

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

**BIOSSORÇÃO DOS ÍONS Ni^{2+} E Cu^{2+} PELA BIOMASSA *SARGASSUM SP.*
IMOBILIZADA**

Carlos Eduardo Rodrigues Barquilha
Engenheiro Ambiental
Orientadora: Profa. Dra. Eneida Sala Cossich
Co-orientadora: Profa. Dra. Célia Regina G. Tavares

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR – Brasil
Fevereiro de 2015

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

B267b Barquilha, Carlos Eduardo Rodrigues
Biossorção dos íons Ni²⁺ e Cu²⁺ pela biomassa
Sargassum sp. imobilizada / Carlos Eduardo
Barquilha. -- Maringá, 2015.
xiv, 65 f. : figs., tabs.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Eneida Sala Cossich.
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Célia Regina Granhen
Tavares.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2015.

1. Metais pesados - Biossorção. 2. Biossorção -
Alga marinha imobilizada. 3. *Sargassum sp.* -
Biossorção. 4. Alginato. I. Cossich, Eneida Sala,
orient. II. Tavares, Célia Regina Granhen, coorient.
III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de
Tecnologia. Departamento de Engenharia Química.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV.
Título.

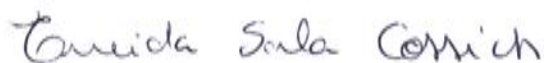
CDD 21.ed. 660.28423

GVS-002606

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

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Carlos Eduardo Rodrigues Barquilha perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 02 de fevereiro de 2015.

COMISSÃO JULGADORA



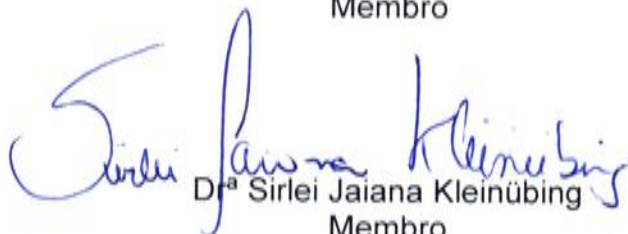
Profª Drª Eneida Sala Cossich
Orientadora



Profª Drª Célia Regina Granhen Tavares
Coorientadora



Prof. Dr. Edson Antonio da Silva
Membro



Drª Sirlei Jaiana Kleinübing
Membro

*Aos meus pais, fundamentais no
carinho e incentivo.*

AGRADECIMENTOS

À professora Eneida Sala Cossich pela dedicação e orientação neste trabalho mesmo durante seu pós-doutorado em Portugal.

Ao professor Edson Antonio da Silva pela colaboração e sugestões que contribuíram para a realização deste trabalho.

À Elenice Tavares Abreu pela amizade e auxílio nas atividades desenvolvidas no laboratório, possibilitando a realização deste trabalho.

Aos meus tios, Toninho e Cida, que me receberam muito bem em Maringá e todo o carinho proporcionado.

Aos meus pais, Osvaldo e Regina, pelo apoio, carinho e incentivo durante toda a etapa da pós-graduação.

À minha namorada, Amanda, pela compreensão e companherismo nessa etapa que nos vimos com menor frequência.

Aos demais familiares que sempre exaltaram essa possibilidade de estar realizando o mestrado.

Aos amigos de mestrado e doutorado que estiveram juntos durante as disciplinas sempre ajudando uns aos outros.

À toda estrutura do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá por ter possibilitado a realização deste trabalho;

À CAPES pelo apoio financeiro; e

Aos demais colegas e irmão que sempre estiveram comigo e independente da forma contribuíram durante esta etapa.

“Nunca deixe ninguém dizer que você não pode fazer alguma coisa. Se você tem um sonho, tem que correr atrás dele. As pessoas não conseguem vencer e dizem que você também não vai vencer. Se quer alguma coisa, corre atrás, ponto.”

Will Smith interpretando Chris Gardner,
em 'A Procura da Felicidade'.

BARQUILHA, Carlos Eduardo Rodrigues. **Biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} pela biomassa *Sargassum sp.* imobilizada**. Orientador: Eneida Sala Cossich. Maringá: UEM / Pós-graduação em Engenharia Química, 2015. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos).

RESUMO

Metais pesados, como níquel e cobre, quando lançados nos recursos hídricos são fontes potencialmente poluidoras ao ambiente. Geralmente os métodos utilizados para tratamento de efluentes contendo metais, quando não muito dispendiosos, não atingem os padrões de lançamento determinados pela legislação ambiental. A busca por métodos alternativos têm demonstrado que a biossorção, processo na qual se utiliza a biomassa ou derivados na retenção de metais, apresenta elevada capacidade de retenção de metais aliada ao baixo custo. A fim de utilizar este processo em escala industrial têm sido propostos técnicas de imobilização devido a dificuldade de trabalhar com biomassa *in natura* e particulados livremente suspensos em sistema contínuo, como colunas de leito fixo. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da imobilização da alga marinha *Sargassum sp.* em esferas de alginato utilizando o método de gotejamento na biossorção de níquel e cobre. Os experimentos em batelada, estudos cinético e de equilíbrio, foram realizados para *Sargassum sp.* livre e imobilizada e para alginato de cálcio (sem biomassa) utilizando soluções monocomponentes de níquel e de cobre. Os modelos cinéticos de pseudo- primeira ordem e pseudo-segunda ordem, e às isotermas de Langmuir e Freundlich foram utilizados na modelagem dos resultados experimentais. Os resultados demonstraram que a imobilização não influenciou significativamente o comportamento cinético, enquanto a capacidade de biossorção aumentou para a *Sargassum sp.* imobilizada, destacando o potencial de biossorção do alginato de cálcio. Os dados de equilíbrio da *Sargassum sp.* imobilizada foram representados pela isoterma de Langmuir apresentando $q_{m\acute{a}x}$ e b , iguais a $61,89 \text{ mg}_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}$ e $0,019 \text{ L g}^{-1}$ para o níquel e $113,22 \text{ mg}_{\text{Cu}} \text{ g}^{-1}$ e $0,077 \text{ L g}^{-1}$ para o cobre. Enquanto que para *Sargassum sp.* livre foram de $53,57 \text{ mg}_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}$ e $0,028 \text{ L g}^{-1}$ e $94,35 \text{ mg}_{\text{Cu}} \text{ g}^{-1}$ e $0,068 \text{ L g}^{-1}$, respectivamente. Foram também realizados experimentos dinâmicos em coluna de leito fixo, onde a biomassa imobilizada obteve maior capacidade de biossorção e não foi afetada pela baixa porosidade.

Palavras-chave: metais pesados. biossorção. imobilização. *Sargassum sp.* alginato.

ABSTRACT

Heavy metals such as nickel e copper, when released on water resources are potencial sources of pollution of the environment. Usually, the methods used for waste treatment contains metals, when not expensive, doesn't reach the discharge standards determined by environmental legislation. The search for alternative methods has showed that biosorption presents high metal holding capacity combined with low cost. To use this process in industrial scale mechanisms have been proposed, including immobilization, because of the difficulty working with biomass *in narute* and free-living particles in continuous system, as fixed-bed column. Thus, the aim of this study was evaluate the effect of immobilization of *Sargassum sp.* seaweed in alginate beads using drip method in biosorption of nickel and copper. Experiments in batch systems, kinetic and equilibrium studies, were performed for free and immobilized *Sargassum sp.* and calcium alginate using single-component solutions of nickel and copper. Where were adjusted for kinetic models, pseudo first-order and second-order, and equilibrium modeling, Langmuir and Freundlich isotherms. The results showed that immobilization didn't influence significantly the kinetics of biosorption, while the biosorption capacity increased with immobilized *Sargassum sp.*, emphasizing the potential biosorption of calcium alginate. Equilibrium data of immobilized *Sargassum sp.* can be represented by the Langmuir isotherm with $q_{m\acute{a}x}$ and b , equal to $61,89 \text{ mg}_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}$ and $0,019 \text{ L g}^{-1}$ for nickel and $113,22 \text{ mg}_{\text{Cu}} \text{ g}^{-1}$ and $0,077 \text{ L g}^{-1}$ for copper. While for free *Sargassum sp.* were of $53,57 \text{ mg}_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}$ and $0,028 \text{ L g}^{-1}$ and $94,35 \text{ mg}_{\text{Cu}} \text{ g}^{-1}$ and $0,068 \text{ L g}^{-1}$, respectively. Dynamic studies were also performed in fixed-bed column, in which immobilized biomass obtained higher uptake and wasn't affected by low porosity.

Keywords: heavy metal. biosorption. immobilization. *Sargassum sp.* alginate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 -	Mecanismo de biossorção.....	11
Figura 2.2 -	Comportamentos da isoterma de adsorção.....	17
Figura 2.3 -	Curva de ruptura para coluna de leito fixo.....	21
Figura 2.4 -	Parede celular da alga marrom.....	24
Figura 2.5 -	Dados estruturais do alginato: (a) monômeros M e G; (b) polímero alginato; (c) sequências de cadeia do polímero alginato.....	26
Figura 3.1 -	Desenho esquemático da formação de esferas de alginato.....	32
Figura 3.2 -	Módulo experimental.....	34
Figura 4.1 -	Produção e tamanho das esferas de alginato e alga imobilizada.....	38
Figura 4.2 -	Cinética da biossorção do Ni ²⁺ pela <i>Sargassum sp.</i> livre (pH 5,0; temperatura 30°C).....	39
Figura 4.3 -	Cinética da biossorção do Ni ²⁺ pela <i>Sargassum sp.</i> imobilizada em alginato (0,50% <i>m/v</i>) (pH 5,0; temperatura 30°C).....	40
Figura 4.4 -	Cinética da biossorção do Ni ²⁺ pela esfera de alginato (pH 5,0; temperatura 30°C).....	40
Figura 4.5 -	Cinética da biossorção do Cu ²⁺ pela <i>Sargassum sp.</i> livre (pH 5,0; temperatura 30°C).....	42
Figura 4.6 -	Cinética da biossorção do Cu ²⁺ pela <i>Sargassum sp.</i> imobilizada em alginato (0,50% <i>m/v</i>) (pH 5,0; temperatura 30°C).....	42
Figura 4.7 -	Cinética da biossorção do Cu ²⁺ pela esfera de alginato (pH 5,0; temperatura 30°C).....	43
Figura 4.8 -	Dados de equilíbrio da biossorção dos íons Ni ²⁺ pela <i>Sargassum sp.</i> livre (pH = 5,0; temperatura 30 °C).....	45
Figura 4.9 -	Dados de equilíbrio da biossorção dos íons Ni ²⁺ pela <i>Sargassum sp.</i> imobilizada (0,50% <i>m/v</i>) (pH = 5,0; temperatura 30 °C).....	45
Figura 4.10 -	Dados de equilíbrio da biossorção dos íons Ni ²⁺ pela <i>Sargassum sp.</i> imobilizada (0,25% <i>m/v</i>) (pH = 5,0; temperatura 30 °C).....	46
Figura 4.11 -	Dados de equilíbrio da biossorção dos íons Ni ²⁺ pela esfera de alginato (pH = 5,0; temperatura 30 °C).....	46
Figura 4.12 -	Dados de equilíbrio da biossorção dos íons Cu ²⁺ pela <i>Sargassum sp.</i> livre (pH = 5,0; temperatura 30 °C).....	48

Figura 4.13 - Dados de equilíbrio da bioissorção dos íons Cu^{2+} pela <i>Sargassum sp.</i> imobilizada (0,50% <i>m/v</i>) (pH = 5,0; temperatura 30 °C).....	48
Figura 4.14 - Dados de equilíbrio da bioissorção dos íons Cu^{2+} pela <i>Sargassum sp.</i> imobilizada (0,25% <i>m/v</i>) (pH = 5,0; temperatura 30 °C).....	49
Figura 4.15 - Dados de equilíbrio da bioissorção dos íons Cu^{2+} pela esfera de alginato (pH = 5,0; temperatura 30 °C).....	49
Figura 4.16 Perfis da isoterma de Langmuir ajustados à bioissorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} pelos bioissorventes.....	50
Figura 4.17 - Curvas de ruptura experimental para bioissorção dos íons Ni^{2+} pela biomassa <i>Sargassum sp.</i> livre ($C_0 = 95,981 \text{ mg L}^{-1}$; $m_s = 8,21 \text{ g}$; $\text{pH} = 5,0$; $Q = 6,0 \text{ mL min}^{-1}$).....	53
Figura 4.18 - Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para bioissorção dos íons Ni^{2+} pela biomassa <i>Sargassum sp.</i> livre ($C_0 = 51,42 \text{ mg L}^{-1}$; $m_s = 8,21 \text{ g}$; $\text{pH} = 5,0$; $Q = 6,0 \text{ mL min}^{-1}$).....	55
Figura 4.19 - Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para bioissorção dos íons Ni^{2+} pela biomassa <i>Sargassum sp.</i> imobilizada ($C_0 = 53,00 \text{ mg L}^{-1}$; $m_s = 6,06 \text{ g}$; $\text{pH} = 5,0$; $Q = 6,0 \text{ mL min}^{-1}$).....	56
Figura 4.20 - Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para bioissorção dos íons Cu^{2+} pela biomassa <i>Sargassum sp.</i> livre ($C_0 = 49,28 \text{ mg L}^{-1}$; $m_s = 8,31 \text{ g}$; $\text{pH} = 5,0$; $Q = 6,0 \text{ mL min}^{-1}$).....	58
Figura 4.21 - Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para bioissorção dos íons Cu^{2+} pela biomassa <i>Sargassum sp.</i> imobilizada ($C_0 = 49,66 \text{ mg L}^{-1}$; $m_s = 5,84 \text{ g}$; $\text{pH} = 5,0$; $Q = 6,0 \text{ mL min}^{-1}$).....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Utilização de metais pesados em alguns setores industriais.....	04
Tabela 2.2 -	Principais métodos para remoção de metais pesados de efluentes.....	07
Tabela 4.1 -	Parâmetros cinéticos dos modelos ajustados para bio sorção dos íons Ni^{2+}	41
Tabela 4.2 -	Parâmetros cinéticos dos modelos ajustados para bio sorção dos íons Cu^{2+}	43
Tabela 4.3 -	Parâmetros dos modelos de isoterma ajustados para bio sorção dos íons Ni^{2+}	47
Tabela 4.4 -	Parâmetros dos modelos de isoterma ajustados para bio sorção dos íons Cu^{2+}	50
Tabela 4.5 -	Comparação da capacidade máxima de bio sorção com outros autores.....	51
Tabela 4.6 -	Condições de operação e propriedades do leito na sorção do Ni^{2+}	53
Tabela 4.7 -	Capacidade de remoção do Ni^{2+} na coluna e calculada pela isoterma de Langmuir.....	54
Tabela 4.8 -	Parâmetros do modelo e desvio entre valores de q_{Ni}^* modelo e experimental para bio sorção dinâmica dos íons Ni^{2+}	56
Tabela 4.9 -	Condições de operação e propriedades do leito na sorção do Cu^{2+}	57
Tabela 4.10 -	Capacidade de remoção do Cu^{2+} na coluna e calculada pela isoterma de Langmuir.....	58
Tabela 4.11 -	Parâmetros do modelo e desvio entre valores de q_{Cu}^* modelo e experimental para bio sorção dinâmica dos íons Cu^{2+}	59

LISTA DE SÍMBOLOS

- ρ_L : densidade do leito (g/L);
- ε : porosidade do leito;
- u_0 : é a velocidade intersticial (cm/min);
- b : constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção ($L\ mg^{-1}$);
- C : concentração de adsorvato na solução ($mg\ L^{-1}$);
- C_0 : concentração de alimentação de adsorvato na solução ($mg\ L^{-1}$);
- C_i : concentração inicial de adsorvato na solução ($mg\ L^{-1}$);
- C_t : concentração de adsorvato na solução no tempo 't' ($mg\ L^{-1}$);
- C^* : concentração de adsorvato na solução em equilíbrio ($mg\ L^{-1}$);
- $C_{saída}^{Exp}$: concentração de metal na solução de saída da coluna medida experimentalmente ($mg\ L^{-1}$);
- $C_{saída}^{Mod}$: concentração de metal na saída da coluna determinada pela solução do modelo ($mg\ L^{-1}$);
- k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (h^{-1});
- k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$);
- k_a : constante cinética de adsorção ($L / mg\ min$);
- k_d : constante cinética de dessorção (min^{-1});
- k_F : constante da isoterma [$(L/mg)^{1/n}\ (mg/g)$];
- m_s : massa seca de bioissorvente (g);
- n : constante da isoterma de Freundlich;
- q : quantidade de metal adsorvido ($mg\ g^{-1}$);
- q_t : quantidade de metal adsorvido no tempo 't' ($mg\ g^{-1}$);
- q^* : quantidade de metal adsorvido no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$);
- $q_{m\acute{a}x}$: capacidade máxima de sorção do bioissorvente na coluna (mg/g);
- $Q_{m\acute{a}x}$: capacidade máxima de adsorção para preencher a monocamada ($mg\ g^{-1}$);
- Q : vazão volumétrica ($cm^3\ min^{-1}$);
- t : tempo (h);

V : volume da solução (mL);

V_V : volume de vazios (mL);

V_L : volume do leito (mL);

Z : altura da coluna de leito fixo (cm);

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. EFLUENTES COM METAIS PESADOS.....	4
2.1.1. Níquel	5
2.1.2. Cobre	6
2.1.3. Métodos convencionais de tratamentos de efluentes com metais e a biossorção	7
2.2. BIOSSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS	9
2.2.1. Mecanismos de remoção de metais por biossorventes	10
2.2.2. Fatores que influenciam na biossorção	13
2.2.3. Avaliação do desempenho da biossorção	15
2.3. MATERIAIS BIOSSORVENTE	22
2.3.1. Características e propriedades das algas marinhas	22
2.3.2. Utilização de biossorventes imobilizados	27
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1. MATERIAIS	30
3.1.1. Biomassa e pré-tratamento	30
3.1.2. Alginato de sódio	30
3.1.3. Solução de níquel	31
3.1.4. Solução de cobre	31
3.2. MÉTODOS	31
3.2.1. Produção das esferas de alginato e imobilização da biomassa	31
3.2.2. Ensaios cinéticos	32
3.2.3. Isoterma de biossorção dos íons Ni ²⁺ e Cu ²⁺	33
3.2.4. Preparação e operação da coluna de biossorção	34
3.2.5. Cálculo da capacidade de biossorção em coluna	35
3.2.6. Determinação da porosidade do leito.....	35
3.2.7. Modelagem das curvas de ruptura – modelo de Thomas	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1. PRODUÇÃO DAS ESFERAS DE ALGINATO E <i>SARGASSUM SP.</i> IMOBILIZADA.....	38
4.2. AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO DOS ÍONS Ni ²⁺ E Cu ²⁺ PELAS DIFERENTES FORMAS DE BIOSSORVENTE	39

4.2.1. Comportamento cinético da bioissorção dos íons Ni^{2+}	39
4.2.2. Comportamento cinético da bioissorção dos íons Cu^{2+}	41
4.3. AVALIAÇÃO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO DA BIODSORÇÃO DOS ÍONS Ni^{2+} E Cu^{2+}	44
4.3.1. Análise dos dados de equilíbrio para bioissorção dos íons Ni^{2+}	44
4.3.2. Análise dos dados de equilíbrio para bioissorção dos íons Cu^{2+}	47
4.4. BIODSORÇÃO DOS ÍONS Ni^{2+} E Cu^{2+} EM SISTEMA CONTÍNUO (COLUNA DE LEITO FIXO).....	52
4.4.1. Dinâmica da bioissorção dos íons Ni^{2+} em coluna de leito fixo	52
4.4.2. Dinâmica da bioissorção dos íons Cu^{2+} em coluna de leito fixo	57
5. CONCLUSÃO	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

1. INTRODUÇÃO

Entre os principais problemas enfrentados pela sociedade atualmente encontra-se a poluição ambiental. Dessa forma, a política ambiental tem estabelecido de padrões de lançamento de poluentes rigorosos com níveis de concentração cada vez menores, forçando assim as indústrias e outros setores a procurarem novos meios de tratamento ou otimização de processos industriais já existentes, de forma a reduzir a geração e emissão de resíduos tóxicos no ambiente.

Dentre os principais poluentes descartados pelas indústrias estão os metais pesados, utilizados por diversas atividades como a galvanoplastia, mineração e fundição, fabricação e aplicação de fertilizantes, curtumes, indústria petroquímica entre outros. Quando lançados inadequadamente no ambiente os metais são persistentes (não biodegradáveis) e bioacumulativos na cadeia alimentar, podendo causar a mortalidade da fauna e flora, e são possivelmente cancerígenos (WANG e CHEN, 2009).

Os métodos de remoção de metais de efluentes líquidos comumente utilizados são a precipitação química, a evaporação, a adsorção em carvões ativados, a osmose inversa entre outros, porém alguns desses métodos não são muito eficientes em concentrações bem diluídas, enquanto outros demandam altos custos. Com isso tem-se estudado alternativas de remoção e, se possível, ainda recuperar estes metais. A biossorção vem se mostrando como um método eficiente e de baixo custo para o tratamento ou polimento de efluentes, uma vez que pode fazer uso de materiais abundantes e de baixo custo como biossorvente (BLÁZQUEZ *et al.*, 2009)

A biossorção é o processo em que certos tipos de biomassa podem reter quantidade relativamente grande de íons metálicos por sorção passiva ou complexação.

A biossorção ocorre por diversos mecanismos físico-químicos tanto por biomassa viva ou metabolicamente inativa, e é dependente do tipo de biomassa (tipo de sítios ativos responsáveis pela retenção do metal), do tipo de metal, bem como de sua forma iônica (dependente do pH) (GADD, 2009).

Dentre uma grande variedade de biomassas com potencial para a bio sorção, as macroalgas marinhas têm sido estudadas amplamente como bio sorvente de íons metálicos, em especial as algas marinhas *Phaeophyta* (marrons), uma vez que possuem em sua composição os polímeros alginato e fucoidana, que são ativos para a troca iônica.

O potencial da aplicação industrial da bio sorção depende de muitos fatores como o potencial do bio sorvente e a ampliação de escalas dos sistemas de bio sorção. Este segundo tem sido frequentemente prejudicado pelo uso de materiais particulados livremente suspensos, o que dificulta o uso em sistemas contínuos como as colunas de leito fixo, uma vez que podem promover o empacotamento não uniforme e favorecer a formação de áreas mortas.

Uma alternativa para minimizar este problema pode ser a imobilização da biomassa em uma estrutura sólida, de forma a criar um material com baixa distribuição granulométrica, elevada resistência mecânica, rigidez e porosidade necessária para operação em sistemas contínuos. A imobilização pode ocorrer em matrizes poliméricas, como o alginato que possui a propriedade de reagir com cátions polivalentes formando géis fortes. O uso do alginato como agente imobilizador em processos de bio sorção pode proporcionar um ganho na estrutura do sistema e na capacidade de bio sorção, pois é um dos polímeros responsáveis pela retenção de metais nas algas marrons.

Assim o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da imobilização da biomassa de alga marinha *Sargassum sp.* em esferas de alginato, comparando seu potencial de bio sorção com a biomassa da alga *Sargassum sp.* livre.

Os objetivos específicos deste trabalho foram divididos nos seguintes itens:

- desenvolver um sistema para produção das esferas de alginato de cálcio e imobilização da biomassa, por meio do gotejamento da solução de alginato de sódio (2%), com e sem biomassa, sobre a solução de cloreto de cálcio (4%);
- determinar a cinética de bio sorção, tempo de contato necessário para que o equilíbrio entre a biomassa e a solução de metal fosse atingido,

em experimentos realizados em batelada e comparar o comportamentos cinético dos diferentes bioissorventes;

- obter a isoterma de bioissorção, relação de equilíbrio entre a concentração de bioissorvato removida e a concentração de bioissorvato remanescente na solução, realizada em batelada comparando a capacidade de bioissorção dos bioissorvente;
- ajustar os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo segunda ordem, e as isotermas de Langmuir e Freundlich aos resultados experimentais;
- realizar a bioissorção em sistemas contínuos utilizando colunas de leito fixo para os bioissorventes *Sargassum sp.* imobilizada e livre, e realizar a modelagem das curvas de ruptura ajustadas ao modelo de Thomas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. EFLUENTES COM METAIS PESADOS

O termo 'metais pesados' embora seja bem conhecido não apresenta uma definição clássica, podendo ter várias definições conforme sua aplicação. Entretanto alguns autores definem do ponto de vista elementar, como elementos de:

- Massa específica de 3,5 a 7 g/cm³;
- Elevada massa atômica, tendo o sódio (23 u) como referência;
- Elevado número atômico, tendo o cálcio (20) como referência.

A presença dos metais no ambiente pode ocorrer a partir de fontes naturais e antrópicas. Em ambientes aquáticos a principal fonte natural é a lixiviação de solos e rochas diretamente expostos à água, enquanto as fontes antrópicas apresentam os efluentes domésticos e industriais, os processos de mineração, as aplicações de pesticidas na agricultura e a precipitação em áreas com poluição atmosférica (PEREIRA *et al.*, 2006).

A Tabela 2.1 apresenta os metais mais utilizados por diversos tipos de indústrias. Pode observar também a importância do níquel (Ni²⁺) e do cobre (Cu²⁺) utilizados em uma diversidade de indústrias.

Tabela 2.1 – Utilização de metais pesados em alguns setores industriais

	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni	Sn	Zn
Fábrica de Papel		X	X		X		X	X		X
Indústria petroquímica, fábrica de reagentes orgânicos	X	X		X	X		X		X	X
Fábricas de produtos: álcalis, cloretos e reagentes inorgânicos	X	X		X	X		X		X	X
Fertilizantes	X	X	X	X	X	X	X	X		X
Refino do Petróleo	X	X	X	X			X	X		X
Fundição que trabalham com aço	X	X	X	X	X		X	X	X	X
Fundição que trabalham com metais não-ferrosos	X	X	X		X		X			X
Motores de veículos, revestimento de aeronaves	X	X	X		X			X		
Galvanoplastia	X	X	X					X		X

Fonte: DEAN *et al.* (1972) citado por SEOLATTO (2005), adaptado pelo autor.

Ao serem lançados no ambiente, os metais se tornam um risco para as espécies em contato direto e indireto, pois são persistentes no ambiente (não biodegradáveis) e tendem a se acumular na cadeia alimentar causando doenças e possivelmente a morte.

2.1.1. Níquel

O níquel é um metal de cor branco-prateado, com peso atômico de 58,68, e possui grande resistência à corrosão e à oxidação fator pelo qual agrega elevado valor econômico. Entre suas fontes minerais o sulfeto (FeNi_9S_8) é o mais utilizado, responsável por 90% do níquel extraído (Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, 2001).

Segundo Balanço Mineral Brasileiro (2001), o níquel é um metal muito usado na sua forma pura para fazer a proteção de peças metálicas, pois oferece grande resistência à oxidação. Suas principais aplicações são em ligas ferrosas e não-ferrosas para consumo no setor industrial, material militar, moedas, transporte/aeronaves, aplicações voltadas para a construção civil e diversos tipos de aços especiais. O níquel também é muito empregado em diversos processos industriais como catalisador na forma de óxido de níquel.

Segundo o Instituto Brasileiro de Mineração – IBRAM, a produção mundial de níquel foi de 1,7 milhões de toneladas no ano de 2008, já a produção nacional, informação mais recente, foi de 70 mil toneladas no ano 2011. As perspectivas para produção nacional é um aumento 43% até 2016, 100 mil toneladas produzidas.

O níquel é um elemento benéfico em baixas concentrações na biologia do homem e outros seres vivos, porém alguns compostos e elevadas concentrações são prejudiciais e possivelmente cancerígenos (BASHAN *et al.*, 2010).

Segundo a Resolução CONAMA – nº 430/2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, a concentração máxima permitida para o despejo de efluentes contendo níquel nos corpos receptores é de 2,0 mg/L.

2.1.2. Cobre

O elemento químico cobre é um metal de cor avermelhada peso atômico 63,54, ótimo condutor de calor e eletricidade, dúctil e maleável. Apresenta elevada resistência à tensão física e à corrosão. Possui propriedade não magnética e é de fácil formação de ligas com outros metais (Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, 2001).

O Balanço Mineral Brasileiro apresenta que as perspectivas futuras do uso do cobre são bastante promissoras e lista os principais usos do cobre, como:

- i. Indústria elétrica e eletrônica (transmissão, equipamentos etc.);
- ii. Engenharia industrial (serviços estampagem, produção de peças etc.);
- iii. Construção civil (coberturas, calhas, ferragens etc.);
- iv. Transporte (indústrias de veículos em geral);
- v. Entre outros (cunhagem de moedas, armamentos, embalagens etc.).

Segundo o Instituto Brasileiro de Mineração – IBRAM, a produção mundial de cobre foi de 18,127 milhões de tonelada no ano de 2013 e a produção nacional foi de 480 mil toneladas. As perspectivas para produção nacional é que aumente até 2016 para 600 mil toneladas produzidas.

O cobre também é um componente essencial em baixas concentrações na maioria dos organismos vivos, porém apresentam alguns derivados que são tóxicos e seu principal risco ao ambiente resulta das grandes quantidades acumuladas no habitat (BASHAN *et al.*, 2010).

Os padrões de lançamento para o cobre é menor que do níquel de acordo com a Resolução CONAMA – nº 430/2011, que estabelece a concentração máxima permitida para o despejo de efluentes contendo cobre nos corpos receptores de 1,0 mg/L.

2.1.3. Métodos convencionais de tratamentos de efluentes com metais e a bioissorção

Efluentes que contenham metais pesados devem ser tratados até atingir níveis aceitáveis, conforme a legislação e exigências dos órgãos competentes, antes de serem descartados nos corpos receptores ou sistemas públicos de esgoto.

O tratamento de efluentes contendo metais pesados pode ser feito mediante diversos processos químicos e físicos. Entre os tratamentos químicos mais comuns apresenta-se a precipitação química, a oxidação-redução e a troca iônica. Já entre os processos físicos têm-se a evaporação, a osmose inversa e a destilação, utilizados para concentrar os metais, permitindo uma separação posterior. Na Tabela 2.2 estão apresentados alguns métodos comumente utilizados para remoção de metais em soluções aquosas e as suas principais vantagens e desvantagens (FREITAS, 2007).

Tabela 2.2 – Principais métodos para remoção de metais pesados de efluentes

Método	Vantagem	Desvantagem
Precipitação química	simples e barato	altas concentrações e formação de lodo
Eletroquímica	recuperação do metal	altas concentrações e formação de lodo
Troca iônica	eficiente, recuperação do metal e efluente puro	pressões elevadas e alto custo
Osmose inversa	efluente puro	elevado custo de operação e investimento
Adsorção	carvão ativado	custo de material elevado
Evaporação	efluente puro	gastos energéticos, geração de lodo

Fonte: Volesky, 2001; Freitas, 2007; adaptada pelo autor.

Entre os processos convencionais de tratamento de metais pesados de soluções, o processo de precipitação química é um dos mais utilizados pelas indústrias, uma vez que se apresenta como um método relativamente simples e econômico. Entretanto a precipitação química se torna ineficiente especialmente quando a concentração dos metais é baixa, na faixa entre 1 e 100 mg L⁻¹. Além disso, apresenta a desvantagem de gerar grandes

quantidades de lodos, os quais são de difícil tratamento e altamente tóxicos (FREITAS, 2007).

A troca iônica e as tecnologias de membrana, apesar de poderem permitir a reutilização do efluente tratado ao processo industrial, assim como a recuperação dos insumos, apresentam um custo elevado, especialmente quando se necessita tratar um grande volume de efluentes com baixas concentrações de metal, restringindo a sua utilização em grande escala (WANG e CHEN, 2006).

Para fazer frente às desvantagens dos métodos convencionais muitos estudos estão sendo direcionados no sentido de encontrar tecnologias alternativas para tratamento de águas contendo metais.

Nos últimos anos, tem sido dada muita atenção à aplicação de biotecnologias no controle e remoção de metais poluentes devido ao grande potencial de aplicação. A biossorção é um processo alternativo que utiliza diversos materiais naturais de origem biológica, incluindo bactérias, fungos, leveduras, algas etc. Estes materiais (biossorvente, biomassa) possuem uma propriedade de aprisionar metais e podem ser usado para reduzir a concentração de metais pesados em solução em níveis de ppm para ppb. A biossorção pode também efetivamente ser utilizada para remover íons metálicos de soluções complexas e bem diluídas, sendo um processo recomendado para tratamento de elevados volumes e baixas concentrações. (WANG e CHEN, 2009).

Os materiais biossorvente de maior abundância incluem três grupos principais: algas, fungos e bactérias, porém novas pesquisas vêm sendo desenvolvidas utilizando resíduos agrícolas ou agroindustriais. Esses biossorbentes podem apresentar diferentes formas de remoção dos metais, podendo ser dependente e independente do metabolismo, possibilitando assim tanto o uso de biomassa viva quanto de biomassa morta.

Além do estado em que se encontra o biossorvente outros fatores podem influenciar a capacidade de remoção de metais de um biossorvente, entre eles encontra-se o pH, a presença de outros metais, a temperatura, a

concentração dos íons metálicos e do bioissorvente, o tamanho da partícula bioissorvente e o tempo de contato entre o bioissorvente e a solução.

2.2. BIOSSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

Bioissorção de íons metálicos é um processo que utiliza biomassa, viva ou inativa, na remoção de metais pesados, tornando-se uma alternativa para a remoção de contaminantes de efluentes industriais. Os bioissorventes podem ser preparados a partir da biomassa naturalmente abundante ou de resíduos de algas, musgos, fungo, bactérias e agrícolas previamente tratados (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).

O fenômeno de bioissorção foi observado no início dos anos 70 quando elementos radioativos (incluindo metais pesados) de efluente de estações de energia nuclear foram encontrados concentrados em várias algas. As primeiras pesquisas realizadas em laboratórios demonstraram que bioissorção foi uma tecnologia promissora, eficaz e de baixo custo para a remoção de metais pesados a partir de soluções aquosas (HE e CHEN, 2014).

A capacidade de alguns organismos vivos acumularem elementos metálicos foi observada inicialmente a partir do ponto de vista toxicológico. Entretanto, outras pesquisas têm revelado que biomassa morta (inativa) pode passivamente ligar-se a íons metálicos por meio de vários mecanismos físico-químicos (WANG e CHEN, 2009).

Segundo Volesky e Holan (1995) ao estudar a bioissorção em microrganismo observaram que diferenças estereoquímicas nas estruturas polissacarídicas das paredes celulares podem influenciar significativamente a afinidade dos íons metálicos por estas estruturas. Assim alguns bioissorventes podem apresentar maiores capacidades de bioissorção por metais específicos.

Além das características do bioissorvente, a bioissorção pode também ser afetada pela concentração da biomassa e dos metais pesados em solução, pré-tratamento físico ou químico da biomassa, e por outros fatores como, temperatura, pH, presença de cátions, ânions e compostos orgânicos, que

podem alterar a composição química da parede celular e de sítios ligantes do material bioissorvente (VOLESKY, 1990; citado por Kleinübing, 2009).

Entre os principais bioissorventes as algas marinhas têm ganhado destaque pois são produzidas naturalmente em grandes quantidades, ou seja, são uma fonte econômica de biomassa, para as quais diversos estudos estão sendo realizados, em especial para as algas marrons tais como as algas *Sargassum sp.* (DAVIS *et al.*, 2003).

A alta eficiência da biomassa, seu baixo custo e sua possível reutilização em ciclos de sorção/dessorção de modo a limitar os custos do processo e recuperar os metais removidos, faz do método de bioissorção por algas marinhas uma técnica efetiva de tratamento de efluentes metálicos (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2005).

2.2.1. Mecanismos de remoção de metais por bioissorventes

A bioissorção não é limitada apenas num único mecanismo, pode ocorrer por vários mecanismos que diferem de acordo com a espécie usada, a origem da biomassa e seu processamento. A bioissorção de metais envolve mecanismos complexos como a troca iônica, quelação, adsorção física e o aprisionamento de íons em capilares e espaços da rede de polissacarídeos, como resultado do gradiente de concentração e difusão através da parede celular e membranas (VOLESKY e HOLAN, 1995).

Ainda que células vivas e mortas sejam capazes de acumular metais, há diferenças nos mecanismos envolvidos, dependendo das dependências metabólicas (GADD, 1990).

Em baixas concentrações muitos metais são essenciais para o crescimento e metabolismo celular como o cobre e o zinco, entretanto em altas concentrações esses metais podem ser tóxicos, podendo limitar a remoção de metais por meio de biomassa viva (COSSICH, 2000).

Com isso o uso da biomassa morta parece ser uma alternativa viável para a maioria dos estudos relacionados à remoção de metais com vantagens como: (i) ausência de limitações quanto a toxicidade, (ii) conservação dos sítios

ativos de biossorção, (iii) possibilidade de regeneração, que geralmente requer condições agressivas para a biomassa, e reutilização de biomassa, (iv) possibilidade de fácil imobilização (FOMINA e GADD, 2014).

A Figura 2.1 mostra os mecanismos de biossorção conforme a dependência e independência do metabolismo dos biossorbentes.

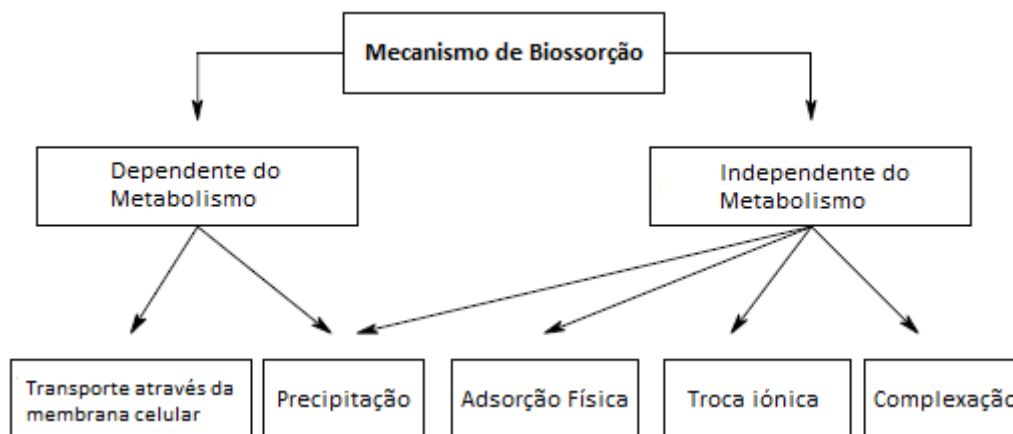


Figura 2.1 – Mecanismo de biossorção (VEGLIO E BEOLCHINI, 1997; adaptado pelo autor)

A bioacumulação, processo dependente do metabolismo celular, é uma forma de remoção intracelular do metal. O processo envolve a ligação do metal nos componentes intracelulares, precipitação intracelular e outros mecanismos (KADUKOVA e VIRCIKOVA, 2005).

O mecanismo de biossorção, independente do metabolismo celular, baseia em interações físicas e químicas entre o metal e os grupos funcionais. Os constituintes principais das paredes celulares (polissacarídeos, lípidos e proteínas) possibilitam a ligação do metal. Como o processo é independente do metabolismo, as ligações dos metais são rápidas e na maior parte dos casos reversíveis (FREITAS, 2007).

No entanto, o material biológico é complexo e com uma variedade de componentes estruturais, ou seja, muitos grupos funcionais que podem interagir com espécies metálicas, por exemplo, grupos carboxila, fosfato, hidroxila, amina, tiol entre outros, em diferentes graus, influenciados por fatores físico-químicos (GADD, 2014).

No geral, os mecanismos pelos quais ocorre a remoção de metais podem ser descritos da seguinte forma:

a) acumulação intracelular:

É um processo totalmente dependente do metabolismo, ou seja, requer atividade microbiana, sendo geralmente um processo mais lento. É normalmente associado ao sistema de defesa do organismo, que reage na presença de metais. Pode ser inibido por baixas temperaturas, inibidores metabólicos e ausência de uma fonte de energia (COSSICH, 2000; FREITAS 2007).

b) Sorção/acumulação na superfície celular:

Presente tanto em organismos vivos e mortos, nesse processo podem ocorrer tanto processos químicos (troca iônica, complexação, quelação), adsorção física e micro precipitação (sulfetos ou óxidos) no caso das células poderem excretar produtos metabólicos tais como H_2S ou H_2O_2 (FREITAS, 2007).

Em geral, a acumulação superficial é o resultado de reações de complexação/troca iônica entre os íons metálicos e os sítios ativos da parede celular. Como a biossorção é uma reação físico/química entre os íons metálicos (cátions) e os grupos aniônicos da superfície celular, é fortemente influenciada pelas condições experimentais tal como o pH (COSSICH, 2000).

c) Acumulação extracelular/precipitação.

A remoção de metais por polissacarídeos extracelulares tem sido muito estudada. A fixação dos metais precipitados na matriz polimérica e a complexação de espécies solúveis por constituintes carregados dos polímeros são formas importantes de remoção de metais. Embora os polímeros microbianos sejam constituídos principalmente de polissacarídeos neutros eles podem também conter compostos tais como ácido urônico, hexoaminas e fosfatos, que podem, por sua vez, complexar íons metálicos. Como os

polissacarídeos excretados pelos diferentes microrganismos diferem em composição, as propriedades de ligação com metais também diferem de acordo com as espécies microbianas. As condições do crescimento microbiano também influenciam significativamente a composição destes polissacarídeos afetando a remoção de metais. Uma vez que os polímeros são produzidos, a remoção de metais por este mecanismo é provavelmente um fenômeno passivo, não requerendo a participação dos organismos vivos (MURALEEDHARAN *et al.*, 1991 citado por Cossich, 2000).

2.2.2. Fatores que influenciam na biossorção

Diversos são os fatores que influenciam no processo de biossorção de íons metálicos entre eles encontra-se a especiação do metal, o pH, a presença de outros íons, a temperatura, a concentração do íon e do biossorvente, tamanho da partícula do biossorvente e o tempo de contato entre o biossorvente e a solução.

O pH da solução é um dos fatores mais importantes na biossorção e influencia fortemente não só a superfície da biomassa disponível para a biossorção dos metais, mas também a química dos metais em solução: hidrólise, complexação por ligantes orgânicos/inorgânicos, reações de oxidação-redução, precipitação e especiação do metal (WANG e CHEN, 2006). Naja *et al.* (2010), resumem em três as maneiras de como o pH pode influenciar a biossorção de metais, primeiro o pH altera o estado dos sítios ativos; segundo, os valores muito baixos de pH favorecem a dessorção e pode causar danos na estrutura do biossorvente; e terceiro, a especiação do metal em solução é dependente do pH.

A presença de outros íons na solução pode resultar na competição com o íon metal de interesse pelos sítios de biossorção, assim a ligação do metal de interesse diminui. A quantidade de inibição dependerá da força de ligação do respectivo íon com a biomassa (NAJA *et al.*, 2010).

A variação na temperatura pode influenciar o processo de biossorção e depende do tipo de sorção que predomina fisissorção (exotérmica) ou quimissorção (endotérmica). Além disso, temperaturas maiores que 60 °C

podem causar uma mudança na textura do adsorvente e uma queda na capacidade de adsorção (NAJA *et al.*, 2010).

Com relação à concentração inicial do metal e de biomassa em solução, alguns estudos indicam que conforme se aumenta a relação metal/biomassa a capacidade de bioadsorção aumenta, no entanto a eficiência de íons removidos diminui, tendo os números de centros ativos como limitante. Este comportamento pode ser explicado pelas alterações nas interações eletrostáticas entre a biomassa e o metal (FORMINA e GADD, 2014).

A redução de tamanho das partículas em sistemas de adsorção e/ou troca iônica tende a favorecer a transferência de massa, em função do aumento da área de transferência e diminuição do caminho a ser percorrido pelo íon até ao centro ativo do adsorvente (FREITAS, 2007). Porém alguns bioadsorventes, como no caso das macroalgas, em que a geometria do bioadsorvente é de lâminas finas, a redução no tamanho não proporciona uma grande melhoria, sendo que a espessura para os centros ativos se mantém constante para as diferentes granulometrias (COSSICH *et al.*, 2002).

O processo de bioadsorção de metais por algas é geralmente rápido. Dependendo das condições experimentais, o tempo de equilíbrio varia de 30 minutos a 6 horas, para diferentes tipos de algas. No entanto muitos estudos indicam que grande parte da remoção ocorre nos minutos iniciais.

Em relação às diferentes formas de manipulação da biomassa, os métodos de alterações físicas ou mecânicas são normalmente simples e de baixo custo, mas são geralmente menos eficazes do que a modificação química. As melhorias químicas na capacidade de bioadsorção do bioadsorvente podem ser obtidas por meio do aumento ou modificação de grupos funcionais (GADD e FORMINA, 2014).

Em termos de ampliar escalas do processo de bioadsorção, o uso de bioadsorventes *in natura* ou particulados livremente suspensos apresenta algumas desvantagens incluindo o pequeno tamanho de partícula, a baixa densidade, baixa resistência mecânica e a pequena rigidez. Estes podem causar problemas nos processos contínuos, por exemplo em colunas de leito fixo, como dificuldade na separação sólido-líquido, inchaço da biomassa,

entupimento e difícil regeneração/reutilização, assim o uso de partículas de biomassa imobilizada em reatores de leito fixo poderia minimizar estes inconvenientes (GADD e FOMINA, 2014).

2.2.3. Avaliação do desempenho da biossorção

A avaliação de um sistema de adsorção sólido-líquido é geralmente baseada em dois tipos de estudos: ensaios de sorção em batelada, envolvendo cinética e isoterma, e ensaios dinâmicos de sorção em fluxo contínuo (VOLESKY e HOLAN, 1995).

2.2.3.1. Estudo cinético

Estudos cinéticos oferecem informações sobre a taxa de remoção do metal, juntamente com parâmetros hidrodinâmicos, e são muito importantes para o processo de desenvolvimento da biossorção (VOLESKY e HOLAN, 1995). No entanto, apenas estudos sobre a cinética de biossorção são insuficientes e devem ser completado por ensaios de equilíbrio e dinâmico.

A cinética de adsorção pode ser controlada por várias etapas, incluindo processos de difusão e interação. Três etapas podem ser enumeradas para a remoção de íons metálicos (LEE *et al.*, 2001):

- difusão dos íons à superfície externa do adsorvente (podendo ser limitada por efeitos de filme na superfície do adsorvente);
- difusão intraparticular, ou seja, a transferência dos íons metálicos da superfície aos sítios ativos, e
- interação química (adsorção dos íons metálicos sobre os sítios ativos, via quelação, troca-iônica ou complexação).

Vários modelos cinéticos têm sido sugeridos para descrever a ordem de reação dos sistemas de adsorção com base na concentração em solução. Outros modelos com base na capacidade de adsorção do adsorvente também são aplicados, entre eles encontra os modelos de pseudo-primeira ordem de

Lagergren (1898) e o de pseudo-segunda ordem de Ho e McKay (1999) (WANG e CHEN, 2009).

2.2.3.1.1. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem, elaborado por Lagergren, é descrito pela Equação 2.1:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q^* - q_t) \quad (2.1)$$

em que:

k_1 = constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (h^{-1});

q^* = quantidade de metal adsorvido no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$);

q_t = quantidade de metal adsorvido no tempo 't' ($mg\ g^{-1}$);

t = tempo (h).

Considerando a condição de contorno em $t = 0$ a quantidade adsorvida $q(0)$ é igual a zero, assim tem-se:

$$q_t = q^*(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.2)$$

2.2.3.1.2. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem, também muito utilizado para descrever a cinética de adsorção, foi proposto por Ho e McKay e é expresso pela Equação 2.3:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q^* - q_t)^2 \quad (2.3)$$

em que:

k_2 = constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)

Para a mesma condição anterior, obtém a Equação 2.4:

$$q_t = q^* \frac{q^* k_2 t}{q^*(k_2 t) + 1} \quad (2.4)$$

2.2.3.2. Estudo de equilíbrio – Isoterma de adsorção

Isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração de adsorvato removida e a concentração de adsorvato remanescente na solução, em uma temperatura e pH constante. Assim, a qualidade do material adsorvente pode ser avaliada de acordo com a quantidade de adsorvato que o material consegue reter (VOLESKY, 2004).

As curvas de equilíbrio podem se apresentar de diferentes formas de acordo com a relação entre o adsorvato e o adsorvente, e também de acordo com as condições de operação. Para a adsorção líquido-sólido quatro modelos de curvas são frequentes e características (Figura 2.2). A isoterma linear ocorre quando a quantidade adsorvida é proporcional à concentração de adsorvato em solução; as curvas favorável (convexa) e desfavorável (côncava) estão relacionadas à uma alta e baixa afinidade, respectivamente, entre o adsorvato e o adsorvente. Quando relação entre o adsorvato e o adsorvente apresenta uma afinidade muito elevada, muito favorável, considera-se uma função constante e irreversível (RUTHVEN, 1984).

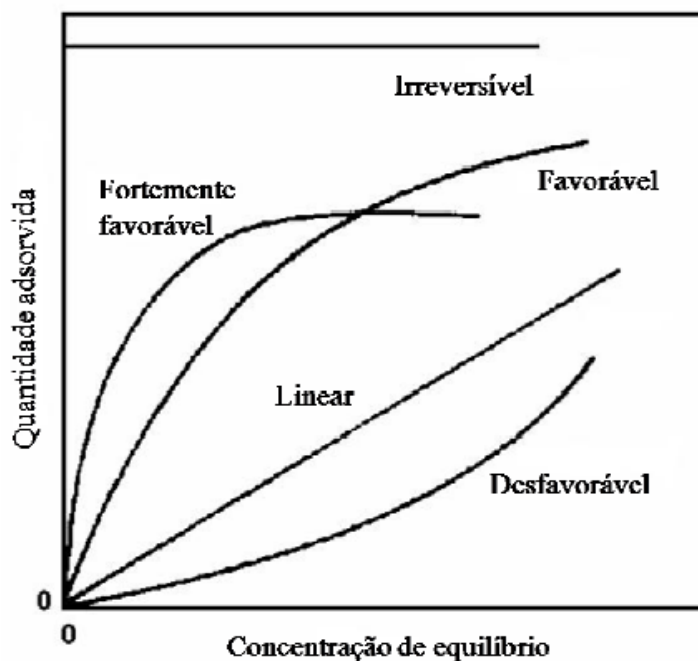


Figura 2.2 – Comportamentos da isoterma de adsorção (McCabe et al., 2001; citado por Kleinubing, 2009).

A maioria dos modelos matemáticos que descrevem a bioadsorção utilizam modelos simples de isoterma, a isoterma de Langmuir ou Freundlich, nos quais a bioadsorção do metal é determinada como uma função da concentração de equilíbrio deste metal em solução, sem referência ao pH ou outros íons em solução no mesmo sistema (NAJA e VOLESKY, 2010).

2.2.3.2.1. Modelo para isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é descrita conforme Equação 2.5:

$$q^* = \frac{Q_{m\acute{a}x} b C^*}{1 + b C^*} \quad (2.5)$$

em que:

q^* = quantidade de metal adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1});

$Q_{m\acute{a}x}$ = capacidade máxima de adsorção para preencher a monocamada (mg g^{-1})

b = constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção (L mg^{-1});

C^* = concentração de adsorvato na solução em equilíbrio (mg L^{-1}).

A isoterma de Langmuir (1918) considera a adsorção como um fenômeno químico. Foi inicialmente examinado na adsorção de gases em superfícies sólidas. A constante de Langmuir $b = 1/K$, está relacionada com a energia de adsorção através da equação de Arrhenius, assim quanto maior b e menor K , maior é a afinidade do adsorvente para o adsorvato. O $Q_{m\acute{a}x}$ também pode ser interpretado como o número total de sítios de ligação que estão disponíveis no bioadsorvente, e q^* como o número de sítios de ligação que são de fato ocupados pelo adsorvato na concentração de equilíbrio C^* (VOLESKY, 2004).

A isoterma de Langmuir é um modelo simples de isoterma em que na sua formulação foram feitas as seguintes considerações:

- a) a quantidade máxima possível de adsorção é a que corresponde à monocamada;
- b) superfície é completamente uniforme sob o ponto de vista energético;
- c) sistema monocomponente;

- d) uma molécula de adsorvato reage com um sítio ativo; e
- e) não há interação entre as espécies adsorvidas.

Caso os resultados experimentais não se ajustem ao modelo de Langmuir, considera-se normalmente que a adsorção ocorreu em multicamadas. Entretanto, esta não conformidade pode também indicar que a adsorção pode estar envolvendo mais de um tipo de ligação (AVERY e TOBIN, 1993; COSSICH, 2000).

2.2.3.2.2. Modelo para isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich é expressa de acordo com a seguinte Equação 2.6:

$$q^* = k_F C^{1/n} \quad (2.6)$$

em que:

k_F = constante da isoterma $[(L/mg)^{1/n} (mg/g)]$; e

n = constante da isoterma de Freundlich.

A relação de Freundlich é uma equação empírica, uma vez que não indica uma capacidade de captação finita do adsorvente, podendo assim ser razoavelmente aplicado de baixa a intermediárias faixas de concentração. Modelo de Freundlich pode ser facilmente linearizado (VOLESKY, 2004).

2.2.3.3. Sistema Contínuo – Coluna de Leito Fixo

A biossorção como uma tecnologia para remoção e recuperação de metais só poderá ser competitiva se puder ser utilizada em sistemas de tratamento contínuo, como as colunas de leito fixo. Este tipo de sistema permite o tratamento de grandes volumes de soluções metálicas, embora a limitação seja definida pela capacidade de remoção do biossorvente (COSSICH, 2000).

O comportamento dinâmico deste sistema descreve a saturação do biossorvente ao longo da coluna como uma função do tempo, espaço e

comprimento da coluna de adsorção, simultaneamente, enquanto que no sistema em batelada variava somente com o tempo (KLEINÜBING, 2009).

O processo de adsorção em colunas de leito fixo oferece vantagens como o pequeno espaço ocupado, a operação simples, a possibilidade de tratar grandes volumes de efluentes de forma contínua, atinge um rendimento elevado e pode ser facilmente dimensionado da escala de laboratório para a escala industrial (VALDMAN, *et al.*, 2001; KLEINÜBING, 2009).

O leito fixo é constituído por uma coluna preenchida com o sólido adsorvente para remoção do adsorvato em solução. Este modo de operação assegura uma maior diferença de concentração possível. Começando na parte de entrada, a zona de adsorvente sólido saturada se estenderá gradualmente ao longo da coluna, até o adsorvato eventualmente romper a coluna onde a concentração de saída da coluna será a mesma da entrada. O resultado da ruptura é geralmente uma curva na forma de 'S' cuja forma e inclinação é o resultado da relação de equilíbrio de adsorção, da transferência de massa e parâmetros de operação (VOLESKY, 2003).

O desempenho da coluna está relacionado com o comprimento e forma da zona de transferência de massa que se desenvolve na coluna durante bioadsorção ou dessorção (Figura 2.3). A zona de sorção desenvolve-se entre a seção da coluna saturada e a seção com bioadsorventes não saturado, movendo-se ao em direção do fluxo da solução. Quanto menor esta zona, mais próximo do comportamento ideal e maior o tempo de serviço da coluna durante o bioadsorção, o mesmo se aplica para o processo de dessorção. Portanto quanto maior a afinidade da espécie a ser removida com o bioadsorvente, menor a zona de sorção, e maior o desempenho da coluna (COSSICH, 2000).

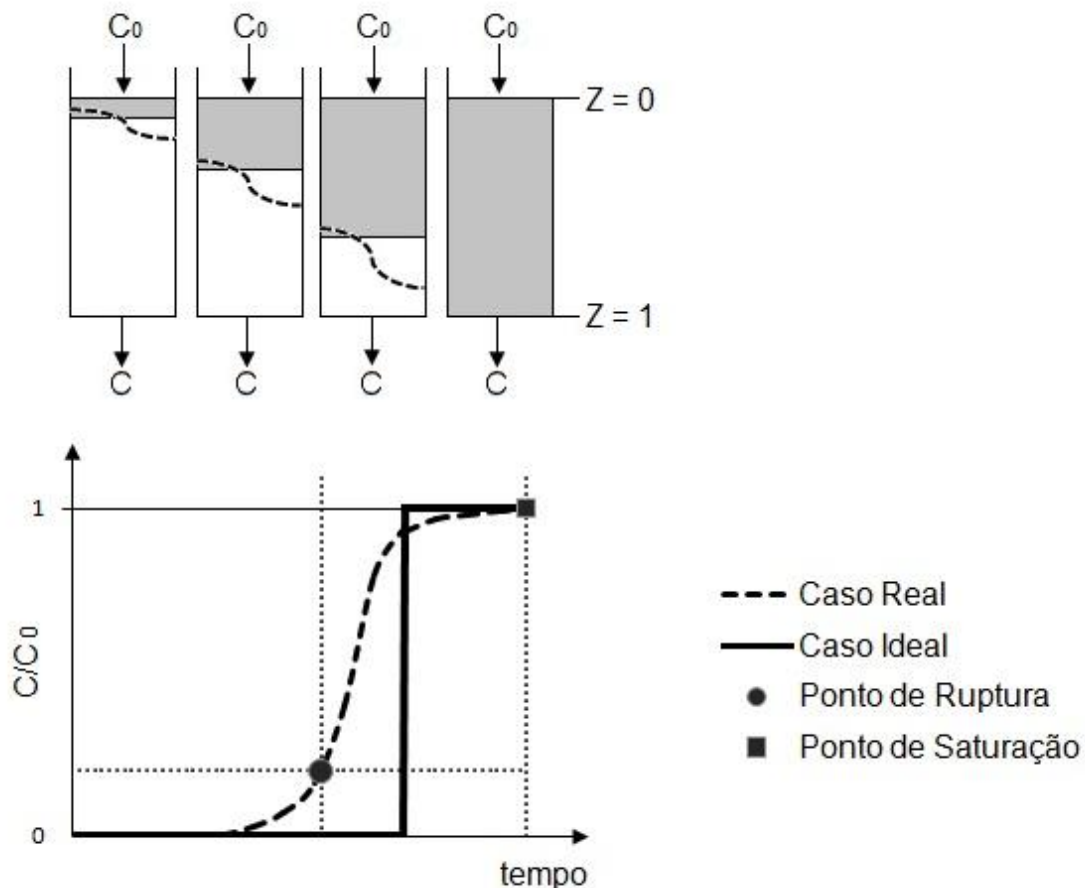


Figura 2.3 – Curva de ruptura para coluna de leito fixo (COSSICH, 2000; adaptado pelo autor)

Para um modelo dinâmico completo, este deverá considerar o equilíbrio e a transferência de massa no interior das partículas, bem como as condições de escoamento na coluna. Uma vez que o processo de biossorção opera em condições não estacionárias, a derivação do modelo requer a resolução de um sistema de equações diferenciais parciais não lineares que complicam significativamente o problema matemático. Além disso, os parâmetros envolvidos, tais como, constantes cinéticas, coeficientes de difusão, coeficientes de dispersão radial e axial, etc., são difíceis de medir experimentalmente. Com isso alguns autores aplicam simplificações para reduzir a complexidade do sistema e facilitar a resolução das equações. Além disso, os parâmetros dos modelos são determinados usualmente por ajuste do modelo às curvas de ruptura experimentais, não sendo preditivos. (LODEIRO *et al.*, 2006).

2.3. MATERIAIS BIOSORVENTE

Muitos materiais biológicos apresentam afinidade com poluentes orgânicos e inorgânicos, ou seja, há um enorme potencial para a biossorção como um processo para o tratamento de efluentes.

Na busca por novos biossorventes altamente eficientes e de baixo custo para o controle da poluição, recuperação e reciclagem de elementos, todos os tipos de microrganismos, plantas, biomassa animal e produtos derivados passaram a ser estudados em uma variedade de formas e origem (FOMINA e GADD, 2014).

As biomassas avaliadas incluem biomassa microbiana (bactérias, cianobactérias, fungos filamentosos e leveduras, microalgas), algas (macroalgas), resíduos industriais (de fermentação e de alimentos, resíduos e lodos ativados e anaeróbios etc.), resíduos agrícolas (resíduos de frutas e vegetais, palha de arroz, farelo de trigo, casca de soja etc.), resíduos naturais (resíduos vegetais, serragem, cascas de árvores, ervas daninhas, musgo) e outros materiais (quitosana, celulose etc.) (PARK *et al.*, 2010; FOMINA e GADD, 2014).

Entre os vários biossorventes investigados na literatura, a biomassa de algas marinhas é identificada como um biossorvente promissor em virtude das suas elevadas capacidades de biossorção, o baixo custo, a renovabilidade, bem como a abundância de pronto a biomassa em diversas regiões dos oceanos no mundo (HE e CHEN, 2014).

2.3.1. Características e propriedades das algas marinhas

As algas são abundantes na natureza em habitats aquáticos, de água doce, marinha e solo úmido. As algas são de grande interesse na busca e desenvolvimento de novos materiais biossorventes devido à sua alta capacidade de sorção e sua disponibilidade em quantidades praticamente ilimitadas nos mares e oceanos. No entanto, existem poucas publicações sobre biossorção com algas, em comparação a outros tipos de biomassa como fungos e bactérias, e principalmente para sistemas metálicos múltiplos (WANG e CHEN, 2009).

As células das algas possuem uma grande área específica, apresentando sítios ativos capazes de promover ligações rápidas e reversíveis com cátions. A superfície da parede celular das algas consiste de um mosaico de sítios trocadores de cátions e ânions, contendo em sua superfície externa biopolímeros capazes de reagir com as espécies metálicas (SILVA, 2001).

Existem algumas variações na composição das paredes celulares de algas de diferentes espécie, o único componente comum de todas as divisões de algas é a celulose. Outros componentes das algas incluem outros polissacarídeos como manana, ácido algínico, xilanas, bem como proteínas. Estes fornecem sítios de ligação, tais como grupos amino, amina, hidroxila, fosfato e sulfato (DAVIS *et al.*, 2003; GADD, 2009).

A parede celular das algas marrons (*Phaeophyta*) contém geralmente três componentes: celulose, ácido algínico (um polímero de ácido manurônico e gulurônico) e fucoidana (polissacarídeos sulfatados). A alga vermelha (*Rhodophyta*) também contém celulose, mas o interesse para a biofixação reside na presença de ágar e carragena. A parede celular das algas verdes (*Chlorophyta*) é principalmente constituída de celulose, e uma porcentagem elevada de proteínas ligadas a polissacarídeos para formar glicoproteínas (ROMERA *et al.*, 2006).

Entre as algas, as marrons têm provado ser a espécie mais eficaz para a remoção de metais, com base na análise estatística entre as algas testadas para biofixação (ROMERA *et al.*, 2006).

Seolatto *et al.* (2009) estudaram o desempenho da alga marrom *Sargassum filipendula* em coluna de leito fixo durante dez ciclos de sorção/dessorção de níquel em pH 3,5. Utilizando como eluentes o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e sulfato de magnésio acidificado ($MgSO_4/H_2SO_4$), a capacidade de remoção inicial foi de 49,1 e 48,2 mg/L e reduziu gradualmente ao longo dos ciclos para 28,2 e 32,7 mg/L, respectivamente. A redução da capacidade de biofixação foi justificada pela biomassa lixiviada no processo, resultando em uma perda de massa.

2.3.1.1. Alga marinha marrom (Phaeophyta)

As *Phaeophyta* ou algas marrons são um conjunto importante de plantas classificados em cerca de 265 gêneros com mais de 1500 espécies. Sua cor característica é consequência das grandes quantidades de carotenóides e fucoxantina (caracterizando a cor marrom) contidos nos seus cloroplastos e da presença de vários taninos. Algas marrons são multicelulares e ocorrem quase exclusivamente no mar. A maioria das algas que possuem coloração visível do marrom ao verde oliva é atribuída a esta divisão (DAVIS *et al.*, 2003)

Segundo Davis *et al.* (2003), entre os grupos de algas marrons, apenas Laminariales e Fucales são importantes do ponto de vista de bioissorção. Laminariales, também chamados como "kelps", têm muitos usos comerciais, porém o gênero de algas conhecido como *Sargassum* pertence aos Fucales e tem demonstrado boa capacidade para a ligação com metal. Essas algas podem ser encontradas de forma abundante em todo o litoral brasileiro e são pouco exploradas.

A estrutura da parede celular das algas marrons é composta de pelo menos duas camadas diferentes, conforme demonstrado na Figura 2.4. A camada interna que confere rigidez à parede celular apresenta uma estrutura microfibrrosa (microfibras orientadas em paralelo ou estruturadas aleatoriamente), enquanto a camada externa, ativa na bioissorção, é composta por um material amorfo (ácido alginico e fucoídano) (DAVIS *et al.*, 2003).

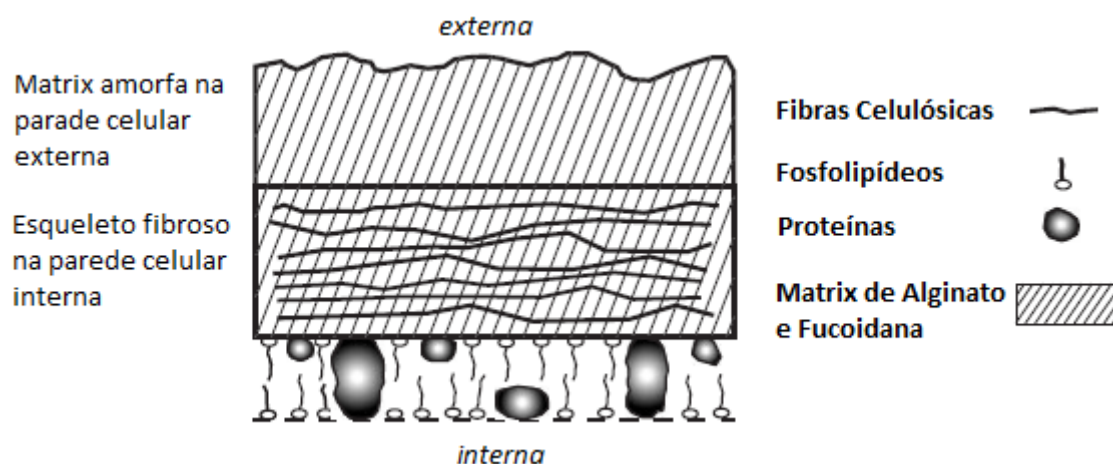


Figura 2.4 - Parede celular da alga marrom (fonte: DAVIS *et al.*, 2003; adaptado pelo autor).

Os grupos funcionais, carboxila e sulfatos, presentes nos polímeros alginato e fucoídana são ativos na troca iônica, na qual apresentam forte influência em relação pH da solução. Contudo os grupos carboxila desempenham um papel importante na bioadsorção podendo ser responsáveis por até 90% da bioadsorção das algas marrons (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).

- **Biopolímero: Fucoídana**

O polímero fucoídana é um polissacarídeo ramificado de éster sulfato, pode ocorrer em diversas espécies das algas marrons da família Laminariales, com uma porcentagem de massa seca entre 5 e 20% (DAVIS *et al.*, 2003).

Apesar de poucos estudos apresentarem a capacidade de remoção de metais do fucoídana, a sequência de afinidade para o fucoídana foi descrita como: $Pb^{2+} > Ba^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > Cr^{3+} > Ni^{2+} > Hg^{2+} > Ca^{2+}$ (PASKINS-HURLBURT *et al.*, 1976; citado por Kleinübing, 2009).

- **Biopolímero: Alginato**

Segundo Davis *et al.* (2003), o ácido algínico ocorre em todas as algas marrons, e sua composição pode variar entre 10% e 40% do peso seco da alga. Essa quantidade é dependente da profundidade e variações sazonais em que as algas são cultivadas.

Ácido algínico ou alginato é um nome comum dado para uma família de polissacarídeos lineares contendo 1-4 ligações de ácido β -D-manurônico (M) e ácido α -L-gulurônico (G) arranjados de forma não regular, em blocos ao longo da cadeia (HAUG *et al.*, 1966).

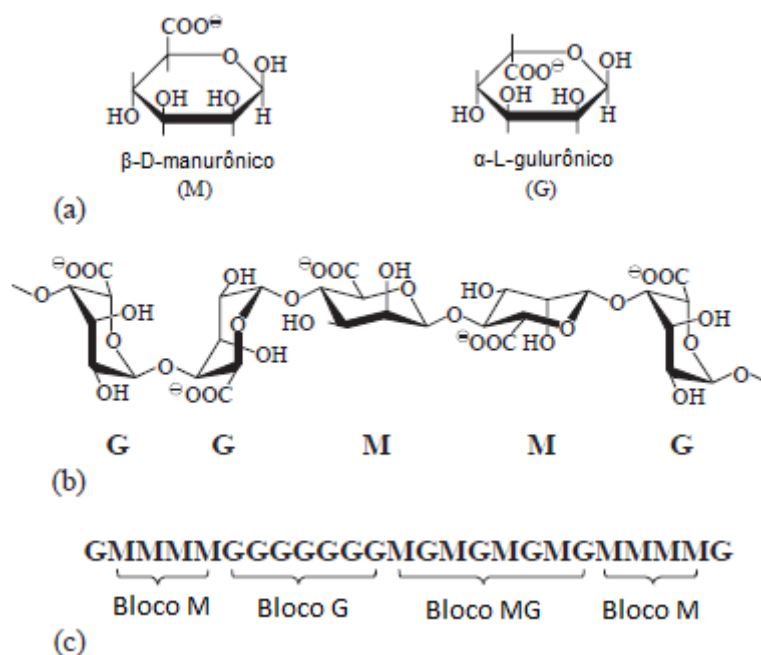


Figura 2.5 - Dados estruturais do alginato: (a) monômeros M e G; (b) polímero alginato; (c) seqüências de cadeia do polímero alginato (DAVIS *et al.*, 2003).

Estes monômeros são organizados em blocos ao longo da cadeia, e podem ser formados por monômeros iguais (GG e MM) ou alternados (MG) na mesma molécula, como pode ser visto na Figura 2.5_{b,c} (DAVIS *et al.*, 2003; KLEINÜBING, 2009).

A razão entre os ácidos manurônicos e gulurônicos (M/G) do alginato apresenta um efeito de seletividade dos grupos carboxila pelos diferentes íons metálicos, variando de espécie para espécie. Razões de M/G inferiores a um são altamente vantajosas para a implementação do processo de biossorção (DAVIS *et al.*, 2003).

Haug (1965) mostrou que a afinidade do alginato para cátions bivalentes como Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Ca^{+2} etc, aumentou com a presença de ácido gulurônico. A análise do coeficiente de seletividade na reação de troca iônica entre o sódio e metais bivalentes para alginatos com razão M/G diferentes (1,60 e 0,45), confirmou a maior eficiência dos alginatos ricos em ácidos gulurônicos por metais bivalentes.

O alginato na estrutura externa das algas marrons normalmente está na forma de sais de cálcio, magnésio, sódio e potássio, devido as interações

entre o alginato e os elementos alcalinos em ambiente marinho. Nestas condições os elementos se tornam eficientes trocadores iônicos para metais presentes em solução (COSTA *et al.* 2001, ANTUNES *et al.*, 2003).

Outra importante propriedade dos alginatos é sua capacidade de reagir com cátions polivalentes, especialmente íons cálcio, para produzir géis fortes ou polímeros insolúveis. Por isso, o cloreto de cálcio é um dos agente gelificante mais efetivos. Além disso, são fáceis de manusear, não são tóxicos para humanos, ambiente e microrganismos aprisionados (no caso de biomassa viva), é legalmente seguro para uso em humanos, está disponível em grandes quantidades, tem baixo custo e forma géis transparentes e permeáveis (KLEINÜBING, 2009; BASHAN *et al.*, 2010).

Estas características tornam os alginatos potenciais agentes imobilizadores de biossorventes para sistemas contínuos de biossorção, como as colunas de leito fixo, uma vez que poderiam evitar/minimizar problemas comuns nestes sistemas, como o adensamento excessivo do leito e os caminhos preferenciais. Além disso, podem contribuir para uma maior remoção de metais, uma vez que são os principais responsáveis pela biossorção nas algas.

2.3.2. Utilização de biossorventes imobilizados

A imobilização de microalga, como parte de uma tendência global de imobilização de microrganismo em uma variedade de matrizes, é usada para uma grande variedade de aplicações biotecnológicas iniciadas há mais de 40 anos. Mais recentemente, estudos têm apontado que a imobilização pode melhorar os processos de remoção de metais pesados (MORENO-GARRIDO, 2008).

Para biossorção de metais pesados em colunas de leito fixo, as biomassas particuladas são geralmente imobilizadas para melhorar sua resistência, rigidez e porosidade, evitando assim problemas com o adensamento do leito que poderia originar zonas mortas (sem eficiência) na coluna, reduzindo a capacidade de remoção do sistema (VALDMAN *et al.*, 2001).

Segundo o estudo realizado por Al-Rub *et al.*, 2004, que utilizou a *Chlorella vulgaris* imobilizada em esferas de alginato na remoção de níquel, a imobilização promoveu uma melhora na capacidade de bio sorção e possibilitou o uso do bio sorvente em vários ciclos de sorção/dessorção do níquel com o mesmo potencial de remoção.

Estado da Arte

Os metais pesados são elementos naturais que agregam elevado valor econômico devido as suas propriedades, no entanto o descarte irregular de metais no ambiente representa um perigo para as espécies em contato direto ou indireto, pois são persistentes no ambiente e elevadas concentrações poder ser tóxicas aos seres vivos. Os métodos mais comuns de tratamento, como a precipitação química, não são eficientes para soluções bem diluídas e geram lodo de difícil tratamento e altamente tóxicos, enquanto outros métodos mais complexos apresentam custos elevados.

A bio sorção como uma alternativa para remoção de metais pesados apresenta como vantagem a possibilidade de utilizar materiais naturalmente abundantes ou resíduos naturais e de processos industriais, tornando-se um método de baixo custo que tem demonstrado ser eficiente para soluções metálicas bem diluídas. Diversos materiais têm sido investigados para aplicação como bio sorvente, com destaque para as algas marinhas marrons que apresentaram grande potencial de utilização e tem sido estuda em grande variedade de espécie e elementos metálicos.

Estudos em sistemas contínuos com o objetivo de aplicar o processo de bio sorção em escalas industriais estão sendo amplamente estudados. No entanto, alguns sistemas como as colunas de leito fixo são severamente prejudicados com a utilização de particulados livremente suspensos, devido ao forte adensamento do leito e a dificuldade do empacotamento adequado do leito em escalas maiores que favorecem a formação de zonas sem eficiência.

Contudo o processo de imobilização da biomassa, como em matrizes de alginato de cálcio, possibilita a produção do bio sorvente com tamanho e forma desejada, podendo facilitar e promover a melhor distribuição da

biomassa no leito e tornar do processo de biossorção uma tecnologia competitiva para aplicação industrial.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Biomassa e pré-tratamento

A biomassa utilizada neste trabalho, alga marinha *Sargassum sp.*, foi adquirida junto à cooperativas de catadores de algas arribadas de Pernambuco.

A biomassa chegou seca e com uma quantidade significativa de areia e sal. Esta biomassa foi lavada com água corrente e enxaguada com água destilada. Posteriormente foi seca em estufa a 60°C durante 24 horas.

Nos ensaios realizados neste trabalho (testes cinéticos, estudo de equilíbrio e ensaios em coluna de leito fixo) foram utilizados a biomassa particulada e imobilizada em alginato. A alga seca utilizada nos experimentos foi triturada empregando de um liquidificador doméstico, separada por meio de peneiramento com peneiras da Série Tyler e armazenadas em recipiente plástico fechado. Para os ensaios em batelada foram utilizado partículas com diâmetro médio de 1,5 mm; para os ensaios em colunas partículas com diâmetro médio de 2,2 mm; para a imobilização foram utilizadas as algas cujo diâmetro era inferior a 150 µm.

Com a finalidade de expressar os resultados de biossorção em base seca, a umidade da biomassa foi determinada ao início de cada experimento em estufa a 105 °C.

3.1.2. Alginato de sódio

Para a imobilização da biomassa foi utilizado alginato de sódio comercial (Êxodo Científica).

3.1.3. Solução de níquel

As soluções de níquel utilizadas neste trabalho foram preparadas a partir da dissolução do sal sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Synth) em água destilada.

3.1.4. Solução de cobre

As soluções de cobre utilizadas neste trabalho foram preparadas a partir da dissolução do sal sulfato de cobre ($\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Synth) em água destilada.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Produção das esferas de alginato e imobilização da biomassa

A produção das esferas de alginato foi realizada por meio da polimerização iônica entre a solução de alginato de sódio (2%) gotejada em solução de cloreto de cálcio, CaCl_2 (4%). O gotejamento foi feito por meio de uma bomba peristáltica (Cole-Parmer 6-600 rpm) com velocidade e mangueiras ajustadas para a formação do tamanho das esferas requeridas. A Figura 3.1 apresenta o esquema do sistema utilizado para a produção das esferas de alginato e do bioissorvente imobilizado.

Para imobilização da biomassa, foi adicionado gradualmente 0,25-0,5 g de *Sargassum sp.* seca triturada (150 μm) a cada 100 mL de solução de alginato (fração de 0,25-0,50%), submetida a uma agitação magnética até adquirir uma solução homogênea. Sequencialmente a solução foi submetida ao gotejamento.

Após formação das esferas, com ou sem biomassa, estas permaneceram pelo menos 4 horas na solução de cloreto de cálcio para completa solidificação e foram armazenadas em recipiente fechado a temperatura ambiente.

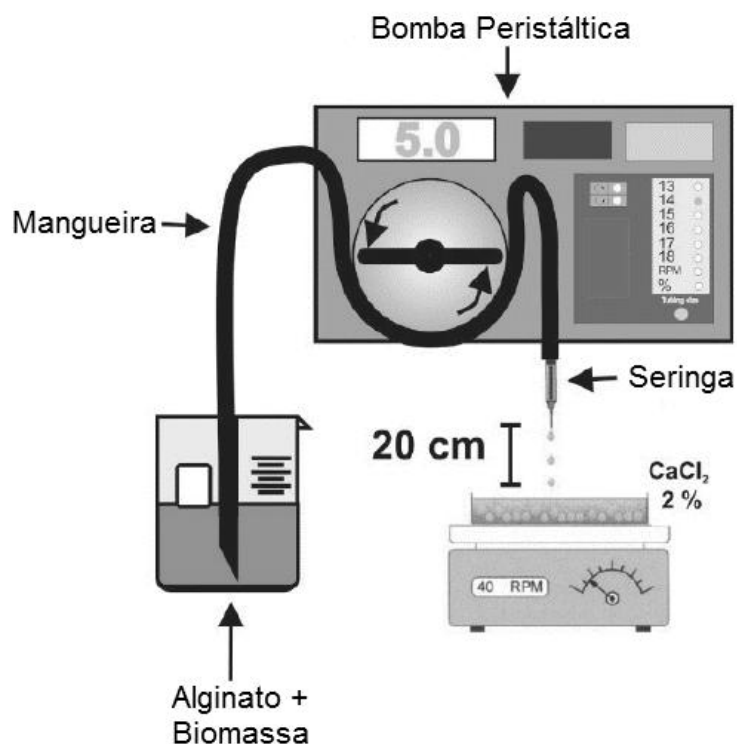


Figura 3.1 – Desenho esquemático da formação de esferas de alginato (fonte: Bashan *et al.*, 2010 adaptado pelo autor)

3.2.2. Ensaios cinéticos

A relação entre a taxa de bioabsorção com o tempo foi analisada em sistema batelada, em frascos de 2 litros (erlenmeyers), utilizando 1 g de bioabsorvente (massa seca); esferas de alginato (sem biomassa), *Sargassum sp.* imobilizada (0,50%) e livre.

O bioabsorvente foi adicionado a 1 litro de solução contendo aproximadamente 100 mg L^{-1} de níquel ou cobre, mantido com agitação constante em “shaker” (Marconi MA-420) de 110-120 rpm e temperatura de 30°C . O pH inicial foi ajustado em $5,0 \pm 0,1$. O contato solução/bioabsorvente foi mantido por 24 horas. Os experimentos foram realizados em duplicata.

As amostras foram coletadas em intervalo pré-determinado utilizando pipeta automática, e as concentrações do metal foram determinadas em espectrofotômetro de absorção atômica (VARIAN - SpectrAA 50B). Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais por meio do software Maple.

A quantidade bioissorvida de íons metálicos (q_t) foi calculada a partir de um balanço de massa entre a concentração inicial da solução (C_i) e a concentração da solução ao longo do tempo (C_t), conforme Equação 3.1:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{m_s} \quad (3.1)$$

em que V é o volume da solução e m_s é a massa seca de bioissorvente.

3.2.3. Isoterma de bioissorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+}

Para obtenção dos dados de equilíbrio para bioissorção dos íons metálicos (níquel e cobre) foram realizados ensaios em batelada em frascos erlenmeyer de 125 mL. Em cada frasco, uma determinada quantidade de biomassa (cerca de 0,10 g de biomassa base seca) foi colocada em contato com 75 mL de soluções de diferentes concentrações (50-400 ppm). Os frascos foram mantidos sob agitação constante à 150 rpm num “shaker” (Tecnal TE-422), temperatura 30°C e pH inicial de 5,0±0,1. A duração do ensaio, determinada com base no tempo necessário para se obter o equilíbrio (ensaio cinético), foi de 4 horas para o níquel e de 6 horas para o cobre, com ajuste de pH no decorrer do ensaio.

As concentrações, inicial e de equilíbrio, foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica (VARIAN – SpectrAA 50B). Os modelos de Isoterma de Langmuir e Freundlich, por meio do software Origin 7.0, foram utilizados para representar as relações de equilíbrio.

A quantidade de metal bioissorvida no equilíbrio (q^*) foi calculada a partir da concentração inicial (C_i) e da concentração final ou de equilíbrio (C^*), em cada um dos frascos, utilizando-se a Equação 3.2:

$$q^* = \frac{(C_i - C^*)V}{m_s} \quad (3.2)$$

em que V é o volume da solução de metal no frasco e m_s a massa do bioissorvente (base seca).

3.2.4. Preparação e operação da coluna de bioissorção

Os ensaios em sistema contínuo foram realizados em uma coluna de aço inoxidável, encamisada, com 2,8 cm de diâmetro interno e 50 cm de altura. A altura de 30,6 cm de leito foi utilizada em todos os experimentos.

A *Sargassum sp.* livre, foi inundada com água destilada por pelo menos 12 horas em béquer para hidratação do bioissorvente. Esta hidratação foi necessária, pois a biomassa absorve grande quantidade de água, expandindo o seu volume.

Após hidratação, a biomassa (livre ou imobilizada) era distribuída na coluna fixando a altura do leito em 30,6 cm. Antes do início do experimento, a coluna era alimentada com água destilada, em fluxo contínuo, por 12 horas.

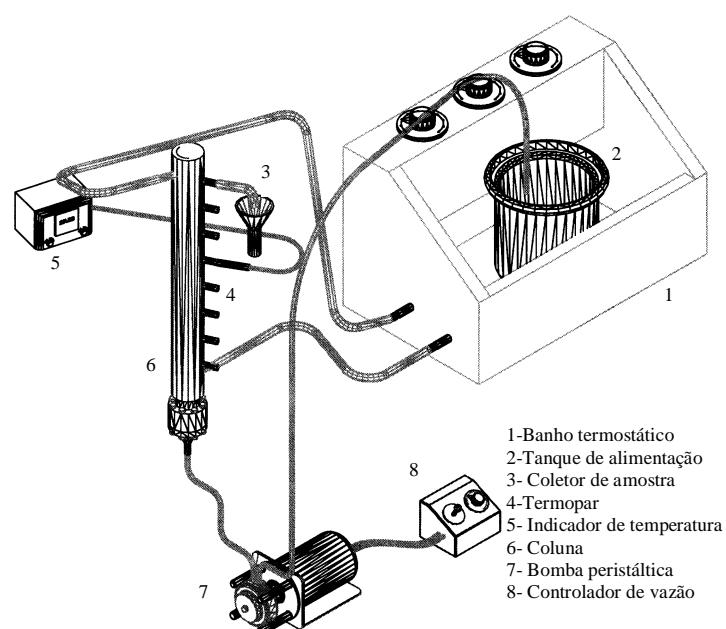


Figura 3.2 – Módulo experimental

A solução contendo níquel ou cobre foi alimentada à base da coluna, por meio de uma bomba peristáltica (Cole-Parmer 6-600 rpm), numa vazão constante de 6 mL min^{-1} e uma concentração inicial do metal com cerca de 50 mg L^{-1} .

A coluna foi mantida a uma temperatura constante de $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por meio de um banho ultra termostático (Nova Ética). A solução de alimentação preparada a partir da dissolução dos sais de níquel ou cobre, teve o valor de

pH medido e ajustado para 5,0 (pHmetro Digimed DM-2), com ácido sulfúrico diluído.

Amostras do efluente da coluna foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados, e a concentração do metal determinada por espectroscopia de absorção atômica (VARIAN - SpectrAA 50B).

3.2.5. Cálculo da capacidade de bioissorção em coluna

A capacidade de bioissorção do íon metálico pelo bioissorvente foi calculada a partir das curvas de ruptura obtidas experimentalmente, empregando a seguinte Equação 3.3:

$$q = \frac{C_0 Q}{1000 m_s} \int_0^t (1 - C/C_0) dt \quad (3.3)$$

em que:

q = capacidade de bioissorção ($mg\ g^{-1}$);

C = concentração do íon metálico na saída da coluna ($mg\ L^{-1}$);

C_0 = concentração do íon metálico inicial na entrada da coluna ($mg\ L^{-1}$);

Q = vazão volumétrica ($cm^3\ min^{-1}$);

t = tempo (min);

m_s = massa seca do bioissorvente (g).

3.2.6. Determinação da porosidade do leito

A porosidade do leito (ε_L) é um parâmetro frequentemente utilizado em modelos para simular a curva de ruptura em sistemas dinâmicos de bioissorção, determinada ao final de cada experimento por meio do volume de vazios (volume de água destilada necessário para preencher o leito), V_V .

Ao final de cada experimento, a coluna contendo solução de níquel ou cobre foi esgotada, deixando a solução escoar durante 24 horas. Em seguida uma bomba peristáltica (Cole-Parmer 6-600 rpm) alimentava a coluna com um volume de água destilada conhecido, assim o volume necessário para

preencher a coluna (V_V) era determinado pela diferença entre o volume inicialmente contido no recipiente e o volume restante.

A porosidade foi calculada por meio da Equação 3.4:

$$\varepsilon_L = \frac{V_V}{V_L} \quad (3.4)$$

em que V_L é o volume do leito.

3.2.7. Modelagem das curvas de ruptura – modelo de Thomas

O modelo de Thomas é um dos mais simples e mais utilizados para ajustar adsorção em coluna de leito fixo. Thomas (1948) considera que a taxa de adsorção assume a cinética de Langmuir em processo de adsorção-dessorção.

Segundo Cantelli (2013) Thomas faz as seguintes considerações e aproximações:

- propriedades físicas do adsorvato e adsorvente são constantes;
- a difusão intrapartícula e a resistência externa à transferência de massa são desprezíveis;
- a temperatura e pressão durante todo o processo são constantes;
- a dispersão axial e radial na coluna são desprezíveis;

O comportamento dinâmico em colunas de leito fixo é representado por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_L}{\varepsilon_L} \frac{\partial q}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_a (q_{m\acute{a}x} - q)C - k_d q \quad (3.6)$$

em que: k_a é a constante cinética de adsorção ($L / mg \min$), k_d é a constante cinética de dessorção (\min^{-1}) e $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de sorção do bioadsorvente (mg/g). q é concentração do adsorvato na fase sólida (mg/g); C a concentração de adsorvato na solução (mg/L), u_0 é a velocidade intersticial (cm/\min), ρ_L densidade do leito (g/L) e ε a porosidade do leito.

O primeiro termo da Equação 3.5 representa a taxa de adsorção, proporcional à quantidade dos sítios vazios no adsorvente e à concentração do íon na fase fluida; o segundo termo representa a taxa de dessorção, que é de primeira ordem em relação à quantidade do íon adsorvido.

As condições iniciais e de contorno empregadas para a resolução do modelo de Thomas são dadas pelas seguintes Equações 3.6 e 3.7:

$$C(0, z) = 0 \text{ e } q(0, z) = 0 \quad (3.7)$$

$$C(t, 0) = \begin{cases} 0 & t = 0 \\ C_0 & t > 0 \end{cases} \quad (3.8)$$

O método consiste em dividir o sistema em elementos de volume e incorporar as equações diferenciais do modelo em cada volume no tempo e espaço. A discretização deste sistema de equações em elementos (n_e) resultou em um sistema de equações ordinárias, que foi resolvido utilizando a sub-rotina DASSL, cujo o código fonte está na linguagem de programação FORTRAN. Este código resolve sistemas de equações algébricas e diferenciais, e utiliza o método BDF (Backward Differentiation Formula).

Os valores dos parâmetros k_a e k_d da Equação (3.5) são estimados a partir dos dados experimentais da curva de ruptura. Estes parâmetros são obtidos por meio da minimização de uma função objetivo (F_{obj}), representada pela Equação (3.8), pelo método de otimização Downhill Simplex:

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^n [(C_{saída}^{EXP} - C_{saída}^{MOD})^2] \quad (3.9)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. PRODUÇÃO DAS ESFERAS DE ALGINATO E IMOBILIZAÇÃO DA BIOMASSA

A Figura 4.1 apresenta a estrutura utilizada para produção das esferas de alginato e imobilização da biomassa de *Sargassum sp.*

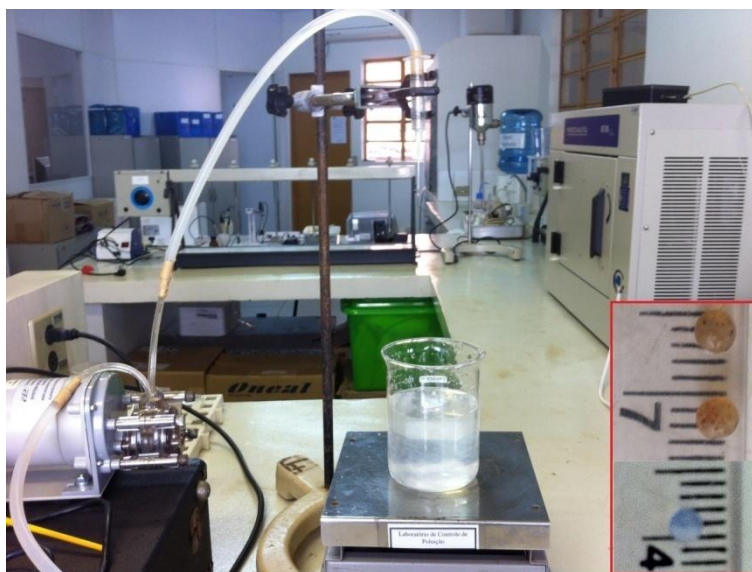


Figura 4.1 – Produção e tamanho das esferas de alginato e biomassa imobilizada

Durante a produção das esferas houve a necessidade de ajustar a altura do gotejamento e do bico da agulha uma vez que estes fatores interferiram na forma das esferas, como, por exemplo, a presença de uma 'cauda'. A altura do gotejamento que resultou em melhores esferas foi de 20 cm.

Com esta estrutura foram obtidas esferas com diâmetro médio de 2,5 mm, umidade média de 95,99% para esferas de alginato, e de 95,52% e 94,83% para biomassa imobilizada, 0,25% e 0,50% (m/v), respectivamente. A quantidade de biossorbente produzida foi correspondente a um volume aproximado de 250 mL de solução de alginato (com e sem biomassa) por hora.

4.2. AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO DOS ÍONS Ni^{2+} E Cu^{2+} PELOS BIOSSORVENTES NAS DIFERENTES FORMAS

O comportamento cinético da bioadsorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} pelos diferentes bioadsorventes, *Sargassum sp.* livre, *Sargassum sp.* imobilizada e esferas de alginato, foi avaliado com o objetivo de determinar o tempo de contato necessário para que o equilíbrio entre a biomassa e a solução de metal fosse atingido.

4.2.1. Comportamento cinético da bioadsorção dos íons Ni^{2+}

As Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 expressam o comportamento cinético da bioadsorção dos íons Ni^{2+} pela biomassa *Sargassum sp.* livre, *Sargassum sp.* imobilizada e esferas de alginato, respectivamente. Os resultados foram bem similares e mostraram que independente do bioadsorvente o equilíbrio foi atingido após 180 minutos de contato.

Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, como descritos no item 2.2.3.1, foram ajustados para representar os dados experimentais da cinética de remoção.

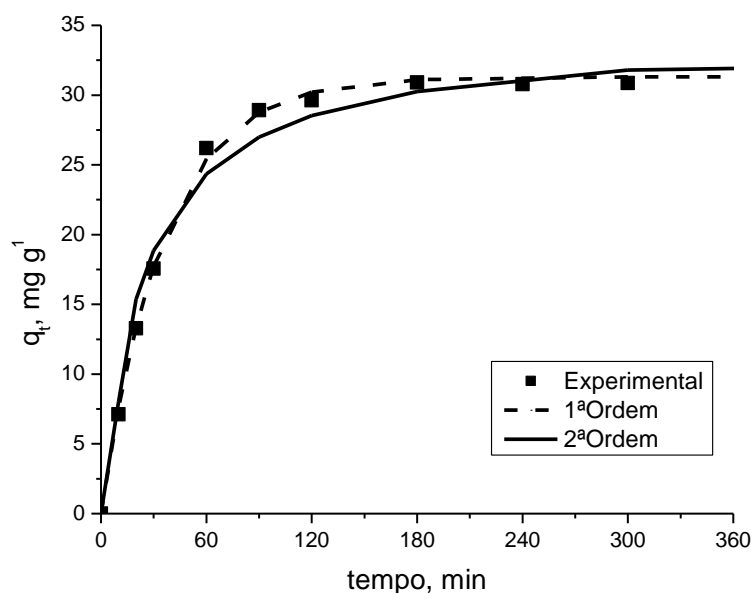


Figura 4.2 – Cinética da bioadsorção do Ni^{2+} pela *Sargassum sp.* livre (pH 5,0; temperatura 30°C)

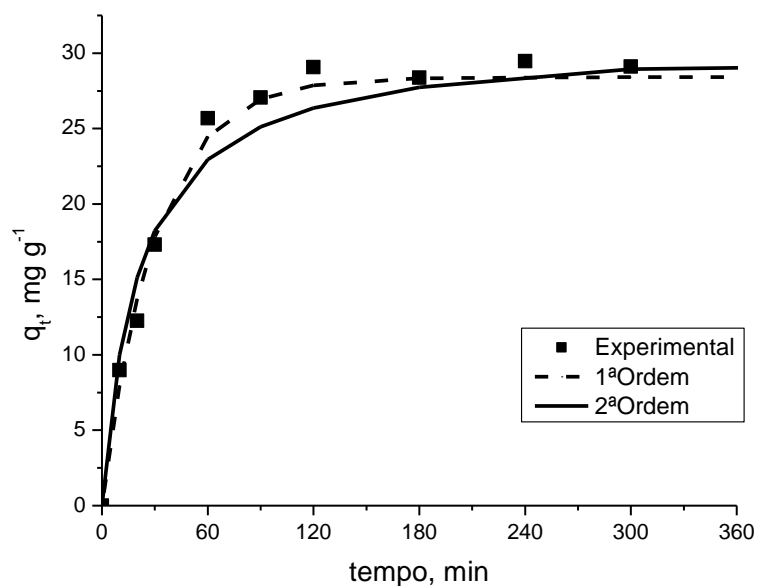


Figura 4.3 – Cinética da bioadsorção do Ni^{2+} pela *Sargassum sp.* immobilizada em alginato (0,50% m/v) (pH 5,0; temperatura 30°C)

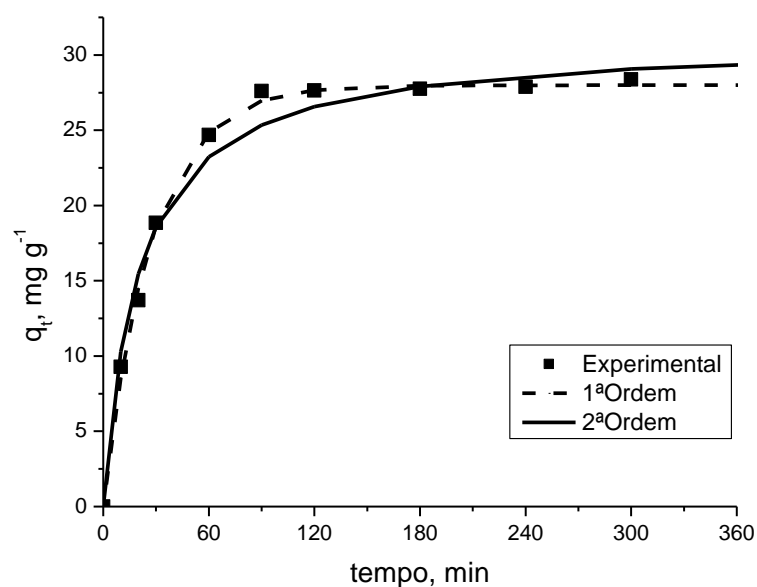


Figura 4.4 – Cinética da bioadsorção do Ni^{2+} pela esfera de alginato (pH 5,0; temperatura 30°C)

Os parâmetros cinéticos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, q_{Ni}^* , k_1 e R^2 , e pseudo-segunda ordem, q_{Ni}^* , k_2 e R^2 estão apresentando na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Parâmetros cinéticos dos modelos ajustados para biossorção dos íons Ni²⁺

	Pseudo-primeira-ordem			Pseudo-segunda-ordem		
	q_{Ni}^* (mg/g)	k_1 (h ⁻¹)	R^2	q_{Ni}^* (mg/g)	k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	R^2
<i>Sargassum sp.</i> Livre	31,323	1,671	0,998	34,432	0,070	0,990
<i>Sargassum sp.</i> Imobilizada	28,423	1,973	0,987	30,972	0,092	0,949
Alginato de Cálcio	28,003	2,192	0,997	31,017	0,096	0,979

Segundo os valores de R^2 apresentados na Tabela 4.1, observa-se que o modelo de pseudo-primeira ordem representou melhor os resultados experimentais.

Além disso, observa-se que a cinética de biossorção é rápida no início, uma vez que nos 30 minutos iniciais em torno de 63% da quantidade biossorvida no equilíbrio pela *Sargassum sp.* imobilizada havia sido atingida.

4.2.2. Comportamento cinético da biossorção dos íons Cu²⁺

As Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 apresentam o comportamento cinético e os modelos ajustados aos dados experimentais da biossorção dos íons Cu²⁺ pela biomassa *Sargassum sp.* livre, *Sargassum sp.* imobilizada e esferas de alginato, respectivamente.

Os resultados mostraram ajustes similares para os biossorbentes, sendo que a principal diferença foi a quantidade biossorvida no equilíbrio. Para todos os biossorbentes o equilíbrio foi atingido após 360 minutos de contato.

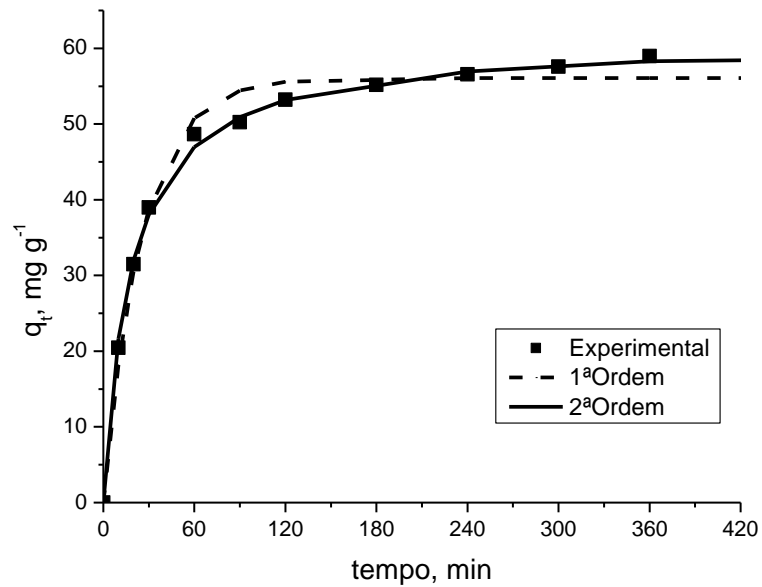


Figura 4.5 – Cinética da biossorção do Cu^{2+} pela *Sargassum sp.* livre (pH 5,0; temperatura 30°C)

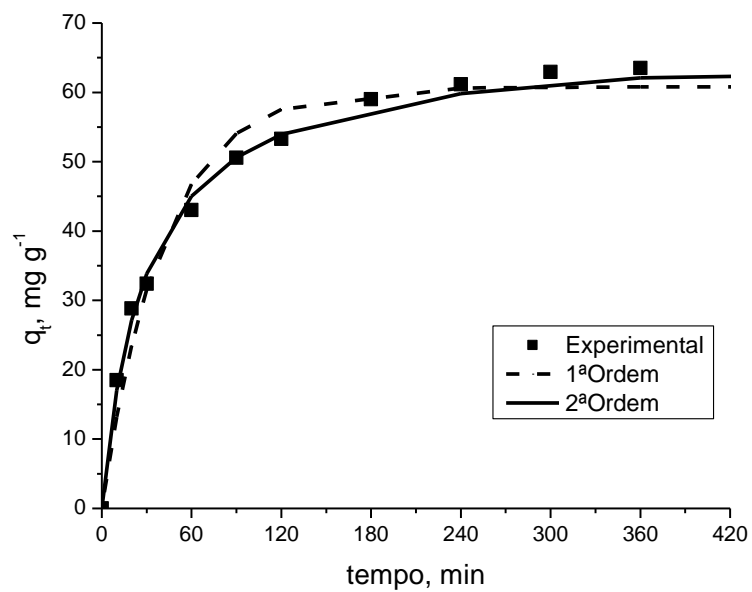


Figura 4.6 – Cinética da biossorção do Cu^{2+} pela *Sargassum sp.* immobilizada em alginato (0,50% m/v) (pH 5,0; temperatura 30°C)

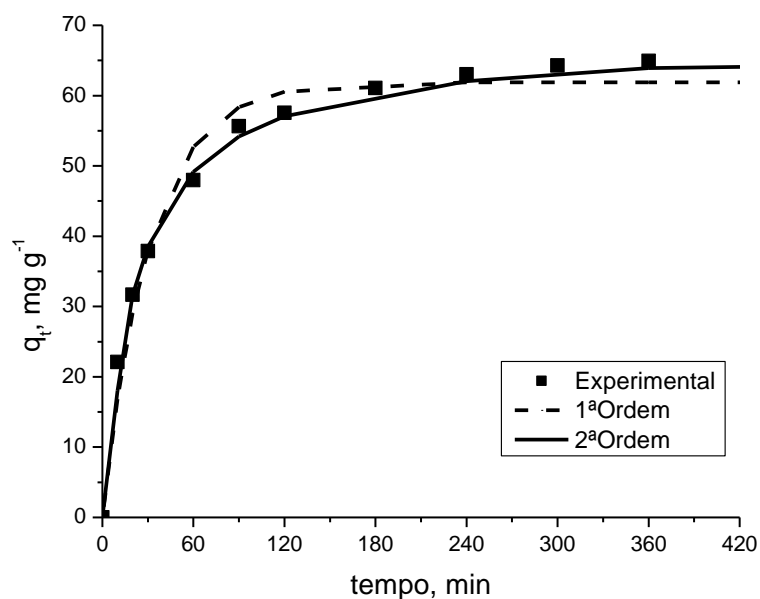


Figura 4.7 – Cinética da bioadsorção do Cu^{2+} pela esfera de alginato (pH 5,0; temperatura 30°C)

Os parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para bioadsorção do cobre estão mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Parâmetros cinéticos dos modelos ajustados para bioadsorção dos íons Cu^{2+}

	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
	q_{Cu}^* (mg/g)	k_1 (h^{-1})	R^2	q_{Cu}^* (mg/g)	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)	R^2
<i>Sargassum sp.</i> Livre	56,072	2,356	0,982	61,270	0,054	0,998
<i>Sargassum sp.</i> Imobilizada	60,799	1,466	0,977	66,918	0,030	0,996
Alginato de Cálcio	61,909	1,903	0,981	67,990	0,038	0,997

Os valores de R^2 na Tabela 4.2 indicam que na bioadsorção do cobre os modelos se ajustaram bem aos dados experimentais, especialmente o modelo de pseudo-segunda ordem.

Assim como para o níquel, a cinética de bioissorção do cobre também é rápida no início, obtendo-se em 30 minutos de contato cerca de 51% da quantidade bioissorvida no equilíbrio para o bioissorvente imobilizado.

Os resultados obtidos para a cinética de bioissorção dos íons metálicos demonstraram que o comportamento cinético e tempo necessário para atingir o equilíbrio foram similares entre os bioissorventes, indicando que a imobilização da *Sargassum sp.* em alginato de cálcio não interferiu significativamente na velocidade de remoção dos metais.

4.3. AVALIAÇÃO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO DA BIOISSORÇÃO DOS ÍONS Ni^{2+} E Cu^{2+}

As isotermas de bioissorção descrevem a capacidade de sorção dos íons metálicos no equilíbrio para diferentes concentrações de metais e permitem uma avaliação da capacidade de sorção dos bioissorventes. Com isso, os experimentos foram realizados variando o teor de *Sargassum sp.* imobilizada (0 (esferas de alginato), 0,25% e 0,5%) e para *Sargassum sp.* livre na bioissorção monocomponente dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} .

Durante os experimentos o pH das soluções foi ajustados com soluções ácidas (H_2SO_4) em pequenos intervalos, pois era observado um aumento do pH.

4.3.1. Análise dos dados de equilíbrio para bioissorção dos íons Ni^{2+}

As Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 mostram os dados experimentais de equilíbrio, bem como os modelos de Langmuir e Freundlich ajustados. O comportamento das isotermas, segundo especificado no item 2.2.3.2, são do tipo favorável, para os quais grandes quantidades de níquel podem ser bioissorvidas em soluções com baixas concentrações.

Em concentrações de equilíbrio inferiores a 100 mg g^{-1} os resultados experimentais apresentaram valores de bioissorção equivalentes, porém com o aumento da concentração de equilíbrio a presença de alginato de cálcio na imobilização possibilitou o aumento na capacidade de bioissorção.

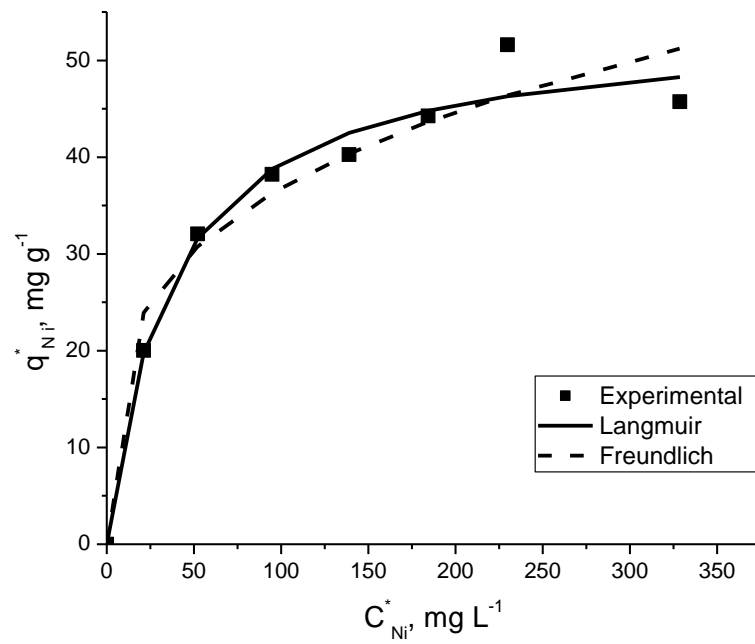


Figura 4.8 – Dados de equilíbrio da biossorção dos íons Ni^{2+} pela *Sargassum* sp. livre (pH = 5,0; temperatura 30 °C)

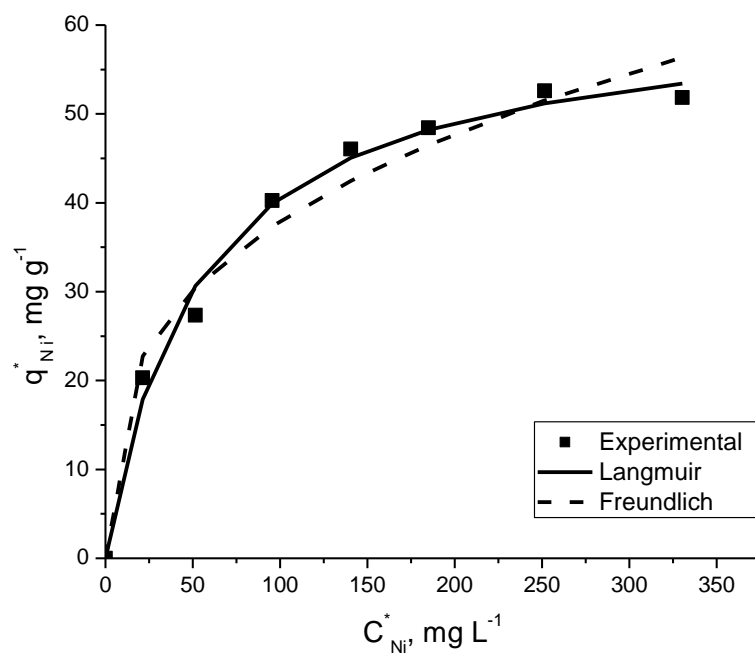


Figura 4.9 – Dados de equilíbrio da biossorção dos íons Ni^{2+} pela *Sargassum* sp. imobilizada (0,50% m/v) (pH = 5,0; temperatura 30 °C)

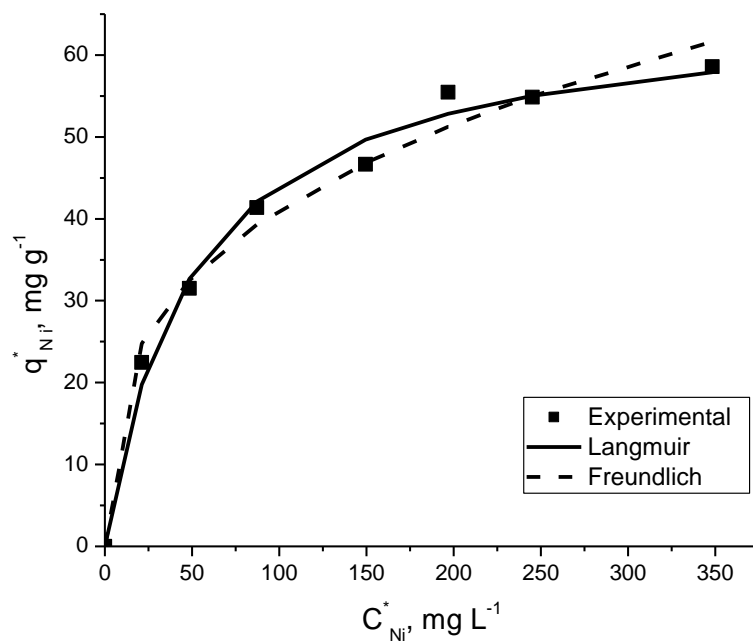


Figura 4.10 – Dados de equilíbrio da biossorção dos íons Ni^{2+} pela *Sargassum* sp. imobilizada (0,25% *m/v*) (pH = 5,0; temperatura 30 °C)

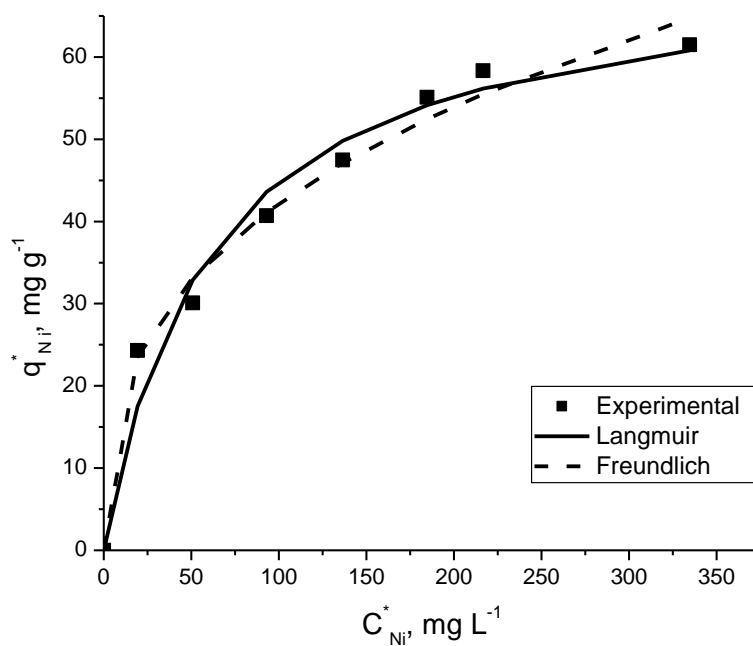


Figura 4.11 – Dados de equilíbrio da biossorção dos íons Ni^{2+} pela esfera de alginato (pH = 5,0; temperatura 30 °C)

Os parâmetros dos modelos de Langmuir (b e $Q_{m\acute{a}x}$) e de Freundlich (K_F e n), bem como os coeficientes de correlação R^2 são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Parâmetros dos modelos de isoterma ajustados para bio sorção dos íons Ni^{2+} .

Modelo	Parâmetros	Alginato de Cálcio	Biomassa Imobilizada 0,25%	Biomassa Imobilizada 0,50%	Biomassa Livre
Langmuir	$Q_{\text{máx}}$ (mg/g)	71,674	66,196	61,895	53,570
	b (l/mg)	0,017	0,020	0,019	0,028
	R^2	0,976	0,991	0,991	0,979
Freundlich	K_F (l/mg) ^{1/n} (mg/g)	8,235	9,193	8,266	10,297
	n	2,819	3,075	3,021	3,613
	R^2	0,988	0,986	0,974	0,960

Os valores do coeficiente de correlação, R^2 , indicam que os modelos de Langmuir e Freundlich se ajustaram bem aos resultados experimentais. No entanto, o modelo de Freundlich é uma equação empírica que prevê a sorção em multicamadas e não prediz a saturação do bio sorvente.

A capacidade de bio sorção da *Sargassum sp.* imobilizada apresentou valores intermediários entre a da esfera de alginato de cálcio e da *Sargassum sp.* livre.

A constante de equilíbrio de Langmuir (b) representa um coeficiente de partição, correspondente à afinidade entre o soluto e o bio sorvente. Conforme apresentado na Tabela 4.2, os valores da constante de equilíbrio aumentaram na presença de biomassa *in natura*, no entanto a capacidade máxima de bio sorção ($Q_{\text{máx}}$) diminuiu. Assim, uma maior capacidade de bio sorção não implica em um maior fator de interação.

Comportamento semelhante foi observado por Kleinübing (2009) ao estudar dois alginatos comerciais com diferentes razões M/G, para os quais a maior capacidade de bio sorção de níquel não significou maior afinidade.

4.3.2. Análise dos dados de equilíbrio para bio sorção dos íons Cu^{2+}

As Figuras 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15 apresentam os resultados experimentais e os modelos de Langmuir e Freundlich ajustados para a bio sorção dos íons cobre. Os comportamentos das isotermas são do tipo

favorável, e se comparadas às isothermas do níquel, podem ser consideradas fortemente favoráveis.

Os resultados mostraram que a imobilização da biomassa em alginato de cálcio proporcionou maior capacidade de bioadsorção de cobre em comparação à biomassa livre.

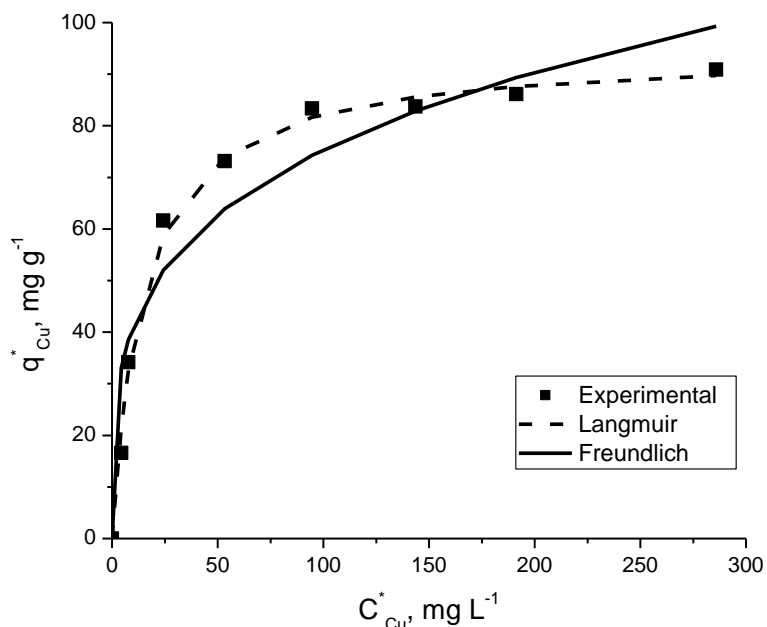


Figura 4.12 – Dados de equilíbrio da bioadsorção dos íons Cu^{2+} pela *Sargassum* sp. livre (pH = 5,0; temperatura 30 °C)

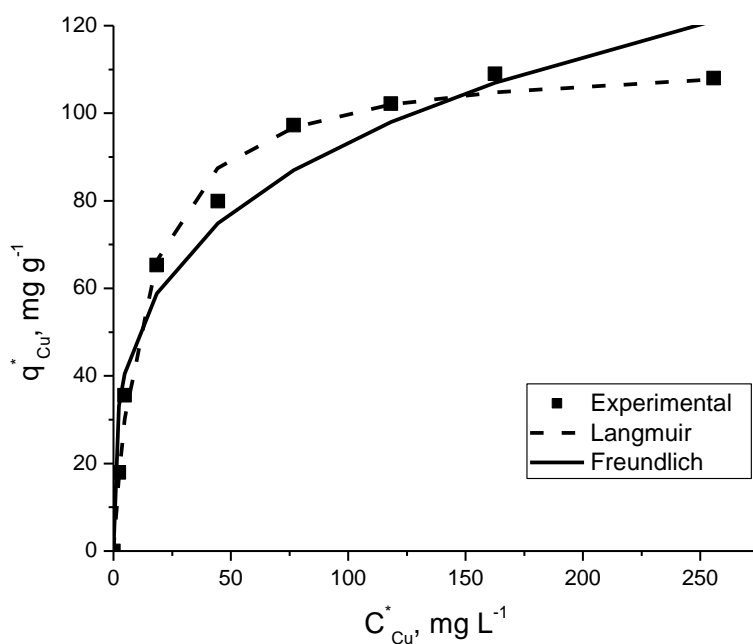


Figura 4.13 – Dados de equilíbrio da bioadsorção dos íons Cu^{2+} pela *Sargassum* sp. imobilizada (0,50% m/v) (pH = 5,0; temperatura 30 °C)

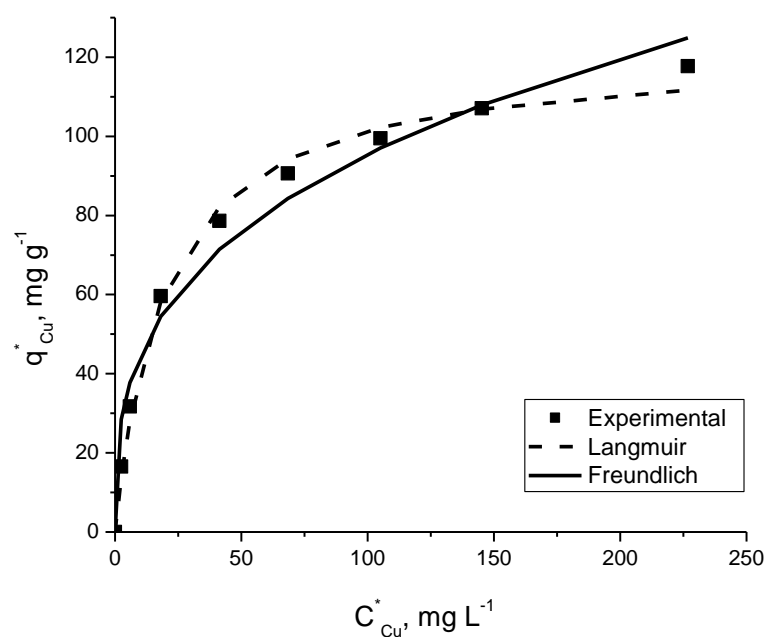


Figura 4.14 – Dados de equilíbrio da biossorção dos íons Cu^{2+} pela *Sargassum* sp. imobilizada (0,25% m/v) (pH = 5,0; temperatura 30 °C)

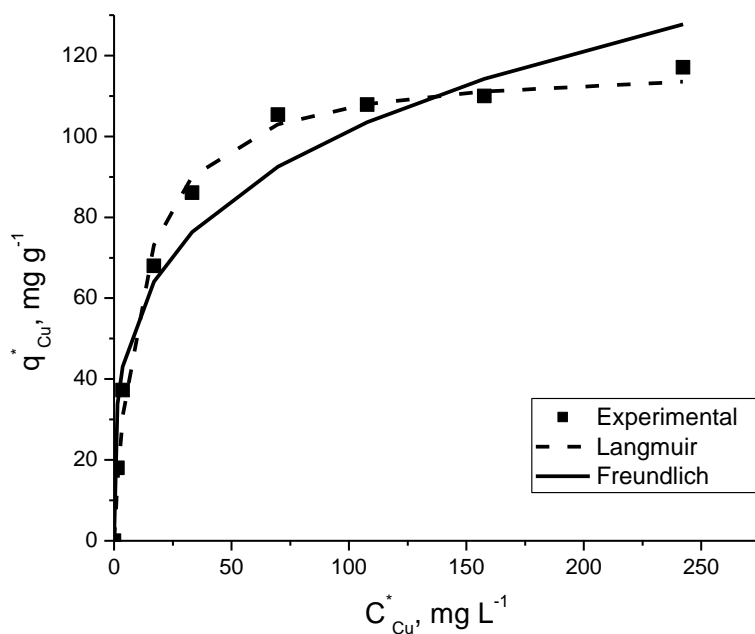


Figura 4.15 – Dados de equilíbrio da biossorção dos íons Cu^{2+} pela esfera de alginato (pH = 5,0; temperatura 30 °C)

A Tabela 4.4 mostra os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich ajustados aos resultados experimentais.

Tabela 4.4 – Parâmetros dos modelos de isoterma ajustados para bio sorção do íon Cu^{2+} .

Modelo	Parâmetros	Alginato de Cálcio	Biomassa Imobilizada 0,25%	Biomassa Imobilizada 0,50%	Biomassa Livre
Langmuir	$Q_{\text{máx}}$ (mg/g)	118,47	121,39	113,22	94,35
	b (L/mg)	0,096	0,051	0,077	0,068
	R^2	0,992	0,993	0,992	0,979
Freundlich	K_F (l/mg) ^{1/n} (mg/g)	30,763	21,074	26,372	22,538
	n	3,857	3,048	3,636	3,815
	R^2	0,954	0,975	0,954	0,930

Os valores de R^2 mostraram o bom ajuste dos modelos, principalmente o modelo de Langmuir.

A Figura 4.16 compara as isotermas do níquel e do cobre obtidas pelo modelo de Langmuir para os diferentes bio sorventes. Assim, é possível observar que os bio sorventes possuem perfis bem similares e diferem principalmente quanto à capacidade de bio sorção. É possível observar também, a maior afinidade dos bio sorventes pelo íon cobre em relação ao íon níquel, apresentando curvas mais inclinadas e maiores capacidade de sorção.

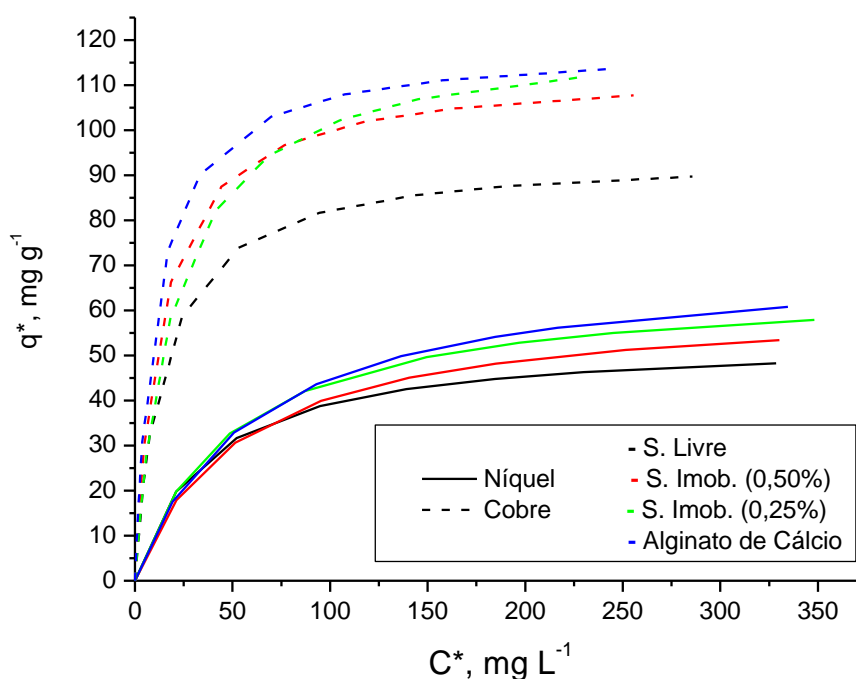


Figura 4.16 – Perfis da isoterma de Langmuir ajustados a bio sorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} pelos bio sorventes

A Tabela 4.5 apresenta capacidades de bio sorção dos íons cobre e níquel obtidas em outros trabalhos. Contudo, devido à dificuldade para encontrar trabalhos com espécies de alga marrom imobilizada em alginato de cálcio, foram citados trabalhos envolvendo alginato de cálcio e *Sargassum sp.* livre, que seriam os limites dos valores obtidos pela biomassa imobilizada.

Os resultados neste trabalho foram superiores e/ou equivalentes aos valores mais elevados alcançados por outros pesquisadores, mostrando assim a boa qualidade do alginato de sódio e da *Sargassum sp.* adquiridos e utilizados.

Tabela 4.5 – Comparação da capacidade máxima de bio sorção com outros autores

Metal	Biomassa	pH	T (°C)	$q_{m\acute{a}x}$ (mg g ⁻¹)	Autor
Níquel	<i>Sargassum sp.</i>	5,0	30	53,57	Este trabalho
	Alginato	5,0	30	71,67	Este trabalho
	<i>Sargassum sp.</i>	5,5	22	35,81	Sheng et al. (2004)
	<i>S. filipendula</i>	4,0	30	50,33	Seolatto (2005)
	<i>S. wightii</i>	4,0	30	81,20	Vijayaraghavan et al. (2006)
	Alginato ¹	4,5	20	71,01	Kleinubing (2009)
	Alginato ²	4,5	20	41,67	Kleinubing (2009)
Cobre	<i>Sargassum sp.</i>	5,0	30	94,35	Este Trabalho
	Alginato	5,0	30	118,47	Este Trabalho
	<i>Sargassum sp.</i>	5,0	25	76,89	Liu et al. (2011)
	<i>Sargassum sp.</i>	5,0	22	62,91	Sheng et al. (2007)
	<i>S. filipendula</i>	4,5	20	83,88	Kleinubing (2009)
	Alginato	4,5	20	79,43	Kleinubing (2009)
	Alginato	3,6	20	107,0	Jang et al. (1995)
	Alginato	5,0	23	76,25	Mata et al. (2009)

Outros materiais também são utilizados para a imobilização, como por exemplo, a quitosana. Yang et al. (2011) estudaram a imobilização da alga marinha *Sargassum sp.* em quitosana na bio sorção de níquel. Os dados de equilíbrio em batelada foram representados pela isoterma de Langmuir,

obtendo $Q_{m\acute{a}x}$ de 29,94 mg L⁻¹ e b de 0,03 L mg⁻¹. Os valores obtidos neste trabalho mostram o potencial do uso de alginato para imobilização em processos de bioissorção, comparado a outros materiais.

4.4. BIOSSORÇÃO DOS ÍONS Ni²⁺ E Cu²⁺ EM SISTEMA CONTÍNUO (COLUNA DE LEITO FIXO)

Neste item são apresentados os resultados obtidos em coluna de leito fixo bem como o ajuste obtido pelo modelo de Thomas, que descreve o comportamento dinamico da bioissorção monocomponente para os íons niquel e cobre. Foram utilizados os bioissorventes *Sargassum sp.* imobilizada (0,50% m/v) e *Sargassum sp.* livre.

A opção da biomassa imobilizada com este teor de *Sargassum sp.* ocorreu por utilizar maior quantidade de biomassa *in natura*, apresentar comportamento equivalente às esferas de alginato em soluções metálicas para baixas concentrações e proporcionar esferas com maior densidade.

Durante a execução dos experimentos observou-se que o empacotamento da biomassa imobilizada foi mais fácil do que com a biomassa livre, principalmente no que se refere  distribuição da biomassa livre ao longo do leito.

4.4.1. Dinamica da bioissorção dos íons Ni²⁺ em coluna de leito fixo

Inicialmente os experimentos em coluna de leito fixo foram realizados com a biomassa *Sargassum sp.* livre com solução de alimentação de 100 mg L⁻¹ de niquel, porém a saturação ocorreu relativamente rápida, conforme pode-se verificar na Figura 4.17. Assim, optou-se por reduzir a concentração de alimentação para 50 mg L⁻¹ de forma a operar o sistema por mais tempo e melhor representar as curvas de ruptura.

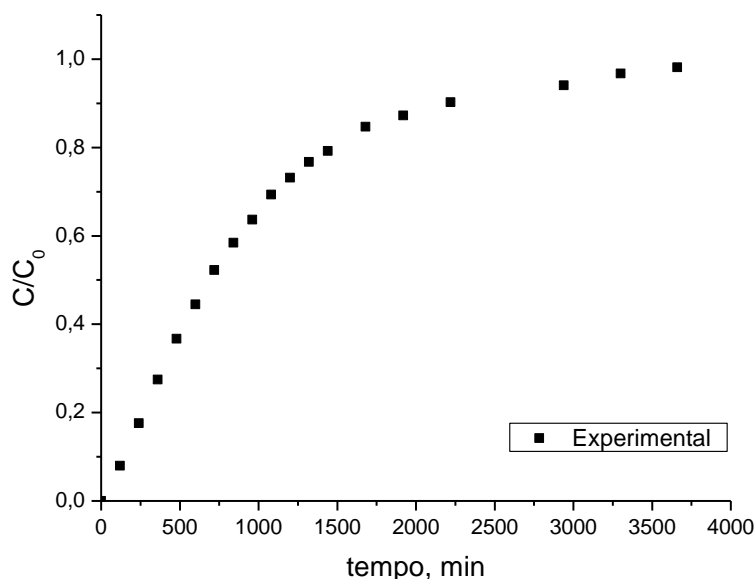


Figura 4.17 - Curva de ruptura experimental para biossorção dos íons Ni^{2+} pela biomassa *Sargassum sp.* livre ($C_0 = 95,981 \text{ mg L}^{-1}$; $m_s = 8,21 \text{ g}$; $\text{pH} = 5,0$; $Q = 6,0 \text{ mL min}^{-1}$).

A partir dos valores experimentais da concentração do metal na saída da coluna em função do tempo, a curva de ruptura, é possível calcular a capacidade de biossorção da coluna, desde que os experimentos na coluna representem a condição de saturação. Assim, obteve-se uma capacidade de biossorção neste experimento inicial de $66,80 \text{ mg}_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}$ e uma porosidade 0,900.

Os experimentos seguintes foram realizados nas condições de concentração alimentação 50 mg L^{-1} , $\text{pH} 5,0$, temperatura $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e vazão volumétrica de $6,0 \text{ mL min}^{-1}$, além das condições de operações são apresentadas na Tabela 4.6, bem como a porosidade e densidade do leito.

Tabela 4.6 - Condições de operação e propriedades do leito na sorção do Ni^{2+}

Biossorvente	Conc. Alimentação média (mg/L)	m_s (g)	ρ_L (g/L)	ε_L
<i>Sargassum sp.</i> livre	51,42	8,21	43,55	0,902
<i>Sargassum sp.</i> imobilizada	53,00	6,06	32,15	0,105

Conforme porosidade do leito e a quantidade bioissorvida pela *Sargassum sp.* imobilizada, apresentadas na Tabela 4.6 e 4.7, acredita-se que a bioissorção em coluna de leito fixo não foi prejudicada pela compactação do leito se comparado aos resultados em batelada. Deste modo, entende-se que não ocorreu a formação de área morta nos experimentos indicando uma boa distribuição da biomassa imobilizada ao longo do leito.

Alguns modelos matemáticos utilizam a capacidade de remoção da espécie metálica definida pela relação de equilíbrio entre as fases, que neste caso é representada pela isoterma de Langmuir realizada em batelada. O uso de uma relação de equilíbrio obtida a partir de dados experimentais em sistema fechado (batelada) pode levar a diferenças na capacidade de bioissorção quando o sistema for contínuo. A Tabela 4.7 apresenta as capacidades de remoção de níquel calculada pela curva de ruptura e a calculada pela isoterma de Langmuir.

Tabela 4.7 – Capacidade de remoção do Ni²⁺ na coluna e calculada pela isoterma de Langmuir

Bioissorvente	q_{Ni}^* (exp.) (mg/g)	q_{Ni}^* (Lang.) (mg/g)	$q_{m\acute{a}x}$ (Lang.) (mg/g)	Desvio* (%)
<i>Sargassum sp.</i> livre	72,43	31,47	53,57	56,55
<i>Sargassum sp.</i> imobilizada	99,14	31,05	61,89	68,68

* Desvio $100 |q_{exp}^* - q_{mod}^*| / q_{exp}^*$

Segundo Silva (2001) essa diferença de valores pode ser justificada porque em sistema fechado (batelada) os íons liberados pelo bioissorvente permanecem na solução, enquanto a condição de equilíbrio na coluna é caracterizada pela ausência de íons liberados pelo bioissorvente, que são carregados pela solução de alimentação.

Observa-se que a capacidade de bioissorção do experimento inicial ($C_0 = 95,98 \text{ mg L}^{-1}$) foi semelhante ao experimento realizado com a concentração de alimentação de $51,42 \text{ mg L}^{-1}$ apresentado na Tabela 4.7, com isso a maior concentração de alimentação não apresentou aumento na bioissorção como nos experimentos em batelada, mostrando como podem ser diferentes a bioissorção em coluna de leito fixo e em batelada.

Silva (2001) observou um resultado semelhante na bio sorção do íon cromo pela biomassa *Sargassum sp.* ao descrever a isoterma dinâmica, em que a capacidade de bio sorção para concentração de alimentação 1,04 meq L⁻¹ foi equivalente às demais concentrações de alimentação utilizadas de 2,02, 3,00 e 6,02 meq L⁻¹.

Como os resultados em coluna apresentaram capacidade de remoção superior à relação de equilíbrio obtida em batelada (isoterma de Langmuir), para simular a curva ruptura foi utilizado o modelo de Thomas (1948). Apesar de um modelo simples é ainda muito utilizado para modelagem da curva de ruptura, e representou bem os resultados experimentais, conforme Figuras 4.18 e 4.19.

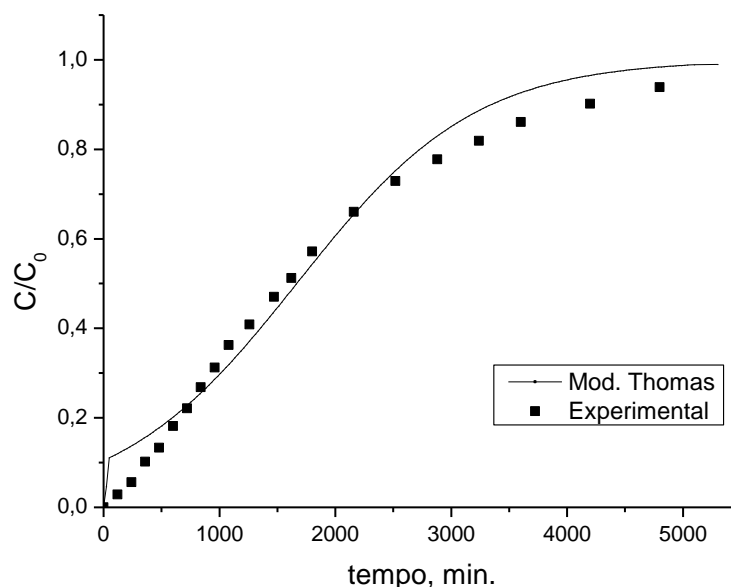


Figura 4.18 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo para bio sorção dos íons Ni²⁺ pela biomassa *Sargassum sp.* livre ($C_0 = 51,42 \text{ mg L}^{-1}$; $m_s = 8,21 \text{ g}$; $pH = 5,0$; $Q = 6,0 \text{ mL min}^{-1}$).

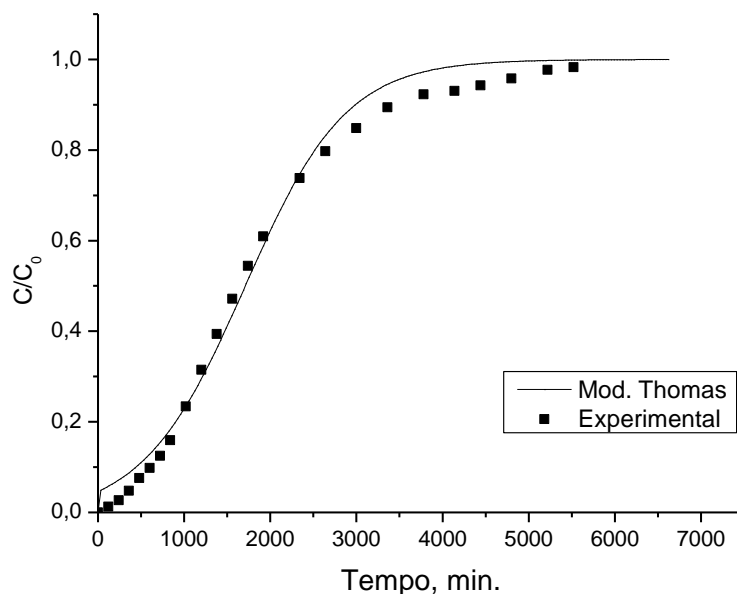


Figura 4.19 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo para bioadsorção dos íons Ni^{2+} pela biomassa *Sargassum sp.* imobilizada ($C_0 = 53,00 \text{ mg L}^{-1}$; $m_s = 6,06 \text{ g}$; $\text{pH} = 5,0$; $Q = 6,0 \text{ mL min}^{-1}$).

A Tabela 4.8 apresenta os parâmetros do modelo: constante cinética de adsorção (k_a), constante cinética de dessorção (k_d), a capacidade máxima de bioadsorção do modelo ($q_{m\acute{a}x}$), o desvio em relação ao valor de q^* experimental e os coeficientes de correção (R^2).

Tabela 4.8 – Parâmetros do modelo e desvio entre valores de q_{Ni}^* modelo e experimental para bioadsorção dinâmica dos íons Ni^{2+}

Biossorvente	$k_a \times 10^{-5}$ (L mg^{-1} min^{-1})	$k_d \times 10^{-5}$ (min^{-1})	q_{Ni}^* (Exp.) (mg/g)	$q_{m\acute{a}x}$ (Mod.) (mg/g)	Desvio* (%)	R^2
<i>Sargassum sp.</i> livre	2,560	2,831	72,43	65,98	8,90	0,990
<i>Sargassum sp.</i> imobilizada	3,247	13,608	99,14	98,38	0,76	0,997

* Desvio $100 |q_{\text{exp}}^* - q_{\text{mod}}^*| / q_{\text{exp}}^*$

De acordo com modelo de Thomas ajustado aos resultados experimentais, as capacidades de bioadsorção encontradas para os íons Ni^{2+} foram $65,98 \text{ mg g}^{-1}$ para biomassa livre e $98,38 \text{ mg g}^{-1}$ para biomassa imobilizada, valor 49% superior. A imobilização além de proporcionar maior capacidade de bioadsorção também foi capaz de gerar uma curva de ruptura passível de ser melhor representada por um modelo matemático e apresentar

maior tempo de serviço. Uma boa distribuição do leito, traduzida pela menor porosidade, pode ser um dos fatores responsáveis por este comportamento.

4.4.2. Dinâmica da biossorção dos íons Cu^{2+} em coluna de leito fixo

Os experimento em coluna de leito fixo para o íon Cu^{2+} seguiram as mesmas condições iniciais dos experimentos com Ni^{2+} , concentração de alimentação de 50 mg L^{-1} , pH 5,0, temperatura $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e vazão volumétrica de $6,0 \text{ mL min}^{-1}$. As demais condições operacionais, porosidade e densidade, estão apresentadas na Tabela 4.9:

Tabela 4.9 - Condições de operação e propriedades do leito na sorção do Cu^{2+}

Biossorvente	Conc. Alimentação média (mg/L)	m_s (g)	ρ_L (g/L)	ε_L
<i>Sargassum sp.</i> livre	49,276	8,31	44,12	0,904
<i>Sargassum sp.</i> imobilizada	49,657	5,84	30,95	0,260

Os resultados da porosidade do leito mostraram que a porosidade para o experimento com Ni^{2+} (Tabela 4.6) foi de 0,105 enquanto a do experimento com Cu^{2+} foi de 0,260, apesar de inicialmente as esferas possuírem diâmetro e umidades similares. Ao final dos ensaios realizados para o Ni^{2+} observou um inchaço nas esferas, o mesmo não foi observado para o Cu^{2+} nas mesmas condições. Tal fator pode ter ocorrido devido a capacidade do níquel de reagir com íons de hidrogênio.

Assim como para o níquel, a biossorção do cobre pela biomassa *Sargassum sp.* imobilizada em coluna de leito fixo foi superior aos resultado da biomassa livre e previstos pela relação de equilíbrio em batelada, conforme tabela 4.10. Desta forma considera que a baixa porosidade não proporcionou a formação de caminhos preferenciais que poderia diminuir a eficiência da coluna de leito fixo.

Tabela 4.10 – Capacidade de remoção do Cu^{2+} na coluna e calculada pela isoterma de Langmuir.

Biossorvente	q_{Cu}^* (exp.) (mg/g)	q_{Cu}^* (Lang.) (mg/g)	$q_{m\acute{a}x}$ (Lang.) (mg/g)	Desvio* (%)
<i>Sargassum sp.</i> Livre	96,27	72,69	94,35	24,49
<i>Sargassum sp.</i> Imobilizada	130,74	89,65	113,22	31,43

* Desvio $100 |q_{exp}^* - q_{mod}^*| / q_{exp}^*$

As Figuras 4.20 e 4.21 apresentam as curvas de ruptura experimental e ajustadas pelo modelo de Thomas.

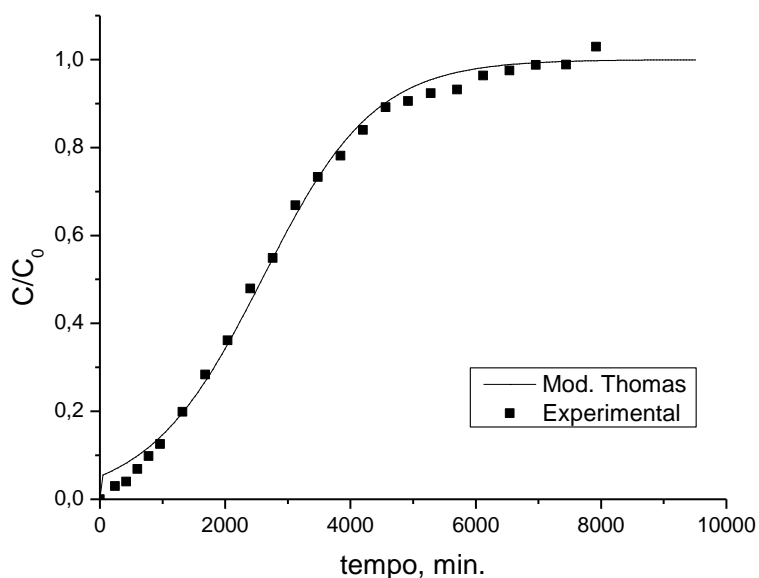


Figura 4.20 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo para biossorção dos íons Cu^{2+} pela biomassa *Sargassum sp.* livre ($C_0 = 49,28 \text{ mg L}^{-1}$; $m_s = 8,31 \text{ g}$; $\text{pH} = 5,0$; $Q = 6,0 \text{ mL min}^{-1}$).

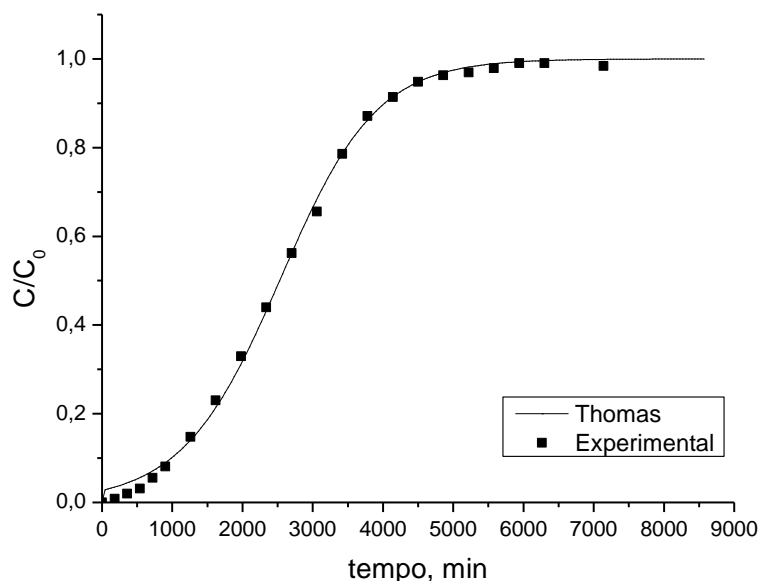


Figura 4.21 - Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo para biossorção dos íons Cu^{2+} pela biomassa *Sargassum sp.* imobilizada ($C_0 = 49,66 \text{ mg L}^{-1}$; $m_s = 5,84 \text{ g}$; $\text{pH} = 5,0$; $Q = 6,0 \text{ mL min}^{-1}$).

A Tabela 4.11 apresenta os parâmetros cinéticos de adsorção e dessorção do modelo, k_a e k_d respectivamente, a capacidade de biossorção em coluna do modelo ($q_{m\acute{a}x}$) e experimental (q_{Cu}^*) e o respectivo desvio.

Tabela 4.11 – Parâmetros do modelo e desvio entre valores de q_{Cu}^* modelo e experimental para biossorção dinâmica dos íons Cu^{2+} .

Biossorvente	$k_a \times 10^{-5}$ ($\text{L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	$k_d \times 10^{-5}$ (min^{-1})	q_{Cu}^* (Exp.) (mg/g)	$q_{m\acute{a}x}$ (Mod.) (mg/g)	Desvio (%)	R^2
<i>Sargassum sp.</i> Livre	2,298	4,530	96,27	96,27	0,00	0,998
<i>Sargassum sp.</i> Imobilizada	3,006	1,790	130,74	130,95	0,16	0,999

* Desvio $100 |q_{exp}^* - q_{mod}^*| / q_{exp}^*$

As capacidades de biossorção encontradas para os íons Cu^{2+} foram $96,27 \text{ mg g}^{-1}$ para biomassa livre, enquanto que para biomassa imobilizada foi de $130,74 \text{ mg g}^{-1}$, sendo 36% superior da biomassa livre. As curvas de rupturas foram similares, no entanto a quantidade de biomassa imobilizada (massa seca) empacotada no leito foi menor, destacando a maior capacidade de biossorção e apresentar também um tempo de serviço (base de curva) levemente superior.

5. CONCLUSÃO

Ainda que existem outros parâmetros a serem estudados para a bioadsorção de *Sargassum sp.* imobilizada em esferas de alginato, este estudo mostrou que a imobilização em alginato tem um grande potencial para aplicação no processo de tratamento. As principais conclusões deste estudo são destacadas a seguir.

A imobilização da *Sargassum sp.* não interferiu no comportamento cinético de bioadsorção, uma vez que ambos os bioadsorventes apresentaram constantes cinéticas muito similares. A cinética de bioadsorção, tanto para o níquel quanto para o cobre, foi relativamente rápida, obtendo-se valores superiores a 50% da capacidade de bioadsorção nos primeiros 30 minutos. O equilíbrio para a bioadsorção do níquel foi atingido a partir das 3 horas e para o cobre foi atingido após 6 horas.

As capacidades de bioadsorção, obtidas por meio dos ensaios de equilíbrio, foram superiores para as esferas de alginato reduzindo gradativamente conforme a fração de alga imobilizada, até a *Sargassum sp.* livre. Destaca-se, portanto, o potencial de bioadsorção do polímero alginato, tanto para os íons níquel e como para o cobre.

Os dados de equilíbrio da bioadsorção do níquel e do cobre pela *Sargassum sp.* imobilizada foram representadas pelo modelo de Langmuir, com seus parâmetros, $Q_{m\acute{a}x}$ e b , iguais a 61,89 mg_{Ni} g⁻¹ e 0,019 L g⁻¹ para o níquel, e 113,22 mg_{Cu} g⁻¹ e 0,077 L g⁻¹ para o cobre. Para *Sargassum sp.* livre os parâmetros obtidos foram 53,57 mg_{Ni} g⁻¹ e 0,028 L g⁻¹ para o níquel, e 94,35 mg_{Cu} g⁻¹ e 0,068 L g⁻¹ para o cobre. Em relação aos metais utilizados ambos os bioadsorventes apresentaram maior afinidade e capacidade de bioadsorção para o cobre.

Os bioadsorventes utilizados em experimentos em sistema dinâmico com coluna de leito fixo apresentaram capacidade de bioadsorção superiores às previstas pelo modelo de isoterma de Langmuir obtidas pelos ajustes realizados em batelada. O modelo utilizado para ajustar as curvas de ruptura foi o modelo de Thomas (1948), um modelo simples, mas que se ajustou bem

aos resultados experimentais. As capacidades de bioissorção, conforme modelo, em coluna foram de $98,38 \text{ mg}_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}$ e $130,95 \text{ mg}_{\text{Cu}} \text{ g}^{-1}$ para alga imobilizada e de $72,43 \text{ mg}_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}$ e $96,27 \text{ mg}_{\text{Cu}} \text{ g}^{-1}$ para alga livre.

As porosidades do leito (ε_L) nos experimentos em coluna de leito fixo utilizando biomassa imobilizada para os íons níquel e cobre foram de 0,105 e 0,260, respectivamente. Contudo, devido a quantidade de metal bioissorvida ter sido superior a biomassa livre e aos valores obtido em batelada, considera que não ocorreu queda na bioissorção, ou seja, formação de área mortas (sem eficiência). Assim admite que a imobilização em alginato de cálcio promoveu uma boa distribuição do bioissorvente no leito e, como alguns autores afirmam, são materiais permeáveis, possibilitando o uso em sistemas compactados e uma alternativa para ampliar a escala laboratorial utilizando coluna de leito fixo.

A imobilização facilitou também o empacotamento do leito, ou seja, a distribuição de biomassa na coluna de leito fixo. Esse empacotamento para biomassa livre era dificultado pela necessidade de manter um sistema bem poroso evitando a compactação desses particulados livre.

Sugestões para trabalhos futuros

Considerando os resultados obtidos neste estudo, sugerem-se como temas para futuros trabalhos:

- Avaliar a influência do tamanho das partículas e teor de umidade das esferas de alginato e biomassa imobilizada;
- Aplicar técnicas de caracterização do bioissorvente para melhor compreender os mecanismos envolvidos na bioissorção;
- Realizar experimentos dinâmicos variando as condições de operação para modelagem da curva de ruptura utilizando modelos mais completos;
- Estudar a bioissorção utilizando o alginato extraído da alga, com a possibilidade de imobilizar o resíduo de alga da extração do alginato;
- Realizar experimentos em ciclos de sorção e dessorção utilizando bioissorvente imobilizado em alginato de cálcio.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AL-RUB, F. A. A., EL-NAAS, M. H., BENYAHIA, F., ASHOUR, I. Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells. *Process Biochemistry*, v. 39, p. 1767-1773. 2004.

ANTUNES, W. M., LUNA, A. S., HENRIQUES, C. A., COSTA, A. C. A. An Evaluation of Copper Biosorption by a Brown Seaweed under Optimized Conditions. *Electronic Journal of Biotechnology*, v. 6, p. 174-184. 2003.

AVERY, S., TOBIN, J. M., Mechanism of adsorption of hard and soft metal ions to *Saccharomyces cerevisiae* and influence of hard and soft anions. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 59, p. 2851-2856, 1993.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. Balanço Mineral Brasileiro. Brasília, DNPM, 2001.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Instituto Brasileiro de Mineração. A Perspectiva Otimista da Mineração no Brasil. 7ª ed. Brasília, IBRAM, 2012.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA, Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama>>. Acesso em: 10 nov. 2014.

COSSICH, E. S. Biossorção de cromo (III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum sp.* Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP. 2000.

COSSICH, E. S., TAVARES, C. R., RAVAGNANI, T. M. Biosorption of chromium(III) by *Sargassum sp.* biomass. *Electronic Journal of Biotechnology*, v. 5, p. 133-140. 2002.

COSTA, A. C. A., TAVARES, A. P. M., FRANÇA, F. P. The Release of Light Metals from a Brown Seaweed (*Sargassum sp.*) During Zinc Biosorption in a Continuous System. *Electronic Journal of Biotechnology*, v. 4, p. 125-129. 2001.

DAVIS, T. A., VOLESKY, B., MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, v 37, p. 4311-4330. 2003.

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

de-BASHAN, L. E; BASHAN, Y. Immobilized microalgae for removing pollutants: Review of practical aspects. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 1611–1627, 2010.

FOMINA, M., GADD, G. M. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*, v. 160, p. 3-14. 2014.

FREITAS, O. M. M. Eliminação de íões metálicos em solução aquosa por bioissorção em macroalgas marinhas. Tese (Doutorado), Universidade do Porto, Porto. 2007.

GADD, G. M., Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 84, 13–28. 2009.

HAUG, A., SMIDSROD, O. The effect of divalent metals on the properties of alginate solutions. II. Comparison of different metal ions. *Acta Chemica Scandinavica* v. 19, p. 341–351. 1965.

HAUG, A., LARSEN, B., SMIDSROD, O. A study of the constitution of alginic acid by partial acid hydrolysis. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 20, p. 183-190. 1966.

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.

KADUKOVA, J. VIRCIKOVA, E. Comparison of differences between copper bioaccumulation and biosorption. *Environment International*, v. 31, p. 227-232. 2005.

KLEINÜBING, S. J. Bioadsorção competitiva dos íons níquel e cobre em alginato e alga marinha *Sargassum filipendula*. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP. 2009.

KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends Biotechnol*, v. 16, p. 291-300. 1998.

LEE, S.T.; MI, F.L.; SHEN, Y.L.; SHYU, S.S. Equilibrium and Kinetic Studies of Copper(II) Ion Uptake by Chitosan-Tripolyphosphate Chelating Resin. *Polymer*, v. 42, p. 1879-1892, 2001.

LODEIRO, P., HERRERO, R. E VICENTE, M. E. The use of protonated *Sargassum muticum* as biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, p. 244-253. 2006.

MEHTA, S. K., GAUR, J. P. Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: progress and prospects. *Critical Reviews in Biotechnology*, v. 25, p. 113-152. 2005.

Moreno-Garrido, I. Microalgae immobilization: current techniques and uses. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 3949–3964. 2008.

NAJA, G. M., VOLESKY, B., MURPHY, V. Biosorption, metals. In: *Encyclopedia of Industrial Biotechnology*, ed. Wiley Interscience, Nova Iorque. 2010.

PARK, D., YUN, Y.-S., PARK, J.-M., The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*. v. 15, p. 86–102. 2010.

PEREIRA, M. O., CALZA, C., ANJOS, M. J., LOPES, R. T., ARAÚJO, F. G. Metal concentrations in surface sediments of Paraíba do Sul River (Brazil). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 269, p. 707–709. 2006.

ROMERA, E., GONZALEZ, F., BALLESTER, A., BLAZQUEZ, M. L., MUNOZ, J. A. Biosorption with algae: a statistical review. *CRITICAL REVIEWS IN BIOTECHNOLOGY*, v. 26, p. 223-235. 2006.

RUTHVEN, D. M.; Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, New York, 1984, 433p.

SEOLATTO, A. A. Biossorção de cromo e níquel por biomassa da alga marinha *Sargassum filipendula*. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR. 2005.

SEOLATTO, A. A., CÂMARA, M. M., TAVARES, C. R., COSSICH, E. S., SILVA, E. A. Remoção de níquel(II) de soluções aquosas pela biomassa *Sargassum filipendula* em múltiplos ciclos de sorção-dessorção. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 31, p. 57-64. 2009.

SILVA, E. A. Estudo da remoção dos íons cromo(III) e cobre(II) em colunas de leito fixo pela alga marinha *Sargassum sp.* Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, 2001.

VALDMAN, E., ERIJMAN, L., PESSOA, F. L., LEITE, S. G. Continuous Biosorption of Cu and Zn by Immobilized waste biomass *Sargassum sp.* *Process Biochemistry*, v. 36, p. 869-873, 2001.

VEGLIO, F., BEOLCHINI, F. Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, v. 44, p. 301-316. 1997.

VIJAYARAGHAVAN, K., JEGAN, J., PALANIVELU, K., VELAN, M. Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column. *Chemosphere*, v. 60, p. 419-426, 2005.

VIJAYARAGHAVAN, K., PADMESH, T. V., PALANIVELU, K., VELAN, M. Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-

parameter and three-parameter isotherm models. *Journal of Hazardous Materials*, v. B133, p. 304-308. 2006.

VOLESKY, B., HOLAN, Z.R. Biosorption of heavy metals. *Biotechnol. Progress*, v. 11, p. 235-250. 1995.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century, *Hydrometallurgy*, v. 59. p. 203-216. 2001.

VOLESKY, B. Biosorption: Application aspects – Process modeling tools *Hydrometallurgy*, v. 71. p. 179-190. 2003.

VOLESKY, B., WEBER, J., PARK, J. M. Continuous-flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column. *Water Research*, v. 37, p. 297-306. 2003.

VOLESKY, B. Sorption and Biosorption. BV-Sorbex, capítulo 6, p. 103-116. 2004.

WANG, J., CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, v. 27. p. 195-226. 2009.

WANG, J., CHEN, C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances*, v. 24, p. 427-451. 2006.

YANG, F., LIU, H., QU, J., CHEN, J. P. Preparation and characterization of chitosan encapsulated *Sargassum* sp. biosorbent for nickel ions sorption. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 2821-2828. 2011.