaturas de 25 , 35 e 45°C dos íons Cu(II), Ni(II) e Zn(II) não foi acentuada, para fins de economia de energia operacional, optou-se pela utilização de temperatura de 25°C nos ensaios subsequentes.

Nos ensaios em batelada, os dados de equilíbrio de biossorção para o sistema binário Cu(II)-Ni(II) foram melhor representados pelo modelo de isoterma competitiva de

Langmuir-Freundlich. A biomassa REA apresentou maior seletividade pelos íons Cu(II). A remoção dos íons Cu(II) foi pouco afetada pela presença dos íons Ni(II), enquanto que a presença dos íons Cu(II) ocasionou forte inibição na remoção dos íons Ni(II). A modelagem matemática demonstrou que a resistência a transferência de massa interna é a etapa que controla a bioadsorção do sistema binário avaliado.

Nos ensaios monocomponentes dos metais cobre, níquel e zinco em coluna de leito, os dados de equilíbrio foram representados de forma adequada pelo modelo de isoterma de Langmuir. A remoção dos íons Cu(II) foi muito superior a dos íons Ni(II) e Zn(II). A quantidade removida dos íons Ni(II) e Zn(II) foi muito próxima, sendo a do Zn(II) ligeiramente superior a do Ni(II). Os pontos de ruptura, (i.e., tempo útil do processo de adsorção), foram superiores nas curvas de remoção dos íons Cu(II), comprovando assim a maior eficiência de remoção deste metal. O modelo RTMI descreveu de forma eficaz o comportamento dinâmico do processo de bioadsorção em coluna de leito fixo, para todos os sistemas monocomponentes avaliados, indicando que a resistência a transferência de massa interna é o mecanismo limitante deste processo.

A análise da adsorção multicomponente em coluna de leito fixo expressou a mesma ordem de afinidade dos íons metálicos observadas nos sistemas monocomponentes: Cu(II) > Zn(II) > Ni(II). O equilíbrio ternário foi apropriadamente retratado pelo modelo de isoterma de Langmuir com competição entre diferentes íons. Todos os íons em mistura sofreram reduções de suas capacidades de remoção quando comparados com os sistemas monocomponentes. A diminuição da quantidade adsorvida dos íons de menor afinidade Zn(II) e Ni(II) foi mais intensa do que a dos íons Cu(II). A ocorrência de *overshoots* nas curvas de Zn(II) e Ni(II) corroboram com a maior afinidade da biomassa pelos íons Cu(II), visto que este é capaz de deslocar do adsorvente para a fase líquida íons dos outros metais previamente capturados pelo leito. A dinâmica do processo contínuo de adsorção do sistema ternário Cu(II)-Ni(II)-Zn(II) pela biomassa REA, assim como o sistema binário em batelada e os sistemas monocomponentes em coluna de leito fixo, foram bem representados pelo modelo RTMI, que expressa a etapa de transferência de massa interna como mecanismo limitante da operação.

Desta maneira, a modelagem matemática foi capaz de prever de forma eficiente o comportamento dos sistemas estudados, constituindo-se em uma importante ferramenta para análise e projeto de sistemas de bioadsorção.

Referências

- ABDEL-ATY, A. M. et al. **Biosorption of cadmium and lead from aqueous solution by fresh water alga *Anabaena sphaerica* biomass**. Journal of Advanced Research, v. 4, n. 4, p. 367–374, 2013.
- AFTAB, B. et al. **Heavy metals removal by osmotic membrane bioreactor (OMBR) and their effect on sludge properties**. Desalination, v. 403, p. 117 – 127, 2017.
- AKSU, Z.; ÇAĞATAY, S. S.; GÖNEN, F. **Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried *Rhizopus arrhizus*: determination of column capacity**. Journal of Hazardous Materials, v. 143, n. 1-2, p. 362–371, 2007.
- AL-BAKHEET, S. A. et al. **Effect of long-term human exposure to environmental heavy metals on the expression of detoxification and DNA repair genes**. Environmental pollution (Barking, Essex : 1987), v. 181, p. 226–232, 2013.
- ALFONSO, L.-F. et al. **Adsorption of organophosphorus pesticides in tropical soils: The case of karst landscape of northwestern Yucatan**. Chemosphere, v. 166, p. 292 – 299, 2017.
- ALI, I.; GUPTA, V. K. **Advances in water treatment by adsorption technology**. Nat. Protocols, v. 1, n. 6, p. 2661–2667, 2007. ISSN 1754-2189.
- ARECO, M. M. et al. **Biosorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) by dead biomasses of green alga *Ulva lactuca* and the development of a sustainable matrix for adsorption implementation**. Journal of Hazardous Materials, v. 213-214, p. 123–132, 2012.
- BAIRAGI, H. et al. **Adsorption profile of lead on *Aspergillus versicolor*: a mechanistic probing**. Journal of Hazardous Materials, v. 186, n. 1, p. 756–64, 2011.
- BAKATULA, E. N. et al. **Biosorption of trace elements from aqueous systems in gold mining sites by the filamentous green algae (*Oedogonium* sp.)**. Journal of Geochemical Exploration, v. 144, p. 492–503, 2014.
- BARAKAT, M. A. **New trends in removing heavy metals from industrial wastewater**. Arabian Journal of Chemistry, v. 4, n. 4, p. 361–377, 2011.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. **The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms**. Journal of the American Chemical Society, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.
- BERTAGNOLLI, C. **Bioadsorção de cromo na alga *Sargassum filipendula* e seus derivados**. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, 2013.
- BERTAGNOLLI, C. et al. ***Sargassum filipendula* alginate from Brazil: seasonal influence and characteristics**. Carbohydrate Polymers, v. 111, p. 619–623, 2014.
- BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C. da; GUIBAL, E. **Chromium biosorption using the residue of alginate extraction from *Sargassum filipendula***. Chemical Engineering Journal, v. 237, p. 362–371, 2014.

- BLANCO, S. P. D. M. et al. **Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent** . Chemical Engineering Journal, v. 307, p. 466 – 475, 2017.
- BOLD, H. C.; WYNNE, M. J. **Introduction to the algae**. Englewood Cliffs: NJ: Prentice Hall, 1985.
- BORBA, C. et al. **Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves** . Biochemical Engineering Journal, v. 30, n. 2, p. 184 – 191, 2006.
- BORBA, C. E.; SANTOS, G. H. F.; SILVA, E. A. **Mathematical modeling of a ternary Cu–Zn–Na ion exchange system in a fixed-bed column using Amberlite IR 120**. Chemical Engineering Journal, v. 189-190, p. 49–56, 2012.
- BORBA, C. E. et al. **Prediction of the copper (II) ions dynamic removal from a medium by using mathematical models with analytical solution**. Journal of Hazardous Materials, v. 152, n. 1, p. 366–372, 2008.
- BORUAH, P. K. et al. **Magnetically recoverable Fe₃O₄/graphene nanocomposite towards efficient removal of triazine pesticides from aqueous solution: Investigation of the adsorption phenomenon and specific ion effect**. Chemosphere, v. 168, p. 1058 – 1067, 2017.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers**. Journal of the American Chemical Society, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.
- BULGARIU, D.; BULGARIU, L. **Equilibrium and kinetics studies of heavy metal ions biosorption on green algae waste biomass**. Bioresource Technology, v. 103, n. 1, p. 489–493, 2012.
- CALERO, M. et al. **Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column**. Journal of Hazardous Materials, v. 171, n. 1-3, p. 886–893, 2009.
- CHEN, S. et al. **Sulfation pattern of the fucose branch is important for the anticoagulant and antithrombotic activities of fucosylated chondroitin sulfates**. Biochimica et Biophysica Acta, v. 1830, n. 4, p. 3054–3066, 2013.
- COSTA, C.; SCHNEIDER, I.; RUBIO, J. **Plantas aquáticas secas: uma alternativa moderna para remoção de metais pesados de efluentes industriais**. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, p. 1–10, 2000.
- COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Chemical Engineering, Vol 2, Particle Technology and Separation Processes**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998.
- CRINI, G. **Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review**. Bioresource technology, v. 97, n. 9, p. 1061–1085, 2006.
- CUSSLER, E. L. **Diffusion - Mass Transfer In Fluid Systems**. [S.l.]: Cambridge University Press, 1997.
- DABROWSKI, A. **Adsorption—from theory to practice**. Advances in colloid and interface science, v. 93, n. 1-3, p. 135–224, 2001.
- DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. **A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae**. Water Research, v. 37, n. 18, p. 4311–4330, 2003.

- DEBYE, P.; HÜCKEL, E. **A Simplex Method for Function Minimization**. *Physikalische Zeitschrift*, v. 24, p. 185–206, 1923.
- DERYLO-MARCZEWSKA, A. et al. **Adsorption of chlorophenoxy pesticides on activated carbon with gradually removed external particle layers**. *Chemical Engineering Journal*, v. 308, p. 408 – 418, 2017.
- DOAN, H. D. et al. **Removal of Zn + 2 and Ni + 2 by adsorption in a fixed bed of wheat straw**. v. 6, p. 259–267, 2008.
- DRAGET, K. I.; TAYLOR, C. **Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications**. *Food Hydrocolloids*, v. 25, n. 2, p. 251–256, 2011.
- FAROOQ, U. et al. **Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents—a review of the recent literature**. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 14, p. 5043–5053, 2010.
- FERHAT, M. et al. **Competitive adsorption of toxic metals on bentonite and use of chitosan as flocculent coagulant to speed up the settling of generated clay suspensions**. *Chemosphere*, v. 165, p. 87 – 93, 2016.
- FIGUEIRA, M. et al. **Multimetal biosorption in a column using Sargassum biomass**. In: *Process Metallurgy*. [S.l.: s.n.], 1999. v. 9, n. C, p. 503–511.
- FOGLER, H. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. [S.l.]: Prentice Hall, 2005.
- FOMINA, M.; GADD, G. M. **Biosorption: current perspectives on concept, definition and application**. *Bioresource Technology*, v. 160, p. 3–14, 2014.
- FOUST, A. et al. **Principles of Unit Operations**. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- FU, F.; WANG, Q. **Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review**. *Journal of Environmental Management*, v. 92, n. 3, p. 407–418, 2011.
- GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**. New Jersey: Prentice-Hall, 1993.
- GHASEMI, M. et al. **Adsorption of Pb(II) from aqueous solution using new adsorbents prepared from agricultural waste: Adsorption isotherm and kinetic studies**. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, n. 4, p. 2193–2199, 2014.
- GLUECKAUF, E.; COATES, J. I. **Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation**. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, p. 1315, 1947.
- GOMEZ, C. G. et al. **Influence of the extraction-purification conditions on final properties of alginates obtained from brown algae (*Macrocystis pyrifera*)**. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 44, n. 4, p. 365–71, 2009.
- GUPTA, V. K. et al. **Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment—a Review**. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 39, n. 10, p. 783–842, 2009.
- GUPTA, V. K.; SUHAS. **Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review**. *Journal of environmental management*, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009.

- HAHN, T. et al. **Novel procedures for the extraction of fucoidan from brown algae.** *Process Biochemistry*, v. 47, n. 12, p. 1691–1698, 2012.
- HAHNENBERGER, R.; JAKOBSON, I. M. **Antiangiogenic effect of sulphated and non-sulphated glycosaminoglycans and polysaccharides in the chick embryo chorioallantoic membrane.** *Glycoconjugate Journal*, v. 8, n. 4, p. 350–353, ago. 1991.
- HALIM, M.; CONTE, P.; PICCOLO, A. **Potential availability of heavy metals to phyto-extraction from contaminated soils induced by exogenous humic substances .** *Chemosphere*, v. 52, n. 1, p. 265 – 275, 2003.
- HANJRA, M. A.; QURESHI, M. E. **Global water crisis and future food security in an era of climate change.** *Food Policy*, v. 35, n. 5, p. 365–377, 2010.
- HAUG, A. et al. **Correlation between Chemical Structure and Physical Properties of Alginates.** *Acta Chemica Scandinavica*, v. 21, p. 768–778, 1967.
- HE, J.; CHEN, J. P. **A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools.** *Bioresource Technology*, v. 160, p. 67–78, 2014.
- HEGAZI, H. A. **Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents.** *HBRC Journal*, v. 9, n. 3, p. 276–282, 2013.
- HURVICH, C. M.; TSAI, C.-L. **Regression and time series model selection in small samples.** *Biometrika*, v. 76, n. 2, p. 297, 1989.
- INDERGAARD, M.; SKJÅ, G.; JENSEN, A. **Studies on the Influence of Nutrients on the Composition and Structure of Alginate in *Laminaria saccharina* (L.) Lamour. (Laminariales, Phaeophyceae).** *Botanica Marina*, v. 33, n. 3, p. 619–623, 1990.
- JAIN, J. S.; SNOEYINK, V. L. **Adsorption from biosolute systems on active carbon.** *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 45, p. 2463–2479, 1973.
- JIANG, L. et al. **Removal of 17- β -estradiol by few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions: External influence and adsorption mechanism.** *Chemical Engineering Journal*, v. 284, p. 93 – 102, 2016.
- KLEINÜBING, S. J. et al. **Extraction of alginate biopolymer present in marine alga *Sargassum filipendula* and bioadsorption of metallic ions.** *Materials Research*, v. 16, n. 2, p. 481–488, 2013.
- KLEINÜBING, S. J. et al. **Equilibrium of Cu(II) and Ni(II) biosorption by marine alga *Sargassum filipendula* in a dynamic system: competitiveness and selectivity.** *Bioresource Technology*, v. 102, n. 7, p. 4610–4617, 2011.
- KLEINÜBING, S. J. et al. **Characterization and evaluation of copper and nickel biosorption on acidic algae *Sargassum Filipendula*.** *Materials Research*, v. 13, n. 4, p. 541–550, 2010.
- KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. **Multicomponent biosorption in fixed beds.** *Water Research*, v. 34, n. 12, p. 3186 – 3196, 2000.
- LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

- LEUSCH, A.; VOLESKY, B. **The influence of film diffusion on cadmium biosorption by marine biomass.** *Journal of Biotechnology*, v. 43, n. 1, p. 1–10, 1995.
- LIN, X. et al. **Estimation of fixed-bed column parameters and mathematical modeling of breakthrough behaviors for adsorption of levulinic acid from aqueous solution using SY-01 resin.** *Separation and Purification Technology*, v. 174, p. 222–231, 2017.
- LIU, T. et al. **Enhanced chitosan beads-supported Fe⁰-nanoparticles for removal of heavy metals from electroplating wastewater in permeable reactive barriers "**, *journal = "Water Research .* v. 47, n. 17, p. 6691 – 6700, 2013.
- LIU, X.; LEE, D. J. **Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters.** *Bioresource Technology*, v. 160, p. 24–31, 2014.
- LIU, Y. et al. **Biosorption of Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solutions by pretreated biomass of brown algae.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, n. 2-3, p. 931–938, 2009.
- LONEY, N. W. **Applied Mathematical Methods for Chemical Engineers.** Boca Raton: CRC Press, 2006.
- LV, L. et al. **Modeling of the adsorption breakthrough behaviors of Pb²⁺ in a fixed bed of ETS-10 adsorbent.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 325, n. 1, p. 57–63, 2008.
- MADIGAN, M. J.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. **Brock Biology of microorganisms.** New York: Prentice Hall, 1996.
- MAMBA, B. B. et al. **Metal adsorption capabilities of clinoptilolite and selected strains of bacteria from mine water.** *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, v. 34, n. 13-16, p. 830–840, 2009.
- MARIN, P. et al. **Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models .** *Environmental Technology*, v. 35, n. 18, p. 2356–2364, 2014.
- MARKOU, G. et al. **Biosorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ by Arthrospira platensis with different biochemical compositions.** *Chemical Engineering Journal*, v. 259, p. 806–813, 2015.
- MARTÍN-LARA, M. et al. **New treatment of real electroplating wastewater containing heavy metal ions by adsorption onto olive stone.** *Journal of Cleaner Production*, v. 81, p. 120–129, 2014.
- MCCABE, W.; SMITH, J.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering.** New York: McGraw-Hill International, 2001.
- MCHUGH, D. J. **Production, properties and uses of Alginates.** Rome: FAO Fisheries Technical Papers, 1987. p. 58–115.
- MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K.; WITEK-KROWIAK, A. **State of the art for the biosorption process—a review.** *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 170, n. 6, p. 1389–416, 2013.
- MONTAZER-RAHMATI, M. M. et al. **Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, n. 1, p. 401–407, 2011.

- NELDER, J. A.; MEAD, R. **A Simplex Method for Function Minimization**. The Computer Journal, v. 7, n. 4, p. 308–313, 1965.
- NISHINO, T.; AIZU, Y.; NAGUMO, T. **The influence of sulfate content and molecular weight of a fucan sulfate from the brown seaweed Ecklonia kurome on its antithrombin activity**. Thrombosis Research, v. 64, n. 6, p. 723–731, 1991.
- OGUZ, E.; ERSOY, M. **Removal of Cu 2 + from aqueous solution by adsorption in a fixed bed column and Neural Network Modelling**. Chemical Engineering Journal, v. 164, n. 1, p. 56–62, 2010.
- PANDI, K.; VISWANATHAN, N. **Synthesis of alginate bioencapsulated nano-hydroxyapatite composite for selective fluoride sorption**. Carbohydrate Polymers, v. 112, p. 662–667, 2014.
- PASKINS-HURLBURT, A. J.; TANAKA, Y.; SKORYNA, S. C. **Carrageenan and the binding of lead**. Botanica Marina, v. 19, n. 1, p. 327–328, 1976.
- PATIÑO, Y.; DÍAZ, E.; ORDÓÑEZ, S. **Pre-concentration of nalidixic acid through adsorption–desorption cycles: Adsorbent selection and modeling**. Chemical Engineering Journal, v. 283, p. 486 – 494, 2016.
- PAWAR, S. N.; EDGAR, K. J. **Alginate derivatization: a review of chemistry, properties and applications**. Biomaterials, v. 33, n. 11, p. 3279–3305, 2012.
- PELIGRO, F. R. et al. **Removal of heavy metals from simulated wastewater by in situ formation of layered double hydroxides**. Chemical Engineering Journal, v. 306, p. 1035 – 1040, 2016.
- ROBINSON, T. **Removal of toxic metals during biological treatment of landfill leachates**. Waste Management, p. –, 2017.
- ROCHA, S. C. S. et al. **Influence of the drying conditions of Sargassum sp. alga on the bioadsorption of hexavalent chromium**. Environmental Technology, v. 27, n. 9, p. 979–90, 2006.
- ROMERA, E. et al. **Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae**. Bioresource Technology, v. 98, n. 17, p. 3344–3353, 2007.
- ROSENBROCK, H. H. **Some general implicit processes for the numerical solution of differential equations**. The Computer Journal, v. 5, n. 4, p. 329–330, 1963.
- RUTHVEN, D. S. J. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: J. Wiley and Sons, 1984. p. 432.
- SAMRANI, A. E.; LARTIGES, B.; VILLIÉRAS, F. **Chemical coagulation of combined sewer overflow: Heavy metal removal and treatment optimization**. Water Research, v. 42, n. 4–5, p. 951 – 960, 2008.
- SCHARP, D. W.; MARCHETTI, P. **Encapsulated islets for diabetes therapy: history, current progress, and critical issues requiring solution**. Advanced Drug Delivery Reviews, v. 67-68, p. 35–73, 2014.

- SCHEUFELE, F. B. et al. **Monolayer–multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics**. *Chemical Engineering Journal*, v. 284, p. 1328 – 1341, 2016.
- SHENG, P. X. et al. **Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 275, n. 1, p. 131–141, 2004.
- SING, K. S. W. et al. **Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems**. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- SUN, W. et al. **Effect of inorganic nanoparticles on 17- β -estradiol and 17- α -ethynylestradiol adsorption by multi-walled carbon nanotubes**. *Environmental Pollution*, v. 205, p. 111 – 120, 2015.
- THOMAS, H. C. **Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 66, n. 10, p. 1664–1666, 1944.
- THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption Technology and Design**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998.
- TORRES, M. R. et al. **Extraction and physicochemical characterization of Sargassum vulgare alginate from Brazil**. *Carbohydrate Research*, v. 342, n. 14, p. 2067–2074, 2007.
- TRIGUEROS, D. E. et al. **Modeling of biodegradation process of BTEX compounds: Kinetic parameters estimation by using Particle Swarm Global Optimizer**. *Process Biochemistry*, v. 45, n. 8, p. 1355–1361, aug 2010.
- TUKEY, J. W. **The problem of multiple comparison**. Princeton: Mimeographs Princeton University, 1953.
- UDDIN, M. K. **A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade**. *Chemical Engineering Journal*, v. 308, p. 438 – 462, 2017.
- VOLESKY, B. **Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century**. *Hydrometallurgy*, v. 59, n. 2–3, p. 203 – 216, 2001.
- WANG, J. et al. **Competitive adsorption of heavy metal by extracellular polymeric substances (EPS) extracted from sulfate reducing bacteria**. *Bioresource Technology*, v. 163, p. 374–376, 2014.
- WEBER, W.; SMITH, E. **Activated Carbon Adsorption: The State of the Art**. *Environmental Science*, v. 66, p. 455 – 492, 1986.
- WIRTH, J. J.; MIJAL, R. S. **Adverse effects of low level heavy metal exposure on male reproductive function**. *Systems Biology in Reproductive Medicine*, v. 56, n. 2, p. 147–167, 2010.
- WITVROUW, M.; CLERCQ, E. D. **Sulfated polysaccharides extracted from sea algae as potential antiviral drugs**. *General Pharmacology*, v. 29, n. 4, p. 497–511, 1997.
- YANG, L.; CHEN, J. P. **Biosorption of hexavalent chromium onto raw and chemically modified Sargassum sp.** *Bioresource Technology*, v. 99, n. 2, p. 297–307, 2008.

- YU, L. et al. **Structural study of fucoidan from sea cucumber *Acaudina molpadioides*: a fucoidan containing novel tetrafucose repeating unit.** Food Chemistry, v. 142, p. 197–200, 2014.
- ZENG, X. X. et al. **Taxonomy characterization and cadmium biosorption of fungus strain.** Transactions of Nonferrous Metals Society of China, v. 23, n. 9, p. 2759–2765, 2013.
- ZHANG, R. et al. **Adsorption of Congo red from aqueous solutions using cationic surfactant modified wheat straw in batch mode: Kinetic and equilibrium study.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 45, n. 5, p. 2578–2583, 2014.
- ZHOU, G. et al. **Rapid and efficient treatment of wastewater with high-concentration heavy metals using a new type of hydrogel-based adsorption process.** Bioresource Technology, v. 219, p. 451 – 457, 2016.

APÊNDICE A - Trabalhos publicados

1. SUZAKI, P. Y. R.; JORGE, L. M. M.; BERGAMASCO, R.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; KLEINÜBING, S. J.; HONORIO, J. F. Estudo do equilíbrio de bioissorção dos íons Cu(II) e Ni(II) em sistema batelada pelo resíduo da extração do alginato da alga marinha *Sargassum filipendula*. In: XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 2015, São Carlos. Anais do XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. São Paulo: Editora Edgard Blücher. p. 886.
2. SUZAKI, P. Y. R.; MUNARO, M. T.; KLEINÜBING, S. J.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; BERGAMASCO, R.; JORGE, L. M. M. Estudo da cinética de bioissorção dos íons Cu(II) e Ni(II) em sistema batelada pelo resíduo de extração do alginato da alga marinha *Sargassum Filipendula*. In: XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016, Fortaleza. Anais do XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016.
3. TRIQUES, C. C.; SUZAKI, P. Y. R.; KLEN, M. R. F.; BERGAMASCO, R.; JORGE, L. M. M. Modelagem matemática da bioissorção do Íon Zn(II) em coluna de leito fixo utilizando resíduo da extração do alginato da alga *Sargassum filipendula*. In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia de Produção, 2016, Ponta Grossa. Anais CONBREPRO 2016, 2016.
4. SUZAKI, P. Y. R.; MUNARO, M. T.; TRIQUES, C. C.; KLEINÜBING, S. J.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; JORGE, L. M.; BERGAMASCO, R. Biosorption of binary heavy metal systems: Phenomenological mathematical modeling. *Chemical Engineering Journal* (1996), v. 313, p. 364-373, 2017.