

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

CARLOS EDUARDO RODRIGUES BARQUILHA

**BIOSSORÇÃO DE ÍONS NI(II) E CU(II) EM COLUNAS DE LEITO FIXO NO
BIOSSORVENTE IMOBILIZADO PREPARADO A PARTIR DA ALGA
MARINHA *SARGASSUM SP.***

Maringá
2019

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

**BIOSSORÇÃO DE ÍONS NI(II) E CU(II) EM COLUNAS DE LEITO FIXO NO
BIOSSORVENTE IMOBILIZADO PREPARADO A PARTIR DA ALGA
MARINHA *SARGASSUM SP.***

Carlos Eduardo Rodrigues Barquilha
Engenheiro Ambiental, UNOESTE, 2012
Mestre Engenharia Química, UEM, 2015
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Eneida Sala Cossich
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Célia Regina G. Tavares

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

Maringá – PR – Brasil
Fevereiro de 2019

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

B267b Barquilha, Carlos Eduardo Rodrigues
Biossorção de íons NI(II) e CU(II) em colunas de leito fixo no biossorvente imobilizado preparado a partir da alga marinha *Sargassum sp.* / Carlos Eduardo Rodrigues Barquilha. -- Maringá, PR, 2019.
xix, 122 f.: il. color.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Eneida Sala Cossich.
Coorientador: Prof^a. Dr^a. Célia Regina G. Tavares.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

1. Biossorção - Íons metálicos. 2. Biossorção - Algas marinhas. 3. Galvanoplastia. I. Cossich, Eneida Sala, orient. II. Tavares, Célia Regina G., orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 23.ed. 660.28423

Márcia Regina Paiva de Brito – CRB-9/1267

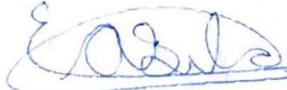
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Carlos Eduardo Rodrigues Barquilha perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 25 de fevereiro de 2019.

COMISSÃO JULGADORA


Prof.^a Dr.^a Eneida Sala Cossich
Presidente/Orientadora


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


Prof. Dr. Edson Antonio da Silva
Membro


Prof.^a Dr.^a Maria Angélica Simões Dornellas de Barros
Membro


Prof.^a Dr.^a Márcia Teresinha Veit
Membro


Prof.^a Dr.^a Luciana Igarashi Mafra
Membro

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

AGRADECIMENTOS

À professora Eneida Sala Cossich pela dedicação e orientação neste trabalho e ao longo de todos esses anos de mestrado e doutorado.

Aos professores Célia Regina G. Tavares e Edson Antônio da Silva por estarem presente desde o mestrado até o doutorado contribuindo para a realização deste trabalho.

À Elenice Tavares Abreu por toda atenção e auxílio nas atividades desenvolvidas no laboratório, possibilitando a realização deste trabalho.

Aos funcionários e amigos de pós-graduação do PEQ, especialmente aqueles vinculados ao Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental – LGCPA, por toda contribuição, amizade e momentos de descontração.

Aos meus tios, Toninho e Cida, que me receberam muito bem em Maringá e todo o carinho proporcionado ao longo destes últimos 6 anos.

Aos meu pais, Osvaldo e Regina, pelo incentivo, apoio e carinho durante todas as etapas da pós-graduação.

À minha namorada, Amanda, pelo incentivo, compreensão e companheirismo nessa etapa.

Aos demais familiares e irmão que sempre apoiaram esta oportunidade de realizar o doutorado.

À toda estrutura do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Departamento de Engenharia Química e da Universidade Estadual de Maringá por ter possibilitado a realização deste trabalho;

À CAPES pelo apoio financeiro; e

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

“Se não puder voar, corra. Se não puder correr, ande. Se não puder andar, rasteje, mas continue em frente de qualquer jeito.”

(Martin Luther King)

**BIOSSORÇÃO DE ÍONS NI(II) E CU(II) EM COLUNAS DE LEITO FIXO NO
BIOSSORVENTE IMOBILIZADO PREPARADO A PARTIR DA ALGA
MARINHA *SARGASSUM SP.***

AUTOR: CARLOS EDUARDO RODRIGUES BARQUILHA

ORIENTADOR: PROF^a DR^a. ENEIDA SALA COSSICH

COORIENTADOR: PROF^a DR^a. CÉLIA REGINA GRANHEN TAVARES

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 25 de fevereiro de 2019. 112 p.

RESUMO

Neste estudo, o biossorvente imobilizado preparado a partir da alga marinha *Sargassum sp.* foi avaliado na remoção de níquel e cobre em coluna de leito fixo. Para a produção do biossorvente imobilizado, o alginato foi extraído da alga marinha *Sargassum sp.* por meio do método alcalino em excesso de sódio. Posteriormente, uma solução contendo o alginato de sódio e o resíduo da extração foi preparada e gotejada em solução de cloreto de cálcio. Entretanto, a alga marinha *Sargassum sp.*, o alginato de cálcio extraído e o resíduo da extração foram inicialmente avaliados em processos de biossorção em batelada e caracterizados quanto a sua superfície e os grupos funcionais. Os espectros de raios X indicam o mecanismo de troca iônica entre os íons metálicos leves (Ca, Na, Mg e K) e os íons Ni²⁺ e Cu²⁺. Além disso, os espectros de infravermelho indicam a presença de grupos carboxilato, sulfonato, amida, éter e álcool que podem contribuir para o processo de biossorção. Os resultados de biossorção utilizando o biossorvente imobilizado, inicialmente obtidos em batelada, demonstram uma cinética de biossorção relativamente rápida alcançando o equilíbrio após 180 min para os íons Ni²⁺ e 360 min para os íons Cu²⁺. As isotermas de biossorção indicam perfis favoráveis e capacidade máxima de biossorção, de acordo com modelo de Langmuir, de 1,098 mmol g⁻¹ para os íons Ni²⁺ e 1,597 mmol g⁻¹ para os íons Cu²⁺ na temperatura de 30°C. As análises termodinâmicas sugerem que a biossorção dos íons Ni²⁺ e Cu²⁺ no biossorvente imobilizado é um fenômeno predominantemente de natureza endotérmica, favorável e espontâneo. Em sistema contínuo, os resultados de biossorção apresentaram comportamentos diferentes daqueles obtidos em batelada, obtendo

perfis de isotermas mais favoráveis e maiores capacidades de bioissorção. Além disso, o bioissorvente metal-carregado foi regenerado utilizando solução de cloreto de cálcio acidificada e reutilizado em novos ciclos de sorção e dessorção. Após o primeiro ciclo, as capacidades de bioissorção foram em média 75% da capacidade inicial dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} . Por fim, o bioissorvente imobilizado foi avaliado na remoção de níquel e cobre em efluente de galvanoplastia pré-tratado por precipitação química e oxidação do cianeto. Devido às elevadas concentrações de metais leves (Ca, Na, Mg, K) no efluente, as capacidades de bioissorção diminuíram em média 28% e a forma das curvas de ruptura foram fortemente afetadas. Tais resultados foram atribuídos à remoção simultânea dos íons metálicos e ao equilíbrio de bioissorção multicomponente.

Palavras-chave: espécies metálicas; bioissorção; imobilização; sistema contínuo; efluente de galvanoplastia.

BIOSORPTION OF NI(II) AND CU(II) IONS IN FIXED BED COLUMNS ON THE IMMOBILIZED BIOSORBENT PREPARED FROM SEAWEED *SARGASSUM SP.*

AUTHOR: CARLOS EDUARDO RODRIGUES BARQUILHA

SUPERVISOR: PROF^a Dr^a. ENEIDA SALA COSSICHCOSUPERVISOR: PROF^a Dr^a. CÉLIA REGINA GRANHEN TAVARES

Doctoral Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, presented on 25th de February 2019. 112 p.

ABSTRACT

In this work, the immobilized biosorbent prepared from brown algae *Sargassum sp.* was evaluated on the removal of nickel and copper in fixed bed column. For its production, the alginate was extracted of brown algae *Sargassum sp.* through the alkaline method using excess sodium. After, a solution containing the sodium alginate and the extraction residue was prepared and dripped in calcium chloride solution. However, brown algae *Sargassum sp.*, calcium alginate extracted and extraction residue were initially evaluated on biosorption processes in batch and characterization of the surface and functional groups. The X-ray spectra indicate the mechanism of ion exchange between light metals (Ca, Na, Mg, K) and Ni²⁺ and Cu²⁺ ions. In addition, FTIR spectra indicate the presence of carboxylate, sulfonate, amide, ether and alcohol groups that can be active in the biosorption process. Results of biosorption on the immobilized biosorbents, initially obtained in batch, show fast biosorption kinetics which reached the equilibrium after 180 min for Ni²⁺ ions and 360 min for Cu²⁺ ions. Biosorption isotherms were favorable and the maximum uptake capacities were 1.097 mmol g⁻¹ for Ni²⁺ ions and 1.597 mmol g⁻¹ for Cu²⁺ ions at 30°C, according to the Langmuir model. Thermodynamic analyzes suggest that the biosorption of Ni²⁺ and Cu²⁺ ions on the immobilized biosorbent is a phenomenon predominantly of endothermic nature, favorable and spontaneous. In continuous system, the results of biosorption show behaviors different from those obtained in batch, with more favorable isotherms and larger biosorption capacities. In addition, the metal-loaded biosorbent was regenerated using acidified calcium chloride solution and it was reused in new sorption and desorption cycles. After the first

cycle, the biosorption capacities were on average 75% of initial capacities of Ni²⁺ and Cu²⁺ ions. Finally, the immobilized biosorbent was evaluated on the removal of nickel and copper from pretreated electroplating effluent by chemical precipitation and cyanide oxidation. Due to the high concentration of light metals (Ca, Na, Mg, K) in the effluent, the biosorption capacities decreased on average 28% and the shape of breakthrough curves were strongly affected. Such results were attributed to the simultaneous removal of metal ions and the multicomponent biosorption equilibrium.

Keywords: metal species; biosorption; immobilization; continuous system; electroplating effluent.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Consumo mundial de metais em milhões de toneladas de 1990 a 2014.....	05
Figura 2.2 - Diagramas de especiação dos íons cobre obtidos a partir de sais de sulfato de cobre nas concentrações de 0,4 e 8 mmol L ⁻¹	08
Figura 2.3 - Diagrama de especiação dos íons níquel obtidos a partir de sais de sulfato de níquel nas concentrações de 0,4 e 9 mmol L ⁻¹	09
Figura 2.4 - Abordagens iniciais dos mecanismos de biossorção.....	14
Figura 2.5 - Mecanismos de remoção presente na biossorção.....	15
Figura 2.6 - Exemplos de complexação metálica: (a) complexação de cobalto; e (b) complexação de cobre.....	16
Figura 2.7 - Curvas características de isotermas de adsorção líquido-sólido.....	25
Figura 2.8 - Desenho esquemático do processo de biossorção e da curva de ruptura em coluna de leito fixo.....	28
Figura 2.9 - Invasão de algas marinhas marrons em praias no Brasil (a) e no México (b e c).....	33
Figura 2.10 - Desenho esquemático da parede celular de algas marrons.....	35
Figura 2.11 - Dados estruturais do alginato: (A) monômeros M e G; (B) conformação macromolecular; (C) sequências de cadeia.....	36
Figura 2.12 - Desenho esquemático da estrutura do fucoídano.....	37
Figura 3.1 - Alga marinha <i>Sargassum sp.</i> coletada em Trairi-CE, Brasil.....	41
Figura 3.2 - Desenho esquemático da produção de esferas de alginato de cálcio por gotejamento.....	44
Figura 3.3 - Desenho esquemático do processo de biossorção em coluna de leito fixo..	51
Figura 3.4 - Fluxograma do tratamento aplicado ao efluente da indústria de galvanoplastia do noroeste do Paraná.....	56
Figura 4.1 - Fluxograma da extração de alginato de sódio da alga marinha <i>Sargassum sp.</i>	59
Figura 4.2 - Esferas de (a) alginato de cálcio e (b) biossorvente imobilizado preparadas utilizando o método de gotejamento.....	61
Figura 4.3 - Ponto de carga zero (pH _{PCZ}) da alga marinha <i>Sargassum sp. in natura</i> , do alginato de cálcio e do resíduo da extração (T = 30°C; 150 rpm).....	63
Figura 4.4 - Micrografia eletrônica de varredura com magnificação de 5.000-10.000x das lâminas e dos estipes da alga marinha <i>Sargassum sp.</i> (a) antes e após biossorção dos íons (b) Ni ²⁺ e (c) Cu ²⁺	64
Figura 4.5 - Espectros de raio X das (a) lâminas e (b) estipes da alga marinha <i>Sargassum sp.</i> antes e após a biossorção dos íons Ni ²⁺ e Cu ²⁺	64
Figura 4.6 - Micrografia eletrônica de varredura com magnificação de 10.000x do alginato de cálcio (a) antes e após biossorção dos íons (b) Ni ²⁺ e (c) Cu ²⁺ ..	65

Figura 4.7 - Espectros de raio X alginato de cálcio antes e após a biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+}	65
Figura 4.8 - Micrografia eletrônica de varredura com magnificação de 7.000x das lâminas e dos estipes do resíduo da extração (a) antes e após biossorção dos íons (b) Ni^{2+} e (c) Cu^{2+}	66
Figura 4.9 - Espectros de raio X das (a) lâminas e (b) estipes do resíduo da extração antes e após a biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+}	67
Figura 4.10 - Espectros de FTIR (—) antes e após biossorção dos íons (—) Ni^{2+} e (—) Cu^{2+} na (a e A) alga marinha <i>Sargassum sp.</i> , no (b e B) alginato de cálcio e no (c e C) resíduo da extração, (—) alginato de sódio e (—) alginato protonado.....	70
Figura 4.11 - Espectros de difração de raios X da alga marinha <i>Sargassum sp.</i> , alginato de cálcio e resíduo da extração antes e após a biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+}	71
Figura 4.12 - Cinética de biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} na (a) alga marinha <i>Sargassum sp.</i> , no (b) alginato de cálcio e no (c) resíduo da extração ($C_0 = 1,57-1,70 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$; 150 rpm).....	73
Figura 4.13 - Isotermas de biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} na (a) alga marinha <i>Sargassum sp.</i> , no (b) alginato de cálcio e no (c) resíduo da extração ($C_0 = 0-8,52 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 4,5; $T = 30^\circ\text{C}$; 150 rpm).....	76
Figura 4.14 - Efeito do pH da solução sobre a biossorção dos íons (a) Ni^{2+} e (b) Cu^{2+} na alga marinha <i>Sargassum sp.</i> , no alginato de cálcio e no resíduo da extração ($C_0 = 1,57-1,70 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$; 150 rpm).....	79
Figura 4.15 - Efeito da temperatura sobre a biossorção dos íons (a) Ni^{2+} e (b) Cu^{2+} na alga marinha <i>Sargassum sp.</i> , no alginato de cálcio e no resíduo da extração ($C_0 = 1,57-1,70 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 4,5; 150 rpm).....	80
Figura 4.16 - Cinética de biossorção dos íons (a) Ni^{2+} e (b) Cu^{2+} no biossorvente imobilizado em batelada ($C_0 = 1,57-1,70 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$; 150 rpm)..	81
Figura 4.17 - Isotermas de biossorção dos íons (a) Ni^{2+} e (b) Cu^{2+} no biossorvente imobilizado em batelada ($C_0 = 0-8,52 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 4,5; 150 rpm).....	84
Figura 4.18 - Efeito do pH da solução sobre a biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} no biossorvente imobilizado em batelada ($C_0 = 1,57-1,70 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$; 150 rpm).....	86
Figura 4.19 - Equação de Van't Hoff para a biossorção dos íons Ni^{2+} utilizando as constantes de (a) Langmuir e (b) Henry.....	87
Figura 4.20 - Equação de Van't Hoff para a biossorção dos íons Cu^{2+} utilizando as constantes de (a) Langmuir e (b) Henry.....	87
Figura 4.21 - Ciclos de (a) biossorção e (b) dessorção dos íons Ni^{2+} no biossorvente imobilizado em batelada ($C_0 = 0,78 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$; 150 rpm).....	90
Figura 4.22 - Ciclos de (a) biossorção e (b) dessorção dos íons Cu^{2+} no biossorvente imobilizado em batelada ($C_0 = 0,85 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$; 150 rpm).....	90

Figura 4.23 - Isotherma de bioissorção dos íons Ni^{2+} (a) e Cu^{2+} (b) no bioissorvente imobilizado em sistema contínuo ($C_0 = 0-3 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 4,5; $T = 30^\circ\text{C}$; 4 mL min^{-1}).....	95
Figura 4.24 - Bioissorção dos íons Ni^{2+} em solução sintética no bioissorvente imobilizado em coluna de leito fixo ($C_0 = 0-3 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 4,5; $T = 30^\circ\text{C}$; 4 mL min^{-1}).....	96
Figura 4.25 - Bioissorção dos íons Cu^{2+} em solução sintética no bioissorvente imobilizado em coluna de leito fixo ($C_0 = 0-3 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 4,5; $T = 30^\circ\text{C}$; 4 mL min^{-1}).....	97
Figura 4.26 - Ciclos de (a) bioissorção e (b) dessorção dos íons Ni^{2+} no bioissorvente imobilizado em coluna de leito fixo ($T = 30^\circ\text{C}$; 4 mL min^{-1}).....	100
Figura 4.27 - Ciclos de bioissorção (a) e dessorção (b) dos íons Cu^{2+} no bioissorvente imobilizado em coluna de leito fixo ($T = 30^\circ\text{C}$; 4 mL min^{-1}).....	101
Figura 4.28 - Bioissorção dos íons Ni^{2+} em efluente de galvanoplastia no bioissorvente imobilizado em coluna de leito fixo ($C_0 = 46,62 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$; $Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$).....	103
Figura 4.29 - Bioissorção dos íons Cu^{2+} em efluente de galvanoplastia no bioissorvente imobilizado em coluna de leito fixo ($C_0 = 20,92 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$; $Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$).....	104
Figura 4.30 - Bioissorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} em efluente de galvanoplastia no bioissorvente imobilizado em coluna de leito fixo ($T = 30^\circ\text{C}$; $Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$).....	106
Figura 4.31 - Fluxograma da produção do bioissorvente imobilizado por meio do método simplificado proposto.....	108
Figura 4.32 - Comparação do potencial de bioissorção dos bioissorventes imobilizados utilizando os métodos padrão e simplificado na remoção de íons (a) Ni^{2+} e (b) Cu^{2+} em batelada ($C_0 = 0-8,52 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 4,5; $T = 30^\circ\text{C}$; 150 rpm).....	109

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Principais fontes de poluição antropogênicas de metais pesados no meio ambiente.....	06
Tabela 2.2 - Vantagens e desvantagens das tecnologias para o tratamento de efluentes com metais pesados.....	11
Tabela 2.3 - Afinidade entre os grupos funcionais presentes em materiais biológicos e as classes de metais.....	18
Tabela 3.1 - Faixas de concentração e parâmetros operacionais utilizados no AAS....	42
Tabela 4.1 - Condições de extração e rendimento médio de alginato de sódio obtido a partir da <i>Sargassum sp.</i>	60
Tabela 4.2 - Rendimento da extração de alginato de sódio a partir de algas marinhas da espécie <i>Sargassum</i> obtidas por outros autores.....	60
Tabela 4.3 - Parâmetros cinéticos dos modelos ajustados à bioissorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} na alga marinha <i>Sargassum sp.</i> , alginato de cálcio e resíduo da extração.....	74
Tabela 4.4 - Parâmetros de equilíbrio dos modelos ajustados à bioissorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} na alga marinha <i>Sargassum sp.</i> , alginato de cálcio e resíduo da extração.....	77
Tabela 4.5 - Parâmetros cinéticos dos modelos ajustados à bioissorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} no bioissorvente imobilizado.....	82
Tabela 4.6 - Parâmetros de equilíbrio dos modelos ajustados à bioissorção dos íons Ni^{2+} no bioissorvente imobilizado.....	85
Tabela 4.7 - Parâmetros de equilíbrio dos modelos ajustados à bioissorção dos íons Cu^{2+} no bioissorvente imobilizado.....	85
Tabela 4.8 - Parâmetros termodinâmicos calculados a partir da bioissorção dos íons Ni^{2+}	88
Tabela 4.9 - Parâmetros termodinâmicos calculados a partir da bioissorção dos íons Cu^{2+}	88
Tabela 4.10 - Características do efluente de galvanoplastia a partir dos banhos de níquel pré-tratado antes e após a bioissorção em batelada.....	91
Tabela 4.11 - Características do efluente de galvanoplastia a partir dos banhos de cobre pré-tratado antes e após a bioissorção em batelada.....	92
Tabela 4.12 - Características do efluente de galvanoplastia a partir dos banhos de níquel e cobre pré-tratado antes e após a bioissorção em batelada.....	92
Tabela 4.13 - Condições operacionais do leito na bioissorção dos íons Ni^{2+}	93
Tabela 4.14 - Condições operacionais do leito na bioissorção dos íons Cu^{2+}	93
Tabela 4.15 - Capacidades de bioissorção dos íons Ni^{2+} em coluna de leito fixo (experimental) e em batelada (pelo modelo de Langmuir).....	94
Tabela 4.16 - Capacidades de bioissorção dos íons Cu^{2+} em coluna de leito fixo (experimental) e em batelada (pelo modelo de Langmuir).....	94

Tabela 4.17 - Parâmetros do modelo matemático LDF ajustado à bioissorção dos íons Ni^{2+} em coluna de leito fixo.....	96
Tabela 4.18 - Parâmetros do modelo matemático LDF ajustado à bioissorção dos íons Cu^{2+} em coluna de leito fixo.....	97
Tabela 4.19 - Balanço de massa dos ciclos de bioissorção e dessorção dos íons Ni^{2+} no bioissorvente imobilizado em coluna de leito fixo.....	100
Tabela 4.20 - Balanço de massa dos ciclos de bioissorção e dessorção dos íons Cu^{2+} no bioissorvente imobilizado em coluna de leito fixo.....	101
Tabela 4.21 - Parâmetros físico-químicos do efluente de galvanoplastia a partir dos banhos de níquel antes e após bioissorção em coluna de leito fixo.....	103
Tabela 4.22 - Parâmetros físico-químicos do efluente de galvanoplastia a partir dos banhos de cobre antes e após bioissorção em coluna de leito fixo.....	104
Tabela 4.23 - Capacidades de bioissorção experimentais (em efluente de galvanoplastia) e prevista pelo modelo de Langmuir (em soluções sintéticas) em sistema contínuo.....	105
Tabela 4.24 - Parâmetros físico-químicos do efluente de galvanoplastia a partir dos banhos de níquel e cobre misturados antes e após bioissorção em coluna de leito fixo.....	106
Tabela 4.25 - Capacidades de bioissorção experimentais (em efluente de galvanoplastia misturado) e prevista pelo modelo de Langmuir (em soluções sintéticas) em sistema contínuo.....	107
Tabela 4.26 - Parâmetros de equilíbrio do modelo de Langmuir ajustados às isotermas dos bioissorventes preparados pelos métodos padrão e simplificado.....	109

LISTA DE SÍMBOLOS

- $\% T$: transmitância;
 ε : porosidade do leito;
 ρ_L : densidade aparente do leito ($g L^{-1}$);
 σ_P^2 : função de máxima verossimilhança do modelo;
 y_i : i-ésimo valor experimental;
 μ_i : y_i estimado pelo modelo candidato;
 AIC : Critério de informação de Akaike;
 AIC_C : Critério de informação de Akaike corrigido;
 b : constante de Langmuir relacionada com a energia de bioadsorção ($L mmol^{-1}$);
 b_s : constante de Sips análoga à constante b de Langmuir ($L mmol^{-1}$);
 C : concentração do íon metálico ($mmol L^{-1}$);
 C_0 : concentração do íon metálico na solução de alimentação ($mmol L^{-1}$);
 C_{con} : concentração do íon metálico na solução eluente na saída da coluna durante a etapa de fluxo contínuo ($mmol L^{-1}$);
 C_d : concentração do íon metálico desorvida na solução eluente ($mmol L^{-1}$);
 C_e : concentração do íon metálico na solução em equilíbrio ($mmol L^{-1}$);
 C_i : concentração inicial do íon metálico na solução ($mmol L^{-1}$);
 C_{rec} : concentração final do íon metálico na solução eluente durante a etapa de fluxo recirculado ($mmol L^{-1}$);
 C_t : concentração do íon metálico na solução no tempo 't' ($mmol L^{-1}$);
 D_{eff} : coeficiente de difusão ($cm^2 min^{-1}$);
 E_d : eficiência de desorção (%);
 F_{obj} : função objetivo;
 k_1 : constante da taxa de bioadsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});
 k_2 : constante da taxa de bioadsorção de pseudo-segunda ordem ($g mmol^{-1} min^{-1}$);
 K_c : constante de equilíbrio termodinâmica;
 K_d : constante de Henry ou coeficiente de distribuição;
 k_F : constante da isoterma de Freundlich [$(L/mmol)^{1/n} (mmol/g)$];
 K_s : coeficiente de transferência de massa (min^{-1});
 m_{bio} : massa de íons metálicos bioadsorvida no material bioadsorvente (g);
 m_d : massa de íons metálicos desorvida (g);
 m_s : massa seca de material bioadsorvente (g);
 n : constante referente a heterogeneidade da superfície;

- n_s : constante de Sips referente a heterogeneidade da superfície de ligação;
- N : número de amostras;
- p : número de parâmetros dos modelo candidato;
- q : capacidade de bioissorção de íon metálico ($mmol g^{-1}$);
- q_e : quantidade de íon metálico bioissorvido no equilíbrio ($mmol g^{-1}$);
- q_{exp} : quantidade de íon metálico bioissorvido experimental ($mmol g^{-1}$);
- q_{mod} : quantidade de íon metálico bioissorvido prevista pelo modelo ($mmol g^{-1}$);
- q_r : quantidade de íon metálico bioissorvido remanescente no bioissorvente ($mmol g^{-1}$);
- q'_r : quantidade de íon metálico remanescente no bioissorvente no ciclo anterior ($mmol g^{-1}$);
- q_s : capacidade máxima de bioissorção de Sips ($mmol g^{-1}$);
- q_t : quantidade de íon metálico bioissorvido no tempo 't' ($mmol g^{-1}$);
- q_{max} : capacidade máxima de bioissorção para preencher a monocamada ($mmol g^{-1}$);
- Q : vazão volumétrica da solução ($mL min^{-1}$);
- r : raios do bioissorvente (cm);
- R : constante universal dos gases ($8,3144 J mol^{-1} K^{-1}$);
- R^2 : coeficiente de determinação;
- t : tempo (min);
- t_b : tempo de ruptura (min);
- t_{sat} : tempo de saturação (min);
- T : temperatura absoluta em Kelvin (K);
- u_ε : velocidade intersticial da fase fluida ($cm min^{-1}$);
- V : volume da solução (L);
- V_L : volume total do leito (mL);
- V_v : volume de vazios no leito (mL);
- z : altura do leito (cm).
- ZTM : zona de transferência de massa (cm).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivo geral.....	3
1.2. Objetivos específicos	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Metais pesados	4
2.1.1. Cobre	7
2.1.2. Níquel	9
2.1.3. Métodos de tratamento de efluentes contendo metais pesados	10
2.2. Biossorção de íons metálicos	12
2.2.1. Mecanismos de biossorção de metais.....	13
2.2.2. Principais grupos funcionais presentes em biossorventes	17
2.2.3. Fatores que influenciam na biossorção	18
2.2.4. Avaliação do potencial de biossorção de íons metálicos	21
2.3. Materiais biossorventes	30
2.3.1. Biomassa de Algas Marinhas	32
2.3.2. Biossorvente imobilizado	38
2.4. Considerações sobre o estado da arte.....	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1. Biomassa – Alga Marinha <i>Sargassum sp.</i>	41
3.2. Soluções sintéticas de Ni ²⁺ e Cu ²⁺	41
3.3. Extração do alginato de sódio da alga marinha <i>Sargassum sp.</i>	42
3.4. Produção das esferas de alginato extraído e do biossorvente imobilizado	43
3.5. Caracterização dos biossorventes.....	45
3.5.1. Ponto de carga zero	45
3.5.2. Microscopia eletrônica e espectroscopia de raio X	45
3.5.3. Espectroscopia no infravermelho	46
3.5.4. Cristalografia de difração de raios X.....	46
3.6. Biossorção dos íons Ni ²⁺ e Cu ²⁺ em batelada.....	46
3.6.1. Cinética de biossorção.....	46
3.6.2. Isoterma de biossorção	47
3.6.3. Efeito do pH da solução e da temperatura.....	48
3.6.4. Análise termodinâmica.....	48
3.6.5. Ciclos de biossorção/dessorção	50

3.7. Biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} em coluna de leito fixo.....	50
3.7.1. Capacidade de biossorção em coluna de leito fixo.....	51
3.7.2. Determinação da porosidade do leito (ϵ)	52
3.7.3. Zona de transferência de massa (ZTM).....	52
3.7.4. Modelagem matemática das curvas de ruptura	53
3.8. Biossorção/dessorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} em coluna de leito fixo.....	55
3.9. Biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} em efluente de galvanoplastia.....	56
3.10. Análise estatística dos modelos matemáticos	57
3.11. Método simplificado da produção do biossorvente imobilizado.....	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1. Extração do alginato da alga marinha <i>Sargassum sp.</i>	59
4.2. Produção das esferas de alginato de cálcio e do biossorvente imobilizado	61
4.3. Caracterização dos biossorventes <i>Sargassum sp. in natura</i> , alginato de cálcio extraído e resíduo da extração.....	62
4.3.1. Ponto de carga zero (pH_{PCZ}).....	62
4.3.2. Micrografia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X	63
4.3.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	67
4.3.4. Difração de raios X.....	71
4.4. Potencial de biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} da alga marinha <i>Sargassum sp.</i> , alginato de cálcio extraído e resíduo da extração.....	72
4.4.1. Cinética de biossorção.....	72
4.4.2. Isotermas de biossorção.....	75
4.4.3. Efeito do pH da solução e da temperatura.....	78
4.5. Biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} no biossorvente imobilizado em batelada	80
4.5.1. Cinética de biossorção.....	80
4.5.2. Isotermas de biossorção.....	83
4.5.3. Efeito do pH da solução	86
4.5.4. Análise dos parâmetros termodinâmicos.....	87
4.5.5. Ciclos de biossorção/dessorção	89
4.5.6. Biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} a partir do efluente de galvanoplastia.....	90
4.6. Biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} no biossorvente imobilizado em coluna de leito fixo	93
4.7. Biossorção/dessorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} no biossorvente imobilizado em coluna de leito fixo.....	99
4.8. Biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} em efluente de galvanoplastia no biossorvente imobilizado em coluna de leito fixo.....	102
4.9. Método simplificado de produção do biossorvente imobilizado	108

5. CONCLUSÃO	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
ANEXOS	120

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial acelerado tem introduzido no ambiente substâncias potencialmente poluidoras, incluindo espécies metálicas, que devem ser tratadas adequadamente, conforme legislações vigentes (AL-SAYDEH *et al.*, 2017; RAVAL *et al.*, 2016). Embora traços de algumas espécies metálicas, como cobre, sejam essenciais para o metabolismo dos seres vivos, algumas espécies metálicas em elevadas concentrações podem ser altamente tóxicas (JAISHANKAR *et al.*, 2014).

Metais pesados estão presentes em muitas atividades industriais, tais como galvanoplastia, mineração e metalurgia, petroquímica, produção e aplicação de fertilizantes e pesticidas. A galvanoplastia, tecnologia responsável pelo recobrimento de objetos por uma camada superficial de íons metálicos, incluindo níquel e cobre, gera elevado volume de efluente com elevadas concentrações de íons metálicos que devem ser tratados antes de descartados (MARTÍN-LARA *et al.*, 2014).

Existem muitos métodos aplicados ao tratamento de efluentes contendo metais pesados, tais como precipitação química, evaporação, troca iônica, adsorção em carvão ativado e filtração por membranas. A precipitação química é um método bastante estabelecido e amplamente utilizado. Entretanto, a precipitação química apresenta baixa eficiência para soluções bem diluídas e, geralmente, não é suficiente para que as concentrações atinjam os limites de concentração impostos pela legislação vigente (GADD, 2009; CECHINEL *et al.*, 2016; POZDNIAKOVA *et al.*, 2016). Métodos alternativos, tais como processos de adsorção (incluindo a biossorção) e filtração por membranas, têm sido propostos para a remoção de metais em soluções bem diluídas ou mesmo como um complemento para tratamentos convencionais (POZDNIAKOVA *et al.*, 2016).

A biossorção de íons metálicos é definida como a remoção passiva de metais utilizando materiais biológicos, preferencialmente, abundantes e prontamente disponíveis (VOLESKY e HOLAN, 1995; GADD, 2009; WANG e CHEN, 2009). A biossorção tem sido identificada como um método eficiente e comparado aos métodos já consagrados como a troca iônica e a adsorção em carvão ativado (VIJAYARAGHAVAN e BALASUBRAMANIAN, 2015). O processo de biossorção pode envolver mais de um mecanismo de remoção, incluindo adsorção física, quimissorção, troca iônica, complexação (incluindo quelação e coordenação) e microprecipitação (ROBALDS *et al.*, 2016).

Dentre a grande variedade de biomassas disponíveis com potencial para a bioissorção, as algas marinhas, especialmente as espécies marrons, têm sido apontadas como um importante bioissorvente devido à elevada eficiência na remoção de íons metálicos, além de serem naturalmente abundantes e prontamente disponíveis em várias partes do mundo. O potencial de bioissorção das algas marinhas marrons tem sido atribuído principalmente às interações físico-químicas entre os metais e os grupos funcionais presentes na superfície da parede celular, provenientes principalmente do alginato e polissacarídeos sulfatados (DAVIS *et al.*, 2003; HE e CHEN, 2014).

Muitos estudos envolvendo bioissorção têm sido principalmente realizados utilizando soluções metálicas sintéticas em condições de laboratório. Entretanto, para o processo de bioissorção se tornar uma tecnologia competitiva, é importante que estudos sejam realizados em sistemas contínuos, como a utilização de colunas de leito fixo. Coluna de leito fixo é um modelo de operação em sistemas contínuos que permite o tratamento de grandes volumes de efluentes, de fácil manuseio e dimensionamento a partir da escala de laboratório para a escala industrial (VALDMAN *et al.*, 2001).

Por outro lado, o empacotamento da coluna com microrganismos e biomassa particulada pode apresentar dificuldades devido ao pequeno tamanho de partícula, baixa resistência mecânica, pouca rigidez e o inchaço da biomassa, diminuindo a eficiência do processo de bioissorção (KUMAR *et al.*, 2016). Desta forma, a imobilização em matrizes poliméricas, como o alginato de cálcio, tem sido amplamente utilizada para facilitar o empacotamento do leito e melhorar a distribuição do bioissorvente na coluna.

As algas marinhas marrons possuem em sua parede celular o alginato que pode ser facilmente solubilizado em água. Portanto, a alga marinha *Sargassum sp.* permite a possibilidade de produzir um material bioissorvente com as características adequadas a partir de uma única biomassa, facilitando e melhorando o desempenho do processo de bioissorção em sistemas contínuos.

1.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver um bioissorvente imobilizado a partir da alga marinha *Sargassum sp.*, com o alginato extraído da própria alga, para a bioissorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} em coluna de leito fixo.

1.2. Objetivos específicos

- a) Extrair o alginato da alga marinha *Sargassum sp.* para a produção do bioissorvente imobilizado;
- b) Caracterizar o bioissorvente quanto à superfície por meio da determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão de energia, bem como os grupos funcionais presentes por meio da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- c) Avaliar a cinética e a capacidade de bioissorção da alga marinha *Sargassum sp. in natura*, do alginato de cálcio extraído, do resíduo da extração e do bioissorvente imobilizado, em sistema monocomponente, dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} em batelada;
- d) Analisar os parâmetros termodinâmicos e o efeito do pH na bioissorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} no bioissorvente imobilizado;
- e) Avaliar o potencial de bioissorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} em colunas de leito fixo pelo bioissorvente imobilizado em diferentes concentrações de alimentação;
- f) Ajustar o modelo matemático *linear driving force* (LDF) aos resultados experimentais obtidos em coluna de leito fixo;
- g) Avaliar o desempenho do bioissorvente imobilizado em ciclos múltiplos de bioissorção/dessorção, visando verificar o potencial de reutilização do material bioissorvente e recuperação dos íons metálicos;
- h) Avaliar o potencial de bioissorção do bioissorvente imobilizado, em batelada e em sistema contínuo, utilizando efluente gerado em uma indústria de galvanoplastia do noroeste do Paraná.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica foi dividida em quatro itens principais: (i) metais pesados; (ii) bioissorção de íons metálicos; (iii) materiais bioissorventes; e (iv) considerações sobre estado da arte, com o objetivo de atentar para a importância do tratamento de efluentes contendo metais pesados, definir conceitos relacionados aos processos de bioissorção, justificar a escolha da alga marinha *Sargassum sp.* para produção do material bioissorvente e fazer um levantamento das pesquisas sobre bioissorção utilizando a alga marinha *Sargassum sp.* e seus produtos, alginato e resíduo da extração.

2.1. Metais pesados

Os metais são elementos com elevada condutividade elétrica, térmica, maleabilidade e brilho, que voluntariamente perdem seus elétrons para formar cátions. Metais são encontrados naturalmente na crosta terrestre e suas composições variam entre diferentes localidades (JAISHANKAR *et al.*, 2014). Embora não exista nenhuma definição clara do que são metais pesados, densidade é, geralmente, o fator determinante. Portanto, metais pesados são comumente definidos como aqueles que possuem massa específica superior à 5,0 g cm³ (JÄRUP, 2003).

Alguns metais são essenciais para manter várias funções bioquímica e fisiológica nos seres vivos quando presentes em concentrações muito baixas, na ordem de micronutrientes. Entretanto, tornam-se tóxicos quando excedem certos limites de concentração. Embora seja conhecido que metais pesados possuem efeitos adversos e persistem por um longo período de tempo no ambiente, a exposição contínua a metais pesados está aumentando em muitas partes do mundo (JAISHANKAR *et al.*, 2014).

Embora metais pesados possam estar presentes em recursos hídricos e solos por meio das contribuições naturais como a lixiviação de metais expostos aos intemperismos, as contribuições antropogênicas têm intensificado a introdução destes no ambiente natural devido ao lançamento de efluentes não tratados, disposições inadequadas de resíduos sólidos e precipitação de particulados na atmosfera.

Os metais pesados têm sido utilizados em muitas áreas diferentes por milhares de anos. O chumbo, por exemplo, foi utilizado há mais de 5000 anos. Suas primeiras aplicações incluíam materiais de construção, pigmentos para cerâmicas e canais para transporte de água.

Na Roma antiga, o acetato de chumbo foi utilizado para adoçar o vinho velho. O mercúrio foi supostamente usado pelos romanos como uma pomada para aliviar a dor de dentição em bebês, e foi mais tarde empregado como remédio para sífilis. Monet utilizou pigmentos de cádmio extensivamente nas suas pinturas em meados de 1800 (JÄRUP, 2003).

Atualmente, diversos são os setores que utilizam metais pesados em seus processos ou produtos, tais como mineração e fundição, fabricação e aplicação de fertilizantes e pesticidas, indústrias petroquímicas, fabricação de papel, galvanoplastia, curtumes, entre outros. A Figura 2.1 apresenta a demanda de metais pesados das indústrias extrativistas (mineração) de 1990 a 2014, com destaque para a China e Índia (BRASIL, 2016).



Figura 2.1 - Consumo mundial de metais em milhões de toneladas de 1990 a 2014 (BRASIL, 2016).

Gautam *et al.* (2014) resumiram alguns dos principais setores que utilizam metais pesados, juntamente com as principais espécies de metais e as potenciais fontes de poluição, conforme apresentado na Tabela 2.1.

Desta forma, a contaminação por metais pesados tem se tornado uma realidade em muitos países. No Brasil, um estudo realizado por Carvalho *et al.* (2017), sobre a concentração de metais no rio Doce em Mariana-MG, avaliou as concentrações dos metais Pb, As, Ni, Cu, Al e Mn em vários pontos do rio afetado pelo rompimento da barragem de uma mineradora. Os valores encontrados variaram, conforme o ponto de coleta, de 0,051 a 1,078 mg L⁻¹ para o níquel e de 0,062 a 1,427 mg L⁻¹ para o cobre. Tais valores estão acima do valor máximo permitido pela resolução CONAMA nº 357/05 para um rio de classe 3, que corresponde à 0,025 mg L⁻¹ de níquel total e 0,013 mg L⁻¹ de cobre dissolvido.

Tabela 2.1 – Principais fontes de poluição antropogênicas de metais pesados no ambiente

Setor	Metal	Fonte de poluição
Galvanoplastia	Cr, Ni, Zn, Cu	Efluentes dos processos de acabamento.
Baterias	Pb, Sb, Zn, Cd, Ni, Hg	Fluidos de restos de baterias.
Tinta e Corantes	Pb, Cr, As, Ti, Ba, Zn	Efluentes e deterioração de tintas velhas.
Aterro Sanitário	Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, Cr, Hg	Contaminação pelo lixiviado.
Eletrônicos	Pb, Cd, Hg, Pt, Au, Cr, As, Ni, Mn	Resíduos e efluentes metálicos.
Mineração e fundição	Cd, Cu, Ni, Cr, Co, Zn, As	Drenagem ácida da mina e rejeitos.
Fertilizantes	Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn	Lixiviação e infiltração.
Lodos de tratamento	Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Cr, As, Hg	Aplicação em solos.
Aço e ligas	Pb, Mo, Ni, Cu, Cd, As, Te, U, Zn	Produção, disposição e rejeitos.
Papel e celulose	Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, Fe, Mn	Efluentes industriais.
Petroquímica	Zn, Cd, Cr, Fe, Pb, Hg	Resíduos e efluentes industriais.

Fonte: GAUTAM *et al.* (2014), adaptado pelo autor.

Lima (2013) avaliou a contaminação por metais pesados na região garimpeira na bacia do Rio Cassiporé no Amapá. Os resultados demonstraram a contaminação da água pelos metais Cd, Cr, Cu, Pb e Hg que estavam acima da concentração máxima permitida pela legislação brasileira (resolução CONAMA nº 357/05). A concentração média de cobre dissolvido nos períodos de estiagem foi de 0,377 mg L⁻¹, enquanto que o valor máximo permitido de cobre dissolvido em rios de classe 1 é de 0,009 mg L⁻¹. Tais condições apresentam riscos de contaminação da população local devido a contaminação da água e ao consumo das espécies de peixes contaminadas.

Ahmad *et al.* (2010) analisaram as concentrações Pb, Cd, Ni, Cu e Cr presentes em sedimentos e peixes do rio Buriganga em Dhaka, Bangladesh. Os resultados mostraram que as concentrações variaram no espaço e com o período do ano, sendo em média 0,009 mg_{Ni} L⁻¹ e 0,163 mg_{Cu} L⁻¹. De acordo com o artigo, os valores encontrados estão acima dos valores de segurança recomendados pelo departamento nacional de padrões. Tais concentrações foram atribuídas aos efluentes industriais, intensivo uso de pesticidas, transporte hidroviário, despejo de esgoto doméstico não tratado e efluentes de curtumes.

Virha *et al.* (2011) estudaram a contaminação antropogênica do lago Upper em Bhopal, na Índia. Foram avaliadas as concentrações de Ni, Cr, Pb, Cu e Hg juntamente com as influências sazonais. Os resultados mostraram que, dependendo da localidade e época do ano, alguns valores, como as concentrações de níquel (0,173 a 0,253 mg L⁻¹), apresentavam

valores superiores ou próximos aos limites de segurança determinados pelo departamento indiano de padrões. O lago de Upper é a principal fonte de abastecimento de água em Bhopal.

Muitos outros estudos têm sido realizados detectando metais pesados presentes na água, sedimentos, solo, atmosfera e na biota existente em áreas contaminadas, destacando a exposição contínua dos seres vivos aos metais pesados que configura um grande risco à biodiversidade local e às populações que utilizam estes recursos naturais. Da grande variedade de metais potencialmente poluidores, o níquel e cobre são comumente utilizados em muitos processos, incluindo processos de galvanoplastia presente em muitas cidades na região norte do Paraná.

2.1.1. Cobre

O cobre (Cu) é um metal avermelhado, maleável e dúctil com elevada condutividade térmica e elétrica. É um elemento químico de número atômico 29, massa atômica de 63,54, massa específica de $8,96 \text{ g cm}^{-3}$ e pode ocorrer nos estados de oxidação I e II. O cobre pode ocorrer nas formas de sulfetos, sulfatos, carbonatos e metálica, além disso é o 26º elemento mais abundante na crosta terrestre, apresentando uma concentração estimada de 24 a 55 ppm. Cobre é geralmente observado em ambientes naturais nas concentrações de 30 mg kg^{-1} em solos e $3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ em águas superficiais. Entretanto, estes valores podem ser ainda maiores devido às contribuições antropogênicas (BRADL, 2005).

Do ponto de vista do processo de biossorção as propriedades físico-químicas relevantes do cobre incluem o raio iônico de 72 pm, o número de coordenação 2 e 4, a configuração eletrônica $3d^{10} 4s^1$ e a eletronegatividade de *Pauling* 1,9 (GORGIEVSKI *et al.*, 2013). Além disso, a Figura 2.2 mostra os diagramas de especiação dos íons cobre obtidos por meio do software Hydra para a menor e maior concentração utilizada nos experimentos, indicando que nas concentrações elevadas a solubilidade do cobre pode ser limitada à valores de pH superiores a 4,5.

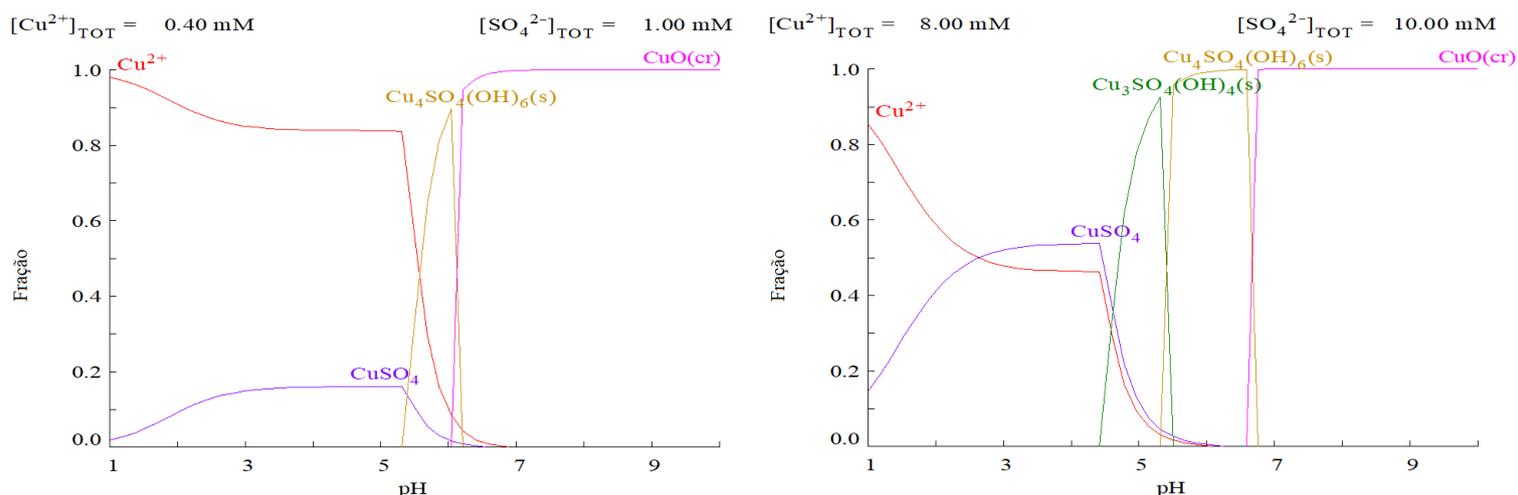


Figura 2.2 – Diagramas de especiação dos íons cobre obtidos a partir de sais de sulfato de cobre nas concentrações de 0,4 e 8 mmol L⁻¹

O cobre é um dos metais mais antigos da civilização mundial, utilizado desde 8.000 anos a.C. Sua importância na história da humanidade marcou uma época denominada “Idade do Bronze”, liga formada de cobre e estanho. Durante a Idade Média o cobre continuou a ter seu grau de importância, e atualmente o cobre mantém sua relevância graças às suas características que lhe conferem diversidade de aplicações no desenvolvimento tecnológico industrial. Atualmente, cobre é utilizado para diferentes finalidades, como na indústria elétrica e eletrônica, engenharia industrial, construção civil, indústrias de transporte em geral, galvanização, indústrias químicas, produtos agrícolas, tintas e corantes, joalheria, entre outros (BRASIL, 2001).

O cobre é um micronutriente bem conhecido, que é essencial para o crescimento e desenvolvimento de plantas, embora seja necessário em pequenas quantidades (5 a 20 ppm) (BRADL, 2005). Nos seres humanos, o cobre representa o terceiro metal de transição essencial mais abundante, como cofator de várias enzimas e como componente estrutural, o cobre está envolvido em muitas vias fisiológicas. Entretanto, a exposição à elevadas doses de cobre podem causar náuseas, dor de cabeça, hemorragia gastrointestinal, insuficiência hepática e renal, doença de Wilson e até mesmo a morte. A doença de Wilson é o acúmulo de cobre no fígado e, posteriormente, no sistema nervoso central provocado por uma mutação no transporte de cobre responsável pela sua excreção, resultando em anormalidade neurológicas (SCHEIBER *et al.*, 2013).

Segundo a Resolução CONAMA N° 430 de 2011, que dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, a concentração máxima permitida de cobre dissolvido para lançamento de efluentes é de $1,0 \text{ mg}_{\text{Cu}} \text{ L}^{-1}$.

2.1.2. Níquel

O níquel (Ni) é um metal branco-prateado, dúctil e maleável que apresenta boa resistência à oxidação e à corrosão. É o 22° elemento mais abundante na crosta terrestre apresentando uma concentração estimada de 80 ppm. O níquel é um elemento químico de número atômico 28, massa atômica de 58,69 e densidade de $8,90 \text{ g cm}^{-3}$. Em geral, as concentrações naturais de níquel nos solos e nas águas superficiais são em média 20 mg kg^{-1} e $0,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Entretanto, as atividades antropogênicas podem contribuir ainda mais na presença de níquel nos ambientes naturais (BRADL, 2005; SHAHZAD *et al.* 2018).

Do ponto de vista do processo de biossorção as propriedades físico-químicas relevantes do níquel incluem o raio iônico de 69 pm, o número de coordenação 4, a configuração eletrônica $3d^8 4s^2$ e a eletronegatividade de *Pauling* 1,9 (GORGIEVSKI *et al.*, 2013). Além disso, a Figura 2.3 mostra o diagrama de especiação dos íons níquel obtido por meio do software Hydra para a menor e maior concentração utilizada nos experimentos, indicando que nas concentrações elevadas a solubilidade do níquel pode ser limitada à valores de pH superiores a 6,5.

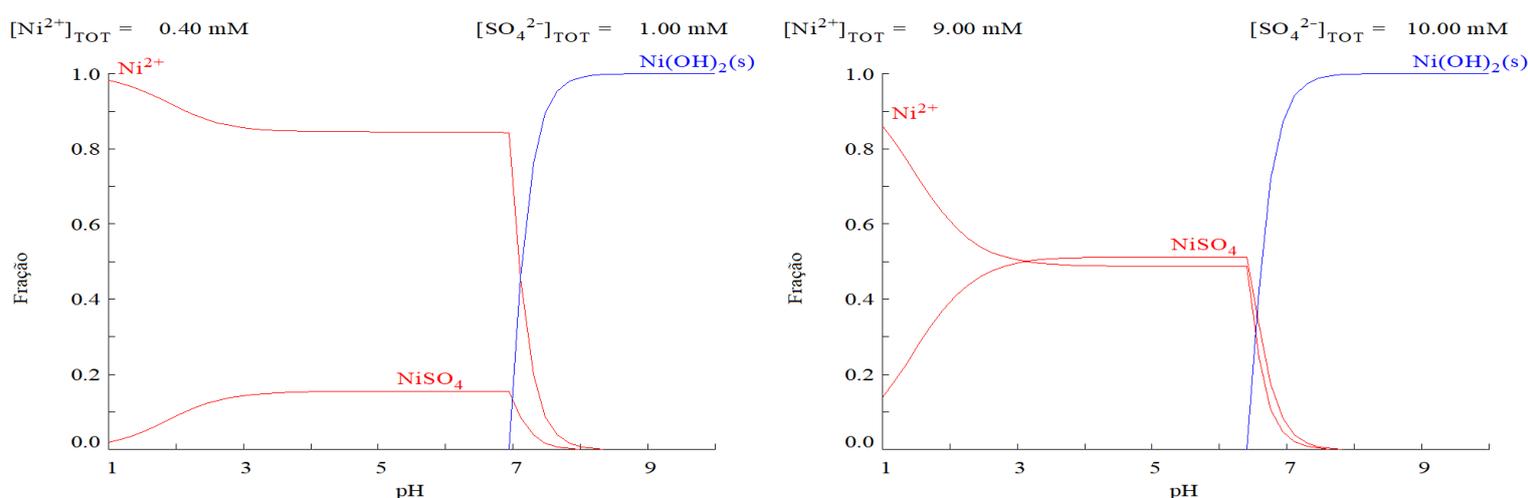


Figura 2.3 – Diagrama de especiação dos íons níquel obtidos a partir de sais de sulfato de níquel nas concentrações de $0,4$ e 9 mmol L^{-1}

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM (BRASIL, 2009), os primeiros registros de uso do níquel pelo homem foram na composição de moedas e armamentos a mais de 300 anos a.C.. Entretanto, sua aplicação em escala industrial aconteceu no final do século XIX, quando foram descobertos depósitos minerais de níquel no Canadá. Atualmente, aproximadamente 65% do níquel consumido é empregado na fabricação de aço inoxidável e outros 12% em superligas de níquel. Os 23% restantes são utilizados na produção de outras ligas metálicas, baterias recarregáveis, reações de catálise, cunhagens de moedas, revestimentos metálicos e fundição.

Embora o níquel seja um essencial micronutriente para o crescimento e desenvolvimento das plantas como parte de várias funções biológicas, a extensiva utilização de níquel pode levar à poluição ambiental (COMAN *et al.*, 2013; SHAHZAD *et al.*, 2018). A exposição à ambientes contaminados por níquel tem potencial para produzir uma variedade de efeitos tóxicos aos seres vivos. Nos seres humanos estes efeitos podem variar desde dermatite de contato à fibrose pulmonar, doenças cardiovasculares e renais e até câncer (COMAN *et al.*, 2013). De acordo com Schaumlöffel (2012), os efeitos tóxicos do níquel dependem da espécie química, sua forma física, concentração e a via de exposição.

De acordo com a Resolução CONAMA Nº 430/2011 a concentração máxima admissível de níquel total para o lançamento de efluentes é de $2,0 \text{ mg}_{\text{Ni}} \text{ L}^{-1}$.

2.1.3. Métodos de tratamento de efluentes contendo metais pesados

Existem vários métodos para remoção de metais pesados em soluções aquosas, que consistem principalmente de técnicas e tecnologias física, química e biológica. Os métodos convencionais mais utilizados incluem a precipitação química, filtração, troca iônica, tratamento eletroquímico, membranas, adsorção em carvão ativado, evaporação, entre outros (GAUTAM *et al.*, 2014).

A precipitação química é o processo mais utilizado em escala industrial, fazendo uso de hidróxidos e sulfetos para precipitação do metal e posterior decantação dos íons metálicos; o tratamento eletroquímico ocorre por meio da atração dos íons metálicos em direção à superfície do cátodo (superfície carregada negativamente); a adsorção é um processo pelo qual o metal presente na solução em contato com um sólido (adsorvente) fica retido na superfície por meio de interações de natureza química ou física; resinas de troca iônica têm a capacidade específica de trocar seus cátions pelos íons metálicos presentes no

efluente; em tecnologia com membranas a solução com os metais é induzida a atravessar a mesma por meio de uma diferença de pressão, retendo partículas e compostos com diâmetro superior aos poros (FU e WANG, 2011).

A Tabela 2.2 sumariza as vantagens e desvantagens dos métodos mais utilizados no processo de remoção de metais pesados.

Tabela 2.2 – Vantagens e desvantagens das tecnologias para o tratamento de efluentes com metais pesados

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Precipitação química	Processo simples; Bem difundido; Baixos custos de operação.	Baixa eficiência em soluções diluídas; Elevada formação de lodo.
Evaporação	Efluente puro.	Custo de implantação e operação elevado; Elevada formação de lodo.
Eletroquímica	Recuperação dos metais;	Custos de implantação e operação elevados.
Troca iônica	Altamente eficientes; Seletividade metálica; Elevada regeneração;	Elevados custos de manutenção.
Adsorção	Ampla variedade de poluentes; Elevada eficiência; Possibilidade de seletividade	Desempenho depende do tipo de material; Custos dos adsorventes moderado a elevado.
Membranas de filtração	Seletividade de metal; Pequeno espaço requerido; Elevada eficiência;	Elevados custos de implantação e operação; Taxa limitada de escoamento; <i>Fouling</i> das membranas.

Fonte: GAUTAM *et al.* (2014); adaptado pelo autor.

Como alternativa a estes métodos bastante difundidos, têm-se avaliado o uso de material biológico, principalmente inativo, na remoção de metais pesados, processo nomeado como bioadsorção. Muitos materiais biológicos analisados, os quais recebem o nome de bioadsorventes, têm apresentado elevada capacidade de captação e alta seletividade de íons metálicos.

As vantagens da bioadsorção de íons metálicos sobre os métodos de tratamento convencionais incluem o baixo custo, alta eficiência, minimização de lodos químicos e/ou biológico, não é necessária adição de nutrientes, regeneração do bioadsorvente, e possibilidade de recuperar os íons metálicos (MICHALAK *et al.*, 2013). Por outro lado, as desvantagens do processo de bioadsorção têm sido relatadas como a lixiviação de compostos

orgânicos, a dificuldade de empregar esses materiais em sistemas contínuos com ampliação de escala e a regeneração do material biossorvente, além disso poucos são os estudos envolvendo soluções reais que tornam o meio altamente competitivo.

2.2. Biossorção de íons metálicos

Nos séculos XVIII e XIX a capacidade de microrganismos vivos em acumular íons metálicos a partir de soluções aquosas começou a ser observada, mas apenas durante as três últimas décadas os microrganismos vivos e inativos passaram a ser utilizados como materiais biossorbentes na remoção e recuperação de metais em soluções aquosas. Pesquisadores da área da saúde inicialmente focaram os estudos nos efeitos toxicológicos da acumulação de metais pesados pelos organismos, enquanto pesquisadores ambientais e engenheiros utilizaram desta capacidade dos organismos em acumular íons metálicos como um meio de monitorar a poluição por metais pesados, bem como, para a remoção e recuperação de metais em efluentes (PARK *et al.*, 2010).

O conceito de biossorção é multidimensional e foi evoluindo ao longo das últimas décadas. A dificuldade de uma definição sólida do termo 'biossorção' é atribuído à existência de muitos mecanismos intervenientes, dos materiais biossorbentes utilizados, dos fatores ambientais e da presença ou ausência de processos metabólicos, quando são utilizados organismos vivos (FORMINA e GADD, 2014).

Segundo Formina e Gadd (2014), sorção é um processo físico-químico pelo qual uma substância torna-se atraída por outra. Uma vez que o prefixo 'bio' denota o envolvimento de uma entidade biológica, biossorção de íons metálicos é um processo físico-químico pelo qual os íons metálicos em solução tornam-se atraídos por um material biológico.

Portanto, biossorção de íons metálicos pode ser definida como um método de remoção dos metais pesados utilizando material biológico, tornando-se uma alternativa para a remoção desses contaminantes em efluentes industriais. Na biossorção as substâncias de interesse, no caso os metais pesados, são chamados de biossorbatos e o material biológico como biossorvente. Os biossorbentes podem ser preparados a partir de biomassa naturalmente abundante como algas, musgos, fungos, bactérias, produtos agroindustriais bem como seus derivados e resíduos previamente tratados (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).

O processo de bioissorção é bastante complexo e, geralmente, apresenta mais de um mecanismo de remoção dos íons metálicos, diferenciando conforme a espécie, a origem da biomassa, seu processamento e o tipo do metal (VOLESKY e HOLAN, 1995).

Na bioissorção, além da composição e presença de grupos funcionais da biomassa, as características estereoquímicas nas estruturas dos bioissorventes podem influenciar significativamente a afinidade dos íons metálicos, uma vez que íons maiores podem melhor se ajustar aos sítios ativos com dois grupos funcionais distantes. Dessa forma, alguns materiais bioissorventes podem apresentar maiores capacidades de bioissorção por íons metálicos específicos (VOLESKY e HOLAN, 1995; HE e CHEN, 2014).

O desempenho de um bioissorvente não depende apenas da sua composição química e da natureza dos solutos, mas também é influenciado fortemente pelos parâmetros operacionais, tais como o pH, temperatura, força iônica, concentração inicial do soluto e do bioissorvente, tamanho de partícula e o tempo de contato (cinética) (VIJAYARAGHAVAN e BALASUBRAMANIAN, 2015).

2.2.1. Mecanismos de bioissorção de metais

A bioissorção não é limitada apenas a um único mecanismo. A bioissorção de metais pode envolver mecanismos complexos como a adsorção física (interação eletrostática e forças de van der Waals), troca iônica (deslocamento de metal catiônico ou um próton), quimissorção (incluindo complexação e quelação) e a microprecipitação, como resultado do gradiente de concentração e difusão através das paredes e membranas celulares (VOLESKY e HOLAN, 1995; MICHALAK *et al.*, 2013; ROBALDS *et al.*, 2015).

Embora o acúmulo de metais possa ocorrer em células vivas e inativas (mortas), existe uma diferença nos mecanismos envolvidos, e elevadas concentrações de íons metálicos podem limitar a capacidade de bioissorção devido a toxicidade (COSSICH, 2000).

Inicialmente a bioacumulação era considerada parte do processo de bioissorção; Veglio e Beolchini (1997) diferenciaram os mecanismos quanto a dependência do metabolismo e a Figura 2.4 apresenta esta diferenciação.

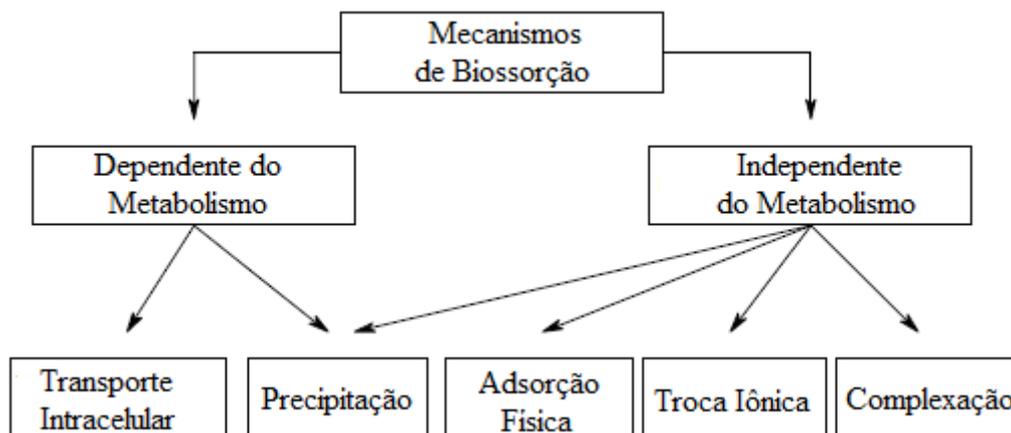


Figura 2.4 – Abordagens iniciais dos mecanismos de biossorção (VEGLIO' e BEOLCHINI, 1997; adaptado pelo autor)

Nesta concepção os processos dependentes do metabolismo correspondem ao processo de bioacumulação, ou seja, é a remoção intracelular dos íons metálicos. Os mecanismos independentes do metabolismo baseiam-se em interações físico-químicas entre os íons metálicos e os grupos funcionais presentes na superfície do material biossorvente. Os processos independentes do metabolismo são mais rápidos e geralmente reversíveis (KADUKOVA e VIRCIKOVA, 2005; FREITAS, 2007).

O uso da biomassa inativa tem sido mais atrativo para a maioria dos estudos relacionados à biossorção devido às vantagens como: (i) a não existência de limitações quanto a toxicidade; (ii) a conservação dos grupos funcionais presentes na superfície celular; (iii) a possibilidade de regeneração e reutilização do biossorvente, uma vez que os métodos de dessorção requerem condições agressivas; e (iv) a possibilidade de fácil imobilização. Além disso, o uso de biomassa inativa facilitaria os processos de manuseio da biomassa, como a conservação, armazenagem e o transporte (BRINZA *et al.*, 2007; FOMINA e GADD, 2014)

Com isso, muitos estudos começaram a distinguir os mecanismos de bioacumulação (dependentes do metabolismo) e biossorção (independentes do metabolismo). Conforme proposto por Naja e Volesky (2011), uma nova concepção dos mecanismos passivos presentes no processo de biossorção está apresentada na Figura 2.5.

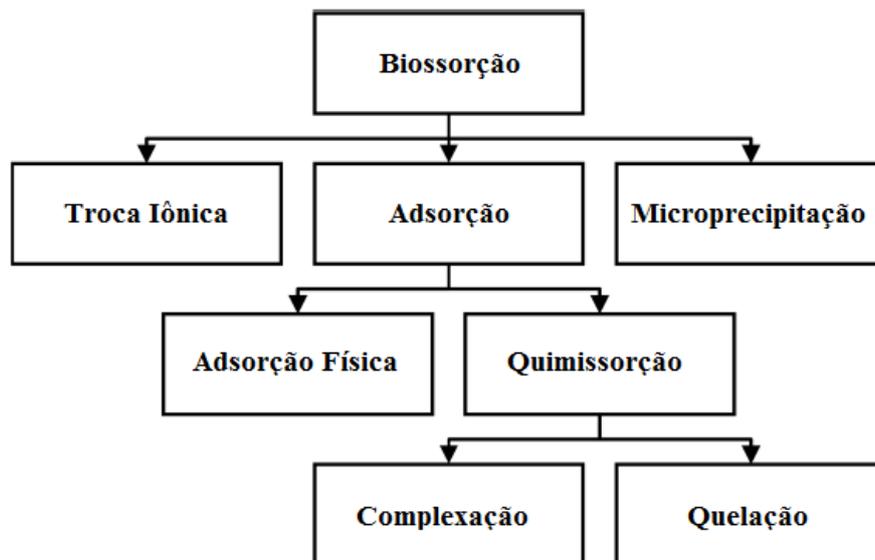
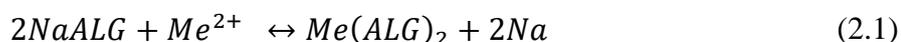


Figura 2.5 – Mecanismos de remoção presente na biossorção (NAJA e VOLESKY, 2011); adaptado pelo autor

Troca iônica

A troca iônica começou a ser observada nos primeiros estudos sobre fenômeno de biossorção, uma vez que a biossorção apresentava forte influência dos valores de pH. Além disso, estudos posteriores utilizando fungos e algas pré-tratadas com soluções de Ca^{2+} e Na^+ liberavam cátions destes dois metais leves em solução enquanto removiam metais pesados, como o Zn^{2+} e Pb^{2+} (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).

Segundo Naja e Volesky (2011), as propriedades de troca iônica de centenas de polissacarídeos naturais têm sido estudadas em detalhes e está bem claro que íons metálicos bivalentes são trocados pelos íons de mesma carga em grupos ativos de polissacarídeos, tais como o ácido algínico (ALG) como no exemplo genérico representado pela Equação 2.1:



Vários estudos confirmam que troca iônica está predominantemente envolvida na biossorção de metais por biomassa de alga marinha (DAVIS *et al.* 2003; NAJA e VOLESKY, 2006).

Adsorção

A adsorção é um processo pelo qual as moléculas aderem-se às superfícies sólidas. A adsorção implica um fenômeno superficial baseada em fenômenos físicos (adsorção física)

ou por meio de uma variedade de ligações químicas (quimissorção) (NAJA e VOLESKY, 2011).

Adsorção física, ou fisissorção, não é específica. As forças de atração das moléculas em direção à superfície sólida são relativamente fracas. A energia de ativação para fisissorção é geralmente menor que $1 \text{ kcal g}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Já a quimissorção é específica e envolve forças muito maiores do que a fisissorção. De acordo com trabalho pioneiro de Langmuir (1918), as moléculas adsorvidas são mantidas na superfície por forças de valência do mesmo tipo daquelas que ocorrem entre os átomos nas moléculas. Exemplos de quimissorção são a complexação e a quelação (NAJA e VOLESKY, 2011).

Complexação e quelação

A remoção de metais de uma solução pode acontecer por meio da formação de complexos na superfície da parede celular do biossorvente, após interações entre os metais e os grupos funcionais (VEGLIO e BEOLCHINI, 1997).

Um complexo é uma molécula poliatômica com um ou mais átomos centrais (metais catiônicos) cercado por ligantes (átomos ou grupos atômicos, geralmente de carga negativa ou neutra) que são atraídos pelo íon metálico (Figura 2.6). Complexos mononucleares são formados entre um íon metálico e um número de ânions ou ligantes. Entretanto, existem complexos, conhecidos como polinucleares, que contêm mais de um átomo metálico central (NAJA *et al.*, 2010; NAJA e VOLESKY, 2011).

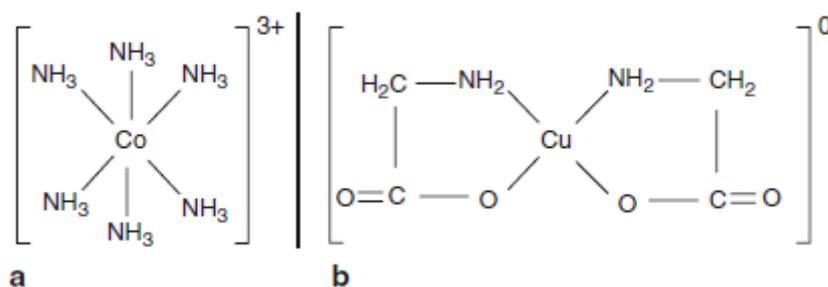


Figura 2.6 – Exemplos de complexação metálica: (a) complexação de cobalto; e (b) complexação de cobre (NAJA e VOLESKY, 2011)

Moléculas orgânicas contendo mais do que um grupo funcional com pares doadores de elétrons podem simultaneamente doar estes ao átomo metálico. Isto pode resultar na formação de uma estrutura de anel envolvendo o átomo metálico, processo denominado de “quelação”. Dessa forma, quelação é um tipo especial de complexação no qual um composto

orgânico é ligado ao metal por pelo menos dois sítios disponíveis (NAJA e VOLESKY, 2011; TSEZOS et al., 2012).

Microprecipitação

A microprecipitação de metais acontece quando a solubilidade do biossorvato atinge seu limite. Isto pode ocorrer devido às condições locais (por exemplo, na superfície ou dentro da biomassa), não necessariamente no volume da solução. Estas condições podem ser originadas por desvios locais nas condições de controle, tal como o pH, ou pela presença de substâncias no biossorvente (NAJA e VOLESKY, 2011).

Quando a biossorção é estudada, uma atenção especial deve ser dada para que os limites de solubilidade não sejam excedidos localmente, pois as consequências podem ser que o metal não seja removido da solução por biossorção, mas sim por precipitação. Por outro lado, a microprecipitação no processo de biossorção pode contribuir para aumentar a eficiência global de remoção de metais, uma vez que o metal microprecipitado pode ficar retido na fase sólida, e assim imobilizado e separado da solução. No processo de biossorção em coluna, o leito pode funcionar como um profundo dispositivo de filtração. Enquanto isto é bom para o aumento do desempenho global do processo, um mecanismo diferente de captação e remoção do adsorvato está envolvido. O mecanismo pode não importar tanto assim quando o processo está em operação, mas do ponto de vista do estudo do processo é relevante, uma vez que os mecanismos de remoção do biossorvato diferem significativamente (NAJA e VOLESKY, 2011).

2.2.2. Principais grupos funcionais presentes em biossorventes

A capacidade de biossorção de metais pesados tem sido atribuída à presença de diferentes tipos de ligantes (sítios ativos) na superfície celular da biomassa, como os grupos funcionais hidroxila, carboxila, sulfidril, amina, imidazol, sulfato, fosfato, éster etc. A disponibilidade destes grupos funcionais ativos na captação de metais pesados pode ser identificada por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (ZERAATKAR *et al.*, 2016).

A capacidade de biossorção das superfícies celulares depende de fatores como o número de grupos funcionais presente, o número de coordenação para o íon metálico ser

biossorvido, a acessibilidade aos grupos ativos, a constante de formação do complexo metálico e o estado químico destes sítios (ZERAATKAR *et al.*, 2016).

Segundo Vijayaraghavan e Balasubramanian (2015), cada grupo funcional tem uma preferência particular por íons metálicos específicos, e esta afinidade por diferentes íons metálicos está geralmente relacionado ao raio iônico, à eletronegatividade e à massa atômica dos íons metálicos.

Wang e Chen (2009) sumarizaram a afinidade entre diferentes íons metálicos (classificados em classes A, B e intermediárias) e os ligantes presentes nas superfícies celulares, com R representando os radicais alquila tais como CH_2- , CH_3CH_2- , entre outros, conforme Tabela 2.3. A classe de metais A tende a estabelecer ligações com ligantes do Grupo I por meio de seus átomos de oxigênio. Os metais catiônicos pertencentes à classe B tendem a se ligarem com os ligantes II e III; os metais intermediários podem ser ligados com os três Grupos I, II e III com diferentes preferências.

Tabela 2.3 – Afinidade entre os grupos funcionais presentes em materiais biológicos e as classes de metais

Classes dos ligantes	Ligantes	Classes dos metais
I: Ligantes preferidos pelos metais da classe A	F^- , O^{2-} , OH^- , H_2O , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , ROSO_3^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ROHRCOO^- , C=O , ROR	Classe A: Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Sc, Rb, Sr, Y, Cs, Ba, La, Fr, Ra, Ac, Al, Lantanídeos, Actinídeos.
II: Outros ligantes importantes	Cl^- , Br^- , N_3^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , NH_3 , N_2 , RNH_2 , R_2NH , R_3N , $=\text{N}-$, $-\text{CO}-\text{N}-\text{R}$, O_2 , O_2^- , O_2^{2-}	Íons intermediários: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd, In, Sn, Sb, As.
III: Ligantes preferidos pelos metais da classe B	H^- , I^- , R^- , CN^- , CO , S^{2-} , RS^- , R_2S , R_3AS	Classe B: Rh, Pd, Ag, Lr, Pt, Au, Hg, Ti, Pb, Bi.

Fonte: WANG e CHEN (2009).

2.2.3. Fatores que influenciam na bioissorção

A bioissorção de metais pesados pode ser afetada por diversos fatores, incluindo o pH, a concentração de íons metálicos e material bioissorvente, temperatura, presença de outros metais ou íons catiônicos, tamanho de partícula, tempo de agitação e modificações físico-químicas.

O pH da solução é o parâmetro mais importante no processo de bioissorção, uma vez que o pH influencia fortemente a química da solução (incluindo a especiação do metal), a atividade dos grupos funcionais no bioissorvente e a competição dos íons H^+ com os íons

metálicos de interesse (VIJAYARAGHAVAN e YUN, 2008; VIJAYARAGHAVAN e BALASUBRAMANIAN, 2015).

Kumar *et al.* (2016) detalharam como o pH pode afetar a bioadsorção: (i) na faixa de pH 4-6 os grupos funcionais, como o grupo carboxila, rapidamente libera seus prótons na solução tornando-se disponível na forma aniônica para se ligarem aos metais catiônicos; (ii) em pH baixo, os íons hidrogênio estão presente em elevada concentração e podem competitivamente inibir a ligação entre os metais e os grupos funcionais; e (iii) em pH > 6 a disponibilidade de metais livres na solução decresce, pois os íons metálicos começam a precipitar.

A variação da temperatura pode influenciar na capacidade de bioadsorção e afetar a textura do bioadsorvente. O efeito da temperatura sobre a bioadsorção depende do calor de adsorção, se predomina a fisissorção (exotérmica) ou quimissorção (endotérmica). No entanto, temperaturas superiores a 60 °C podem alterar a textura do bioadsorvente e diminuir a capacidade de bioadsorção (NAJA *et al.*, 2010; NAJA e VOLESKY, 2011).

A influência da força iônica na bioadsorção foi observada por Schiewer e Volesky (1997) analisando o efeito da força iônica sobre bioadsorção de cátions, tais como Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Na^{+} . Os resultados mostraram que a presença de outros íons na solução resultou na competição pelos sítios ativos com o íon de interesse, diminuindo sua capacidade de bioadsorção. O potencial desta inibição dependerá da força de ligação entre o íon de interesse e os grupos funcionais presente na biomassa (NAJA *et al.*, 2010).

Segundo Vijayaraghavan e Balasubramanian (2015), a bioadsorção é um processo passivo em que grupos químicos ou componentes químicos da biomassa desempenham um papel vital na bioadsorção de metais. Portanto, pode-se esperar uma interação complicada na presença de muitos íons.

O efeito da concentração inicial faz a capacidade de bioadsorção aumentar com o aumento da concentração de íons metálicos em solução, tornando-se saturado em uma determinada concentração, uma vez que certa quantidade particular de biomassa fornece um número fixo de sítios ativos. Efeito semelhante é observado com o aumento da concentração de biomassa. No entanto, o aumento na concentração inicial de metal promove um aumento na capacidade de bioadsorção e a redução na eficiência de remoção, enquanto que o aumento na quantidade de biomassa promove a melhora na eficiência de remoção e diminui a capacidade de bioadsorção. O primeiro caso pode ser explicado pela quantidade limitada de

sítios ativos, e o segundo pelo aumento na disponibilidade de sítios ativos (KUMAR *et al.*, 2016).

Segundo Formina e Gadd (2014), este comportamento pode ser explicado devido às alterações nas interações eletrostáticas entre o metal e a biomassa, ocasionado pelo aumento ou redução no número de sítios ativos.

A redução no tamanho de partícula, em processos de adsorção e troca iônica, geralmente, aumenta a superfície de contato contribuindo positivamente na capacidade de sorção ou troca iônica. No entanto, Pavasant *et al.* (2006) estudaram o efeito do tamanho de partícula para biossorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} na alga marinha verde *Caulerpa lentillifera*. Os resultados mostraram que o equilíbrio de biossorção foi atingido mais rapidamente, porém não foi observada uma diferença significativa na capacidade de sorção. Resultado similar foi observado por Cossich *et al.* (2002), em que a redução do tamanho de partícula da alga marinha *Sargassum sp.* não proporcionou diferença significativa na capacidade de biossorção, e este efeito foi atribuído à característica laminar das algas marinhas.

Segundo Sheng *et al.* (2004) que estudaram a biossorção de chumbo, cobre, cádmio, zinco e níquel, para diversos tipos de algas, o tempo de contato para que o equilíbrio da biossorção de metais seja atingido geralmente é rápido, e depende das condições experimentais, do tipo de biomassa e do íon metálico. Neste estudo as condições de equilíbrio foram alcançadas entre 1 a 3 horas, entretanto, o maior percentual de remoção ocorreu nos minutos iniciais.

Outros fatores que podem influenciar na biossorção são as modificações químicas na superfície da biomassa e os processos de imobilização. A imobilização tem como principal objetivo melhorar o comportamento e a distribuição do biossorbente em sistemas de biossorção em processos contínuos, como a utilização de biossorbentes imobilizados em colunas de leito fixo (GADD e FOMINA, 2014). Além disso, a imobilização de biomassa pode diminuir a lixiviação de compostos orgânicos para a solução tratada.

As modificações químicas são geralmente obtidas por meio de tratamento ácido da biomassa com o objetivo de aumentar ou modificar os grupos funcionais, podendo então apresentar forte influência na capacidade de biossorção (GADD e FOMINA, 2014).

2.2.4. Avaliação do potencial de biossorção de íons metálicos

A avaliação de um sistema de biossorção sólido-líquido é geralmente baseada em dois tipos de estudos: experimentos cinéticos e de equilíbrio em batelada e experimentos de sorção dinâmica em fluxo contínuo (VOLESKY e HOLAN, 1995). Além disso, experimentos de dessorção devem também ser aplicados com a finalidade de verificar a capacidade de recuperação dos íons metálicos, bem como a regeneração do material biossorvente.

2.2.4.1. Estudo cinético

Estudos cinéticos têm sido realizados para avaliar os mecanismos de biossorção de metais pesados e as etapas controladoras do processo, que incluem o transporte de massa e as reações químicas que representam as taxas de adsorção. Além disso, as informações sobre a cinética de captação de metais são necessárias para selecionar as condições ótimas dos processos de remoção de metais em sistema batelada. Prever a taxa de biossorção para um determinado sistema está entre os fatores mais importantes, devido à determinação do tempo de residência e as dimensões do reator (GAUTAM *et al.*, 2014).

A cinética de biossorção de metais, em batelada, é geralmente caracterizada por um início rápido, com uma considerável diminuição na concentração de metal na fase líquida, seguido por uma etapa lenta e diminuição pouco expressiva da concentração. Esta tendência pode ser explicada considerando a maior quantidade inicial de sítios ativos disponíveis na biomassa que serão gradualmente ocupados tornando a biossorção menos eficiente na etapa mais lenta (PAGNANELLI, 2011).

A cinética de biossorção pode ser controlada por várias etapas, que envolvem processos de difusão e interações químicas. Alguns autores enumeraram essas etapas, e com base nessas informações elas podem ser descritas como (MICHALAK *et al.*, 2013):

- difusão externa, na qual os substratos se difundem da solução metálica para a superfície externa do biossorvente;
- difusão intrapartícula, ou seja, a transferência dos íons metálicos da superfície aos sítios ativos do biossorvente, e
- interação química (sorção dos íons metálicos sobre os sítios ativos, via troca-iônica e/ou complexação/quelação).

Vários modelos cinéticos de adsorção têm sido utilizados para descrever a cinética de biossorção e a sua etapa limitante. Os mais utilizados têm sido os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, baseados no pressuposto de que a taxa de sorção é proporcional ao número de sítios disponíveis na superfície do biossorvente e que as resistências à transferência de massa são negligenciáveis. No entanto, devido à complexidade dos mecanismos envolvidos na biossorção estes modelos podem não ser suficientes para descrever a ordem da reação (MICHALAK *et al.*, 2013; GAUTAM *et al.*, 2014).

2.2.4.1.1. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

A expressão da taxa de primeira-ordem de Lagergren (1898), baseada na capacidade de sorção do sólido, é descrita pela Equação 2.2:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.2)$$

em que:

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

q_e = quantidade de íon metálico biossorvido no equilíbrio (mmol g^{-1});

q_t = quantidade de íon metálico biossorvido no tempo 't' (mmol g^{-1});

t = tempo (min).

Considerando que no tempo igual a zero ($t = 0$) a concentração de metal no sólido é nula ($q = 0$), obtém-se a Equação 2.3:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.3)$$

O modelo de pseudo-primeira ordem tem sido aplicado para muitos estudos cinéticos de biossorção. No entanto, este modelo geralmente não tem se ajustado muito bem ao longo de todo o intervalo de tempo de contato (PAGNANELLI, 2011).

2.2.4.1.2. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem, obtido assumindo uma dependência de segunda ordem da taxa de sorção nos sítios disponíveis, foi proposto por Ho e McKay (1999) e está descrito pela Equação 2.4:

$$\frac{dq_e}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.4)$$

em que:

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

Para a mesma condição de contorno do item anterior, obtém-se a Equação 2.5:

$$q_t = q_e \frac{q_e k_2 t}{q_e (k_2 t) + 1} \quad (2.5)$$

O modelo de pseudo-segunda ordem é geralmente mais apropriado do que o modelo de pseudo-primeira ordem para representar os resultados cinéticos da bioissorção em batelada. Além disso, o modelo de pseudo-segunda ordem tem se ajustado melhor aos processos de quimissorção (PAGNANELLI, 2011; GAUTAM *et al.*, 2014).

2.2.4.1.3. Modelo de difusão para adsorvente esféricos

O modelo de difusão para adsorventes esféricos (Equação 2.6) foi desenvolvido com base nas seguintes considerações:

- i. adsorvente esférico;
- ii. distribuição inicial homogênea de temperatura e concentração;
- iii. o adsorvato está inicialmente presente apenas na superfície do adsorvente;
- iv. a resistência na fase sólida é a etapa controladora;
- v. a concentração na superfície do adsorvente é a concentração de equilíbrio.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2.6)$$

Considerando as condições inicial (Equação 2.7) e de contorno (Equações 2.8 e 2.9) foram utilizadas para a resolução do modelo e aplicando o balanço de massa global resulta, o modelo de difusão para adsorventes esféricos resulta na Equação 2.10:

$$q(0, r) = 0 \text{ para } R > r \geq 0 \quad (2.7)$$

$$\left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (2.8)$$

$$q(t, R) = q_e \text{ para } t \geq 0 \quad (2.9)$$

$$V \frac{dC(t)}{dt} = m_s \frac{3}{R} D_{\text{eff}} \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (2.10)$$

em que

D_{eff} = coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$);

r e R = raios do bioissorvente (cm);

V = volume da solução (L).

2.2.4.2. Estudo de equilíbrio – Isoterma de bioissorção

A isoterma de bioissorção descreve a relação de equilíbrio entre a concentração de íons metálicos no material bioissorvente e a concentração de íons metálicos remanescente na solução, para temperatura e pH constantes. Dessa forma, o bioissorvente poderá ser avaliado quanto à capacidade de reter os íons metálicos e a afinidade entre o bioissorvente e o bioissorvato (VOLESKY, 2004).

As curvas de equilíbrio experimentais podem apresentar diferentes comportamentos que são dependentes da relação de equilíbrio entre a biomassa e o íon metálico, como também das condições de operação. Em processos de adsorção na fase líquido-sólido quatro curvas são comuns e características, conforme apresentado na Figura 2.7. A inclinação da curva é fortemente dependente da afinidade entre o metal e o bioissorvente, dessa forma, as curvas podem ser: (i) favoráveis, ocorre quando a capacidade de bioissorção é elevada para baixas concentrações de bioissorvato na solução; (ii) linear, em que a capacidade de bioissorção é proporcional à concentração de bioissorvato na solução; e (iii) desfavoráveis, que apresentam baixo potencial de bioissorção em soluções bem diluídas. Uma vez que a afinidade seja muito elevada, considera-se o perfil como uma função constante e irreversível (RUTHVEN, 1984).

Para expressar quantitativamente a significância da curva de isoterma, vários modelos matemáticos e empíricos foram desenvolvidos. Em geral, estes modelos foram basicamente derivados da adsorção de moléculas de gases sobre superfícies sólidas. Entretanto, eles estão sendo frequentemente utilizados para modelagem dos processos de sorção de íons metálicos. Os modelos mais utilizados são as isotermas de Langmuir e Freundlich (KUMAR *et al.*, 2016).

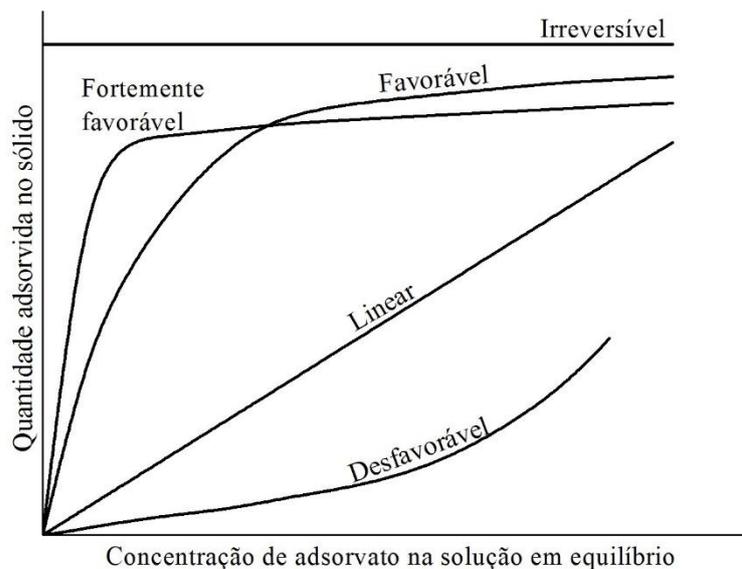


Figura 2.7 – Curvas características de isothermas de adsorção líquido-sólido

(McCABE *et al.*, 2001)

2.2.4.2.1. Modelo para isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir (1918) é o modelo mais aplicado nos processos de adsorção devido à fácil interpretação dos parâmetros e é descrita pela Equação 2.11:

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.11)$$

em que:

q_e = quantidade de íon metálico bioadsorvido no equilíbrio (mmol g^{-1});

q_{max} = capacidade máxima de bioadsorção para preencher a monocamada (mmol g^{-1});

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

C_e = concentração de bioadsorvato na solução no equilíbrio (mmol L^{-1}).

Inicialmente utilizada para adsorção de gases em superfícies sólidas, a isoterma de Langmuir considera a adsorção como um fenômeno químico, em que a constante de Langmuir (b) está relacionada com a energia de adsorção obtida por meio da Equação de Arrhenius. Desta forma, quanto maior o valor de b maior é a afinidade do bioadsorvente para o bioadsorvato. Além disso, q_{max} pode ser interpretado como o número total de sítios ativos disponíveis no bioadsorvente e, conseqüentemente, o q_e como o número de sítios ativos que foram de fato ocupados pelo bioadsorvato na concentração de equilíbrio C_e (VOLESKY, 2004).

Segundo Pagnanelli (2011), a isoterma de Langmuir é obtida adotando as seguintes considerações:

- a) a adsorção envolve a ligação de apenas uma camada de moléculas na superfície (biossorção em monocamada);
- b) todos os sítios ativos são semelhantes;
- c) cada sítio ativo pode ligar-se com apenas uma espécie biossorvida;
- d) a biossorção de uma espécie não é influenciada pelos sítios vizinhos ocupados.
- e) sistema monocomponente.

As desconformidades do ajuste de modelo de Langmuir aos resultados experimentais podem ser resultado de uma superfície heterogênea e/ou uma biossorção em multicamadas (COSSICH, 2000; GAUTAM *et al.*, 2014).

2.2.4.2.2. Modelo para isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich (1907) é um modelo completamente empírico que considera uma sorção em multicamadas em uma superfície sólida heterogênea (KUMAR *et al.*, 2016). A expressão matemática para este modelo pode ser escrita pela Equação 2.12:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (2.12)$$

em que:

k_F = constante da isoterma de Freundlich [(L/mmol)^{1/n} (mmol/g)]; e

n = constante referente à heterogeneidade da superfície.

Apesar da equação de Freundlich ser puramente empírica (parâmetros sem significado físico), k_F e n geralmente são relacionados à capacidade de ligação e a intensidade de biossorção. Em média, uma biossorção favorável tende a possuir um valor de n entre 1 e 10. Elevados valores de n (menor o valor de $1/n$) implicam na forte interação entre o biossorvato e o biossorvente (PAGNANELLI, 2011; GAUTAM *et al.*, 2014).

Em processos de biossorção, o modelo de Freundlich é normalmente bem ajustado em faixas de concentração de baixa a intermediárias (VOLESKY, 2004).

2.2.4.2.3. Modelo para isoterma de Sips

O modelo de Sips (1950) é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich desenvolvida para prever os sistemas de adsorção em superfícies heterogêneas e contornar a limitação do modelo de Freundlich quanto à capacidade de sorção crescente (FOO e HAMEED, 2010).

O modelo de Sips em sorção monocomponente é expressado pela Equação 2.12:

$$q = \frac{q_s(b_s C_e)^{n_s}}{1 + (b_s C_e)^{n_s}} \quad (2.12)$$

em que:

q_s = capacidade máxima de bioadsorção de Sips (mmol g^{-1});

b_s = constante de Sips análoga à constante de afinidade de Langmuir (L mmol^{-1});

n_s = constante de Sips referente à heterogeneidade da superfície de ligação.

2.2.4.3. Sistema Contínuo – Coluna de Leito Fixo

A maioria dos dados disponíveis sobre bioadsorção de metais pesados têm sido obtidos em experimentos em batelada. Entretanto, sistema em batelada é de difícil uso em escala maior, especialmente quando o volume do efluente industrial que requer tratamento é elevado. Portanto, para que a bioadsorção torne-se uma tecnologia competitiva é necessário o uso de sistemas de tratamento contínuos, como as colunas de leito fixo, uma vez que este sistema permite o tratamento de grandes volumes de efluentes (COSSICH, 2000; KUMAR *et al.*, 2016).

Enquanto sistemas de bioadsorção em batelada dependem basicamente do tempo e do volume do reator, o comportamento dinâmico em colunas de leito fixo descreve a saturação do bioadsorvente em função do tempo, espaço e do comprimento da coluna (KLEINÜBING, 2009).

A coluna de leito fixo é o modelo de operação em sistemas contínuos mais popularmente utilizado devido à facilidade de manuseio, baixa quantidade de energia requerida, separação automatizada da biomassa em fase líquida, elevado gradiente de concentração (elevada eficiência), pequeno espaço ocupado e pode ser facilmente dimensionado da escala de laboratório para a escala industrial. Além disso, o metal carregado

na coluna de leito fixo poderá ser facilmente regenerado por vários ciclos de sorção/dessorção (VALDMAN *et al.*, 2001; KUMAR *et al.*, 2016).

A obtenção da curva de ruptura em colunas de leito fixo ocorre quando a zona de bioissorvente, partindo da entrada, começa a saturar gradualmente ao longo da coluna. O ponto em que a concentração de metal na saída começa a se elevar abruptamente é conhecido como ponto de ruptura. Quando a concentração de metal na saída, eventualmente, atingir o mesmo valor da entrada significa que a coluna atingiu sua completa saturação, e esse ponto é conhecido como ponto de saturação ou exaustão. O gráfico da razão entre a concentração de íons metálicos na saída e na entrada da coluna (C/C_0) *versus* o tempo de operação da coluna representa a curva de ruptura, com forma similar ao “S” (Figura 2.8). Com isso, o tempo requerido para atingir o ponto de ruptura reflete diretamente o tempo de serviço do bioissorvente na coluna (VOLESKY, 2003; KUMAR *et al.*, 2016).

De maneira geral, o ponto de ruptura é definido como sendo o valor da concentração de saída correspondente à 5% da concentração de alimentação ($C/C_0 = 0,05$). Além disso, o ponto de ruptura pode também ser especificado quando a concentração de saída do soluto alcançar algum nível de concentração indesejado, geralmente correspondendo ao limite de descarte do efluente.

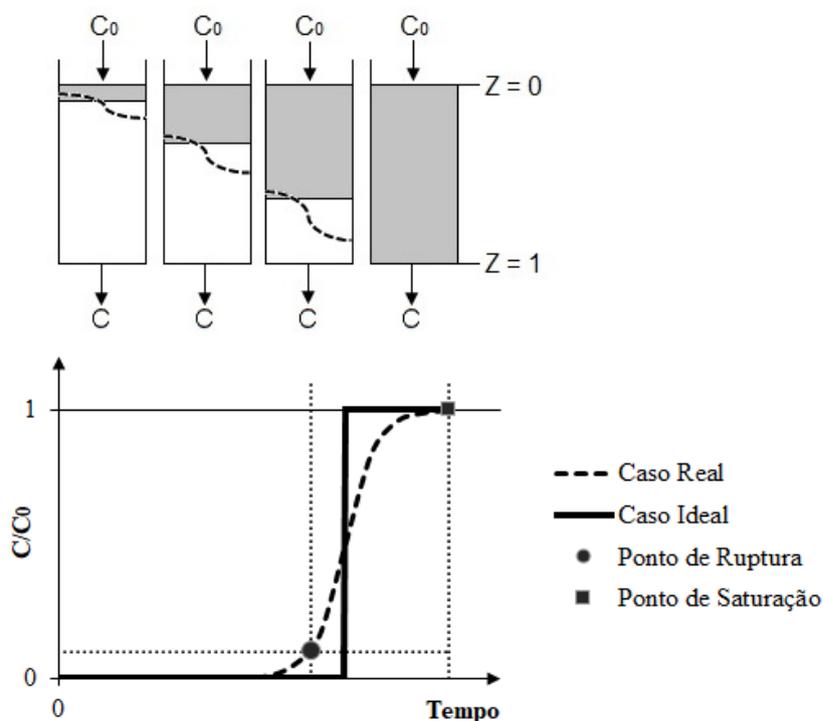


Figura 2.8 – Desenho esquemático do processo de bioissorção e da curva de ruptura em coluna de leito fixo (COSSICH, 2000); adaptado pelo autor

Assim como nos experimentos em batelada, a afinidade entre o bioissorvente e o íon metálico afetará diretamente a forma da curva de ruptura e sua inclinação, devido à zona de transferência de massa que se desenvolve no processo. Dessa forma, quanto maior a afinidade metal-bioissorvente menor será a zona de transferência de massa, a curva se aproximará mais do comportamento ideal e o tempo de serviço da coluna será maior. Conseqüentemente, o comportamento mais distante do ideal é esperado quando a afinidade entre o material bioissorvente e o bioissorvato for menor (COSSICH, 2000).

2.2.4.4. Experimentos de dessorção

Experimentos de dessorção são muito importantes e podem ajudar a viabilizar o processo de bioissorção, uma vez que diminui os custos do processo de tratamento e possibilita a recuperação dos íons metálicos. Além disso, segundo Gautam *et al.* (2014), para fornecer um pós-tratamento adequado para o bioissorvente carregado com o metal é necessário remover e recuperar os metais a partir da biomassa carregada. Os metais adsorvidos sobre a superfície dos bioissorvente podem ser recuperados com adequados eluentes.

Diversos tipos de soluções eluentes têm sido avaliadas para a dessorção de bioissorventes carregados com metal, tais como ácidos minerais (HCl, HNO₃ e H₂SO₄), soluções salinas (CaCl₂, MgSO₄), EDTA e compostos orgânicos, tais como formaldeído e tioureia (BRINZA *et al.*, 2007).

Seolatto (2008) estudou a dessorção dos metais níquel, zinco e cromo utilizando como eluentes soluções de H₂SO₄, HCl, CaCl₂ e MgSO₄ e obteve que a capacidade de dessorção foi, em geral, maior para os eluentes ácidos. Entretanto, os eluentes ácido foram mais agressivos à biomassa, apresentando perda de massa superior aos eluentes salinos.

De acordo com Gautam *et al.* (2014), embora metais pesados possam ser efetivamente dessorvidos do bioissorvente utilizando soluções ácidas, muitos estudos têm mostrado que a capacidade de bioissorção dos bioissorventes regenerados pode diminuir, devido à hidrólise dos polissacarídeos na superfície da biomassa. Além disso, metais com baixa afinidade podem não ser capaz de deslocar os prótons fortemente ligados à biomassa saturada com H⁺ (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).

Assim como na etapa de bioadsorção, o desempenho da dessorção de íons metálicos depende, além do tipo de eluente utilizado, de determinados fatores, como o sistema empregado, a razão sólido-líquido e a afinidade metal-bioadsorvente, entre outros.

De acordo com Seolatto (2008), em batelada, o metal dessorvido permanece na solução e um novo equilíbrio é estabelecido, o que leva ao conceito de “isoterma de dessorção” e o equilíbrio é fortemente afetado pela quantidade de bioadsorvato dissolvido na solução. Em sistemas contínuos, o eluente passa continuamente através do leito, arrastando o metal dessorvido e promovendo um processo de separação. Devido à ausência dos íons dessorvidos na solução, dessorção em sistemas contínuos são mais eficientes.

A razão sólido-líquido (S-L) é a relação entre a quantidade de bioadsorvente e o volume de solução eluente. A razão S-L é um parâmetro fundamental para a eficiência de dessorção, sua otimização leva à obtenção de um pequeno volume de eluente altamente concentrado (SEOLATTO, 2008).

É de se esperar que quanto maior a afinidade entre o metal bioadsorvido e o bioadsorvente maiores volumes ou eluente mais concentrados sejam necessários para completa dessorção.

2.3. Materiais bioadsorventes

Uma vez que todo material biológico apresenta uma afinidade por metais pesados e por outros poluentes, os tipos de biomassa potencialmente disponíveis para a proposta de bioadsorção é enorme. Todo tipo de microrganismos, plantas, biomassa animal e produtos derivados têm sido estudados em uma grande variedade de forma e para uma ampla variedade de substâncias (GADD, 2009).

Os bioadsorventes estão disponíveis em diferentes classes, desde microrganismos frágeis a partículas altamente estáveis. Ainda que a principal proposta de utilização dos bioadsorventes seja para remover os íons metálicos, eles deveriam ser rígidos o suficiente para resistir às extremas condições de operação empregadas durante o processo. Outros fatores como os custos do material e tratamento, a disponibilidade e o fornecimento contínuo desempenham um papel importante na escolha dos bioadsorventes (VIJAYARAGHAVAN e BALASUBRAMANIAN, 2015)

Dessa forma, Vijayaraghavan e Balasubramanian (2015) destacam os seguintes pontos a serem considerados na escolha do bioadsorvente a ser utilizado:

- operação em ampla faixa de pH, temperatura e demais parâmetros físico-químicos;
- não gerar poluentes secundários;
- boa estabilidade sob ambientes ácidos/alcalinos;
- boa capacidade de remoção para diferentes íons;
- relação custo-benefício favorável;
- não ser necessário pré-tratamento;
- remoção de íons metálicos em sequência;
- fácil dessorção e capacidade de reuso;
- não requerer modificação química e imobilização;
- fácil adaptabilidade para diferentes modelos de sistemas.

Contudo, embora estas características sejam desejadas, diferentes classes de biossorventes disponíveis não apresentam todas essas características. Neste caso, os biossorvente podem ser tecnologicamente adaptados para atender às necessidades.

Dentre as principais formas de biomassa estudadas encontram-se as bactérias, fungos e leveduras, algas, e diferentes resíduos e coprodutos agrícola, cujas características são brevemente abordadas.

As bactérias são os mais abundantes e versáteis dos microrganismos e constituem uma fração significativa de toda a biomassa terrestre viva. No início de 1980, percebeu-se que alguns microrganismos possuíam a habilidade de acumular elementos metálicos com elevada capacidade; posteriormente as bactérias passaram a ser utilizadas como biossorvente por causa do seu pequeno tamanho, sua disponibilidade, sua capacidade de crescer sob condições controladas e sua resiliência para uma ampla faixa de situações ambientais. Os mecanismos e grupos funcionais envolvidos variam bastante entre as bactérias Gram-positivas e Gram-negativas (WANG e CHEN, 2009).

Os fungos são um grande e diversificado grupo de microrganismos eucariontes, e estão disponíveis em ambientes naturais e nos processos industriais. A importância dos íons metálicos para o metabolismo de fungos e leveduras é conhecida há um longo tempo, criando assim o interesse pela sua utilização em processos de biossorção (WANG e CHEN, 2009). As paredes celulares das leveduras incluem um grande número de polímeros, tais como glucanas, mananas, proteínas, lipídeos, quitinas e quitosanas, tornando-se o principal representante dos fungos em estudos de biossorção (PACHECO *et al.*, 2011).

As algas marinhas são de especial interesse na pesquisa e desenvolvimento de novos materiais biossorventes devido à sua elevada capacidade de sorção e sua pronta disponibilidade em quantidades praticamente ilimitadas nos mares e oceanos. Os grupos de algas mais estudados incluem as algas marinhas verdes, vermelhas e marrons, para os quais o potencial de biossorção está relacionado aos polímeros e respectivos grupos funcionais presentes em suas paredes celulares. Embora as cianobactérias não sejam verdadeiramente algas, também têm sido amplamente avaliadas na biossorção (WANG e CHEN, 2009).

Outros tipos de biomassa também têm sido alvo de estudo, como os resíduos agrícolas, os quais desempenham um importante papel por serem amplamente produzidos e facilmente adquiridos. De acordo com Farooq *et al.* (2010), os alimentos são cultivados em toda parte no mundo e estão disponíveis para experimentos de biossorção. Ali *et al.* (1991) e Lawther *et al.* (1995) estudaram a biossorção em palha de trigo e atribuíram a capacidade de biossorção aos grupos funcionais presentes, tais como carboxila, hidroxila, sulfato, amido e amina.

Embora vários biossorventes tenham apresentado boa perspectiva no processo de biossorção, a biomassa de alga marinha é identificada como um biossorvente promissor, devido à sua elevada capacidade de biossorção, baixo custo, alta capacidade de reprodução, bem como sua abundância ao redor do mundo. A exploração global de algas marinhas para alimentação e produtos derivados (ágar, alginato, carregena, entre outros) é superior a 3 milhões de toneladas anualmente, porém com potencial de exploração estimado em 2,6 milhões de toneladas para a alga vermelha e 16 milhões de toneladas para a alga marrom (HE e CHEN, 2014).

2.3.1. Biomassa de algas marinhas

O termo alga refere-se a uma grande e diversificada assembleia de organismos que contêm clorofila e realizam fotossíntese de oxigênio, pertencentes ao reino vegetal. Embora a maioria das algas seja microscópica e considerada como microrganismos, várias espécies de algas são macroscópicas (DAVIS *et al.*, 2003).

O fenômeno de biossorção em algas foi inicialmente observado nos anos 70 quando elementos radioativos, incluindo metais pesados, presentes nos efluentes de estações de energia nuclear foram encontrados ligados às algas marinhas (HE e CHEN, 2014).

A importância das algas marinhas para os processos de bio sorção está relacionada à presença e composição química de sua parede celular. Segundo DAVIS *et al.* (2003), a bio sorção em algas tem sido atribuída, principalmente, às propriedades da parede celular que desempenham um importante papel de interação eletrostática e complexação dos íons metálicos. Além disso, grandes quantidades de algas podem ser encontradas em praias promovendo um ambiente não agradável aos turistas. A Figura 2.9 mostra algumas regiões que ocorreram a proliferação de algas marinhas marrons.



Figura 2.9 – Invasão de algas marinhas marrons em praias no Brasil (a) e no México (b e c). Fontes: g1.globo.com (2015); bbc.com (2018).

A forma mais simples de divisão das algas marinhas está relacionada à sua pigmentação, com isso os três grupos abordados no processo de bio sorção são: (a) alga marinha verde, que contém principalmente celulose na parede celular e uma elevada quantidade de proteínas ligadas aos polissacarídeos; (b) alga marinha vermelha, que apresenta celulose na parede celular, mas sua capacidade de bio sorção é atribuída à presença de polissacarídeos sulfatados como as galactanas; e (c) alga marinha marrom, que possui em sua parede celular três componentes: celulose, alginato e polissacarídeo sulfatado (fucoídano), em que o potencial de bio sorção é atribuído principalmente à presença do alginato e fucoídano (HE e CHEN, 2014).

Embora as algas marinhas verdes e vermelhas apresentem bom desempenho no processo de bio sorção, as algas marinhas marrons têm se destacado como ótimos materiais bio sorventes para a remoção de metais pesados. Romera *et al.* (2006) realizaram uma análise estatística do potencial de bio sorção das algas marinhas marrom, vermelha e verde, e os melhores resultados foram alcançados pelas algas marrons, seguido da alga verde e da alga vermelha com a menor capacidade de bio sorção média, sendo as diferenças atribuídas tanto às condições experimentais de cada trabalho quanto à composição química da parede celular.

2.3.1.1. Alga marrom (Phaeophyta) – *Sargassum sp.*

As Phaeophytas ou algas marrons são uma classe das algas de coloração parda ao marrom que contém cerca de 265 gêneros e mais de 1500 espécies. A maioria dessas algas são de ambientes marinho e crescem ligadas às rochas, diques, cais, entre outras superfícies. Outras características que as distinguem das outras algas são que todas as espécies são multicelulares, os flagelos são inseridos lateralmente e a parede celular é composta de microfibras de celulose, alginato e fucoídano (HOEK *et al.*, 1995).

As algas marrons (Phaeophyta) são subdivididas em *ordens*, e posteriormente divididas em *famílias*, *gêneros* e *espécies*. Existem 13 ordens de Phaeophyta, entretanto, para a biofixação destacam-se as Laminariales e Fucales, que são as macroalgas mais abundantes e amplamente estudadas. As Laminariales são coletivamente conhecidas como “kelps” e são exploradas para muitos usos comerciais. As Fucales são uma ampla e diversificada ordem, em que as principais algas utilizadas em processos de biofixação pertencem as famílias Sargassaceae e Fucaceae (DAVIS *et al.*, 2003).

As espécies de *Sargassum* possuem considerável potencial para a remoção de metais pesados, apresentam elevada capacidade de biofixação de íons metálicos e menor lixiviação de suas matrizes polissacarídicas extracelulares do que outras algas marrons (DAVIS *et al.*, 2003b). Além disso, *Sargassum sp.* apresenta elevada disponibilidade e no Brasil estão praticamente presentes em todo o litoral.

A parede celular das algas marrons pode ser dividida em duas partes: (i) uma parte fibrilar, que fornece resistência e rigidez à estrutura da parede celular; e (ii) uma parte amorfa constituída principalmente de alginato e fucoídano na qual a parte fibrilar é incorporada (Figura 2.10). A fração fibrilar da parede celular das algas marrons consiste de celulose e este componente estrutural é ainda mais enrijecido por sais de alginato insolúveis, como o alginato de cálcio (HOEK *et al.*, 1995).

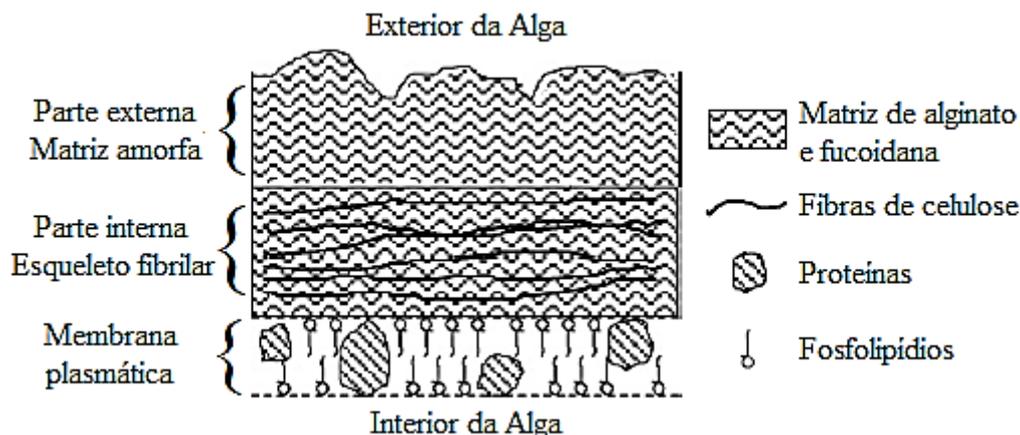


Figura 2.10 – Desenho esquemático da parede celular de algas marinhas marrons (VOLESKY, 2007); adaptado pelo autor

a) Ácido algínico ou alginato

O ácido algínico compõe até 40% de massa seca da alga marrom. Devido ao seu teor e a propriedade de interagir com metais pesados tem sido apontado como o principal responsável pela capacidade de biossorção das algas marrons.

O ácido algínico ou alginato é o nome comum dado à família de polissacarídeos lineares contendo ligações 1-4 entre resíduos ácidos de β -D-manurônico (M) e α -L-gulurônico (G), dispostos em uma ordem não regular, em blocos, ao longo da cadeia (Figura 2.11). A quantidade relativa dos resíduos ácidos M e G e suas conformações macromoleculares (Figura 2.11b) determinam as propriedades físicas e a afinidade do alginato por metais divalentes. Acredita-se que a diferença na conformação dos blocos seja o principal responsável por sua afinidade variável por metais pesados (DAVIS *et al.*, 2003b).

Haug (1961) avaliou a afinidade de dois alginatos extraídos a partir das algas marinhas *Laminaria digitata* e *Laminaria hyperborea*, com diferentes razões M/G, e os resultados mostraram que a afinidade do alginato pelos cátions divalentes, tais como Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ca^{2+} , aumentou na presença de ácido gulurônico. Estes resultados sugerem que razões M/G inferiores a um são mais favoráveis ao processo de biossorção.

Segundo Davis *et al.* (2003b) a maior afinidade por metais divalentes é explicada pela estrutura em “zigzag” do ácido poligulurônico, que pode acomodar o Ca^{2+} e outros cátions divalente mais facilmente.

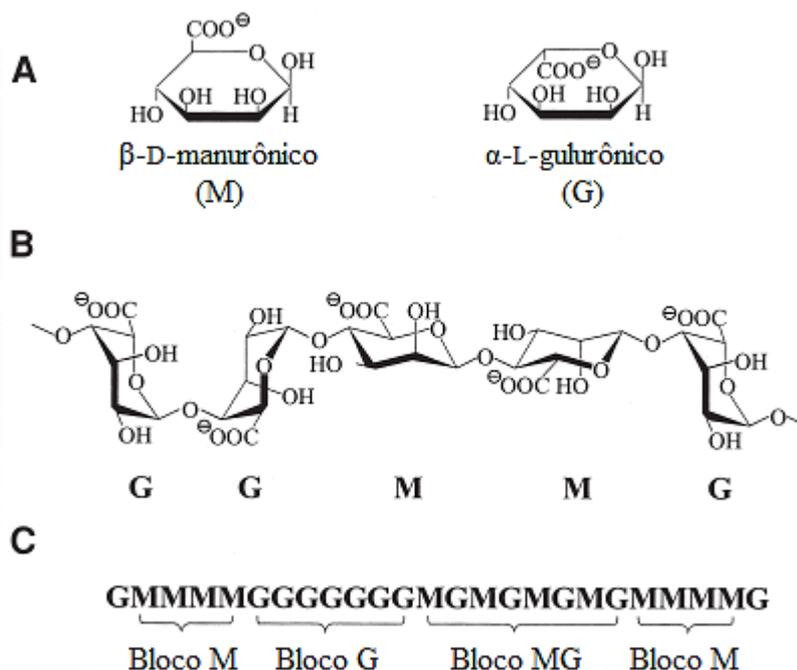


Figura 2.11 – Dados estruturais do alginato: (A) monômeros M e G; (B) conformação macromolecular; (C) sequências de cadeia (DAVIS *et al.*, 2003); adaptado pelo autor

A quantidade, conformação e proporção entre os ácidos manurônicos e gulurônicos não dependem apenas das espécies, mas também da localização, da idade e das condições climáticas em que a alga marinha se desenvolve. Bertagnolli *et al.* (2014) determinaram a razão M/G de algas marinhas *Sargassum filipendula* coletadas no litoral do estado de São Paulo (Praia da Cigarra, Brasil) em três estações do ano. A composição de alginato na alga marinha variou de 17% no outono e primavera a 15% no verão, e a razão dos resíduos ácidos M/G apresentou valores de 0,75 no outono, 0,78 na primavera e 0,67 no verão.

Fourest e Volesky (1996) avaliaram os mecanismos de contribuição do alginato, presente em 45% de massa seca da *Sargassum fluitans*, na biossorção de cádmio. Este estudo revelou que a ligação do cádmio ao alginato isolado e à biomassa particulada surge da ligação direta ou da formação de complexos bidentados com os grupos funcionais de carboxila presentes no alginato.

Além disso, o alginato quando ligado aos cátions monovalentes, como o sódio (Na^+), é solúvel, enquanto que quando ligado aos íons metálicos divalente ou polivalente, com exceção do Mg^{2+} , é insolúvel. Esta propriedade permite ao alginato formar géis fortes, como o alginato de cálcio (DAVIS *et al.*, 2003).

b) Polissacarídeos sulfatados - fucoidana

Fucoidanas são uma série de complexos de polissacarídeos sulfatados encontrados amplamente na parede celular das algas marrons. Nos últimos anos, diferentes algas marrons foram analisadas quanto ao teor e à qualidade de fucoidana presente, incluindo as espécies *Fucus*, *Sargassum* e *Ascophyllum* (VO e KIM, 2013). No entanto, poucos são os estudos sobre a composição e contribuição da fucoidana presente nas algas marrons relacionados à bioabsorção.

O fucoidana é um polissacarídeo ramificado de éster de sulfato com blocos de L-fucose 4-sulfato como o principal componente (Figura 2.12). O fucoidana é responsável pelo segundo grupo funcional ácido mais abundante nas algas marrons, o ácido sulfônico. Para bioabsorção de íons metálicos, o ácido sulfônico desempenha um papel secundário, exceto quando a ligação com o metal acontece em baixos valores de pH (DAVIS *et al.*, 2003).

Além dos grupos funcionais mais abundantes presentes nos polissacarídeos alginato (carboxila) e fucoidana (sulfatados), outros grupos, em menores proporções, também estão presentes e podem contribuir para o processo de bioabsorção, como os grupos hidroxilas, éteres, álcoois e amidas. Tais grupos funcionais foram observados por Sheng *et al.* (2004) para as biomassas de *Sargassum sp.* e *Padina sp.*, ambas algas marrons.

Kleinübing (2009) também observou a presença e participação dos grupos funcionais carboxilas, sulfatos, aminos e álcoois na bioabsorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} pela biomassa de *Sargassum filipendula*.

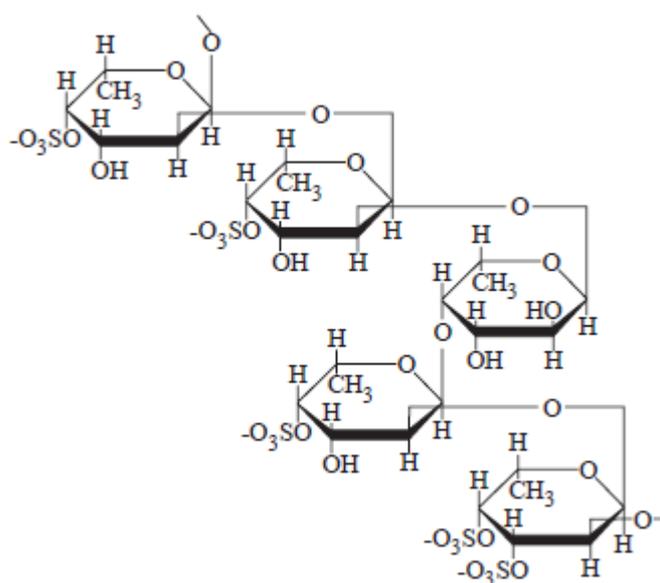


Figura 2.12 – Desenho esquemático da estrutura do fucoidana (DAVIS *et al.*, 2003)

2.3.2. Biossorvente imobilizado

Embora muitos estudos de biossorção têm sido efetivamente realizados em sistemas contínuos, como coluna de leito fixo em escala de laboratório, o empacotamento do leito utilizando microrganismos, algas marinhas e outras biomassas particuladas pode não ser uma tarefa fácil devido ao pequeno tamanho de partícula, pobre resistência mecânica, pouca rigidez e o inchaço da biomassa durante o processo de biossorção. Tais dificuldades podem promover o forte adensamento do leito e a originar caminhos preferenciais (formação de zonas mortas), diminuindo a eficiência do processo de biossorção (VIJAYARAGHAVAN e BALASUBRAMANIAN, 2015; KUMAR *et al.*, 2016).

É importante destacar que a maioria dos experimentos de biossorção utilizando alga marinha *Sargassum sp.* em coluna de leito fixo apresentaram porosidade (volume de vazios) de 66-90% (DA SILVA *et al.*, 2002; COSSICH *et al.*, 2004; NADDAFI *et al.*, 2007; BARQUILHA *et al.*, 2017). Em escala industrial pode não ser prático obter tal porosidade, além disso, conforme mencionado, o elevado volume de vazios pode promover o adensamento do leito reduzindo o volume útil e favorecendo a formação de caminhos preferenciais.

A técnica de imobilização para processos de biossorção tem sido amplamente utilizada para microrganismos e diversos tipos de biomassa particulada, contribuindo mecanicamente à biossorção em sistemas contínuos. Segundo Brinza *et al.* (2007), a imobilização em matrizes poliméricas pode corresponder às seguintes exigências: baixo custo, fácil disponibilidade, não interagir com compostos na solução gerando produtos secundários tóxicos, resistência a variabilidade de pH, resistência ao contato com soluções usadas como eluentes. As principais matrizes utilizadas como suporte de material biossorvente incluem o alginato de cálcio, quitosana, poliacrilamida, sílica gel, ágar, entre outros.

2.4. Considerações sobre o estado da arte

Com base na revisão bibliográfica realizada, trabalhos sobre biossorção de íons metálicos têm sido investigados significativamente há mais de 20 anos. Entretanto, a maioria dos trabalhos foi realizada utilizando soluções sintéticas e condições de laboratório. Desta forma, para aplicação da biossorção, como uma tecnologia para tratamento de efluentes em processos industriais, é necessário avaliar o desempenho dos materiais biossorventes

utilizando efluentes reais devido à maior complexidade que torna o meio altamente competitivo, viabilizando sua aplicação por meio de estudos de dessorção e sistemas contínuos.

Estudos de bioissorção utilizando biomassa a partir da alga marinha *Sargassum sp.*, segundo pesquisa realizada na base Web of Science, utilizando os termos “*biosorption*”, “*Sargassum*” e “*metal*”, somam 370 trabalhos de pesquisa e revisão envolvendo experimentos em batelada, sistemas contínuos, caracterização e dessorção. Destes trabalhos, apenas 4 trabalhos avaliaram a bioissorção de íons metálicos, presentes em efluentes, utilizando biomassa de *Sargassum sp.*. Entretanto, trabalhos utilizando outras espécies de alga marinha marrom, como *Laminaria*, na bioissorção de efluentes reais foram também observados.

Cerca de 17 trabalhos utilizaram e demonstraram o potencial de bioissorção remanescente do resíduo de alga a partir da extração do alginato. Dentre estes, Valdman *et al.* (2001) utilizaram o resíduo de alga imobilizado em resina de polietilenimina para a bioissorção dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} em sistema contínuo com o objetivo de melhorar a resistência estrutural, rigidez e porosidade do leito. Todos os trabalhos consultados foram realizados utilizando soluções sintéticas.

O alginato de cálcio tem sido amplamente utilizado em processos de bioissorção de íons metálicos como matriz de imobilização ou apenas como bioissorvente. De acordo com o levantamento realizado, cerca de 216 trabalhos utilizaram o alginato de cálcio como bioissorvente ou para imobilizar uma grande variedade de biomassas.

Os estudos demonstraram que as algas marinhas marrons, incluindo a *Sargassum sp.*, apresentam enorme potencial para ser utilizada como material bioissorvente visando sua aplicação em condições reais. Além disso, a grande disponibilidade de algas marinhas no mundo e também no Brasil, inclusive sendo considerada um resíduo em regiões turísticas por promover um ambiente desagradável, torna a alga marinha um material de baixíssimo custo e prontamente disponível.

No entanto, embora a alga marinha *Sargassum sp.* tenha sido efetivamente utilizada para bioissorção de íons metálicos em sistemas contínuos em condições de laboratório, as dificuldades de empacotamento do leito e operação das colunas de leito fixo em grande escala têm dificultado sua aplicação em processos de bioissorção como uma tecnologia para o tratamento de efluentes. Como apresentado, a alga marinha *Sargassum sp.* apresenta todos

os requisitos necessários para a produção de um bioissorvente com as características adequadas para a bioissorção de íons metálicos por meio da extração do alginato. Além disso, o resíduo da extração pode ser incorporado às esferas de alginato devido ao potencial remanescente de bioissorção, aproveitando completamente a biomassa. No levantamento bibliográfico realizado, do nosso conhecimento não foi observada nenhuma pesquisa que tenha aproveitado completamente a alga marinha *Sargassum sp.* para a produção de um único material bioissorvente.

Além disso, indústrias de galvanoplastia enfrentam bastante dificuldade no tratamento de efluentes contendo íons metálicos. Em geral, a tecnologia de precipitação química é a mais empregada no tratamento destes efluentes e apresenta uma eficiência bastante elevada na remoção de íons metálicos em efluentes com concentrações elevadas. Entretanto, quando a concentração destes íons atinge valores entre 10 a 100 mg L⁻¹, a quantidade de reagente requerida para elevar ainda mais o pH e diminuir a solubilidade destes íons metálicos torna-se bastante elevada e em muitos casos impraticáveis. Desta forma, a bioissorção de íons metálicos pode ser utilizada como um tratamento complementar com o objetivo de melhorar as características dos efluentes contendo espécies metálicas tóxicas e promover o descarte adequado do efluente nos recursos hídricos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Biomassa – alga marinha *Sargassum sp.*

A alga marinha *Sargassum sp.* (Figura 3.1) foi adquirida junto à Associação dos Produtores de Algas de Flecheiras e Guajirú – APAFG, localizada em Trairi-CE, Brasil. O mesmo lote de alga foi utilizado durante toda a pesquisa.

A alga marinha foi lavada com água corrente para a remoção de impurezas, enxaguada com água destilada e, posteriormente, submetida à secagem em estufa a 60 °C por 48 horas, conforme proposto por Cossich (2000). A alga marinha seca foi triturada e separada por peneiramento: as partículas com diâmetro superior a 2,0 mm foram utilizadas nos processos de extração do alginato, enquanto que as partículas com diâmetro médio de 1,70 mm foram utilizadas nos experimentos de bio sorção em batelada quando se utilizou a alga marinha *Sargassum sp. in natura*.



Figura 3.1 – Alga marinha *Sargassum sp.* coletada em Trairi-CE, Brasil

3.2. Soluções sintéticas de Ni^{2+} e Cu^{2+}

As soluções sintéticas de níquel e cobre utilizadas nos experimentos de bio sorção foram preparadas a partir da dissolução de sais sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, marca Synth) e sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, marca Synth) em água destilada.

Todas as análises quantitativas da concentração dos íons metálicos em solução foram realizadas em espectrofotômetro de absorção atômica (AAS) (VARIAN - SpectrAA 50B) e as faixas de concentração utilizadas para cada elemento estão descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Faixas de concentração e parâmetros operacionais utilizados no AAS

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Largura da fenda (nm)	Faixa de concentração (mg L ⁻¹)
Níquel	352,4	0,5	1-100
Cobre	327,4	0,2	0,1-24
Cálcio	239,9	0,2	2-800
Magnésio	202,6	1,0	0,15-20
Sódio	330,2	0,5	2-400
Potássio	769,9	1,0	1-6
Zinco	213,9	1,0	0,01-2
Ferro	248,3	0,2	0,06-15
Chumbo	244,8	0,2	0,1-15
Alumínio	309,3	0,5	0,3-250
Cromo	357,9	0,2	0,06-15

3.3. Extração do alginato de sódio da alga marinha *Sargassum sp.*

Com a finalidade de produzir um bioissorvente imobilizado em alginato a partir da alga marinha *Sargassum sp.* com as características adequadas para a utilização em sistemas contínuos no processo de bioissorção, foi realizada a extração do alginato de acordo com a metodologia proposta por McHugh's (1987) com algumas modificações. Uma fração de 10 g da alga marinha *Sargassum sp.* seca foi colocada em contato com uma solução de formaldeído (0,40%) por um período de pelo menos 12 h e, posteriormente, a biomassa foi enxaguada com água destilada e posta em contato com uma solução de ácido clorídrico (0,10 mol L⁻¹) por 2 h.

Segundo McHugh's (1987), os tratamentos em solução de formaldeído e ácido clorídrico, que antecedem o processo de extração do alginato, são necessários para a remoção dos compostos fenólicos, clarificação da biomassa e dessorção dos cátions previamente ligados à alga marinha em ambiente natural, como o cálcio, magnésio, sódio e potássio. A remoção de compostos fenólicos é importante porque esses compostos promovem a diminuição da viscosidade do alginato de sódio obtido por meio da extração alcalina,

enquanto que os metais alcalinos e alcalinos-terrosos interferem na capacidade de solubilização do alginato de sódio.

Após tratamentos, a alga marinha foi novamente enxaguada com água destilada e a extração propriamente dita foi realizada em solução de carbonato de sódio (2%) (Na_2CO_3 , Anidrol) por 5 horas, com e sem agitação mecânica de 120 rpm, e avaliada em diferentes condições de temperatura: 40, 60 e 80 °C, em duplicata. O alginato presente na alga marinha *Sargassum sp.* em contato com o sódio em excesso é convertido em alginato de sódio, solúvel em água.

A solução extraída foi inicialmente separada da biomassa utilizando um coador de pano e, posteriormente, centrifugada e filtrada a vácuo em funil de Büchner utilizando papel filtro qualitativo para a eliminação de resíduos de alga e impurezas. Álcool etílico absoluto (Anidrol) foi adicionado na mesma proporção da solução extraída para precipitar o alginato e retirar a água. O alginato de sódio precipitado foi seco em estufa a 60 °C durante 24 h, triturado e armazenado em recipiente fechado.

A biomassa retida durante a etapa de filtração, nomeada de resíduo da extração, foi lavada com água clorada, enxaguada com água destilada e seca em estufa a 60 °C. Posteriormente, o resíduo da extração foi também avaliado no processo de bioadsorção e caracterizado.

3.4. Produção das esferas de alginato extraído e do bioadsorvente imobilizado

Para avaliação do potencial de bioadsorção do alginato extraído da alga marinha *Sargassum sp.* foram preparadas esferas de alginato de cálcio utilizando o método de gotejamento citado por de-Bashan e Bashan (2010). O alginato de sódio extraído foi solubilizado em água destilada na concentração de 2% (m/v) e a solução obtida foi gotejada por meio de uma bomba peristáltica com velocidade compatível ao gotejamento em solução aquosa de cloreto de cálcio (4% m/v) ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Anidrol), conforme ilustrado na Figura 3.2. As esferas de alginato de cálcio formadas permaneceram em contato com a solução de cloreto de cálcio por 4 h para sua completa gelificação. Em seguida, as esferas de alginato de cálcio foram enxaguadas com água destilada e armazenadas com água destilada, em recipiente fechado a 4 °C.

Testes preliminares foram realizados para determinar a altura do gotejamento adequada para a formação das esferas, uma vez que o gotejamento em uma distância elevada

poderia deformar as esferas que são instantaneamente gelificadas devido ao impacto na solução de cloreto de cálcio, enquanto o gotejamento em uma distância pequena poderia originar esferas no formato de gotas.

Procedimento similar foi realizado para a imobilização do resíduo da extração e obtenção do bioissorvente imobilizado. Uma fração de resíduo da extração na concentração de 2,0% (m/v), previamente triturado em partículas inferiores à 150 μm , foi adicionada a solução de alginato de sódio (1,5% m/v) que foi agitada para completa homogeneização e a solução foi gotejada em solução de cloreto de cálcio. A concentração de alginato de sódio e o teor de resíduo da extração foram previamente testadas quanto à formação das esferas, de forma a se produzir um bioissorvente com forma regular e com maior aproveitamento da biomassa.

Para garantir o bom funcionamento do sistema de gotejamento as soluções de alginato de sódio e resíduo da extração homogeneizadas foram submetidas ao peneiramento em peneiras convencionais com abertura inferior ao diâmetro da agulha de gotejamento, removendo aglomerados que poderiam provocar o entupimento e interromper o gotejamento.

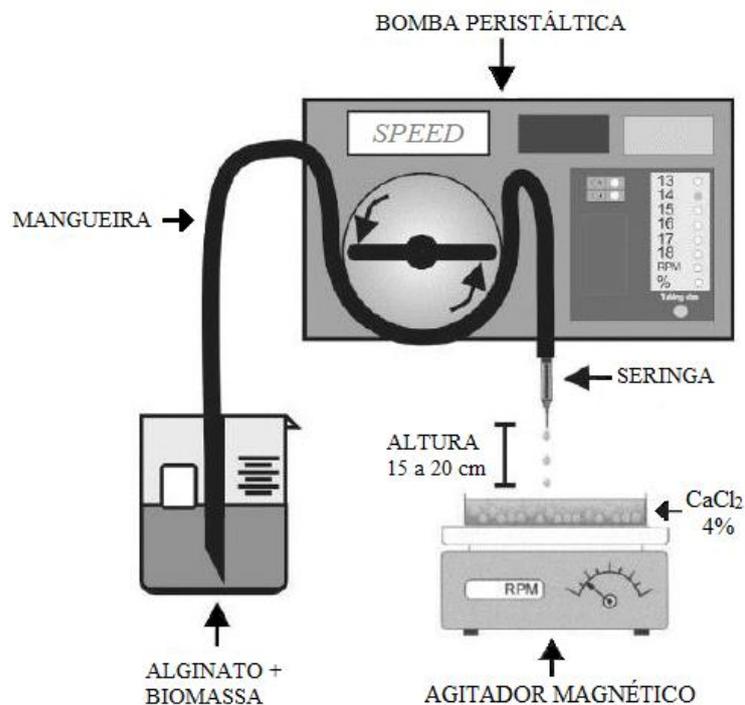


Figura 3.2 – Desenho esquemático da produção de esferas de alginato de cálcio por gotejamento (DE-BASHAN e BASHAN, 2010); adaptado pelo autor

3.5. Caracterização dos biossorventes

Os biossorventes produzidos (alginato de cálcio extraído e resíduo da extração), além da alga marinha *Sargassum sp. in natura*, foram caracterizados quanto à carga superficial (PCZ), à morfologia (MEV), à análise elementar da superfície (EDS), aos grupos funcionais (FTIR) e à composição química do metal biossorvido (DRX). As análises foram, em geral, realizadas antes e após biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} .

3.5.1. Ponto de carga zero

Os pontos de carga zero (pH_{PCZ}) da alga marinha *Sargassum sp. in natura*, alginato de cálcio extraído e resíduo da extração foram obtidos com o objetivo de determinar a carga superficial dos materiais, podendo ser um indicativo na prevalência de determinados grupos funcionais. A análise do pH_{PCZ} foi realizada de acordo com metodologia descrita por Oliveira *et al.* (2010) com algumas modificações. Nesta análise, uma quantidade de 0,05 g de biossorvente foi colocada em contato com 50 mL de solução de cloreto de sódio ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) que tiveram seu pH inicialmente ajustado em 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12, utilizando soluções de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio.

Estas soluções contendo o biossorvente foram mantidas em agitação constante de 150 rpm e temperatura de 30°C durante 24 h. Posteriormente, os valores finais do pH foram medidos e os resultados expressos por meio do gráfico de ΔpH vs $\text{pH}_{\text{inicial}}$. Os experimentos de pH_{PCZ} foram realizados em duplicata.

3.5.2. Microscopia eletrônica e espectroscopia de raio X

A microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia de raio X por dispersão de energia foram realizadas junto ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP-UEM) com o objetivo de caracterizar a morfologia e a superfície da alga marinha *Sargassum sp. in natura*, do alginato de cálcio extraído e do resíduo da extração.

As análises foram realizadas em um MEV de alto vácuo (Quanta 250) acoplado a um micro analisador de raio X (x-act, Oxford Instruments). Para análise em alto vácuo, as amostras foram metalizadas com ouro (Au) e submetidas às seguintes condições de análise: distância de 10 mm, magnificações de 500 a 10.000 vezes, tamanho do *spot* de 4-5 nm, tensão do feixe de voltagem de 20 kV e pressão de 10^{-6} Pa.

As amostras foram analisadas antes e após a biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} , utilizando as condições de máxima capacidade de biossorção.

3.5.3. Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica utilizada para a identificação de compostos ou grupos funcionais que fazem parte da estrutura do material e foi realizada junto ao Departamento de Física (DFI-UEM). As amostras foram maceradas para a produção de pastilhas com KBr (1% *m/m*) e analisadas utilizando um espectrofotômetro de FT-IR (Vertex 70v, Bruker) na região de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

Amostras da alga marinha *Sargassum sp. in natura*, do alginato de cálcio e do resíduo da extração foram analisadas antes e após biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} . Além disso, amostras de alginato de cálcio acidificado em pH 3,0 (protonado) e alginato de sódio foram também analisadas.

3.5.4. Cristalografia de difração de raios X

A cristalografia de difração de raios X é uma técnica utilizada para determinar a estrutura, composição e propriedades físicas de materiais e foi realizada junto ao Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI) do Departamento de Engenharia Química (DEQ-UEM).

Os espectros de difração de raios X (DRX) da alga marinha *Sargassum sp. in natura*, do alginato de cálcio extraído e do resíduo da extração antes e após a biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} foram obtidos utilizando um difratômetro de raios X (Shimadzu XRD-6000). As condições de operação foram as seguintes: faixa de varredura de 10,0 a 80,0 graus e velocidade de varredura de 2 graus min^{-1} .

As amostras foram previamente secas em estufa a 105°C e maceradas.

3.6. Biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} em batelada

3.6.1. Cinética de biossorção

O comportamento cinético da biossorção dos íons metálicos foi determinado com o objetivo de avaliar a taxa de biossorção em função do tempo e o tempo necessário para

atingir o equilíbrio de biossorção. Os experimentos foram realizados em duplicata utilizando 1 g de material biossorvente em contato com 1,0 L de solução metálica contendo as concentrações de $1,57 \text{ mmol}_{\text{Cu}} \text{ L}^{-1}$ ou $1,70 \text{ mmol}_{\text{Ni}} \text{ L}^{-1}$ (equivalentes à 100 mg L^{-1}). As soluções foram ajustadas inicialmente em pH 4,5 e mantidas sob agitação de 150 rpm e temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$. O valor do pH da solução foi definido por meio dos diagramas de especiação dos íons metálicos obtidos utilizando o software Hydra (Figuras 2.2 e 2.3).

Amostras foram coletadas em intervalos de tempo predeterminados e a quantidade de íons metálicos biossorvidos foi calculada de acordo com um balanço de massa realizado no sistema, e expresso pela Equação 3.1.

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

em que:

q_t = quantidade de íon metálico biossorvido no tempo “t” (mmol g^{-1});

C_i = concentração inicial do íon metálico na solução (mmol L^{-1});

C_t = concentração do íon metálico na solução no tempo “t” (mmol L^{-1});

V = volume da solução (L);

m_s = massa seca de material biossorvente (g).

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 2.3) e pseudo-segunda ordem (Equação 2.5) foram ajustados aos resultados experimentais por meio da regressão não linear (método *simplex*), utilizando o software OriginLab. O modelo de difusão para adsorventes esféricos (Equação 2.6) foi ajustado utilizando o método de otimização *downhill simplex* e a função objetivo dos mínimos quadrados para determinar o parâmetro ajustável do modelo (D_{eff}) (NELDER e MEAD, 1965).

3.6.2. Isoterma de biossorção

Os dados de equilíbrio da biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} foram obtidos em duplicata a partir de uma série de soluções (75 mL) com concentrações de 0 a $8,52 \text{ mmol L}^{-1}$ (equivalente à $0\text{-}500 \text{ mg L}^{-1}$) de níquel ou cobre em contato com 0,10 g de material biossorvente. As soluções foram mantidas sob agitação constante de 150 rpm, temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH controlado em 4,5, conforme necessário, com solução de ácido sulfúrico.

O tempo de contato utilizado nos experimentos foram baseados nos resultados das cinéticas de bioadsorção, adotando 2 h de margem para garantir que o equilíbrio de bioadsorção foi alcançado.

A capacidade de bioadsorção de níquel e de cobre dos bioadsorventes utilizados foi calculada a partir de um balanço de massa, descrito pela Equação 3.2.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m_s} \quad (3.2)$$

em que:

q_e = quantidade de íon metálico bioadsorvido no equilíbrio (mmol g^{-1});

C_e = concentração do íon metálico na solução em equilíbrio (mmol L^{-1}).

Os modelos de isoterma de Langmuir (Equação 2.6), Freundlich (Equação 2.7) e Sips (Equação 2.8) foram utilizados para ajustar os dados de equilíbrio por meio da regressão não linear (método *simplex*), utilizando o software OriginLab.

3.6.3. Efeito do pH da solução e da temperatura

Os efeitos do pH da solução e da temperatura sobre a bioadsorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} foram analisados utilizando condições de operação similares às condições utilizadas nas isotermas de bioadsorção, em duplicata. Uma quantidade de 0,10 g de bioadsorvente foi colocada em contato com 75 mL de solução metálica contendo $1,57 \text{ mmol}_{\text{Cu}} \text{ L}^{-1}$ ou $1,70 \text{ mmol}_{\text{Ni}} \text{ L}^{-1}$ (equivalente a 100 mg L^{-1}). O efeito do pH da solução foi analisado para os valores de pH controlados em 2, 3, 4,5 e 6, enquanto que o efeito da temperatura foi analisado para 20, 30, 40 e 50 °C.

3.6.4. Análise termodinâmica

Para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos do bioadsorvente imobilizado as isotermas foram avaliadas nas temperaturas de 20, 30 e 40°C. Em estudos de adsorção, vários métodos têm sido utilizados para calcular os parâmetros termodinâmicos, por exemplo, por meio das constantes de Langmuir, Freundlich, Henry e do coeficiente de partição. Neste trabalho, as constantes de Langmuir (b) e Henry (ou coeficiente de distribuição) (K_d), obtidas para o bioadsorvente imobilizado, foram utilizadas para calcular a constante de

equilíbrio termodinâmica (K_c) utilizando as Equações 3.3 e 3.4, conforme descrito por Liu (2009) e TRAN *et al.* (2016).

Enquanto os valores da constante b são convertidos diretamente em K_c , os valores de K_d são obtidos por meio do ponto de intersecção no gráfico de $\ln(q_e/C_e)$ vs C_e , extrapolando C_e a zero, conforme apresentado no Anexo II. Além disso, quando o estudo de adsorção é realizado em solução aquosa, b e K_d apresentam unidade de litro por mmol e litro por grama, respectivamente. Estes parâmetros foram convertidos em K_c adimensional multiplicando b por 55,5 e por 1000, e K_d por 1000 (LIU, 2009; MILONJIĆ, 2007; TRAN *et al.*, 2016; ZHOU e ZHOU, 2014).

$$K_c = 55.5 \times 1000 \times b \quad (3.3)$$

$$K_c = 1000K_d = q_e/C_e \quad (3.4)$$

em que, o fator 55,5 é o número de mols da água pura por litro e os fatores 1000 são o valor de conversão (1 mol \rightarrow 1000 mmol) na Equação 3.3 e a massa de 1 L de água pura na Equação 3.4.

Com isso, os parâmetros termodinâmicos, como a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), a variação da entalpia (ΔH°) e a variação da entropia (ΔS°), podem ser calculados de acordo com as leis da termodinâmica por meio das Equações 3.5 e 3.6.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_c) \quad (3.5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (3.6)$$

A equação de Van't Hoff (Equação 3.7) é obtida substituindo a Equação 3.5 na Equação 3.6. Desta forma, a variação da entropia e a variação da entalpia são determinadas a partir da inclinação e da intersecção da equação da reta de Van't Hoff no gráfico de $\ln(K_c)$ vs $1/T$:

$$\ln(K_c) = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3.7)$$

em que:

R = constante universal dos gases ($8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T = temperatura absoluta em Kelvin (K).

3.6.5. Ciclos de biossorção/dessorção

Os ciclos de biossorção e dessorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} no biossorvente imobilizado foram analisados ao longo de três ciclos em batelada, em duplicata. As etapas de biossorção foram realizadas sob condições similares às isotermas de biossorção. Uma quantidade de 0,10 g de biossorvente imobilizado foi colocado em contato com 75 mL de soluções metálicas contendo concentrações de $0,78 \text{ mmol}_{\text{Cu}} \text{ L}^{-1}$ ou $0,85 \text{ mmol}_{\text{Ni}} \text{ L}^{-1}$ (equivalente à 50 mg L^{-1}).

As etapas de dessorção foram realizadas durante 2 h, conforme experimentos preliminares, utilizando 20 mL de solução eluente: ácido clorídrico (pH 1,0) ou cloreto de cálcio acidificado ($0,50 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 3,0). Os eluentes ácidos e salinos acidificados foram utilizados conforme resultados obtidos anteriormente por Seolatto (2008).

A massa de metal dessorvida e a eficiência de dessorção (E_d) foram calculadas por meio das Equação 3.8 e 3.9, respectivamente:

$$m_d = C_d V \quad (3.8)$$

$$E_d(\%) = \frac{m_d}{m_{bio}} 100 \quad (3.9)$$

em que:

C_d = concentração do íon metálico dessorvida na solução eluente (mmol L^{-1});

V = volume da solução eluente (L^{-1});

m_d = massa do íon metálico dessorvida na solução eluente (mmol);

m_{bio} = massa de íon metálico biossorvida no material biossorvente (mmol).

3.7. Biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} em coluna de leito fixo

Os estudos em sistema contínuo foram realizados em uma coluna de aço inoxidável, encamisada, com 2,8 cm de diâmetro interno e 50 cm de altura, acoplada a uma bomba peristáltica na base da coluna (fluxo ascendente), conforme representado na Figura 3.3.

As condições de operação da coluna foram: temperatura de 30°C mantida por meio de um banho termostático; pH da solução de alimentação ajustado em 4,5 com solução de ácido sulfúrico; vazão de alimentação de 4 mL min^{-1} ; e a altura do leito fixada em 30 cm, conforme descrito por Barquilha *et al.* (2017) com algumas modificações.

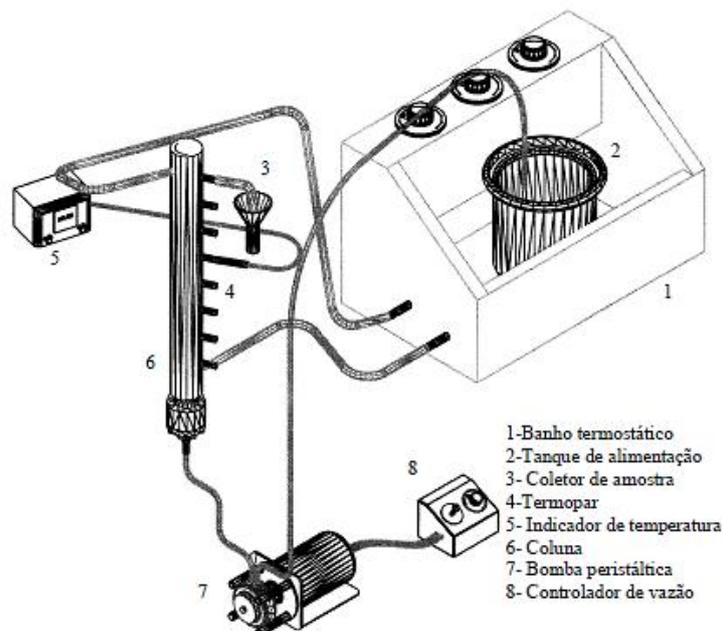


Figura 3.3 – Desenho esquemático do processo de bioadsorção em coluna de leito fixo (COSSICH, 2000)

A amostras foram coletadas ao longo do experimento na saída da coluna, em intervalos de tempo pré-determinados, a fim de se obter as curvas de ruptura (gráfico de C/C_0 vs t). Os experimentos foram realizados até que o equilíbrio de bioadsorção fosse alcançado no sistema, isto é, até que a concentração de saída atingisse valores próximos à concentração de alimentação ($C \cong C_0$).

Para a modelagem matemática dos resultados experimentais foi necessário ajustar uma isoterma em sistema dinâmico. Para tanto, a bioadsorção em coluna de leito fixo foi avaliada para as concentrações de alimentação de 0,50, 1,00, 1,50 e 3,00 mmol L^{-1} .

3.7.1. Capacidade de bioadsorção em coluna de leito fixo

A partir da curva de ruptura obtida nos experimentos em coluna de leito fixo, a capacidade de bioadsorção experimental do bioadsorvente imobilizado pode ser calculada utilizando a Equação 3.10:

$$q = \frac{C_0 Q}{1000 m_s} \int_0^t (1 - C/C_0) dt \quad (3.10)$$

em que:

q = capacidade de bioadsorção do íon metálico (mmol g^{-1});

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

C_0 = concentração do íon metálico na solução de alimentação (mmol L^{-1});

Q = vazão volumétrica da solução metálica (mL min^{-1});

m_s = massa seca do material bioissorvente (g);

t = tempo de operação da coluna (min).

3.7.2. Determinação da porosidade do leito (ϵ)

A porosidade do leito foi determinada de acordo com método descrito por Cossich *et al.* (2004). Após os experimentos de bioissorção em coluna de leito fixo, a coluna foi drenada para a remoção das soluções contendo metais, deixando a solução escoar por 24 h. Posteriormente, água foi alimentada à coluna por meio de uma bomba peristáltica. O volume de água necessário para preencher o leito (V_V) foi determinado pela diferença entre o volume de água inicialmente contido no reservatório e o volume de água remanescente após preenchimento da coluna.

Desta forma a fração de vazios no leito (porosidade) foi calculada utilizando a Equação 3.11:

$$\epsilon = \frac{V_V}{V_L} \quad (3.11)$$

em que, V_L é o volume total do leito (cm^3).

3.7.3. Zona de transferência de massa (ZTM)

O comprimento da zona de transferência de massa (ZTM) da coluna foi calculado por meio da Equação 3.12, conforme descrito por Módenes *et al.* (2018). O tempo de ruptura (t_b) foi definido como o tempo necessário para a concentração de saída atingir 5% da concentração de alimentação ($C/C_0 = 0,05$). O tempo de saturação (t_{sat}) foi definido como o tempo necessário para a concentração de saída atingir 95% da concentração de alimentação ($C/C_0 = 0,95$).

$$ZTM = \left(1 - \frac{t_b}{t_{sat}}\right)L \quad (3.12)$$

Sendo L o comprimento do leito (cm).

3.7.4. Modelagem matemática das curvas de ruptura

A modelagem matemática tem um papel fundamental no processo de ampliação de escala a partir de experimentos em laboratório para escala industrial. Modelos adequados podem ajudar a analisar os dados experimentais, identificar os mecanismos relevantes para o processo, prever as mudanças devido às diferentes condições de operação e otimizar o processo de bioabsorção (BORBA *et al.*, 2006).

Neste trabalho, o modelo empregado para descrever o processo de bioabsorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} em coluna de leito fixo no bioabsorvente imobilizado preparado a partir da alga marinha *Sargassum sp.* utilizou as seguintes considerações:

- i. dispersões axial e radial são desprezíveis na coluna de leito fixo;
- ii. propriedades físicas do bioabsorvente e do fluido são constantes;
- iii. porosidade uniforme ao longo da coluna;
- iv. condições de operação são isotérmica e isobárica;
- v. uma força motriz linear (*Linear Driving Force* – LDF) é utilizada para descrever o perfil de concentração no bioabsorvente;
- vi. a resistência à transferência de massa no filme externo é desprezível;
- vii. o equilíbrio de bioabsorção é descrito pela isoterma de Langmuir;

O modelo matemático foi obtido por meio da equação do balanço de massa para as fases líquida e sólida em coluna de leito fixo. O balanço de massa da concentração dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} na fase fluída pode ser descrito pela Equação 3.13:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_{\varepsilon} \frac{\partial C(t, z)}{\partial z} + \frac{\rho_L}{\varepsilon} \frac{\partial q(t, z)}{\partial t} = 0 \quad (3.13)$$

em que:

C = concentração do íon metálico (mmol L^{-1});

t = tempo de operação da coluna (min);

u_{ε} = velocidade intersticial da fase fluída (cm min^{-1});

z = altura do leito (cm);

ρ_L = densidade aparente do leito (g L^{-1});

ε = porosidade do leito (adimensional);

q = quantidade do íon metálico bioabsorvida (mmol g^{-1}).

Para a resolução da equação do balanço de massa na fase fluída, as seguintes condições inicial e de contorno foram utilizadas:

$$C(0, z) = 0 \quad (3.14)$$

$$C(t, 0) = \begin{cases} 0 & \text{p/ } t = 0 \\ C_0 & \text{p/ } t > 0 \end{cases} \text{ em } z = 0 \quad (3.15)$$

Assumindo que o biossorvente imobilizado apresenta volume de poros desprezível, e os mecanismos de biossorção na coluna de leito fixo envolvem a transferência de massa dos íons metálicos em solução em torno do biossorvente, troca iônica e complexação, a taxa de difusão no interior dos poros descrito pela lei de Fick foi substituída por uma expressão cinética simplificada (Equação 3.16) a fim de facilitar a resolução do sistema de equações diferenciais. Este modelo, conhecido como *linear driving force* (LDF), assume que a força motriz de transferência de massa para a fase sólida é linear com a concentração do soluto e a capacidade de biossorção no equilíbrio (q_e) pode ser obtida por meio da relação de equilíbrio descrita pela isoterma de Langmuir.

$$\frac{\partial q(t, z)}{\partial t} = -K_s(q(t, z) - q_e) \quad (3.16)$$

Para a resolução do modelo LDF, a seguinte condição inicial foi utilizada:

$$q(z, 0) = 0 \quad (3.17)$$

Para resolver este sistema de equações diferenciais parciais composto pela Equação 3.13 e 3.16, junto com as condições iniciais e de contorno descritas pelas Equações 3.14, 3.15 e 3.17, e a isoterma de Langmuir (Equação 2.11), o método das linhas foi utilizado (SCHIESSER, 1991). Este método transforma o sistema de equações diferenciais parciais em um sistema de equações diferenciais ordinárias. A sub-rotina DASSL desenvolvida por Petzold (1982), codificada em FORTRAN, foi utilizada para resolver o sistema de equações diferenciais ordinárias. O coeficiente de transferência de massa (K_s), único parâmetro ajustável, foi determinado utilizando o método de otimização Golden Section Search por meio da minimização da função objetivo (F_{obj}) (Equação 3.18):

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{C}{C_0} \right)^{exp} - \left(\frac{C}{C_0} \right)^{mod} \right]^2 \quad (3.18)$$

em que:

$(C/C_0)^{exp}$ = razão da concentração do íon metálico na saída e na alimentação experimental;

$(C/C_0)^{mod}$ = razão da concentração do íon metálico na saída e na alimentação do modelo.

3.8. Biossorção/dessorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} em coluna de leito fixo

O estudo do potencial de reutilização do biossorvente foi avaliado por meio da operação em três ciclos consecutivos de biossorção e dessorção em coluna de leito fixo. A biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} foi realizada para a concentração de 1 mmol L^{-1} , pH da solução de alimentação em 4,5, vazão da solução de alimentação de 4 mL min^{-1} e altura do leito de 30 cm.

Na dessorção foi utilizado como eluente uma solução de cloreto de cálcio (CaCl_2) com concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, acidificada em pH 3,0 com ácido clorídrico. Visando à utilização de um pequeno volume de solução eluente (500 mL), a dessorção foi dividida em duas etapas. A primeira etapa foi realizada em fluxo contínuo, utilizando 360 mL de solução eluente, devido à grande quantidade dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} dessorvida nos minutos iniciais, enquanto que a segunda etapa foi realizada com recirculação dos 140 mL restantes, com objetivo de exaurir a capacidade de dessorção do volume final do eluente.

A massa de íons metálicos dessorvida (m_d) foi calculada por meio da soma das duas etapas, contínua e recirculada, conforme a Equação 3.19:

$$m_d = \left[\frac{Q}{1000} \int_0^t C_{con} dt \right] + [C_{rec}V] \quad (3.19)$$

em que:

Q = vazão volumétrica da solução eluente (mL min^{-1});

C_{con} = concentração do íon metálico na solução eluente na saída da coluna durante a etapa fluxo contínuo (mmol L^{-1});

C_{rec} = concentração final do íon metálico na solução eluente durante a etapa de fluxo recirculado (mmol L^{-1});

V = volume da solução eluente utilizado na etapa de fluxo recirculado (L).

A eficiência de dessorção (E_d) foi calculada por meio da Equação 3.9.

A quantidade de íon metálico remanescente no biossorvente (q_r) foi calculada por meio da Equação 3.20:

$$q_r = q - \frac{m_d}{m_s} + q'_r \quad (3.20)$$

em que:

q'_r = quantidade de íon metálico remanescente no biossorvente no ciclo anterior (mmol g^{-1}).

3.9. Biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} em efluente de galvanoplastia

O efluente de galvanoplastia foi coletado em uma indústria localizada no noroeste do Paraná (Brasil). Os descartes de efluentes contendo níquel e cobre eram provenientes dos banhos de enxágue que sucedem os processos eletroquímicos. Uma vez que na indústria existe uma linha de descarte para da espécie metálica, foi possível coletar separadamente os efluentes de níquel, cobre ácido e cobre alcalino.

Devido à elevada concentração dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} ($> 1500 \text{ mg L}^{-1}$) e à presença de cianeto, oriundo dos banhos de cobre alcalino, os efluentes foram inicialmente tratados para oxidação do cianeto e precipitação química. Nestas etapas, reagentes comerciais, como a cal hidratada (tipo CH1) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 200 vol), foram utilizados com a finalidade obter efluentes com características similares às condições praticáveis de tratamento.

Os experimentos com o efluente de galvanoplastia foram realizados em batelada e em coluna de leito fixo. A Figura 3.4 apresenta o fluxograma das etapas empregadas no tratamento do efluente até a sua alimentação na coluna de biossorção com vazão de alimentação de 4 mL min^{-1} e temperatura de 30°C . Os experimentos foram realizados utilizando tanto efluentes simples de níquel e de cobre quanto para efluentes contendo ambos os metais misturados.

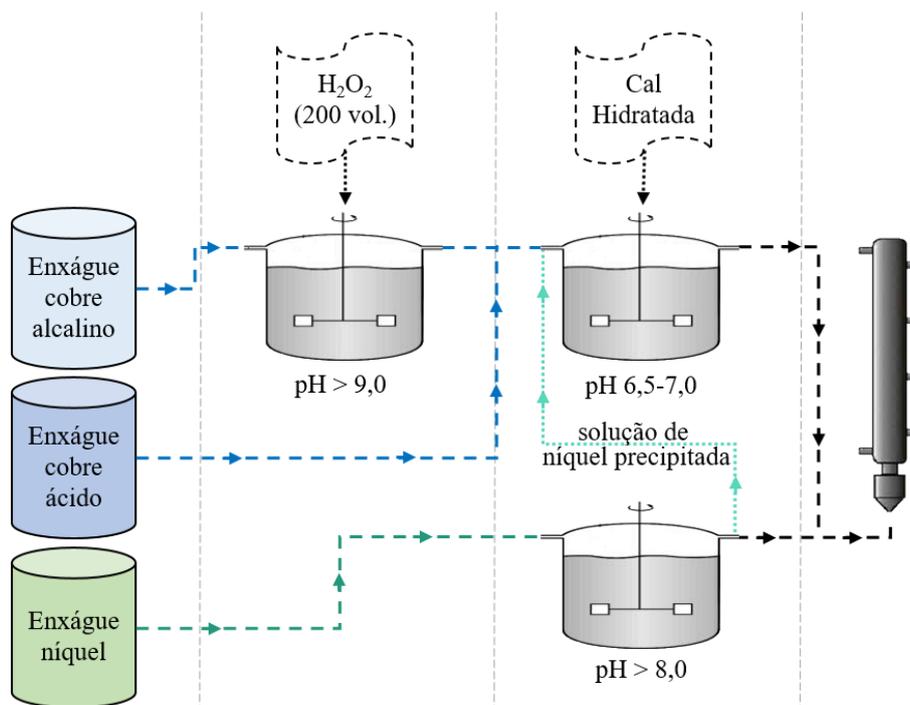


Figura 3.4 – Fluxograma do tratamento aplicado ao efluente da indústria de galvanoplastia do noroeste do Paraná

Ao contrário de soluções sintéticas, efluentes podem ser bastante complexos. Desta forma, as soluções antes e após a biossorção foram caracterizadas por diversos parâmetros e espécies metálicas, incluindo pH, DQO, sulfato, cloreto, cianeto, sódio, potássio, cálcio, magnésio, níquel, cobre, zinco, chumbo, alumínio, ferro e cromo, que podem ajudar a compreender os resultados obtidos.

3.10. Análise estatística dos modelos matemáticos

A fim de verificar a capacidade de predição dos modelos e sugerir quais modelos melhor se ajustaram aos resultados experimentais, foram utilizados, além do coeficiente de determinação (R^2), o critério de informação de Akaike corrigido (AIC_c) e o erro percentual médio absoluto (%EM).

O critério de informação de Akaike (AIC) é uma medida da distância entre os dados experimentais obtidos e o modelo candidato, acrescida de uma penalidade associada ao número de parâmetros do modelo. Segundo Burnham e Anderson (2002), o AIC fornece um simples, efetivo e objetivo meio para a seleção de um “melhor modelo aproximado” estimado para análise de dados e inferência. Se todos os modelos no conjunto assumem erros normalmente distribuído com uma variação constante, então o AIC pode ser facilmente calculado a partir da estatística de regressão de mínimos quadrados (Equação 3.23). Entretanto, se o número de amostras é pequeno com relação ao número de parâmetros estimados ($N/p < 40$) é recomendado o AIC corrigido (AIC_c), de acordo com a Equação 3.26:

$$AIC = N \log(\sigma_p^2) + 2p \quad (3.21)$$

$$\sigma_p^2 = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \mu_i)^2}{N} \right) \quad (3.22)$$

$$AIC_c = AIC + \frac{2p(p+1)}{N-p-1} \quad (3.23)$$

em que:

σ_p^2 = função de máxima verossimilhança do modelo;

y_i = i-ésimo valor experimental;

μ_i = y_i estimado pelo modelo candidato;

N = número de amostras;

p = número de parâmetros dos modelo candidato.

Desta forma, os modelos que apresentarem menor valor referente ao AIC_c são aqueles que melhor representam os resultados experimentais devido à maior simplicidade e capacidade de predição.

A medida do erro percentual médio absoluto ($\%EM$) também é utilizada para medir a distância entre os dados experimentais e o modelo candidato, entretanto, não apresenta penalização para o número de parâmetros. Por outro lado, apresenta um resultado mais interpretativo. Portanto, o $\%EM$ foi utilizado para seleção dos modelos cinéticos que não apresentam diferença quanto ao número de parâmetros. O $\%EM$ foi calculado por meio da Equação 3.24:

$$\%EM = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{exp} - q_{mod}}{q_{exp}} \right| \right) 100 \quad (3.24)$$

em que:

q_{exp} = quantidade de íon metálico bioissorvido experimental (mmol g^{-1});

q_{mod} = quantidade de íon metálico bioissorvido prevista pelo modelo (mmol g^{-1}).

3.11. Método simplificado da produção do bioissorvente imobilizado

Ao final dos experimentos realizados, uma simplificação do método de produção do bioissorvente imobilizado foi proposta com o objetivo de viabilizar seu uso, evitando o elevado consumo ou uma etapa de recuperação do álcool etílico utilizado na precipitação do alginato de sódio. Uma vez que a quantidade de biomassa após o processo de extração para a produção do bioissorvente imobilizada foi de 3,5 g (1,5 g de alginato e 2,0 g de resíduo da extração) para cada 100 mL de água destilada, a metodologia de extração foi modificada para garantir condições semelhantes de gotejamento.

Assim, uma quantidade de 10 g de alga marinha *Sargassum sp.* foi submetida ao processo de extração em 250 mL de solução de carbonato de sódio (2%), obtendo uma quantidade de até 4,0 g de biomassa para cada 100 mL de solução. Entretanto, durante as etapas de pré-tratamento com formaldeído e ácido clorídrico, compostos da biomassa podem ser lixiviados, diminuindo a massa de biomassa. Após extração, a solução contendo alginato solubilizado e o resíduo de alga foi triturada em liquidificador e gotejada em solução de cloreto de cálcio (4%), eliminando a etapa de precipitação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Extração do alginato da alga marinha *Sargassum sp.*

O processo de extração do alginato a partir da alga marinha *Sargassum sp.* foi realizado nas temperaturas de 40, 60 e 80 °C. A Figura 4.1 apresenta um fluxograma com imagens das etapas empregadas na extração alcalina do alginato de sódio a partir da alga marinha *Sargassum sp.*

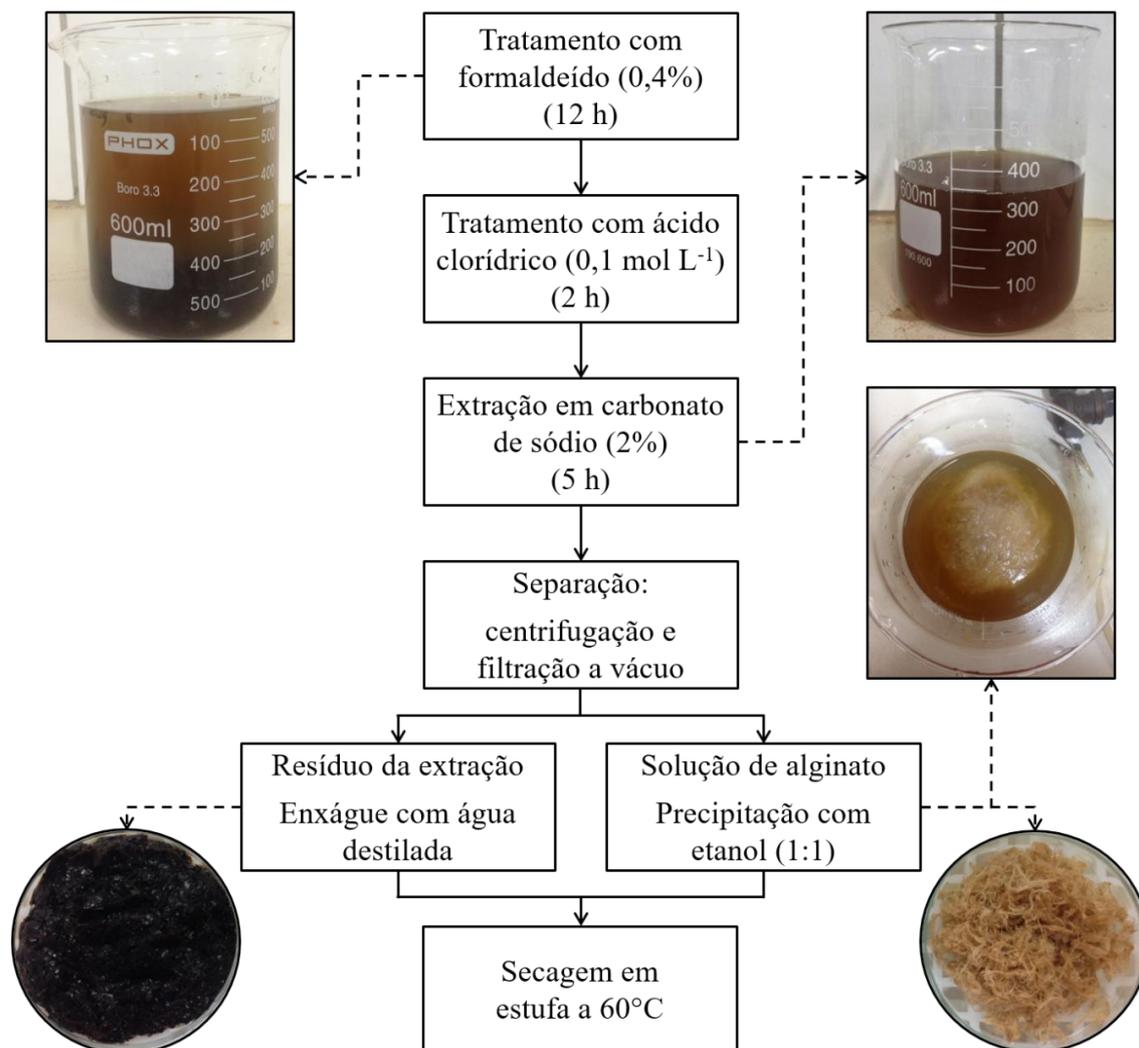


Figura 4.1 – Fluxograma da extração de alginato de sódio da alga marinha *Sargassum sp.*

Os rendimentos médios das extrações estão apresentados na Tabela 4.1. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura favoreceu a extração do alginato, uma vez que aumentou o rendimento médio.

Tabela 4.1 – Condições de extração e rendimento médio de alginato de sódio obtido a partir da *Sargassum sp.*

Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Agitação (120 rpm)	Rendimento médio (%)
40	5	Sim	19,80 ± 0,51
60	5	Sim	26,65 ± 0,06
80	5	Sim	30,79 ± 0,52
80	5	Não	28,64 ± 1,17

Embora a extração realizada com agitação de 120 rpm tenha apresentado maior rendimento médio de alginato de sódio extraído (não purificado), as etapas de separação e filtração da solução extraída foram dificultadas devido à maior deterioração da biomassa provocada pelo atrito constante da agitação. Uma vez que a extração de alginato de sódio com e sem agitação não apresentaram valores muito distantes, a condição de 80 °C sem agitação foi utilizada para as demais extrações do alginato de sódio.

A Tabela 4.2 apresenta os resultados da extração de alginato de sódio a partir de diferentes espécies de *Sargassum* relatados por outros autores, em que o método de extração alcalino foi utilizado. Os resultados obtidos estão de acordo com os valores já reportados. Entretanto, é importante destacar que diversos fatores podem influenciar na quantidade e composição de alginato nas algas marinhas marron, como a espécie de alga, a localização de coleta e as condições climáticas em que a alga se desenvolve. Davis *et al.* (2003b) sugeriram que o alginato compõem até 40% da massa seca das algas marinhas marrons.

Tabela 4.2 - Rendimento da extração de alginato de sódio a partir de algas marinhas da espécie *Sargassum* obtidas por outros autores

Espécie	Temperatura (°C)	Rendimento (%)	Referência
<i>Sargassum vulgare</i>	60-80	16,9	Torre <i>et al.</i> (2007)
<i>Sargassum filipendula</i>	80	17,2	Bertagnolli <i>et al.</i> (2014)
<i>Sargassum filipendula</i>	80	25,0	Kleinübing <i>et al.</i> (2009)
<i>Sargassum fluitans</i>	80	24,5	Davis <i>et al.</i> (2004)
<i>Sargassum oligocysum</i>	80	20,5	Davis <i>et al.</i> (2004)

4.2. Produção das esferas de alginato de cálcio e do bioissorvente imobilizado

Segundo Davis *et al.* (2004) o método de extração do alginato influencia diretamente na viscosidade da solução de alginato de sódio. Desta forma, para a produção das esferas de alginato de cálcio e do bioissorvente imobilizado foram avaliadas algumas condições como a altura e a velocidade de gotejamento. Ambos esses parâmetros são fortemente afetados pela viscosidade da solução, ou seja, da qualidade e quantidade de alginato na solução. Além disso, a velocidade da bomba peristáltica depende também do diâmetro da mangueira utilizada, sendo ajustada apenas para que ocorresse a vazão em gotas.

Os testes preliminares referentes à altura do gotejamento (distância entre a agulha e a solução de cloreto de cálcio) mostraram que a altura de 20 cm promovia a gelificação de esferas com forma bastante irregular, que foi atribuído ao impacto das gotas na solução de cloreto de cálcio. Por outro lado, a altura de 10 cm promovia a gelificação de esferas no formato de gotas.

Desta forma, uma altura intermediária de 15 cm foi fixada, obtendo esferas de alginato de cálcio com forma arredondada, bastante regular e diâmetro entre 3 e 3,5 mm utilizando a solução de alginato de sódio com concentração de 2% (m/v), conforme apresentado na Figura 4.2a. A produção do bioissorvente imobilizado (Figura 4.2), visando ao maior aproveitamento da biomassa, foi realizada utilizando uma solução de alginato de sódio com concentração 1,5% (m/v), na qual foi incorporado o resíduo da extração na concentração de 2,0% (m/v), obtendo uma razão de alginato de sódio e resíduo da extração de 3:4.



Figura 4.2 – Esferas de (a) alginato de cálcio e (b) bioissorvente imobilizado preparadas utilizando o método de gotejamento

É importante destacar que, para a produção do bioissorvente imobilizado deve-se avaliar a quantidade de alginato de sódio e de resíduo da extração. O alginato, além de interferir na viscosidade da solução, deve estar em uma concentração que garanta formação de uma matriz consistente e rígida durante a etapa de gotejamento e, conseqüentemente, gelificação. O resíduo da extração foi adicionado visando a um maior aproveitamento da biomassa devido à capacidade de remoção de íons metálicos remanescente. Entretanto, grandes quantidades de resíduo tornam a solução de alginato pastosa e dificulta o seu escoamento para o gotejamento.

4.3. Caracterização dos bioissorventes *Sargassum sp. in natura*, alginato de cálcio extraído e resíduo da extração

4.3.1. Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Os valores do pH_{PCZ} foram obtidos por meio do gráfico de ΔpH vs pH_{inicial} e corresponde à intersecção com o eixo X, conforme apresentado na Figura 4.3. Os valores do pH_{PCZ} medidos foram: 6,5 para a alga marinha *Sargassum sp.*, 7,0 para o resíduo da extração e 8,6 para o alginato de cálcio extraído. A variação de pH nos valores 2,0 e 12,0 foram praticamente nulas devido às condições extremas dos íons H⁺ e OH⁻. Desta forma, esses pontos foram removidos para não gerar uma interpretação errada dos resultados.

O ponto de carga zero é um parâmetro importante para compreender a superfície química de um material em solução aquosa. Em soluções com pH inferior ao pH_{PCZ}, o bioissorvente está protonado e sua superfície está carregada positivamente, promovendo um efeito de repulsão eletrostática para metais catiônicos. Por outro lado, em soluções com pH superior ao pH_{PCZ}, o bioissorvente encontra-se desprotonado e sua superfície está carregada negativamente, favorecendo a taxa de bioissorção de metais catiônicos devido ao forte efeito da atração eletrostática (LIU *et al.*, 2018).

Como em soluções com pH superior à 5,0 pode ocorrer a precipitação dos íons Ni²⁺ e Cu²⁺, interferindo nos resultados de bioissorção, os experimentos de bioissorção foram conduzidos utilizando soluções ajustadas em pH 4,5. Os valores do pH dessas soluções foram monitorados e corrigidos ao longo dos experimentos. Desta forma, nos experimentos de bioissorção a superfície dos bioissorventes estava desprotonadas.

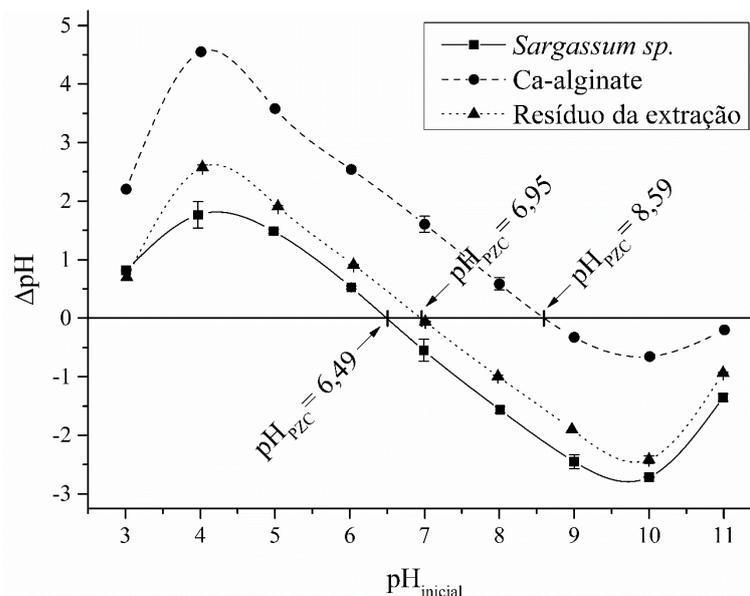


Figura 4.3 – Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) da alga marinha *Sargassum sp.* *in natura*, do alginato de cálcio e do resíduo da extração ($T = 30^{\circ}\text{C}$; 150 rpm)

4.3.2. Micrografia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X

As Figuras 4.4 e 4.5 apresentam as micrografias eletrônicas e os espectros de raio X da lâmina e do estipe da alga marinha *Sargassum sp.* antes e após a biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} . As micrografias eletrônicas mostram que a superfície da alga marinha *Sargassum sp.* é colonizada por distintas diatomáceas com uma distribuição não homogênea, portanto, os espectros de raios X foram analisados sobre áreas e pontos específicos relacionados à superfície dos biossorbentes e das diatomáceas. De acordo com os espectros de raio X, as composições elementares das superfícies da alga marinha, lâmina e estipe, são bastante similares e contribuem para o processo de biossorção dos íons metálicos. Os espectros de raio X indicam a presença de metais leves, tais como cálcio, magnésio, potássio e sódio, e traços de alumínio na superfície da alga marinha *Sargassum sp.*, os quais são comuns em ambientes marinhos. De acordo com Oliveira *et al.* (2014), estes compostos podem estar adsorvidos ou precipitados na superfície das algas marinhas como sais, óxidos e hidróxidos. Na Figura 4.5 se observa que os picos desses metais diminuíram ou desapareceram tanto nas lâminas quanto nos estipes após a biossorção, sugerindo que esses íons atuam provavelmente como trocadores iônicos com os íons Ni^{2+} e Cu^{2+} .

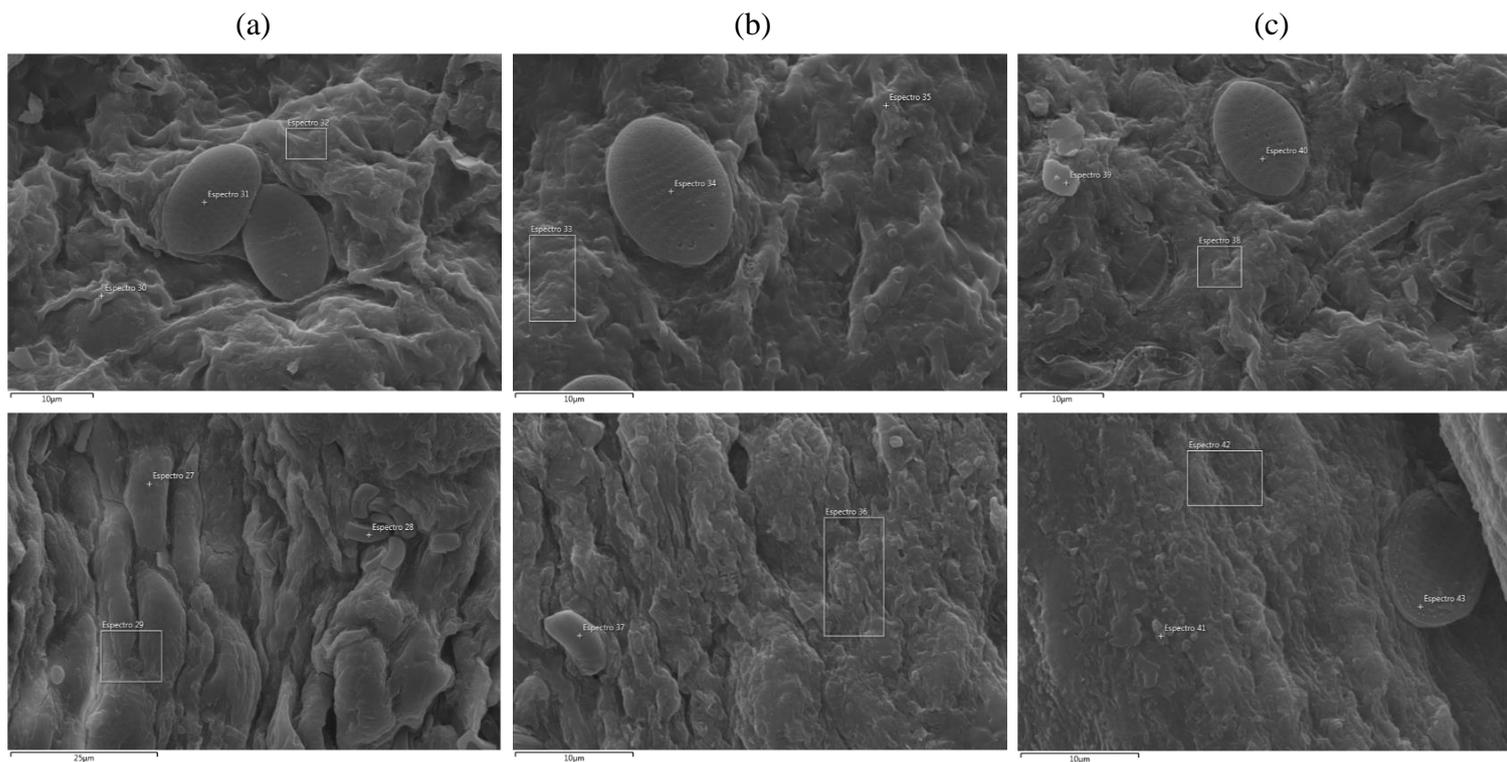


Figura 4.4 – Micrografia eletrônica de varredura com magnificação de 5.000-10.000x das lâminas e dos estipes da alga marinha *Sargassum sp.* (a) antes e após bioissorção dos íons
(b) Ni^{2+} e (c) Cu^{2+}

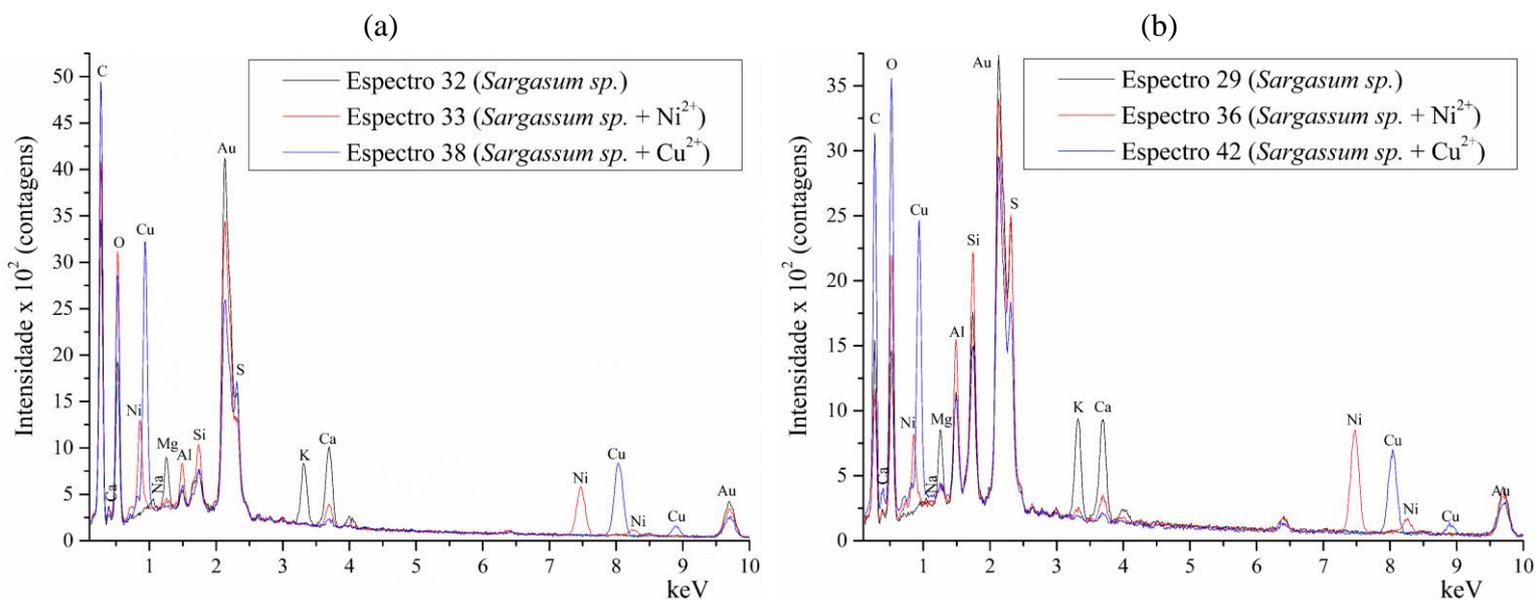


Figura 4.5 – Espectros de raio X das (a) lâminas e (b) estipes da alga marinha *Sargassum sp.* antes e após a bioissorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+}

As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam as micrografias eletrônicas e os espectros de raio X do alginato de cálcio. Os espectros de raio X do alginato de cálcio extraído da alga marinha *Sargassum sp.* foram realizados para toda a área da micrografia eletrônica, uma vez que sua superfície é bastante homogênea. A superfície do alginato apresenta elevada quantidade de íons cálcio adsorvida como resultado da sua polimerização iônica em solução de cloreto de cálcio. O mecanismo de troca iônica entre os íons Ca^{2+} e os íons Ni^{2+} e Cu^{2+} foi também observado no alginato, uma vez que os picos de cálcio diminuíram significativamente após a biossorção (Figura 4.7).

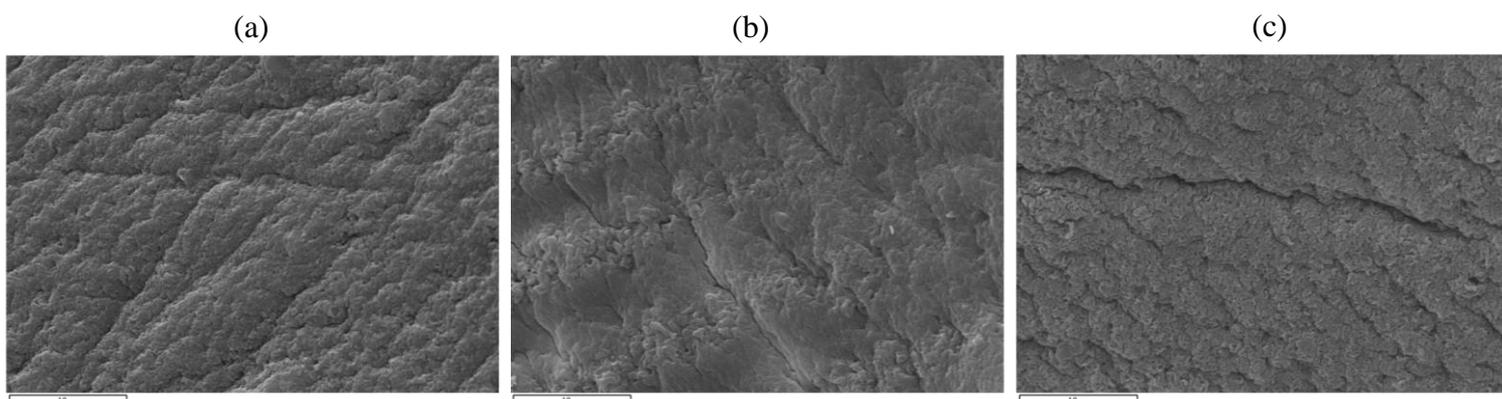


Figura 4.6 – Micrografia eletrônica de varredura com magnificação de 10.000x do alginato de cálcio (a) antes e após biossorção dos íons (b) Ni^{2+} e (c) Cu^{2+}

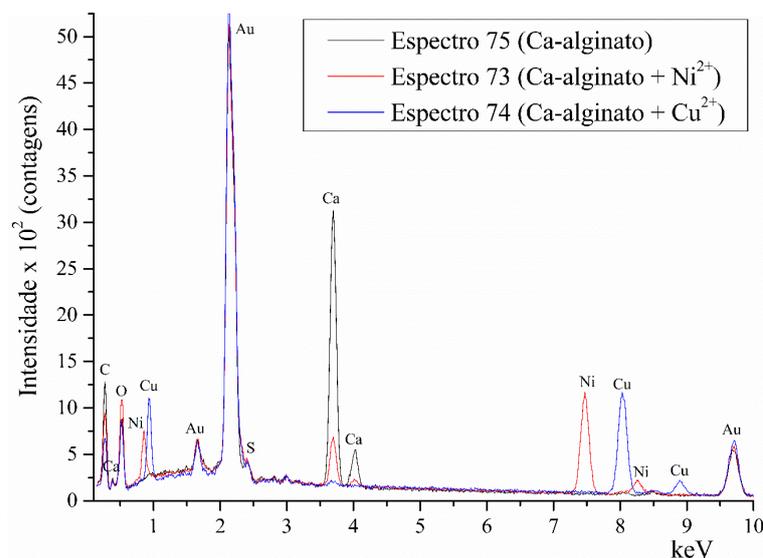


Figura 4.7 – Espectros de raio X alginato de cálcio antes e após a biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+}

As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam as micrografias eletrônicas e os espectros de raio X do resíduo da extração. Mesmo após as etapas de extração do alginato, a superfície do resíduo da extração ainda apresentou traços de diatomáceas com uma distribuição não homogênea. Portanto, os espectros de raios X (Figura 4.9) também foram analisados sobre áreas e pontos específicos. Embora o resíduo da extração apresente traços de outros metais leves em sua superfície, o sódio é o metal predominante como resultado da extração do alginato em solução com sódio em excesso. Conseqüentemente, o sódio atua como trocador iônico para com os íons Ni^{2+} e Cu^{2+} . Comparando as micrografias eletrônicas da alga marinha *Sargassum sp.* (Figura 4.4) e do resíduo da extração (Figura 4.8) é observado uma aparência menos “volumosa” do resíduo da extração, que pode ser atribuído à extração do alginato que compõe a camada externa da parede celular.

Além disso, os picos de metais leves, especialmente os íons cálcio, diminuíram após biossorção dos íons Ni^{2+} , enquanto praticamente desapareceram após biossorção dos íons Cu^{2+} , tal comportamento é atribuído às diferentes afinidades com as espécies metálicas e à competitividade entre os íons liberados e os íons Ni^{2+} e Cu^{2+} .

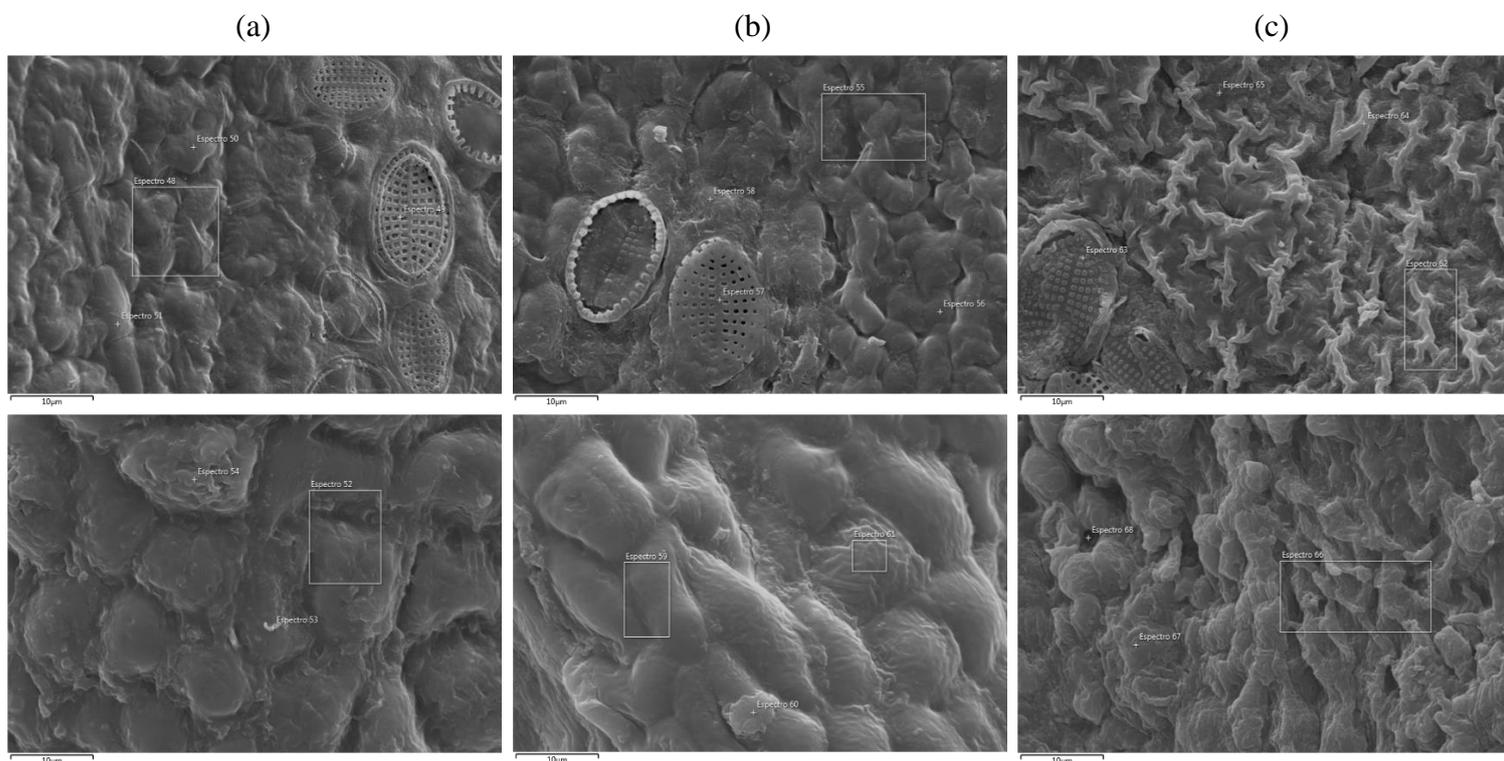


Figura 4.8 – Micrografia eletrônica de varredura com magnificação de 7.000x das lâminas e dos estipes do resíduo da extração (a) antes e após biossorção dos íons (b) Ni^{2+} e (c) Cu^{2+}

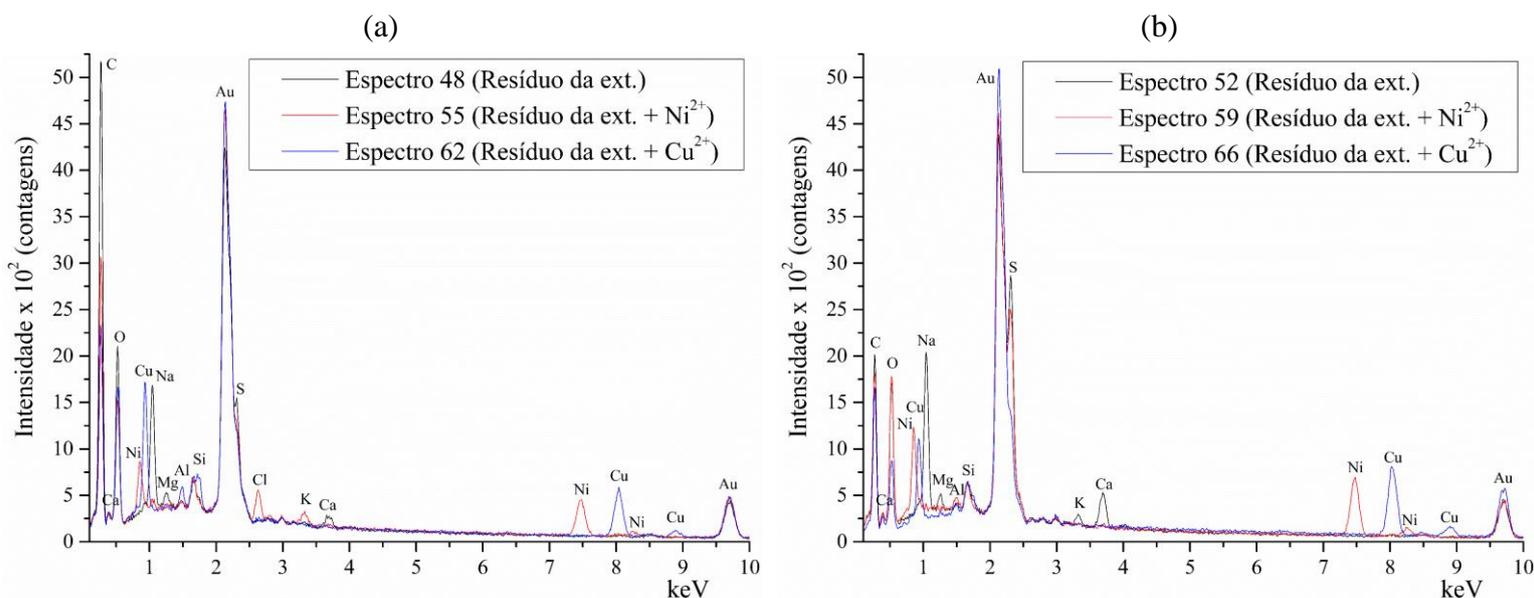


Figura 4.9 – Espectros de raio X das (a) lâminas e (b) estipes do resíduo da extração antes e após a bioacumulação dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+}

Espectros de raio X realizados sobre as diatomáceas identificadas na alga marinha *Sargassum sp.* foram também realizados antes e após a bioacumulação dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} (Anexo I). Os espectros de raio X das diatomáceas indicam picos bastante intensos de silício (Si) que são bastante característicos desses organismos unicelulares, os quais são recobertos por uma carapaça constituída de sílica (SiO_2). Além disso, os espectros mostram a presença de íons Ni^{2+} e Cu^{2+} sobre as diatomáceas após a bioacumulação. Entretanto, não está claro se as diatomáceas contribuem para o processo de bioacumulação ou simplesmente não inibem o processo.

4.3.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de FTIR da alga marinha *Sargassum sp.*, alginato de cálcio e resíduo da extração antes e após a bioacumulação dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} estão apresentados na Figura 4.10. Além disso, foram apresentados os espectros do alginato em sua forma extraída (alginato de sódio) e do alginato de cálcio protonado (acidificado em pH 3,0). Os espectros de FTIR foram apresentados nas escalas de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ e de $1800\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ (“*fingerprint*” das amostras).

a) Espectros de FTIR da alga marinha *Sargassum sp.*

De acordo com a Figura 4.10 (itens “a” e “A”), foram identificadas bandas de carboxilato (COO^-) características de ácidos carboxílicos ligados à metais (leves, níquel ou cobre) na região de 1635 ± 4 e 1427 ± 2 cm^{-1} . Além disso, especialmente após a biossorção, pode ser observada uma ligeira deformação na região de 1730 cm^{-1} , indicando traços de ácido carboxílico devido à biossorção realizada em soluções levemente acidificadas (pH 4,5) (OLIVEIRA *et al.*, 2014; SHENG *et al.*, 2004; SILVERSTEIN *et al.*, 1981). Segundo Davis *et al.* (2003) as bandas de carboxilato são atribuídas principalmente ao polissacarídeo alginato. Bandas na região de 1529 cm^{-1} são atribuídas à amida secundária (N-H), enquanto que as bandas de amida primária (C=O) ocorrem na região de 1650 cm^{-1} e são frequentemente sobrepostas pela banda de carboxilato (OLIVEIRA *et al.*, 2014; SILVERSTEIN *et al.*, 1981). O forte deslocamento nas bandas de amida secundária após a biossorção (1529 $\text{cm}^{-1} \rightarrow 1551$ e 1547 cm^{-1}) sugerem a contribuição deste grupo na remoção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} . As bandas largas em 1252 ± 4 cm^{-1} são atribuídas ao grupo sulfonato, como resultado da formação de sais a partir do ácido sulfônico presentes nos polissacarídeos sulfatados (fucoidana) e os íons metálicos (SHENG *et al.*, 2004; SILVERSTEIN *et al.*, 1981). De acordo com Davis *et al.* (2003), o grupo de ácido sulfônico desempenha um papel secundário na biossorção de íons metálicos em algas marinhas marrons, exceto quando as ligações ocorrem em valores baixos de pH.

As bandas em 1034 cm^{-1} são atribuídas às vibrações C-O e C-O-C de grupos funcionais éter e álcool, respectivamente. Estas bandas são frequentemente atribuídas aos açúcares (SHENG *et al.*, 2004). Não está claro se estes grupos estão envolvidos na biossorção porque as bandas são bastante similares em forma e intensidade.

b) Espectro de FTIR do alginato de cálcio extraído

Com base nos espectros na Figura 4.10 (itens “b” e “B”), está claro a significativa contribuição do alginato para os grupos de carboxilato na alga marinha *Sargassum sp.* Os espectros de FTIR para o alginato de sódio e alginato de cálcio, antes e após a biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} , são muito similares, ocorrendo apenas pequenos deslocamentos de banda. Este comportamento pode ser atribuído ao mecanismo de biossorção envolver a troca iônica, promovendo pequenas alterações nas frequências das bandas. Como comentado anteriormente, os grupos de carboxilato são resultados da ligação entre o ácido carboxílico

e os íons metálicos, assim, a acidificação do alginato de cálcio em pH 3,0 deu origem a uma nova banda em 1734 cm^{-1} atribuída à presença de grupos carbonila (C=O) deslocados como éster carboxílico, alginato na forma de ácido livre (ácido algínico) (EL ATOUANI *et al.*, 2016; FOUREST e VOLESKY, 1996). Bandas na região de $1200\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas aos grupos de éter e álcool dos anéis piranosídicos no alginato, em que a principal alteração ocorreu apenas após a biossorção dos íons Cu^{2+} , aumentando a intensidade da banda em 1088 cm^{-1} . Este comportamento poderia justificar a maior capacidade de biossorção dos íons Cu^{2+} . Bandas na região de $950\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ são frequentemente atribuídas aos resíduos ácidos manurônicos e gulurônicos em alginato (EL ATOUANI *et al.*, 2016; FAWZY *et al.*, 2017; LEAL *et al.*, 2008).

c) Espectro de FTIR do resíduo da extração

Os espectros obtidos para o resíduo da extração, Figura 4.10 (itens “c” e “C”), são bastante similares aos espectros da alga marinha *Sargassum sp.* Entretanto, ainda que existam traços de alginato remanescente no resíduo da extração, a evidência de sua extração pode ser atribuída à redução na intensidade da banda em 1420 cm^{-1} , uma vez que os grupos de carboxilato são atribuídos principalmente ao alginato. Enquanto que a banda em 1650 cm^{-1} permanece intensa devido à sobreposição entre as bandas de carboxila e amida primária. Portanto, mesmo que ainda exista traços de alginato no resíduo, a sua capacidade de biossorção também pode ser atribuída à presença dos grupos amida (proteínas e aminoácidos) e sulfonatos (fucoidana).

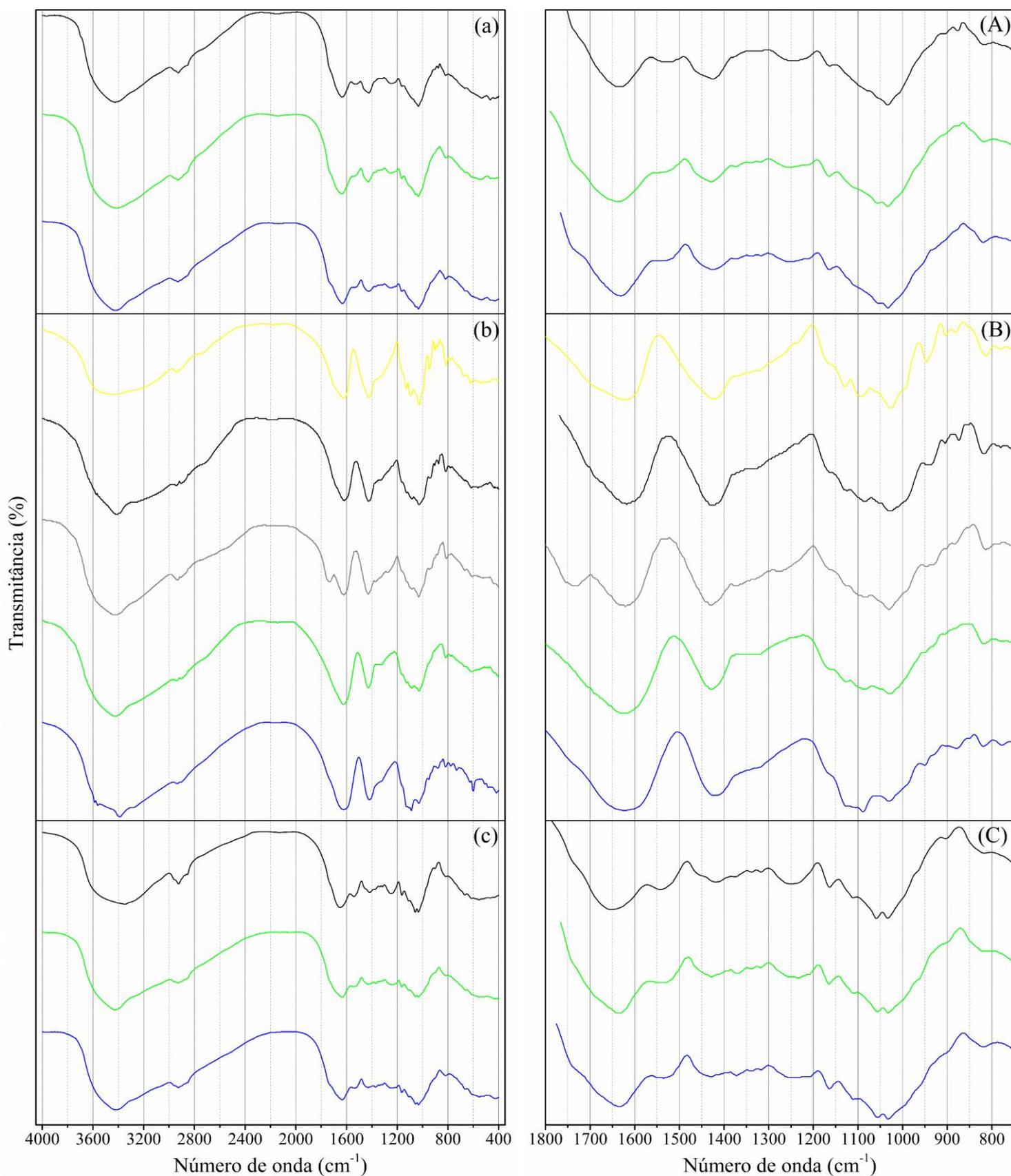


Figura 4.10 – Espectros de FTIR (—) antes e após bioacumulação dos íons (—) Ni^{2+} e (—) Cu^{2+} na (a e A) alga marinha *Sargassum sp.*, no (b e B) alginato de cálcio e no (c e C) resíduo da extração, (—) alginato de sódio e (—) alginato protonado

4.3.4. Difração de raios X

A Figura 4.11 mostra os espectros de difração de raio X antes e após a biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} . Os espectros da alga marinha *Sargassum sp.*, do alginato de cálcio extraído e do resíduo da extração indicam que os materiais são predominantemente amorfos. Entretanto, os espectros da alga marinha *Sargassum sp.* indicam vários picos intensos de estruturas cristalinas que, conforme análise realizada em uma base de dados por meio do software X'Pert HighScore, são atribuídos à silicatos (SiO_2), os quais foram atribuídos às diatomáceas e aos minerais de ambiente marinho aderidos à superfície das algas marinhas.

Por outro lado, os espectros dos biossorbentes indicam picos de difração relativamente amplos e pouco intensos na região de 13° a 23° , os quais podem ser atribuídas às ligações de um composto orgânico com íons metálicos (quelação), originando estruturas de baixa cristalinidade (FERNANDO *et al.*, 2018). De acordo com LI *et al.* (2007), devido à baixa cristalinidade, tamanho lateral pequeno e zonas de junção defeituosas, os padrões de difração do alginato de cálcio são sempre bastante pobres, o que torna difícil uma interpretação conclusiva, o mesmo se aplica à alga marinha e ao resíduo da extração. Devido às intensidades elevadas nos picos relacionados aos materiais silicatos, este comportamento pode não ser facilmente percebido nos espectros da alga marinha *Sargassum sp.*

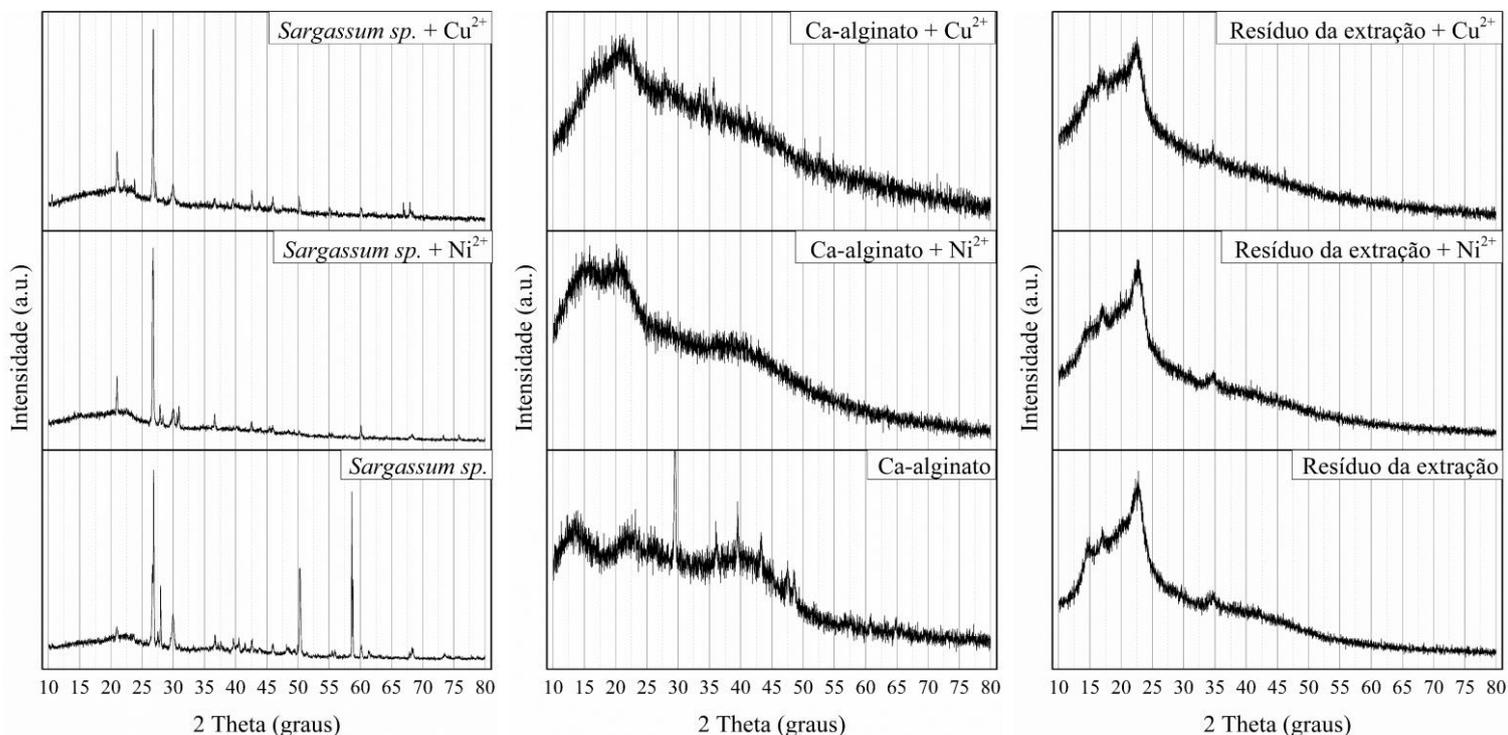


Figura 4.11 – Espectros de difração de raios X da alga marinha *Sargassum sp.*, alginato de cálcio e resíduo da extração antes e após a biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+}

4.4. Potencial de bioissorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} da alga marinha *Sargassum sp.*, alginato de cálcio extraído e resíduo da extração

Neste item são apresentados os resultados da comparação do potencial de bioissorção da alga marinha *Sargassum sp. in natura*, do alginato de cálcio extraído e do resíduo da extração. Tais resultados incluem cinética de bioissorção, isoterma de bioissorção, efeito do pH da solução e da temperatura.

4.4.1. Cinética de bioissorção

A Figura 4.12 apresenta as curvas cinéticas de bioissorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} obtidas pela alga marinha *Sargassum sp.*, alginato de cálcio e resíduo da extração, bem como os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem ajustados aos resultados experimentais.

Os tempos necessários para atingir o equilíbrio de bioissorção dos íons Ni^{2+} foram de 120 a 180 min e dos íons Cu^{2+} foram de 180 a 360 min, entretanto, duas etapas diferentes foram observadas na cinética de bioissorção. A primeira etapa, relativamente rápida, ocorre nos minutos iniciais atingindo uma quantidade superior à 70% da capacidade de bioissorção no equilíbrio. Uma segunda etapa, relativamente lenta, ocorre a partir da primeira etapa até que o equilíbrio seja alcançado. Este comportamento é esperado, uma vez que, no início do experimento, a quantidade de sítios ativos disponíveis é maior e, à medida que são ocupados, a cinética de bioissorção começa a diminuir.

O maior tempo para alcançar o equilíbrio de bioissorção foi requerido pelo alginato de cálcio e pode ser atribuído ao maior valor do pH_{PCZ} obtido (item 4.3.1) que, em soluções levemente acidificadas, o efeito de repulsão eletrostática deve ser maior para o alginato de cálcio (LIU *et al.*, 2018). Além disso, a resistência a transferência de massa para o interior das esferas poderia também afetar a cinética de bioissorção, pois a alga marinha *Sargassum sp. in natura* e o resíduo da extração possuem perfil laminar com uma espessura muito fina (KLEINÜBING *et al.*, 2013).

Os parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (k_1 e q_e) e de pseudo-segunda ordem (k_2 e q_e), bem como os coeficientes de determinação (R^2) e os erros percentuais médio absoluto (%EM), estão apresentados na Tabela 4.3.

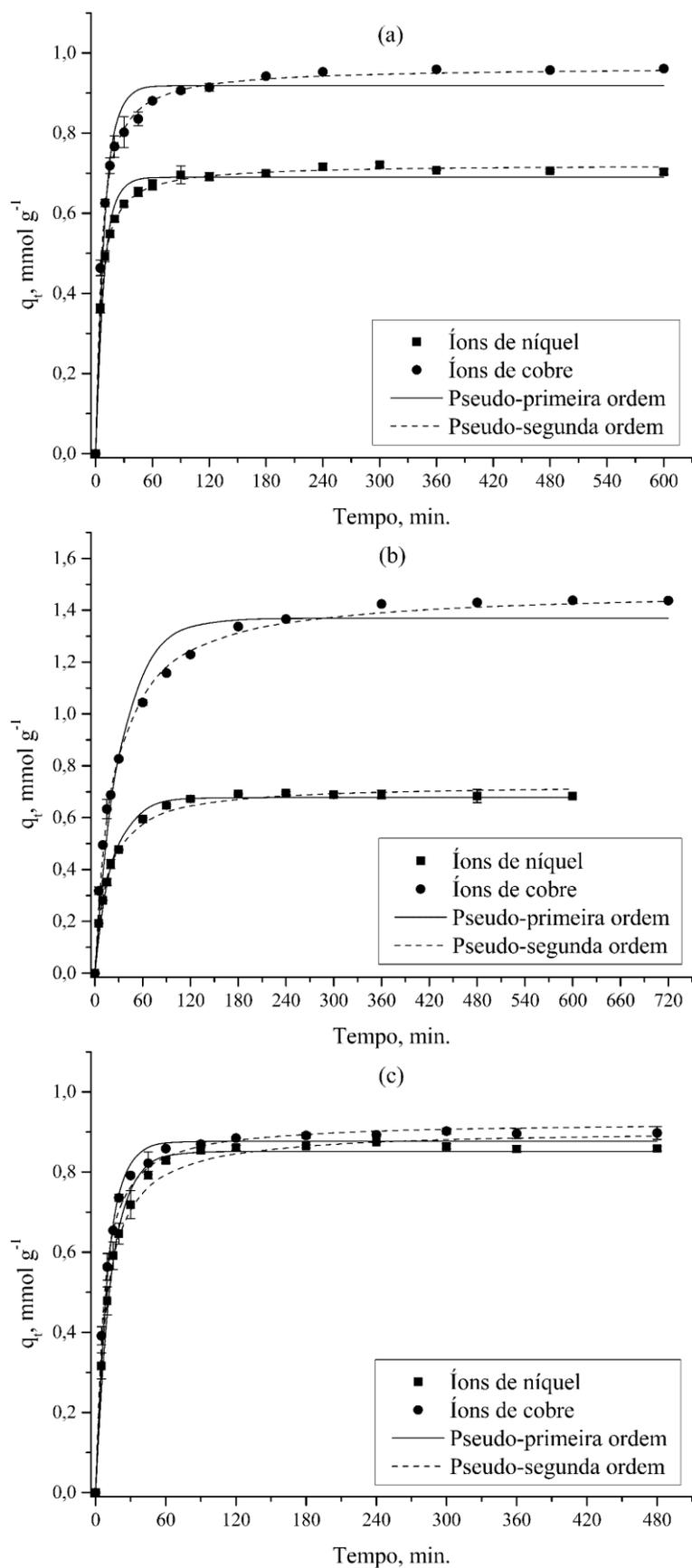


Figura 4.12 – Cinética de biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} na (a) alga marinha *Sargassum sp.*, no (b) alginato de cálcio e no (c) resíduo da extração ($C_0 = 1,57\text{-}1,70 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$; 150 rpm)

Tabela 4.3 – Parâmetros cinéticos dos modelos ajustados à bioissorção dos íons Ni²⁺ e Cu²⁺ na alga marinha *Sargassum sp.*, alginato de cálcio e resíduo da extração

Modelo	Parâmetros	<i>Sargassum sp.</i>		Ca-alginato		Resíduo da extração	
		Ni ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
Pseudo-primeira ordem	q_e (mmol g ⁻¹)	0,690	0,919	0,677	1,369	0,851	0,877
	k_1 (min ⁻¹)	0,119	0,108	0,048	0,033	0,077	0,098
	R ²	0,978	0,968	0,989	0,967	0,992	0,989
	%EM	3,834	4,836	4,427	8,981	2,984	3,071
Pseudo-segunda ordem	q_e (mmol g ⁻¹)	0,722	0,965	0,727	1,478	0,905	0,925
	k_2 (g mmol ⁻¹ min ⁻¹)	0,292	0,190	0,093	0,031	0,135	0,177
	R ²	0,999	0,999	0,995	0,997	0,994	0,997
	%EM	0,778	0,879	2,583	3,054	2,379	1,650

De acordo com os valores de k_1 e k_2 que estão relacionados à taxa de bioissorção, verifica-se que os bioissorventes *Sargassum sp.* e alginato de cálcio apresentaram valores maiores para a bioissorção dos íons Ni²⁺ em relação aos íons Cu²⁺. Por outro lado, o resíduo da extração apresentou comportamento oposto, os quais foram maiores para a bioissorção dos íons Cu²⁺. De acordo com as caracterizações realizadas, este comportamento pode ser atribuído: (i) à modificação na superfície do resíduo da extração, promovendo a redução da resistência à difusão dos íons Cu²⁺ no volume do bioissorvente, uma vez que os íons Cu²⁺ apresentam maior raio iônico em solução; e (ii) à predominância de grupos funcionais amida e sulfonato após extração do alginato devido à redução na quantidade de carboxilato. Essas abordagens estão de acordo com as seções 4.3.2 e 4.3.3 que são referentes à micrografia eletrônica de varredura e à espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, respectivamente.

Considerando os valores de R^2 e %EM, ambos os modelos se ajustaram bem aos resultados experimentais de bioissorção dos íons Ni²⁺ e Cu²⁺. Entretanto, o modelo que melhor se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem. Embora não seja correto atribuir os mecanismos de bioissorção simplesmente aos modelos que melhor se ajustaram aos resultados experimentais, segundo Gautam *et al.* (2014), em processos que envolvam adsorção química, o modelo de pseudo-segunda ordem tem demonstrado ajuste superior ao modelo de pseudo-primeira ordem, que pode ser atribuído às interações químicas entre os íons metálicos e os grupos funcionais presentes na superfície dos bioissorventes.

Resultados similares foram obtidos por Sheng *et al.* (2004) que determinaram o tempo de equilíbrio para a bio sorção dos íons Pb, Cu, Cd, Zn e Ni na alga marinha *Sargassum sp.*, os quais foram atingidos entre 60 e 180 min com agitação de 150 rpm. Papageorgiou *et al.* (2008) determinaram o tempo de equilíbrio para a bio sorção dos íons Cd e Cu no alginato de cálcio extraído da alga marinha *Laminaria digitata*, os quais foram alcançados após 500 min utilizando uma velocidade de agitação de 190 rpm. Cardoso *et al.* (2017) determinaram o tempo de equilíbrio para a bio sorção dos íons Cd, Cr, Ni e Zn no resíduo da extração da alga marinha *Sargassum filipendula*, os quais foram atingidos entre 120 e 240 min para uma velocidade de agitação de 180 rpm.

Desta forma, os resultados obtidos referentes ao tempo de equilíbrio estão em acordo com estes reportados na literatura. As diferenças encontradas foram consideradas normais, uma vez que materiais biológicos, mesmo que espécies semelhantes, apresentam características distintas que dependem das condições em que se desenvolvem. Além disso, as diferentes condições experimentais também influenciam nos resultados obtidos.

4.4.2. Isotermas de bio sorção

As relações de equilíbrio entre a alga marinha *Sargassum sp.*, alginato de cálcio e resíduo da extração e os íons Ni^{2+} e Cu^{2+} , bem como os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips ajustados aos resultados experimentais, estão apresentadas na Figura 4.13. De acordo com a classificação de Giles *et al.* (1974), as isotermas de bio sorção obtidas podem ser consideradas do tipo favorável à fortemente favorável, uma vez que grandes quantidades de íons metálicos foram bio sorvidos em solução bem diluídas.

Os parâmetros de equilíbrio dos modelos ajustados à bio sorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} , bem como os coeficientes de determinação e o critério de informação de Akaike, estão apresentados na Tabela 4.4. De acordo com os valores do coeficiente de determinação (R^2) verifica-se que os modelos de Langmuir (2 parâmetros) e de Sips (3 parâmetros) se ajustaram bem aos resultados experimentais. Entretanto, uma vez que ambos os modelos são bastante similares, quando $n_s = 1$ a equação de Sips é reduzida à equação de Langmuir, o critério de informação de Akaike corrigido (AIC_c) foi utilizado para selecionar o modelo mais adequado. Os menores valores de AIC_c indicam que o modelo de Langmuir foi o mais apropriado para descrever os dados experimentais devido à sua simplicidade e capacidade de predição, com exceção da bio sorção dos íons Ni^{2+} no resíduo da extração.

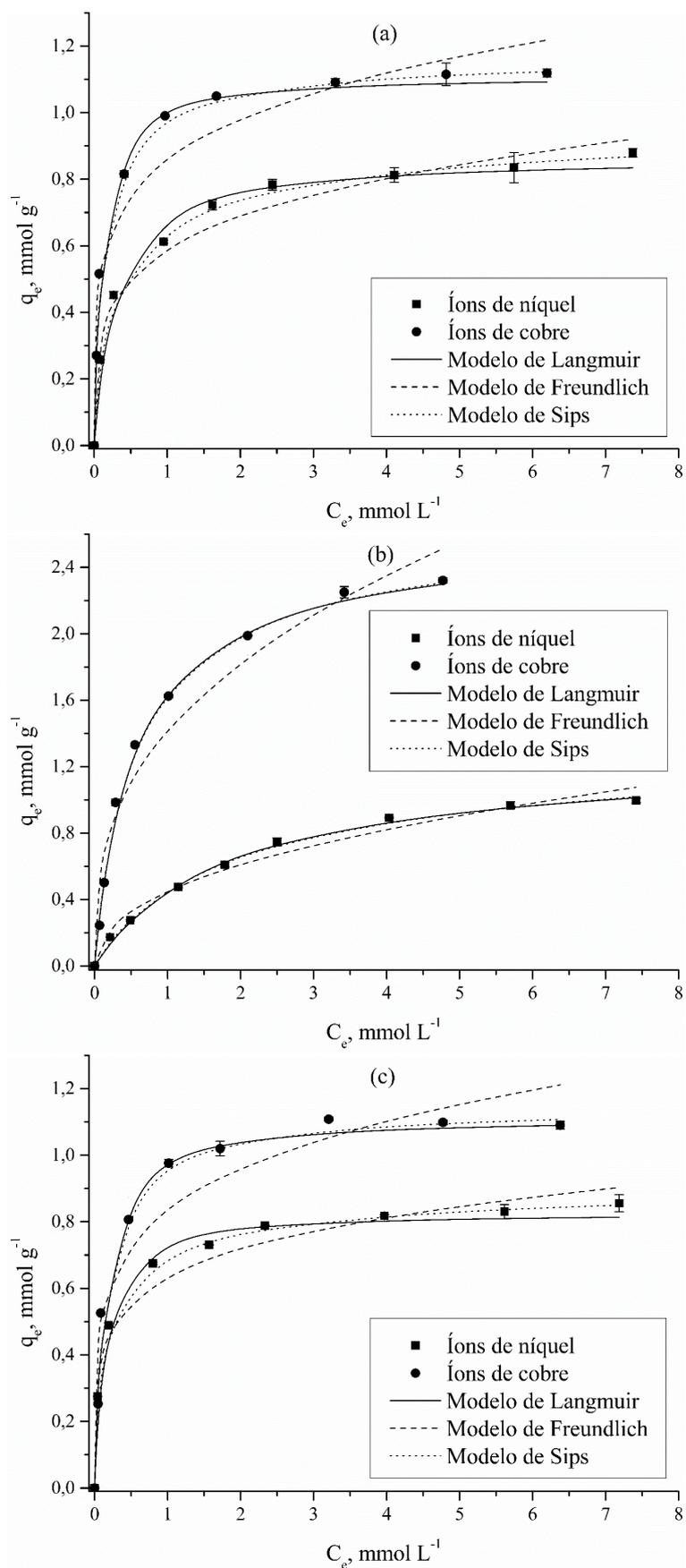


Figura 4.13 – Isothermas de biossorção dos íons Ni²⁺ e Cu²⁺ na (a) alga marinha *Sargassum sp.*, no (b) alginato de cálcio e no (c) resíduo da extração ($C_0 = 0-8,52$ mmol L⁻¹; pH 4,5; T = 30°C; 150 rpm)

Tabela 4.4 – Parâmetros de equilíbrio dos modelos ajustados à biossorção dos íons Ni²⁺ e Cu²⁺ na alga marinha *Sargassum sp.*, alginato de cálcio e resíduo da extração

Modelo	Parâmetros	<i>Sargassum sp.</i>		Ca-alginato		Resíduo da extração	
		Ni ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
Langmuir	q _{max} (mmol g ⁻¹)	0,863	1,109	1,252	2,549	0,827	1,111
	b (L mmol ⁻¹)	3,891	10,660	0,570	1,922	8,563	7,882
	R ²	0,987	0,991	0,997	0,997	0,985	0,988
	AICc	-7,430	-6,910	-9,551	-6,266	-7,204	-6,401
Freundlich	K _F (L mmol ⁻¹) ^{1/n} (mmol g ⁻¹)	0,596	0,869	0,455	1,437	0,639	0,844
	n	4,592	5,404	2,326	2,796	5,730	5,136
	R ²	0,974	0,945	0,978	0,960	0,973	0,931
	AICc	-6,041	-3,317	-5,629	-1,047	-6,052	-2,923
Sips	q _s (mmol g ⁻¹)	0,993	1,179	1,320	2,591	0,940	1,150
	b _s (g mmol ⁻¹)	2,576	8,528	0,503	1,839	5,830	7,029
	n _s	0,658	0,758	0,927	0,965	0,603	0,857
	R ²	0,997	0,996	0,997	0,997	0,999	0,990
	AICc	-5,807	-3,874	-4,987	-1,531	-8,868	-1,889

O resíduo da extração, mesmo após remoção de parte do alginato que é o principal responsável pelos grupos de carboxila na alga marinha marrom, apresentou elevada capacidade de biossorção que foi semelhante a alga marinha *Sargassum sp. in natura*. Tal comportamento foi atribuído à estrutura da parede celular das algas marinhas marrons (Figura 2.10), uma vez que o processo de extração provavelmente solubilizou o alginato presente na camada mais externa (camada amorfa). Desta forma, sítios ativos na camada interna da parede celular da alga marinha, provavelmente, se tornaram mais acessíveis aos íons metálicos durante o processo de biossorção após extração do alginato.

Embora as capacidades máximas de biossorção (q_{max} e q_s) dos íons Ni²⁺ e Cu²⁺ tenham sido maiores para o alginato de cálcio, as afinidades metal-biossorvente foram maiores para a alga marinha *Sargassum sp.* e o resíduo da extração. Isto significa que a maior capacidade de biossorção não implica na maior afinidade metal-biossorvente, como observado por Kratochvil e Volesky (1998). Tal comportamento pode ser observado por meio das inclinações das curvas de isoterma e das constantes de Langmuir (b) e Sips (b_s).

Ainda que grupos funcionais apresentem diferentes afinidades por certos tipos de íons metálicos, a elevada saturação do alginato com os íons Ca²⁺, que atuam como trocadores

iônicos, competem com os íons Ni^{2+} e Cu^{2+} pelos sítios ativos no biossorvente e podem contribuir com o efeito da afinidade. Tais efeitos podem também ser observados na *Sargassum sp.* e no resíduo da extração com relação aos íons Ca, Mg, Na e K, porém em menor intensidade devido à menor quantidade destes íons, conforme observado na seção 4.3.2 por meio da espectroscopia de raio X.

Além disso, os biossorbentes *Sargassum sp.* e alginato de cálcio apresentaram maior afinidade pelos íons Cu^{2+} , enquanto que o resíduo da extração apresentou maior afinidade pelos íons Ni^{2+} , comprovado por meio dos coeficientes b e b_s . Assim como observado na cinética de biossorção, os grupos funcionais sulfonato e amida tornam-se mais significativos após a extração do alginato e podem apresentar maior afinidade pelos íons Ni^{2+} . Comportamento semelhante foi observado por Kleinübing *et al.* (2013).

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que o potencial de biossorção da alga marinha *Sargassum sp.* foi confirmado e até ampliado, uma vez que a mesma pode ser totalmente aproveitada para produzir um biossorvente com capacidade satisfatória de biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} (o resíduo da extração) imobilizado em matriz de alginato de cálcio (extraído da própria alga marinha), facilitando o empacotamento do leito e melhorando a distribuição em sistemas contínuos de leito fixo.

4.4.3. Efeito do pH da solução e da temperatura

As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam o efeito do pH da solução e da temperatura sobre a biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} nos biossorbentes *Sargassum sp. in natura*, alginato de cálcio e resíduo da extração.

Os resultados do efeito do pH (Figura 4.14) indicam que o processo de biossorção é fortemente afetado pelo pH da solução. As capacidades de biossorção dos biossorbentes apresentaram ligeira diminuição com relação aos valores de pH 6 e 4,5, se acentuando nos valores de pH inferiores devido ao aumento exponencial dos íons H^+ . Este comportamento foi atribuído à protonação da superfície dos biossorbentes pelos íons H^+ , os quais competem com os íons Ni^{2+} e Cu^{2+} pelos sítios ativos, conforme previsto nos resultados do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Sheng *et al.* (2004) analisaram o efeito do pH na biossorção dos íons Pb, Cu, Cd, Zn e Ni sobre espécies de alga marinha, incluindo *Sargassum sp.*, e obtiveram resultados semelhantes, nos quais as capacidades diminuíram em soluções mais acidificadas.

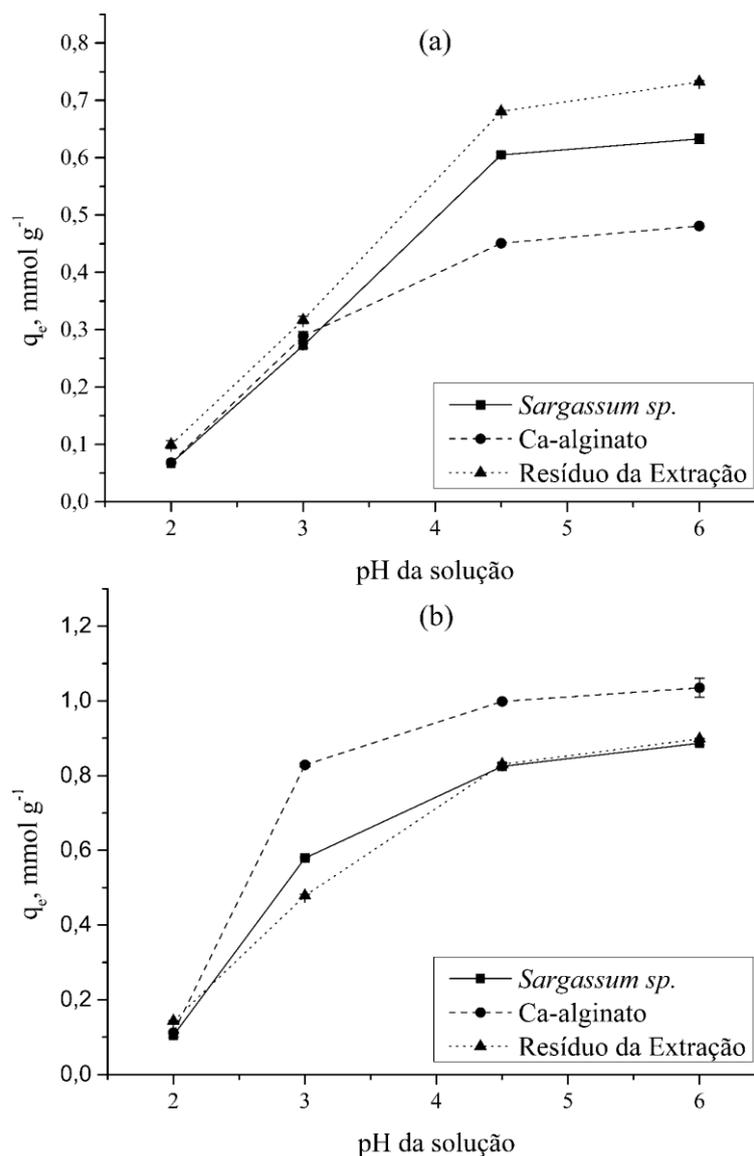


Figura 4.14 – Efeito do pH da solução sobre a biossorção dos íons (a) Ni²⁺ e (b) Cu²⁺ na alga marinha *Sargassum sp.*, no alginato de cálcio e no resíduo da extração (C₀ = 1,57-1,70 mmol L⁻¹; T = 30°C; 150 rpm)

O efeito da temperatura (Figura 4.15) promoveu um ligeiro aumento nas capacidades de biossorção em função do aumento da temperatura. Esse comportamento sugere uma natureza endotérmica da biossorção dos íons Ni²⁺ e Cu²⁺ nos materiais biossorventes (KUMAR *et al.*, 2016). Pahlavanzadeh *et al.* (2010) avaliaram os aspectos termodinâmicos da biossorção dos íons Ni²⁺ na alga marinha *Sargassum sp.* e obtiveram resultados semelhantes, em que a capacidade de biossorção aumentou em função da temperatura.

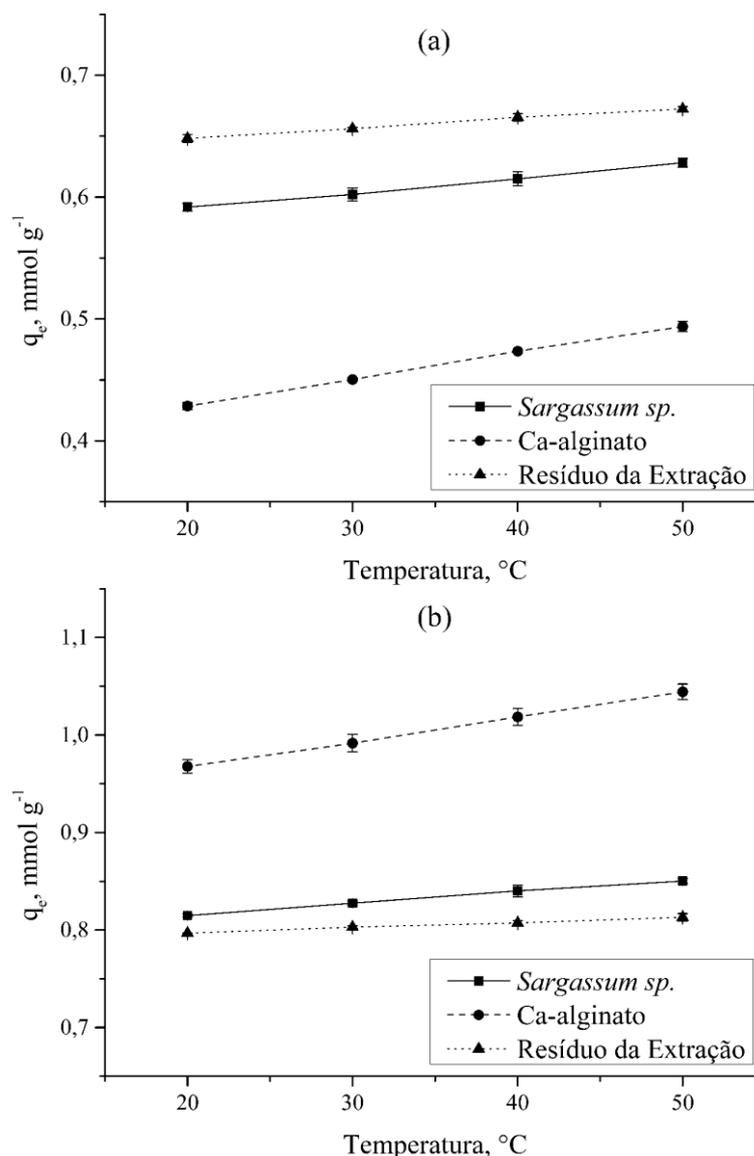


Figura 4.15 – Efeito da temperatura sobre a biossorção dos íons (a) Ni²⁺ e (b) Cu²⁺ na alga marinha *Sargassum sp.*, no alginato de cálcio e no resíduo da extração (C₀ = 1,57-1,70 mmol L⁻¹; pH 4,5; 150 rpm)

4.5. Biossorção dos íons Ni²⁺ e Cu²⁺ no biossorvente imobilizado em batelada

4.5.1. Cinética de biossorção

A Figura 4.16 mostra o comportamento cinético da biossorção dos íons Ni²⁺ e Cu²⁺ no biossorvente imobilizado preparado a partir alga marinha *Sargassum sp.*, bem como os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de difusão para adsorventes esféricos ajustados aos resultados experimentais. O comportamento cinético do biossorvente se assemelha ao comportamento cinético anteriormente obtido pelo alginato de cálcio, em

que o equilíbrio de biossorção foi atingido após 180 min para os íons Ni^{2+} e 360 min para os íons Cu^{2+} . Entretanto, aproximadamente 80% da capacidade de biossorção no equilíbrio ocorreu nos minutos iniciais (1/3 do tempo de equilíbrio). Como já mencionado, este comportamento é atribuído à maior disponibilidade de sítios ativos no início da biossorção e, à medida que são ocupados, a cinética de biossorção começa a diminuir.

A semelhança com o comportamento cinético do alginato de cálcio foi atribuída a forma esférica do biossorvente, que promove uma maior resistência à transferência de massa quando comparado à forma laminar do resíduo da extração livre.

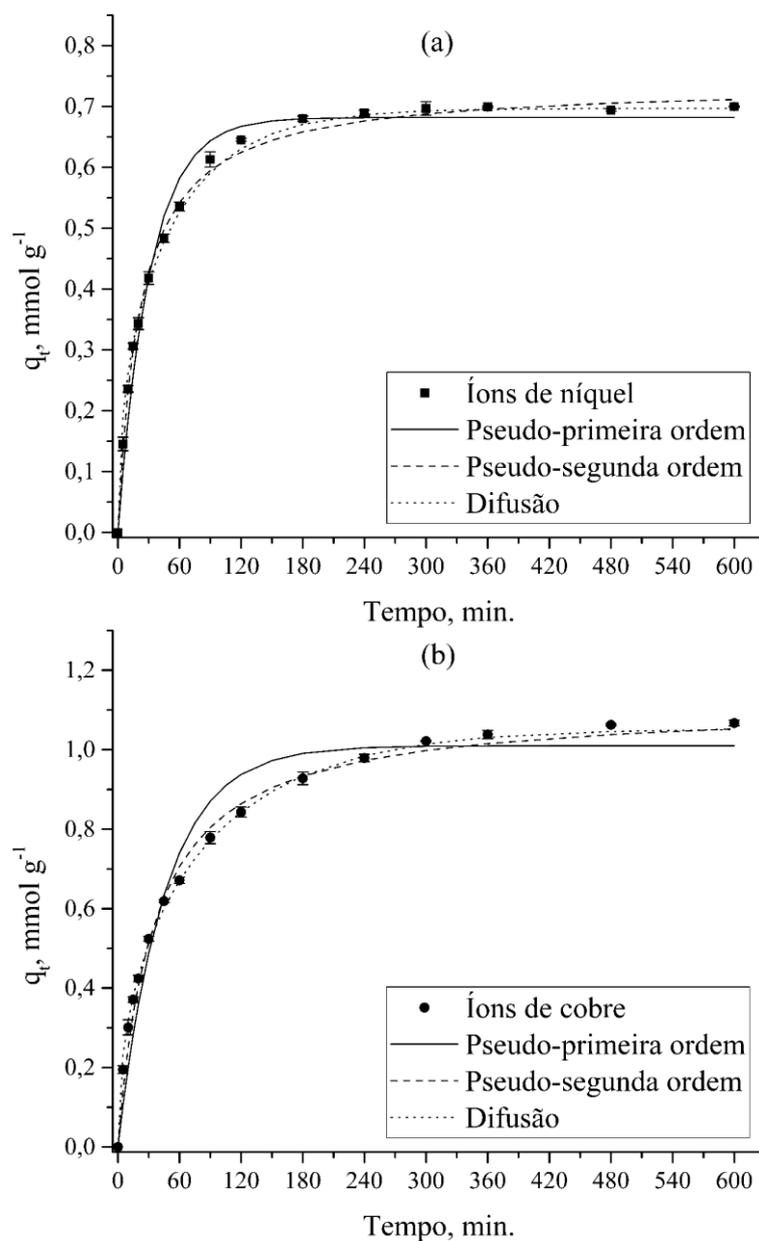


Figura 4.16 – Cinética de biossorção dos íons (a) Ni^{2+} e (b) Cu^{2+} no biossorvente imobilizado em batelada ($C_0 = 1,57\text{-}1,70 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$; 150 rpm)

Na Tabela 4.5 são apresentados os parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de difusão para adsorventes esféricos ajustados aos resultados experimentais, bem como os respectivos coeficientes de determinação (R^2) e o erro percentual médio absoluto (%EM).

Tabela 4.5 – Parâmetros cinéticos dos modelos ajustados à biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} no biossorvente imobilizado

Modelos	Parâmetros	Ni^{2+}	Cu^{2+}
Pseudo-primeira ordem	q_e (mmol g^{-1})	0,682	1,010
	k_1 (min^{-1})	0,032	0,022
	R^2	0,984	0,963
	%EM	7,118	11,551
Pseudo-segunda ordem	q_e (mmol g^{-1})	0,737	1,113
	k_2 (g $mmol^{-1} min^{-1}$)	0,063	0,026
	R^2	0,996	0,994
	%EM	2,208	4,732
Difusão	q_e (mmol g^{-1})	0,697	1,069
	$D_{eff} \times 10^{-5}$ ($cm^2 min^{-1}$)	4,768	2,891
	R^2	0,997	0,999
	%EM	4,124	2,517

A biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} no biossorvente imobilizado, de acordo com os valores de R^2 e %EM, foi melhor representada pelo modelo de pseudo-segunda ordem, que foi atribuída às interações químicas entre os grupos funcionais do biossorvente e os íons metálicos. O modelo de difusão para adsorvente esféricos também se ajustou bem aos resultados experimentais, indicando que a etapa de difusão da superfície para o interior do biossorvente, nos sítios ativos, é a etapa controladora da biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} .

De acordo com Langmuir (1997), alguns elementos estão presentes em solução mais frequentemente como complexos ao invés de íons livres, incluindo os íons metálicos, tais como o níquel e o cobre, que são encontrados principalmente na forma de complexos hidratados (H_2O) ou oxianions (SO_4^{2-}). Assim, Mata *et al.* (2009) sugeriram que o processo de biossorção em duas etapas, consistindo da dissociação destes complexos e a interação dos íons metálicos com os sítios ativos no biossorvente, poderia justificar o melhor ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem.

Os valores de k_1 , k_2 e D_{eff} , que estão relacionados a taxa de remoção dos íons metálicos, foram maiores para a bioissorção dos íons Ni^{2+} se comparado aos íons Cu^{2+} . Este comportamento pode ser atribuído ao menor raio iônico do níquel (0,069 nm) comparado ao do cobre (0,072 nm) hidratados em solução aquosa, facilitando a etapa de difusão até os sítios ativos (MARCUS, 1988). Os valores obtidos do coeficiente de difusão (D_{eff}) foram comparados com os valores relatados por outros trabalhos utilizando alginato de cálcio como bioissorvente ou matriz de imobilização. Tais resultados estão dentro da faixa de $2,4 \times 10^{-5}$ a $8,88 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ descrita pelo autores para a bioissorção dos íons Cu^{2+} (CHEN *et al.*, 1993; CHEN e TENDEYONG, 1997; ELY *et al.*, 2011).

4.5.2. Isotermas de bioissorção

A Figura 4.17 apresenta a relação de equilíbrio da bioissorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} , bem como o modelo de Langmuir que se ajustou melhor aos resultados experimentais. As isotermas foram do tipo favorável, em que uma elevada quantidade de íons metálicos pode ser removida a partir de soluções diluídas. Além disso, as isotermas de bioissorção foram favoráveis ao aumento da temperatura, o que é característico de processos endotérmicos e foi discutido com mais detalhe na seção 4.5.4.

As Tabelas 4.6 e 4.7 mostram os parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips ajustadas aos resultados experimentais. De acordo com os valores do coeficiente de determinação (R^2), os modelos de Langmuir e Sips se ajustaram bem aos resultados experimentais. Entretanto, devido à similaridade entre os modelos e conforme menores valores de AIC_C , o modelo de Langmuir foi considerado mais apropriado para representar os dados experimentais devido a sua simplicidade e boa capacidade de predição. Isto sugere que o parâmetro relacionado à heterogeneidade da superfície de ligação não foi estatisticamente significativo para descrever a bioissorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} no bioissorvente imobilizado.

Os resultados mostram que o bioissorvente imobilizado apresenta maior capacidade de bioissorção e afinidade pelos íons Cu^{2+} do que pelos íons Ni^{2+} , de acordo com os valores obtidos da capacidade máxima de bioissorção (q_{max}) e do coeficiente de Langmuir (b), o qual é relacionado à afinidade metal-bioissorvente. A maior capacidade de bioissorção pode ser atribuída aos efeitos estereoquímicos das interações entre os grupos funcionais e as espécies metálicas, uma vez que íons maiores podem se ajustar melhor à um sítio ativo com

dois grupos funcionais distantes (VOLESKY e HOLAN, 1995). A afinidade de metal-biossorvente tem sido atribuída as propriedades físico-químicas das espécies metálicas, tais como a massa atômica, o número de coordenação, a configuração eletrônica e a eletronegatividade, conforme observado por Gorgievski *et al.* (2013) e Zeraatkar *et al.* (2016). Conforme apresentado na cinética de biossorção, os íons Cu^{2+} apresentam maior raio iônico do que os íons Ni^{2+} , além de apresentar também maior massa atômica, os quais estão de acordo com os resultados obtidos.

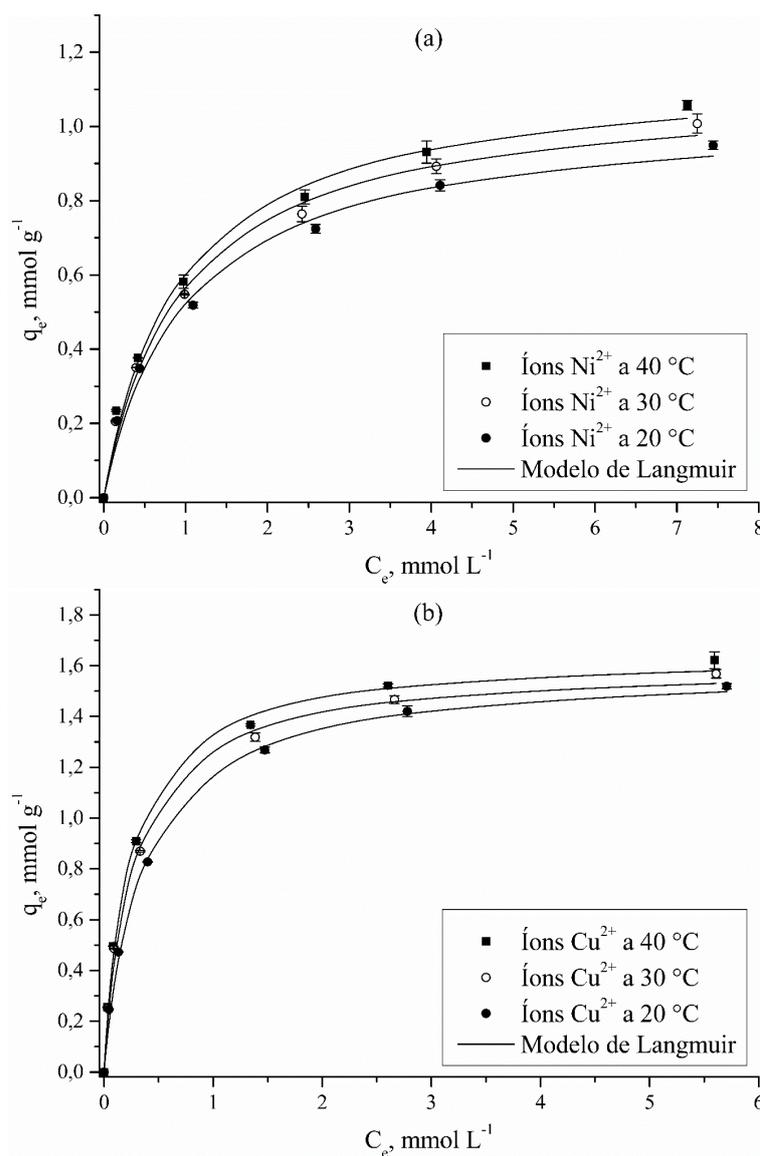


Figura 4.17 – Isothermas de biossorção dos íons (a) Ni^{2+} e (b) Cu^{2+} no biossorvente imobilizado em batelada ($C_0 = 0-8,52 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 4,5; 150 rpm)

Tabela 4.6 – Parâmetros de equilíbrio dos modelos ajustados à biossorção dos íons Ni²⁺ no biossorvente imobilizado

Modelos	Parâmetros	20 °C	30 °C	40 °C
Langmuir	q _{max} (mmol g ⁻¹)	1,039	1,098	1,147
	b (L mmol ⁻¹)	1,038	1,100	1,139
	R ²	0,991	0,993	0,992
	AICc	-3,58	-3,70	-3,42
Freundlich	K _F (L mmol ⁻¹) ^{1/n} (mmol g ⁻¹)	0,487	0,522	0,555
	n	2,800	2,803	2,840
	R ²	0,989	0,987	0,988
	AICc	-3,30	-2,88	2,89
Sips	q _s (mmol g ⁻¹)	1,382	1,399	1,491
	b _s (L mmol ⁻¹)	0,447	0,541	0,525
	ns	0,672	0,699	0,682
	R ²	0,999	0,999	0,999
	AICc	-1,50	-3,35	-1,37

Tabela 4.7 – Parâmetros de equilíbrio dos modelos ajustados à biossorção dos íons Cu²⁺ no biossorvente imobilizado

Modelos	Parâmetros	20 °C	30 °C	40 °C
Langmuir	q _{max} (mmol g ⁻¹)	1,585	1,597	1,640
	b (L mmol ⁻¹)	3,002	4,087	4,645
	R ²	0,997	0,996	0,996
	AICc	-3,64	-2,92	-3,09
Freundlich	K _F (L mmol ⁻¹) ^{1/n} (mmol g ⁻¹)	0,993	1,064	1,116
	n	3,403	3,634	3,730
	R ²	0,962	0,961	0,958
	AICc	0,26	0,39	0,62
Sips	q _s (mmol g ⁻¹)	1,708	1,743	1,768
	b _s (L mmol ⁻¹)	2,389	3,071	3,615
	ns	0,822	0,782	0,799
	R ²	0,999	0,999	0,999
	AICc	-0,44	-1,82	-1,19

Além disso, conforme esperado, os valores de q_{max} obtidos pelo bioissorvente imobilizado foram próximos à soma ponderada (1,009 mmol g⁻¹ para os íons Ni²⁺ e 1,727 mmol g⁻¹ para os íons Cu²⁺) pela fração de alginato de cálcio e de resíduo da extração. Entretanto, o coeficiente b se aproximou mais daquele obtido pelo alginato de cálcio, que foi atribuído à saturação com íons Ca²⁺ na produção do bioissorvente, promovendo maior competição pelos sítios ativos, especialmente em baixas concentrações, e afetando a afinidade metal-bioissorvente.

4.5.3. Efeito do pH da solução

O efeito do pH da solução (Figura 4.18) sobre a bioissorção dos íons Ni²⁺ e Cu²⁺ no bioissorvente imobilizado foi semelhante ao observado para os bioissorventes *Sargassum sp. in natura*, alginato de cálcio e resíduo da extração, em que valores de pH inferiores à 4,5 diminuíram significativamente a capacidade de bioissorção. Comportamento atribuído à protonação dos grupos funcionais no bioissorvente imobilizado devido ao aumento exponencial na concentração dos íons H⁺ que competem com os íons Ni²⁺ e Cu²⁺ pelos sítios ativos.

Além disso, o efeito do pH da solução entre 4,5 a 3,0 foi mais impactante para a bioissorção dos íons Ni²⁺, refletindo a menor afinidade destes íons, conforme observado nas isotermas de bioissorção.

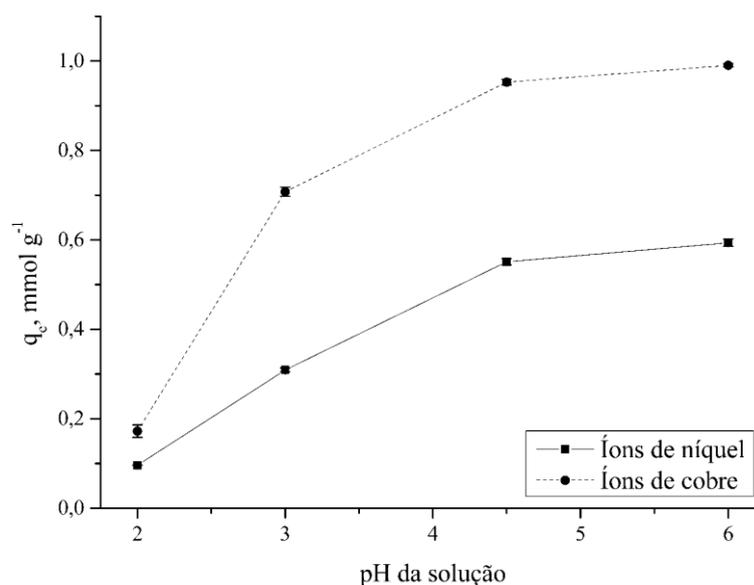


Figura 4.18 – Efeito do pH da solução sobre a bioissorção dos íons Ni²⁺ e Cu²⁺ no bioissorvente imobilizado em batelada ($C_0 = 1,57-1,70$ mmol L⁻¹; $T = 30^\circ\text{C}$; 150 rpm)

4.5.4. Análise dos parâmetros termodinâmicos

As Figuras 4.19 e 4.20 apresentam as regressões lineares para obter a equação de Van't Hoff da biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} pelo biossorvente imobilizado utilizando as constantes de Langmuir e Henry (ou coeficiente de distribuição). De acordo com os valores de R^2 , superiores à 0,96, ambos os métodos foram considerados adequados para obtenção dos parâmetros termodinâmicos que estão descritos nas Tabelas 4.8 e 4.9.

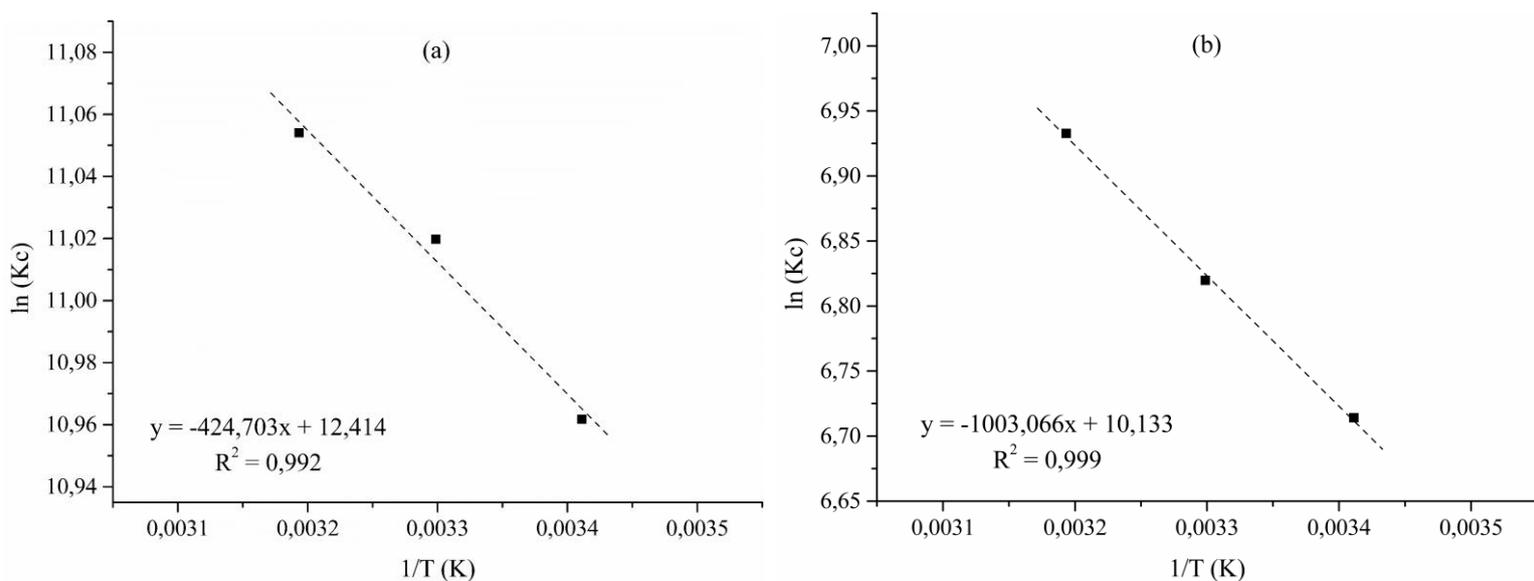


Figura 4.19 – Equação de Van't Hoff para a biossorção dos íons Ni^{2+} utilizando as constantes de (a) Langmuir e (b) Henry

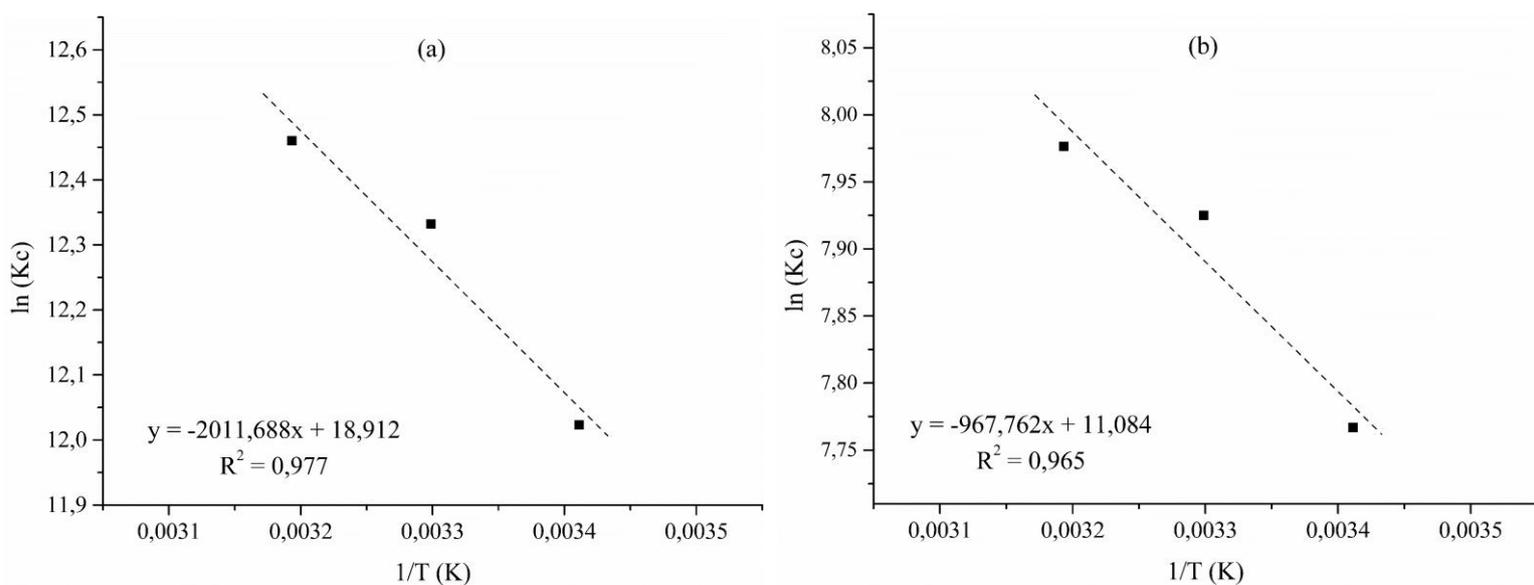


Figura 4.20 – Equação de Van't Hoff para a biossorção dos íons Cu^{2+} utilizando as constantes de (a) Langmuir e (b) Henry

Tabela 4.8 – Parâmetros termodinâmicos calculados a partir da biossorção dos íons Ni²⁺

T (K)	Equação de Van't Hoff	K _c	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol)	ΔG° (KJ/mol)
pela constante de Langmuir (<i>b</i>)					
293,15	$y = -424,70x + 12,414$ $R^2 = 0,992$	57631,20	+ 3,531	103,215	-26,726
303,15		61067,21			- 27,759
313,15		63203,96			- 28,791
pela constante de Henry ou coeficiente de distribuição (<i>K_d</i>)					
293,15	$y = -1003,07x + 10,133$ $R^2 = 0,999$	823,9	+ 8,340	84,250	-16,358
303,15		915,8			-17,200
313,15		1025,3			-18,043

Tabela 4.9 – Parâmetros termodinâmicos calculados a partir da biossorção dos íons Cu²⁺

T (K)	Equação de Van't Hoff	K _c	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol)	ΔG° (KJ/mol)
pela constante de Langmuir (<i>b</i>)					
293,15	$y = -2011,69x + 18,912$ $R^2 = 0,977$	166597,7	+ 16,726	157,242	-29,369
303,15		226801,9			-30,942
313,15		257785,8			-32,514
pela constante de Henry ou coeficiente de distribuição (<i>K_d</i>)					
293,15	$y = -967,76x + 11,084$ $R^2 = 0,965$	2360,7	+ 8,046	92,157	-18,969
303,15		2765,4			-19,891
313,15		2911,6			-20,813

Claramente, os valores das constantes de equilíbrio termodinâmica (*K_c*) e dos respectivos parâmetros termodinâmicos (ΔH°, ΔS° e ΔG°) diferem bastante entre si conforme método utilizado. Entretanto, os parâmetros termodinâmicos apresentam os mesmos sinais e estão em acordo com os resultados experimentais das isotermas de biossorção. Os valores positivos de ΔH° confirma a natureza endotérmica do processo de biossorção dos íons metálicos, aumentando a capacidade de biossorção e a constante de equilíbrio termodinâmica sob condições de temperatura mais elevadas. Os valores negativos de ΔG° indicam que o fenômeno de biossorção dos íons Ni²⁺ e Cu²⁺ é favorável e espontâneo. O valor positivo de ΔS° sugere um aumento da aleatoriedade na interface sólido-líquido durante a biossorção dos íons Ni²⁺ e Cu²⁺. Pahlavanzadeh *et al.* (2010) obtiveram resultados

termodinâmicos similares para a bioissorção dos íons Ni^{2+} em algas marinhas marrons, incluindo a alga marinha *Sargassum sp.*

4.5.5. Ciclos de bioissorção/dessorção

As Figuras 4.21 e 4.22 apresentam os resultados obtidos ao longo de três ciclos consecutivos de bioissorção e dessorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} utilizando como eluentes solução ácida de HCl (pH 1,0) e solução salina de CaCl_2 acidificada ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 3,0). Verifica-se, a partir dos resultados apresentados para ambos os eluentes, que foi possível recuperar os íons metálicos e reutilizar o bioissorvente. Entretanto, as capacidades de bioissorção dos íons metálicos diminuíram após o primeiro ciclo de bioissorção/dessorção.

Para os íons Ni^{2+} , a capacidade de bioissorção diminuiu aproximadamente 15% quando se utilizou o eluente ácido e 40% quando o eluente salino acidificado foi utilizado. Para os íons Cu^{2+} , a capacidade de bioissorção diminuiu aproximadamente 15% para ambos os eluentes. Assim, as reduções na capacidade de bioissorção foram atribuídas à:

- i. quantidade de íons metálicos remanescente, uma vez que a primeira etapa de dessorção não foi completamente eficiente;
- ii. acidificação do bioissorvente após a dessorção. Nos ciclos de bioissorção II e III, os íons hidrogênio são trocados pelos íons metálicos, resultando na diminuição do pH da solução e na capacidade de bioissorção, como já observado nos trabalhos de Costa *et al.* (2010) e Pozdniakova *et al.* (2016);
- iii. saturação do bioissorvente com os íons cálcio. Similar aos íons H^+ , os íons Ca^{2+} atuam como trocadores iônicos e competem com os íons Ni^{2+} e Cu^{2+} .
- iv. perda de massa de bioissorvente. Os bioissorventes, que foram submetidos ao eluente ácido, perderam cerca de 20% da massa seca após os três ciclos de sorção/dessorção.

Por outro lado, o aumento progressivo na porcentagem de dessorção ocorreu porque a porcentagem de dessorção foi calculada a partir da quantidade bioissorvida no mesmo ciclo, sugerindo que a quantidade de metal bioissorvida e dessorvida tendem a se equalizar nos ciclos seguintes. Resultados semelhantes foram obtidos por Pozdniakova *et al.* (2016) que analisaram as soluções de HCl (pH 1,0) e CaCl_2 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) como eluentes para recuperar os íons Zn^{2+} a partir da alga marinha marrom *L. hyperborean* e alcançaram uma eficiência de aproximadamente 90% para solução de HCl e 85% para solução de CaCl_2 .

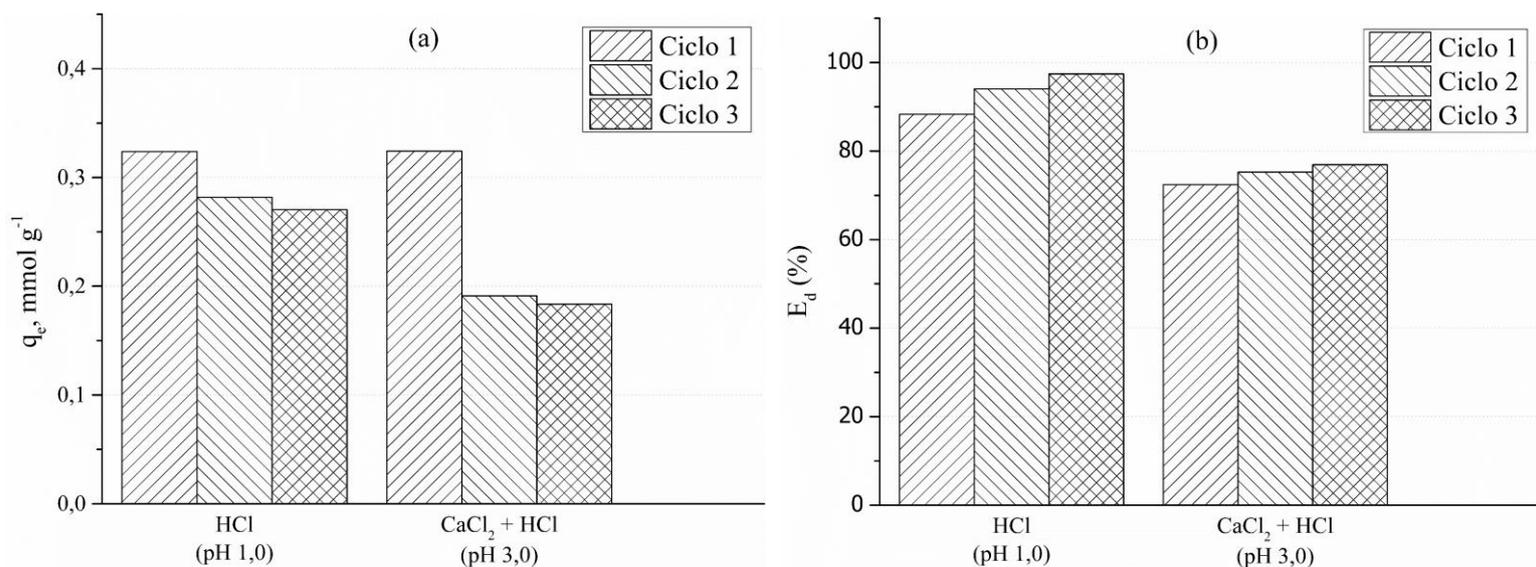


Figura 4.21 – Ciclos de (a) biossorção e (b) dessorção dos íons Ni²⁺ no biossorvente imobilizado em batelada ($C_0 = 0,78 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$; 150 rpm)

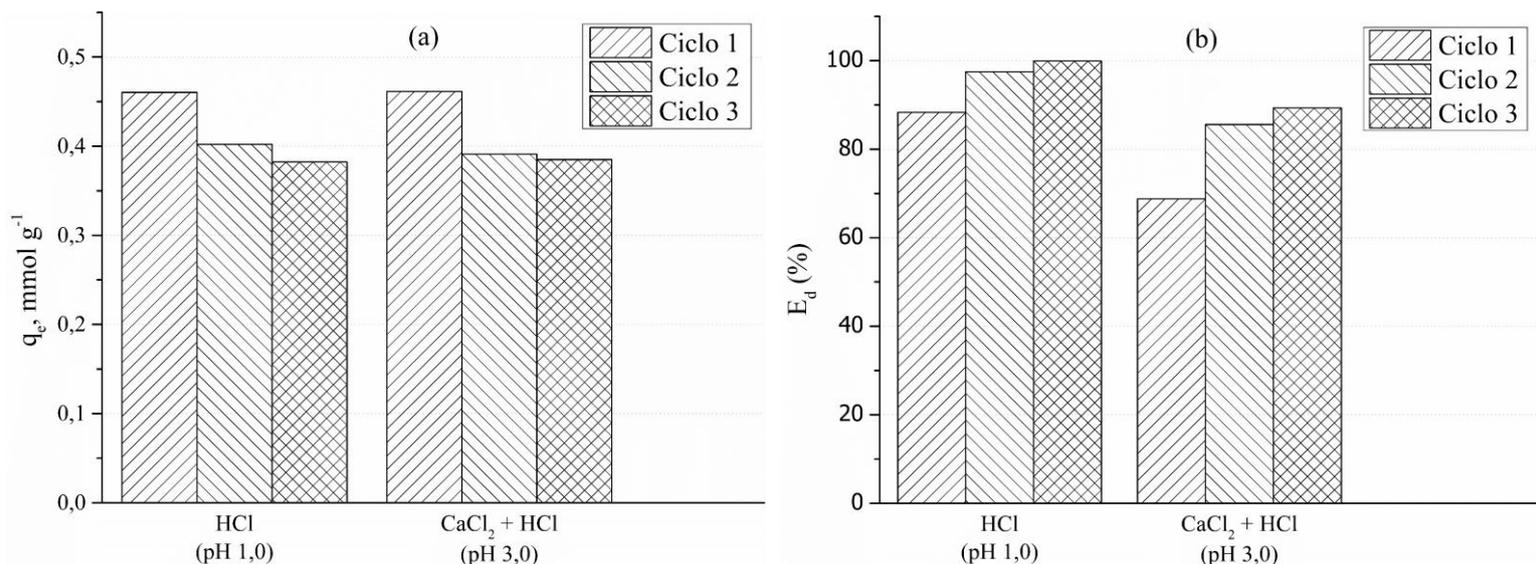


Figura 4.22 – Ciclos de (a) biossorção e (b) dessorção dos íons Cu²⁺ no biossorvente imobilizado em batelada ($C_0 = 0,85 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$; 150 rpm)

4.5.6. Biossorção dos íons Ni²⁺ e Cu²⁺ a partir do efluente de galvanoplastia

As Tabelas 4.10 e 4.11 apresentam os valores de pH, DQO, sulfato, cloreto, cianeto e as espécies metálicas que foram identificadas nos efluentes de galvanoplastia pré-tratados. De acordo com os resultados, a biossorção a partir do efluente de galvanoplastia no biossorvente imobilizado alcançou uma eficiência de 40% para os íons Ni²⁺ (efluente Tabela 4.10) e 77% para os íons Cu²⁺ (efluente Tabela 4.11) utilizando uma razão de 1,334 g de biossorvente imobilizado por litro de efluente. Comparando a capacidade de biossorção no

efluente de galvanoplastia com os resultados experimentais obtidos a partir da solução sintética, as capacidades de bioissorção diminuíram em 40% para os íons Ni^{2+} e em 50% para os íons Cu^{2+} . Este comportamento foi principalmente atribuído às elevadas concentrações dos cátions (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+), presentes no efluente, que competem com os íons Ni^{2+} e Cu^{2+} pelos sítios ativos, promovendo um equilíbrio de bioissorção multicomponente.

Os valores de DQO, sulfato, cloreto e cianeto não apresentaram diferenças consideráveis antes e após a bioissorção, portanto, apenas os valores iniciais foram apresentados. Estes resultados concordam com o mecanismo de troca iônica e complexação dos íons metálicos, uma vez que, se houvesse adsorção física, compostos orgânicos e aniônicos também seriam removidos.

Quando os descartes que continham níquel e cobre foram misturados e tratados (Tabela 4.12), a capacidade de bioissorção dos íons Cu^{2+} foi bastante similar ao obtido no ensaio com o efluente de cobre separado. Entretanto, a capacidade de bioissorção dos íons Ni^{2+} foi ainda mais reduzida com apenas 28% de remoção, que corresponde a 40% da capacidade de bioissorção a partir da solução sintética. Portanto, a afinidade metal-bioissorvente é um fator determinante para a bioissorção de íons metálicos presentes em solução, uma vez que a bioissorção dos íons Ni^{2+} foi menor na presença dos íons Cu^{2+} devido à afinidade metal-bioissorvente.

Tabela 4.10 – Características do efluente de galvanoplastia a partir dos banhos de níquel pré-tratado antes e após a bioissorção em batelada

Características iniciais		
pH	8,4	
DQO (mg/L)	437,5	
SO_4^{2-} (mg/L)	1425	
Cl^- (mg/L)	389,9	
	antes da bioissorção	após a bioissorção
Na^+ (mg/L)	184,0	179,3
Ca^{2+} (mg/L)	430,3	448,6
Mg^{2+} (mg/L)	160,8	148,3
K^+ (mg/L)	7,7	7,4
Ni^{2+} (mg/L)	46,8	28,2
Cu, Zn, Al, Fe, Cr e Pb = n/d		

Tabela 4.11 – Características do efluente de galvanoplastia a partir dos banhos de cobre pré-tratado antes e após a bioissorção em batelada

Características iniciais		
pH	6,5	
DQO (mg/L)	48,4	
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	1650	
CN ⁻ (mg/L)	0,01	
Cl ⁻ (mg/L)	13,3	
	antes da bioissorção	após a bioissorção
Na ⁺ (mg/L)	187,7	181,6
Ca ²⁺ (mg/L)	344,5	358,7
Mg ²⁺ (mg/L)	72,7	64,8
K ⁺ (mg/L)	7,3	7,1
Zn ²⁺ (mg/L)	1,4	0,8
Ni ²⁺ (mg/L)	2,1	1,3
Cu ²⁺ (mg/L)	23,2	5,4
Al, Fe, Cr e Pb = n/d		

Tabela 4.12 – Características do efluente de galvanoplastia a partir dos banhos de níquel e cobre pré-tratado antes e após a bioissorção em batelada

Características iniciais		
pH	7,1	
DQO (mg/L)	267,8	
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	1450	
CN ⁻ (mg/L)	0,01	
Cl ⁻ (mg/L)	191,4	
	antes da bioissorção	após a bioissorção
Na ⁺ (mg/L)	209,7	204,7
Ca ²⁺ (mg/L)	271,5	289,6
Mg ²⁺ (mg/L)	62,9	56,4
K ⁺ (mg/L)	6,8	6,7
Zn ²⁺ (mg/L)	0,8	0,5
Ni ²⁺ (mg/L)	58,4	42,4
Cu ²⁺ (mg/L)	16,3	3,4
Al, Fe, Cr e Pb = n/d		

4.6. Biossorção dos íons Ni²⁺ e Cu²⁺ no biossorvente imobilizado em coluna de leito fixo

Os experimentos em coluna de leito fixo para as concentrações de alimentação de 0,5 a 3,0 mmol L⁻¹ de níquel e cobre foram realizados utilizando condições de operação bastante similares entre os experimentos. Tais condições, como a massa seca de biossorvente (m_s), a porosidade do leito (ε_L) e a densidade do leito (ρ_L), estão apresentadas nas Tabelas 4.13 e 4.14.

Tabela 4.13 – Condições operacionais do leito na biossorção dos íons Ni²⁺

C ₀ (mmol L ⁻¹)	m_s (g)	ε_L	ρ_L (g L ⁻¹)
0,490	5,933	0,308	31,488
0,986	5,951	0,313	31,584
1,989	6,004	0,313	31,865
2,945	6,055	0,318	32,136

Tabela 4.14 – Condições operacionais do leito na biossorção dos íons Cu²⁺

C ₀ (mmol L ⁻¹)	m_s (g)	ε_L	ρ_L (g L ⁻¹)
0,484	6,294	0,324	33,401
0,999	6,174	0,329	32,767
1,940	6,185	0,329	32,826
2,940	6,213	0,324	32,974

O modelo matemático “*linear driving force*” (LDF) utiliza a relação de equilíbrio para determinar a capacidade de biossorção e simular as curvas de ruptura. As relações de equilíbrio neste trabalho foram inicialmente obtidas em batelada e bem representadas pelo modelo de Langmuir. Entretanto, as capacidades de biossorção dos íons Ni²⁺ e Cu²⁺ previstas pelo modelo de Langmuir em batelada apresentaram elevados desvios dos resultados experimentais obtidos em coluna de leito fixo, conforme apresentado nas Tabelas 4.15 e 4.16. Tal comportamento tem sido comum em processos que envolvem mecanismos de troca iônica.

Tabela 4.15 – Capacidades de bioadsorção dos íons Ni^{2+} em coluna de leito fixo (experimental) e em batelada (pelo modelo de Langmuir)

C_0 (mmol L ⁻¹)	q_e (mmol g ⁻¹) experimental	q_e (mmol g ⁻¹) batelada	Desvio* (%)
0,490	0,944	0,385	59,26
0,986	1,149	0,571	50,28
1,989	1,252	0,754	39,81
2,945	1,298	0,839	35,36

$$\text{*Desvio} = 100 \left| \frac{q_{exp} - q_{mod}}{q_{exp}} \right|$$

Tabela 4.16 – Capacidades de bioadsorção dos íons Cu^{2+} em coluna de leito fixo (experimental) e em batelada (pelo modelo de Langmuir)

C_0 (mmol L ⁻¹)	q_e (mmol g ⁻¹) experimental	q_e (mmol g ⁻¹) batelada	Desvio* (%)
0,484	1,303	1,061	18,59
0,999	1,475	1,283	13,03
1,940	1,554	1,418	8,74
2,940	1,581	1,474	6,75

$$\text{*Desvio} = 100 \left| \frac{q_{exp} - q_{mod}}{q_{exp}} \right|$$

De acordo com da Silva *et al.* (2002), a condição de equilíbrio em sistema fechado (batelada) difere daquela obtida em um sistema contínuo, como em coluna de leito fixo. Em batelada os íons liberados pelo bioadsorvente permanecem na solução e competem com os íons de interesse (Ni^{2+} e Cu^{2+}). Em sistema contínuo, os íons liberados pelo bioadsorvente são continuamente removidos do sistema pela solução.

Klamer e Van Krevelen (1958) sugerem que as relações de equilíbrio para processos que envolvam troca iônica sejam obtidas em sistemas contínuos. Desta forma, para a modelagem matemática, os resultados experimentais em coluna de leito fixo foram utilizados para ajustar uma nova isoterma de Langmuir, como apresentado na Figura 4.23.

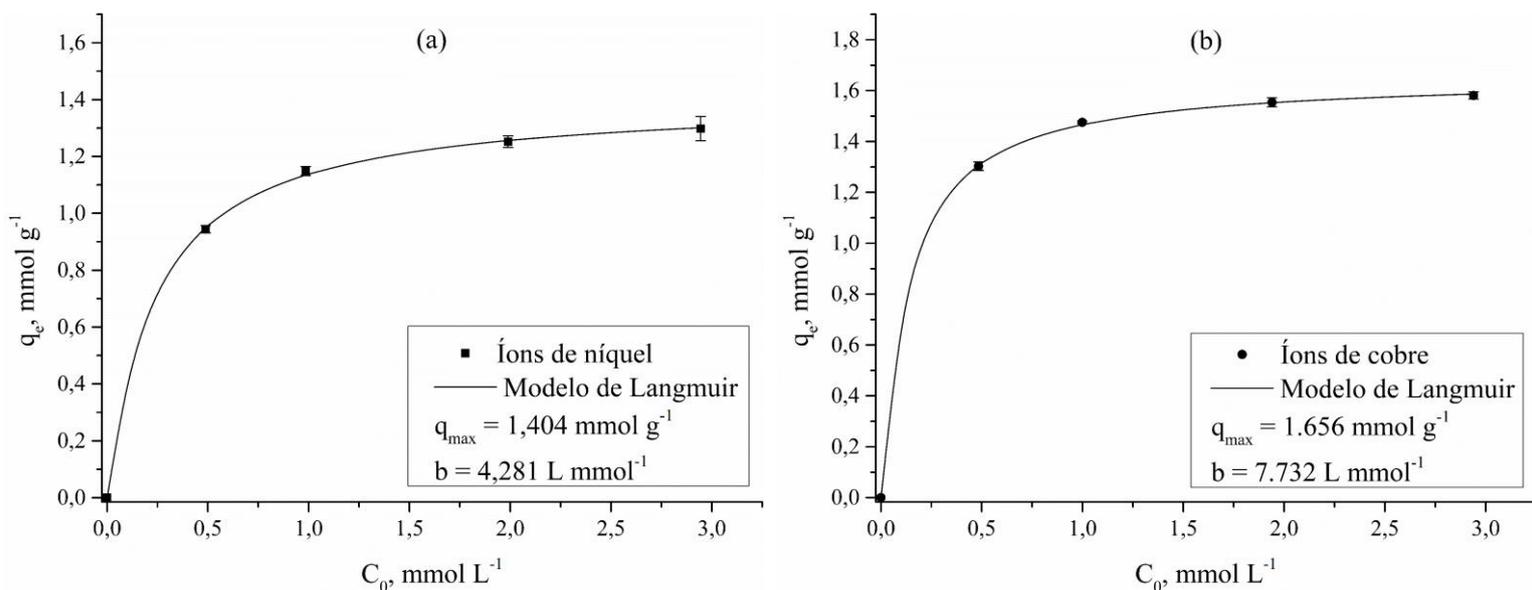


Figura 4.23 – Isotherma de biossorção dos íons Ni^{2+} (a) e Cu^{2+} (b) no biossorvente imobilizado em sistema contínuo ($C_0 = 0\text{-}3 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 4,5; $T = 30^\circ\text{C}$; 4 mL min^{-1})

Os valores dos parâmetros obtidos a partir da isoterma de Langmuir (q_{max} e b) em batelada e em sistema contínuo foram comparados. Enquanto a capacidade máxima de biossorção (q_{max}) aumentou em 27,87% para os íons Ni^{2+} e 3,69% para os íons Cu^{2+} , o coeficiente b que é relacionado à afinidade metal-biossorvente aumentou em 289,18% para os íons Ni^{2+} e 89,19% para os íons Cu^{2+} . Estes valores estão de acordo com os desvios obtidos (Tabelas 4.15 e 4.16) que foram maiores para as concentrações mais diluídas, uma vez que para uma concentração de Ni^{2+} e Cu^{2+} íons tendendo ao infinito, a concentração dos íons liberados se tornaria desprezível.

Desta forma, a isoterma de Langmuir ajustada aos resultados experimentais em sistema contínuo foi utilizada junto ao modelo LDF para simular a biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} em coluna de leito fixo, conforme apresentado nas Figuras 4.24 e 4.25. As capacidades de biossorção, coeficiente de transferência de massa (K_S) e o comprimento da zona de transferência de massa (ZTM), bem como os valores do coeficiente de determinação (R^2) e da função objetivo (F_{obj}), estão apresentados nas Tabelas 4.17 e 4.18.

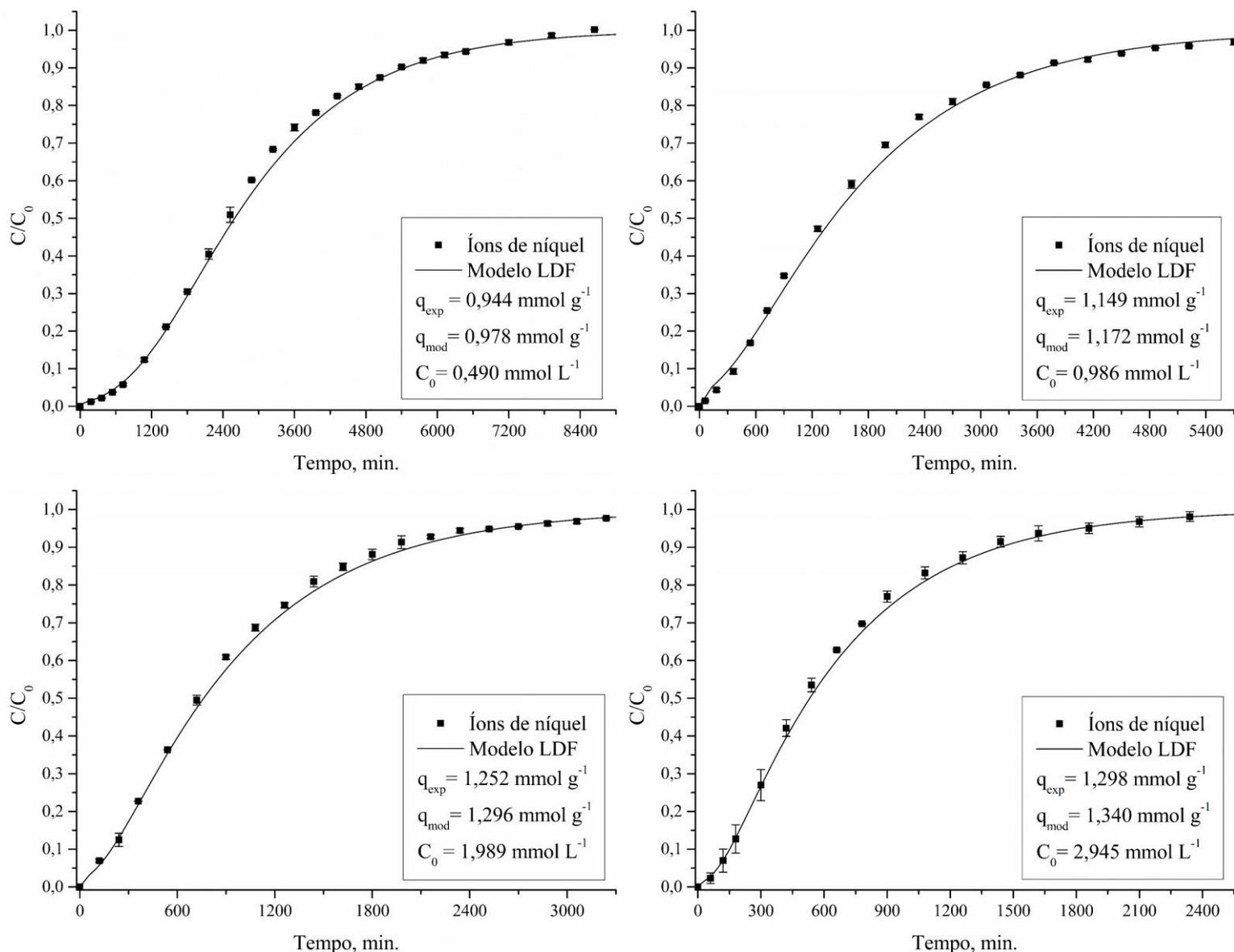


Figura 4.24 – Biossorção dos íons Ni²⁺ em solução sintética no biossorvente imobilizado em coluna de leito fixo (C₀ = 0-3 mmol L⁻¹; pH 4,5; T = 30°C; 4 mL min⁻¹)

Tabela 4.17 – Parâmetros do modelo matemático LDF ajustado à biossorção dos íons Ni²⁺ em coluna de leito fixo

C ₀ (mmol L ⁻¹)	q _{exp} (mmol g ⁻¹)	q _{mod} (mmol g ⁻¹)	K _S x 10 ³ (min ⁻¹)	ZTM (cm)	R ²	F _{obj}
0,490	0,944	0,978	0,805	27,67	0,999	0,007
0,986	1,149	1,172	0,852	29,32	0,998	0,007
1,989	1,252	1,296	1,380	29,51	0,999	0,005
2,945	1,298	1,340	1,910	29,10	0,999	0,005

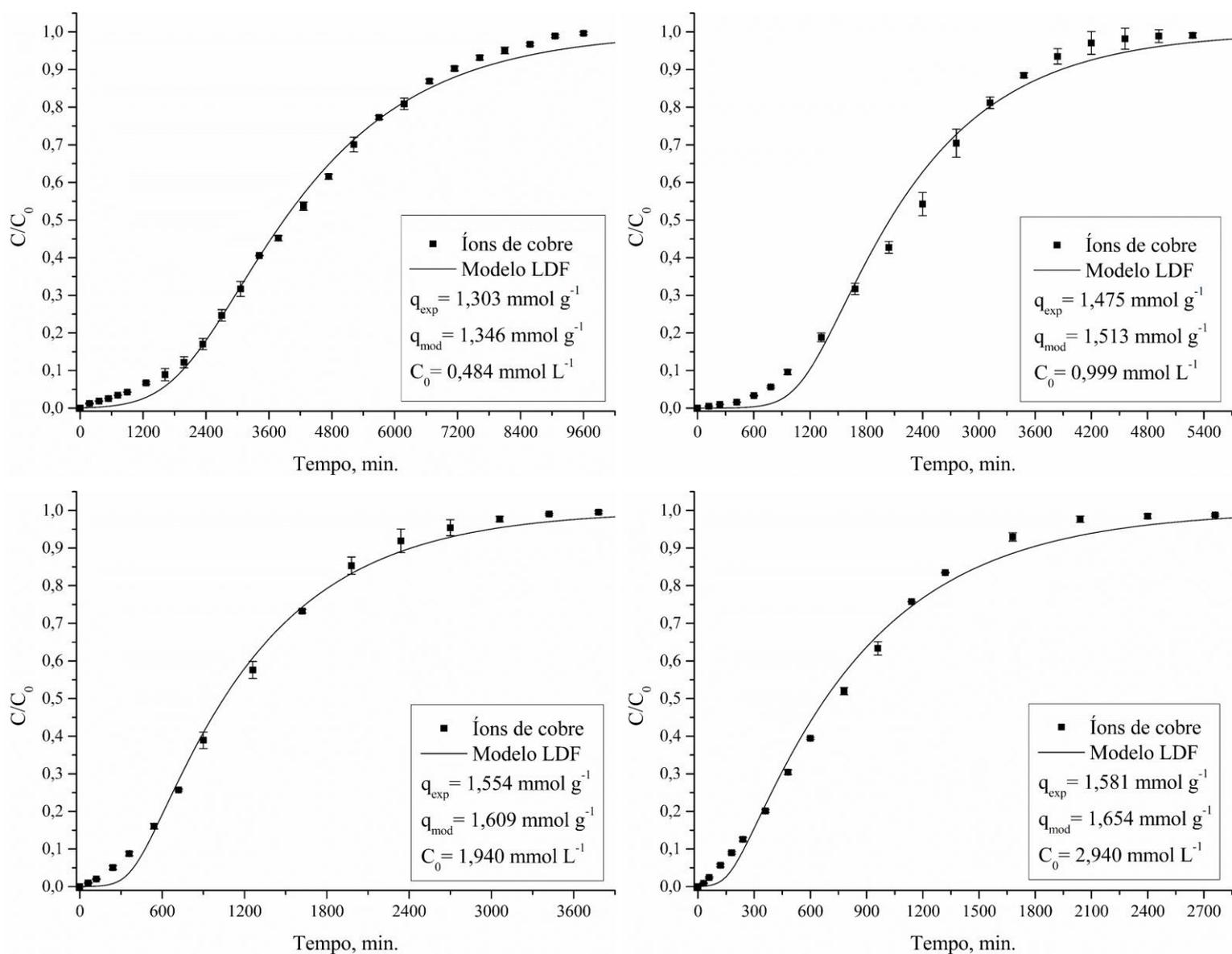


Figura 4.25 – Biossorção dos íons Cu^{2+} em solução sintética no biossorvente imobilizado em coluna de leito fixo ($C_0 = 0\text{-}3 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 4,5; $T = 30^\circ\text{C}$; 4 mL min^{-1})

Tabela 4.18 – Parâmetros do modelo matemático LDF ajustado à biossorção dos íons Cu^{2+} em coluna de leito fixo

C_0 (mmol L^{-1})	q_{exp} (mmol g^{-1})	q_{mod} (mmol g^{-1})	$K_S \times 10^3$ (min^{-1})	ZTM (cm)	R^2	F_{obj}
0,484	1,303	1,346	0,564	26,69	0,997	0,014
0,999	1,475	1,513	1,014	25,11	0,993	0,028
1,940	1,554	1,609	1,260	27,90	0,997	0,010
2,940	1,581	1,654	1,543	28,82	0,994	0,017

As curvas de ruptura demonstram forte influência da concentração de íons metálicos na solução de alimentação. Quando se aumenta a concentração de alimentação, ambos os tempos ruptura e exaustão são reduzidos, como existe uma maior concentração de íons ocorre uma maior taxa de bioadsorção. A zona de transferência de massa (ZTM) é um importante parâmetro para o dimensionamento de uma coluna de bioadsorção, sendo que quanto menor a razão entre quantidades adsorvidas do ponto de ruptura até o ponto de exaustão maior será a ZTM.

Verifica-se nos valores da ZTM, especialmente para a bioadsorção dos íons Cu^{2+} (Tabela 4.18), que o aumento na concentração de alimentação não correspondeu, necessariamente, ao aumento da ZTM. Este comportamento foi atribuído ao aumento no gradiente de concentração entre a superfície do bioadsorvente e a solução, que aumenta a força motriz para transferência de massa e reduz a resistência à difusão. Entretanto, em elevada concentração de metal, o tempo de residência na coluna pode não ser suficiente para alcançar a completa remoção das espécies metálicas e o comprimento da ZTM aumenta progressivamente. O aumento da concentração de alimentação também resulta em um aumento na quantidade bioadsorvida no ponto de exaustão, este aumento tende a ser menor quando se trabalha com concentrações elevadas, isto é, na região de platô da isoterma. Além disso, verifica-se que os valores da ZTM foram menores para os íons Cu^{2+} com relação aos íons Ni^{2+} , que foi atribuído a maior afinidade pelo íon Cu^{2+} . Kleinübing *et al.* (2011) obtiveram resultados semelhantes da ZTM para a bioadsorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} na alga marinha *Sargassum filipendula*.

Verifica-se nas curvas de ruptura que o modelo LDF se ajustou bem aos resultados experimentais. Entretanto, para a bioadsorção dos íons Cu^{2+} , o modelo prevê um concentração de saída próximo à zero nos instantes iniciais que não foi alcançada nos resultados experimentais resultando no aumento considerável nos valores da função objetivo (F_{obj}).

Uma vez que o modelo LDF considera que a força motriz para transferência de massa é linear com a concentração de metal na solução, os valores estimados de K_S como uma função da concentração de alimentação dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} podem ser descritos pelas Equações 4.1 e 4.2, respectivamente.

$$K_{S_{Ni}} = 4.72 \times 10^{-4} C_{Ni} + 4.82 \times 10^{-4} \quad (4.1)$$

$$K_{S_{Cu}} = 3.69 \times 10^{-4} C_{Cu} + 5.07 \times 10^{-4} \quad (4.2)$$

Os valores do coeficiente de transferência de massa (K_S) foram comparados aos resultados obtidos em outros trabalhos. Para a bioissorção dos íons Ni^{2+} , Kleinübing *et al.* (2012) obtiveram valores de K_S na faixa de $3,87 \times 10^{-3}$ a $9,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Enquanto que, para a bioissorção dos íons Cu^{2+} , os valores de K_S encontrados foram na faixa de $1,28 \times 10^{-3}$ a $12,29 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (DA SILVA *et al.*, 2002; KLEINÜBING *et al.*, 2012). Em ambos os trabalhos foram obtidos resultados de bioissorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} utilizando como material bioissorvente a alga marinha *Sargassum sp.* em coluna de leito fixo.

4.7. Bioissorção/dessorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} no bioissorvente imobilizado em coluna de leito fixo

Os ciclos de bioissorção e dessorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} estão apresentados nas Figuras 4.26 e 4.27, respectivamente. Verifica-se que o bioissorvente imobilizado foi eficientemente utilizado ao longo de três ciclos de bioissorção, entretanto, as capacidades de bioissorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} foram ligeiramente reduzidas. A capacidade de bioissorção dos íons Ni^{2+} foi reduzida em 21% se comparado à capacidade de bioissorção inicial, que pode ser atribuída à perda de massa de bioissorvente e possíveis alterações nos sítios ativos, como ligações irreversíveis com os íons H^+ e Ca^{2+} ou modificação dos grupos funcionais (COSTA *et al.*, 2010; POZDNIAKOVA *et al.*, 2016). Por outro lado, a capacidade de bioissorção dos íons Cu^{2+} foi reduzida em 28%, mas foi atribuída principalmente à elevada quantidade dos íons Cu^{2+} remanescentes no bioissorvente, devido a sua elevada afinidade metal-bioissorvente, dificultando a etapa de dessorção ($E_d = 74\%$). Embora a capacidade de bioissorção dos íons Cu^{2+} tenha diminuído, as curvas de ruptura mantiveram um tempo de operação similar, sendo afetada principalmente na etapa de exaustão.

Os ciclos de dessorção foram realizados em duas etapas a fim de utilizar um pequeno volume de eluente (500 mL). Verifica-se nas Figuras 4.26 e 4.27 que a maior quantidade dos íons metálicos dessorvidos ocorre nos instantes iniciais da etapa contínua e, então, diminui significativamente. Assim, o volume final de eluente (140 mL) foi recirculado para assegurar que sua capacidade de dessorção fosse exaurida.

As Tabelas 4.19 e 4.20 apresentam os balanços de massa dos ciclos de bioissorção e dessorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente. Estes resultados mostram que a quantidade total dos íons Cu^{2+} , capacidade de bioissorção experimental (q_{exp}) somado à quantidade remanescente (q_r), no bioissorvente aumentou após o primeiro ciclo de

bioissorção. Isto pode ser atribuído à possível dessorção dos íons Cu^{2+} durante o enxágue do leito que não foi analisada, uma vez que a quantidade remanescente dos íons Cu^{2+} no bioissorvente ainda era elevada após a dessorção.

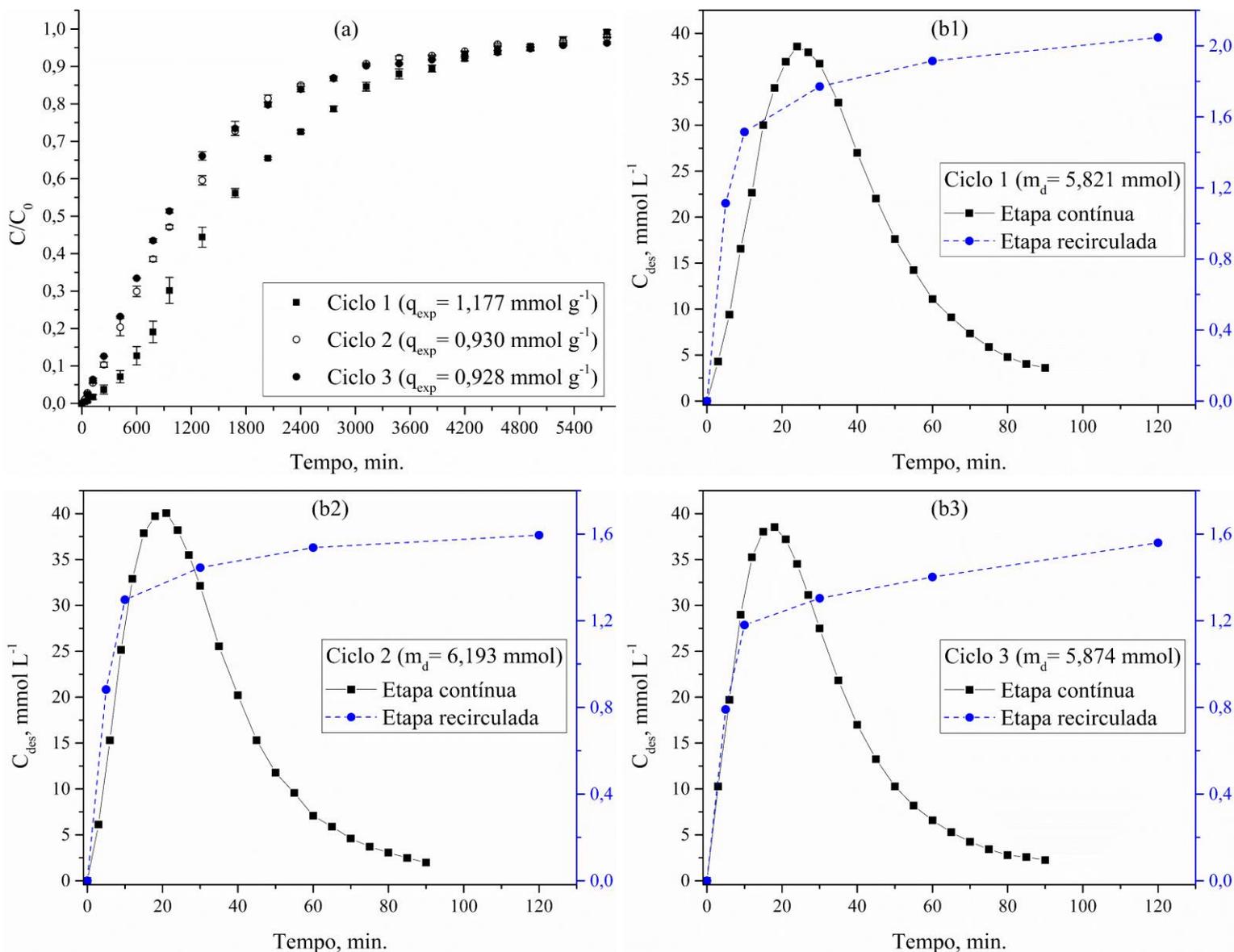


Figura 4.26 – Ciclos de (a) bioissorção e (b) dessorção dos íons Ni^{2+} no bioissorvente imobilizado em coluna de leito fixo ($T = 30^\circ\text{C}$; 4 mL min^{-1})

Tabela 4.19 – Balanço de massa dos ciclos de bioissorção e dessorção dos íons Ni^{2+} no bioissorvente imobilizado em coluna de leito fixo

C_0 (mmol L^{-1})	q_{exp} (mmol g^{-1})	E_d (%)	q_r (mmol g^{-1})	m_s (g)	Δm_s (g)
0,999	1,177	91,81	+ 0,096	6,305	
1,035	0,930	105,59	+ 0,044	-	0,570 (9,04 %)
1,036	0,928	100,27	+ 0,042	5,735	

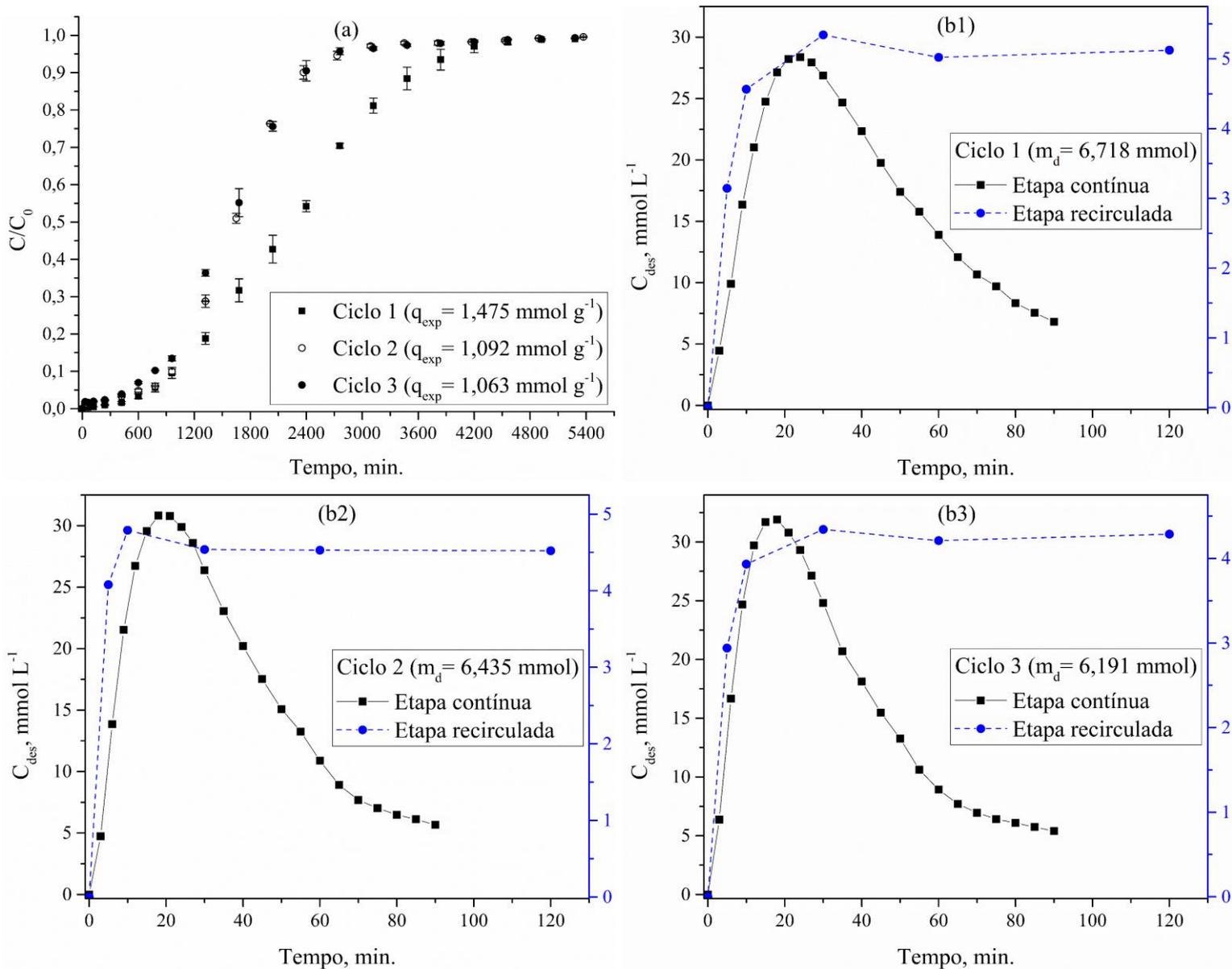


Figura 4.27 – Ciclos de biossorção (a) e dessorção (b) dos íons Cu^{2+} no biossorvente imobilizado em coluna de leito fixo ($T = 30^\circ\text{C}$; 4 mL min^{-1})

Tabela 4.20 – Balanço de massa dos ciclos de biossorção e dessorção dos íons Cu^{2+} no biossorvente imobilizado em coluna de leito fixo

C_0 (mmol L^{-1})	q_{exp} (mmol g^{-1})	E_d (%)	q_r (mmol g^{-1})	m_s (g)	Δm_s (g)
0,999	1,475	74,12	0,381	6,147	
1,000	1,092	95,86	0,426	-	0,414
1,000	1,063	94,72	0,487	5,733	(6,73%)

Comparando os resultados de dessorção em batelada e em coluna de leito fixo, um comportamento similar aos experimentos de bioissorção foi observado, em que o maior desempenho foi obtido em sistemas contínuos. Este comportamento foi atribuído à ausência dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} que foram dessorvidos e removidos do sistema, aumentando a capacidade de dessorção do eluente. Este resultado pode ser expressado por meio da relação entre a massa de bioissorvente e o volume de eluente requerido (razão S-L), que foi maior para os experimentos em coluna de leito fixo (12 g de bioissorvente por litro de eluente) comparado aos experimentos em batelada (5 g de bioissorvente por litro de eluente).

Resultados semelhantes foram obtidos por Seolatto (2008) utilizando a alga marinha *Sargassum sp.* na bioissorção/dessorção dos íons Ni^{2+} e Zn^{2+} . Neste estudo, a eficiência de dessorção utilizando solução de sulfato de magnésio acidificado foi superior à 95% ao longo dos ciclos e as capacidades de bioissorção diminuíram cerca de 20% no final do terceiro ciclo. A maior resistência à dessorção dos íons Cu^{2+} foi atribuída à maior afinidade metal-bioissorvente.

4.8. Bioissorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} em efluente de galvanoplastia no bioissorvente imobilizado em coluna de leito fixo

Os experimentos de bioissorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} com efluente de galvanoplastia foram realizados em coluna de leito fixo utilizando condições de operação similares às utilizadas com soluções sintéticas.

As Figuras 4.28 e 4.29 apresentam as curvas de ruptura da bioissorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente, em efluentes de galvanoplastia pré-tratados por precipitação química e oxidação do cianeto. Foram adicionadas nas figuras, para fins de comparação, os dados da bioissorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} em efluente de galvanoplastia e em solução sintética com concentrações similares.

As Tabelas 4.21 e 4.22 apresentam os parâmetros físico-químicos e os metais detectados no efluente de galvanoplastia a fim de compreender o efeito da competitividade pelos sítios ativos. Tais resultados foram apresentados em unidades de miligrama por litro, que são mais usuais para efluentes.

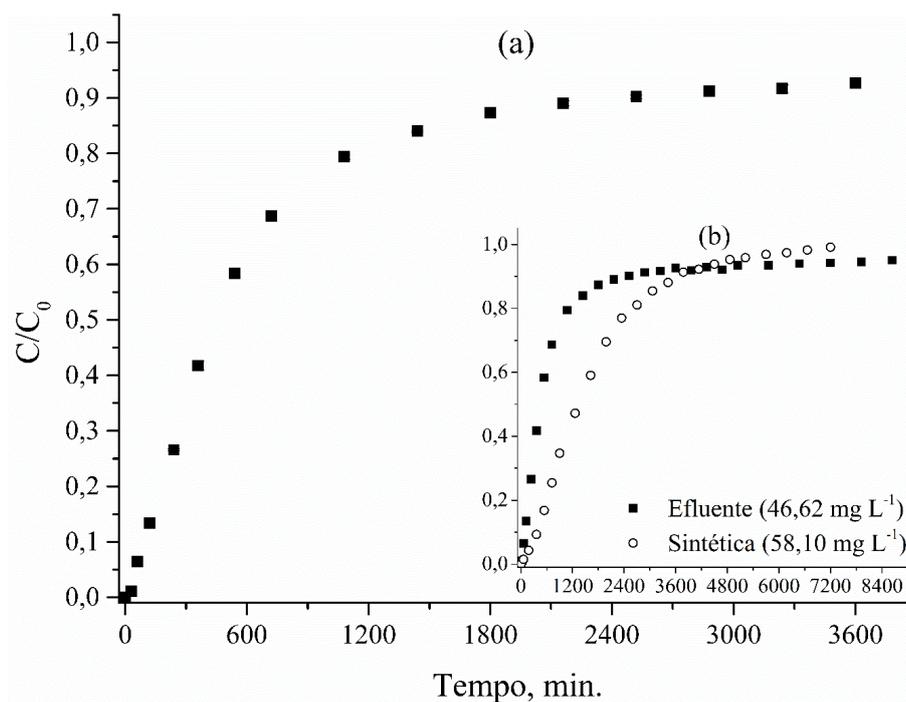


Figura 4.28 – Biossorção dos íons Ni^{2+} em efluente de galvanoplastia no biossorbente imobilizado em coluna de leito fixo ($C_0 = 46,62 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$; $Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$)

Tabela 4.21 – Parâmetros físico-químicos do efluente de galvanoplastia a partir dos banhos de níquel antes e após biossorção em coluna de leito fixo

Parâmetros	Após precipitação		Após Biossorção					
pH	8,36		8,07					
Sólidos sedimentáveis (mL L^{-1})	0		0					
DQO (mg L^{-1})	437,50		436,30					
Óleos e graxas (mg L^{-1})	0,10		0,11					
Cloretos (mg L^{-1})	389,88		389,88					
Sulfatos (mg L^{-1})	1425		1400					
Íons metálicos								
	Inicial	2 h	6 h	12 h	24 h	48 h	96 h	144 h
Sódio (mg L^{-1})	183,98	175,94	177,95	180,30	182,79	183,44	184,15	184,79
Cálcio (mg L^{-1})	430,25	495,44	453,71	448,48	440,24	431,93	431,6	430,36
Magnésio (mg L^{-1})	160,82	113,99	149,23	151,32	154,55	156,12	158,39	160,39
Potássio (mg L^{-1})	7,70	6,21	6,61	6,81	6,91	7,12	7,39	7,68
Níquel (mg L^{-1})	46,62	6,25	19,47	32,02	39,17	42,54	43,55	44,31

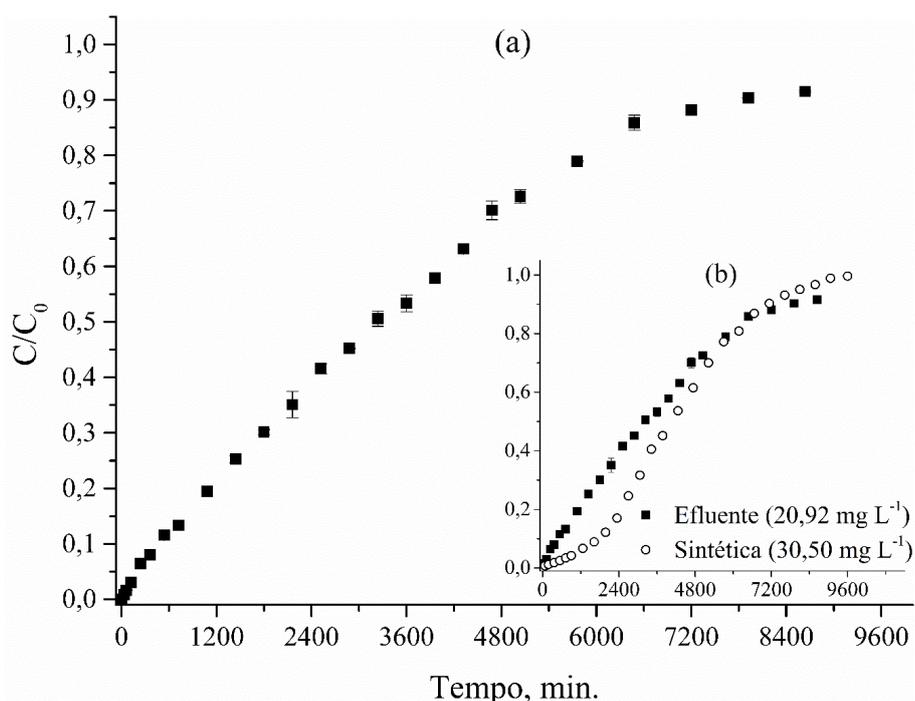


Figura 4.29 – Biossorção dos íons Cu^{2+} em efluente de galvanoplastia no biossorvente imobilizado em coluna de leito fixo ($C_0 = 20,92 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$; $Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$)

Tabela 4.22 – Parâmetros físico-químicos do efluente de galvanoplastia a partir dos banhos de cobre antes e após biossorção em coluna de leito fixo

Parâmetros	Após precipitação		Após Biossorção					
pH	6,49		7,06					
Sólidos sedimentáveis (mL L^{-1})	0		0					
DQO (mg L^{-1})	41,80		48,20					
Óleos e graxas (mg L^{-1})	0,02		0,01					
Cianetos (mg L^{-1})	0,01		0,01					
Cloretos (mg L^{-1})	19,99		19,99					
Sulfatos (mg L^{-1})	1650		1650					
Íons metálicos								
	Inicial	2 h	6 h	12 h	24 h	48 h	96 h	144 h
Sódio (mg L^{-1})	187,66	179,11	186,72	187,17	187,66	187,62	187,83	187,80
Cálcio (mg L^{-1})	344,54	393,91	358,52	352,06	348,08	345,09	343,32	343,64
Magnésio (mg L^{-1})	72,73	46,89	70,08	70,95	71,12	71,45	71,85	72,63
Potássio (mg L^{-1})	7,31	6,97	7,24	7,32	7,39	7,37	7,31	7,42
Zinco (mg L^{-1})	1,38	0,18	0,63	1,18	1,52	1,42	1,36	1,36
Níquel (mg L^{-1})	2,08	0,32	1,02	1,89	2,31	2,14	2,06	2,04
Cobre (mg L^{-1})	20,92	0,64	1,68	2,79	5,29	9,46	16,51	19,14

Os resultados apresentados indicam que os parâmetros DQO, óleos e graxas, cianeto, cloreto e sulfato não apresentaram diferenças consideráveis antes e após a bioissorção e, provavelmente, não são removidos pelo bioissorvente. Por outro lado, as análises dos íons metálicos mostram que há uma remoção simultânea destes íons, reduzindo a taxa e a capacidade de bioissorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} . Dentre os íons metálicos detectados, o magnésio (Mg) é, provavelmente, o íon que mais compete com os íons de interesse. Por outro lado, a concentração dos íons cálcio (Ca) aumentou na solução de saída. Os íons Ca estão inicialmente presentes no bioissorvente e atuam como trocadores iônicos. Entretanto, a quantidade de cálcio liberado pelo bioissorvente no efluente foi provavelmente menor do que em solução sintética devido a sua elevada concentração na solução de alimentação.

A Tabela 4.23 apresenta as capacidades de bioissorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} experimentais a partir dos efluentes de galvanoplastia e aquelas previstas pelo modelo de Langmuir a partir das soluções sintéticas em sistema contínuo. Verifica-se nos resultados que as capacidades de bioissorção a partir dos efluentes reais diminuíram em 29,69% para os íons Ni^{2+} e em 26,24% para os íons Cu^{2+} .

Além disso, a presença dos metais leves (Na, K, Ca e Mg) na solução promoveu o aumento na zona de transferência de massa (ZTM), conforme valores apresentados nas Tabelas 4.17, 4.18 e 4.23. O aumento da ZTM pode ser também observado nas curvas de ruptura (Figuras 4.28b e 4.29b), uma vez que tempo de ruptura foi menor e o tempo para saturação do leito foi maior do que aqueles obtidos utilizando solução sintética. Tais comportamentos foram atribuídos à presença contínua dos metais leves na solução, que promove uma competição pelos sítios ativos e um equilíbrio multicomponente, reduzindo a taxa e a capacidade de bioissorção dos íons de interesse.

Tabela 4.23 – Capacidades de bioissorção experimentais (em efluente de galvanoplastia) e prevista pelo modelo de Langmuir (em soluções sintéticas) em sistema contínuo

Metal	C_0 (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹) experimental	q_e (mg g ⁻¹) modelo	ZTM (cm)	Desvio* (%)
Níquel	46,62	44,72	63,61	30,06	- 29,69
Cobre	20,92	55,72	75,55	30,40	- 26,24

$$*\text{Desvio} = 100 \left| \frac{q_{exp} - q_{mod}}{q_{exp}} \right|$$

A Figura 4.30 apresenta a bioissorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} a partir dos efluentes que foram misturados e pré-tratados, enquanto que os parâmetros físico-químicos e os íons metálicos detectados estão apresentados na Tabela 4.24.

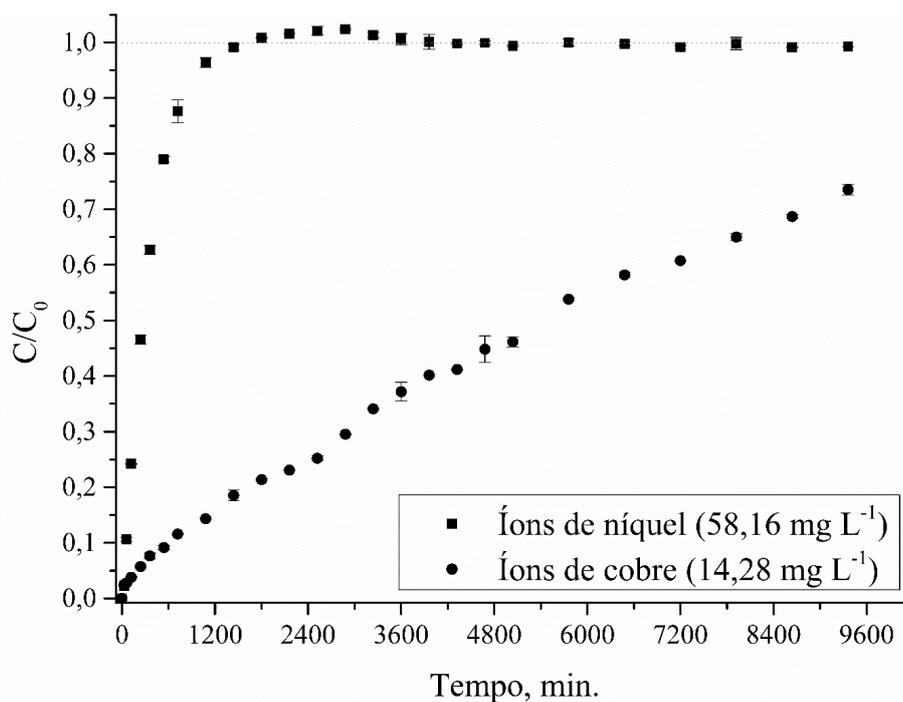


Figura 4.30 – Biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} em efluente de galvanoplastia no biossorvente imobilizado em coluna de leito fixo ($T = 30^{\circ}\text{C}$; $Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$)

Tabela 4.24 – Parâmetros físico-químicos do efluente de galvanoplastia a partir dos banhos de níquel e cobre misturados antes e após biossorção em coluna de leito fixo

Parâmetros	Após precipitação		Após Biossorção					
pH	7,07		7,41					
Sólidos sedimentáveis (mL L^{-1})	0		0					
DQO (mg L^{-1})	256,30		270,50					
Óleos e graxas (mg L^{-1})	0,05		0,05					
Cianetos (mg L^{-1})	0,01		0,01					
Cloretos (mg L^{-1})	191,44		191,44					
Sulfatos (mg L^{-1})	1450		1450					
	Íons metálicos							
	Inicial	2 h	6 h	12 h	24 h	48 h	96 h	144 h
Sódio (mg L^{-1})	209,69	192,71	206,95	207,54	208,07	208,29	208,56	209,88
Cálcio (mg L^{-1})	271,46	342,26	298,31	284,1	273,73	271,78	271,40	271,33
Magnésio (mg L^{-1})	62,83	39,62	58,30	61,90	62,04	62,50	62,67	62,80
Potássio (mg L^{-1})	6,82	6,72	6,86	6,88	6,90	6,79	6,81	6,77
Zinco (mg L^{-1})	0,83	0,11	0,39	0,60	0,77	0,87	0,86	0,83
Níquel (mg L^{-1})	58,16	14,07	36,46	50,97	57,67	59,54	58,16	57,76
Cobre (mg L^{-1})	14,28	0,54	1,09	1,64	2,64	4,22	7,14	9,51

Uma vez que a saturação total do leito não foi alcançada após 6,5 dias de experimentos, uma estimativa da capacidade de bioadsorção dos íons Cu^{2+} foi realizada para comparar a capacidade de bioadsorção com aquela prevista pelo modelo de Langmuir a partir da solução sintética em coluna de leito fixo, conforme apresentado na Tabela 4.25.

Tabela 4.25 – Capacidades de bioadsorção experimentais (em efluente de galvanoplastia misturado) e prevista pelo modelo de Langmuir (em soluções sintéticas) em sistema contínuo

Metal	C_0 (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹) experimental	q_e (mg g ⁻¹) modelo	Desvio* (%)
Níquel	58,15	13,05	66,68	- 80,42
Cobre	14,28	54,80**	66,79	-17,94

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

** Valor estimado da capacidade de bioadsorção dos íons Cu^{2+} .

Nota-se que a bioadsorção dos íons Ni^{2+} diminuiu significativamente na presença dos íons Cu^{2+} , que foi cerca de 80% menor do que a capacidade de bioadsorção prevista pelo modelo de Langmuir. Além disso, na curva de ruptura apresentada (Figura 4.30) é possível observar um *overshoot* para os íons Ni^{2+} , que ocorre quando a concentração de saída excede a concentração de alimentação, como observado por Kratochvil e Volesky (1998) e Kleinübing *et al.* (2011). Tal comportamento demonstra que a bioadsorção dos íons Cu^{2+} desloca parte dos íons Ni^{2+} simultaneamente bioadsorvidos nos instantes iniciais. Por outro lado, os resultados indicam que a bioadsorção dos íons Cu^{2+} seria similar ao efluente coletado separadamente, apresentando uma capacidade de bioadsorção cerca de 18% inferior ao previsto pelo modelo de Langmuir.

Embora a bioadsorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} foram fortemente afetadas pela complexidade do efluente de galvanoplastia após tratamento com precipitação química, os resultados foram bastante satisfatórios. O material bioadsorvente apresentou boa seletividades pelos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} em comparação com as demais espécies metálicas presentes em altas concentrações. Além disso, o bioadsorvente imobilizado apresentou baixa lixiviação de compostos orgânicos, conforme valores de DQO apresentados antes e após a bioadsorção. A lixiviação de compostos orgânicos na solução tem sido um fator questionável na aplicação do processo de bioadsorção.

4.9. Método simplificado de produção do bioissorvente imobilizado

A Figura 4.31 mostra o fluxograma de produção do bioissorvente imobilizado utilizando o método simplificado. O potencial de bioissorção deste bioissorvente imobilizado foi avaliado por meio da isoterma de bioissorção e comparado com o método convencional de extração e precipitação do alginato, conforme Figura 4.32.

A Tabela 4.26 apresenta os parâmetros de equilíbrio do modelo de Langmuir ajustado aos resultados experimentais de ambos os bioissorventes (simplificado e padrão). A ligeira redução na capacidade de bioissorção (q_{max}) do bioissorvente simplificado foi atribuída à menor razão alginato/resíduo da extração com relação ao método anterior. Uma vez que o rendimento de alginato de sódio extraído era cerca de 30%, a razão máxima de alginato no método simplificado seria em torno de 3:7. Desta forma, a simplificação do método foi considerada viável devido à boa capacidade de bioissorção e à redução na quantidade de reagentes utilizados.

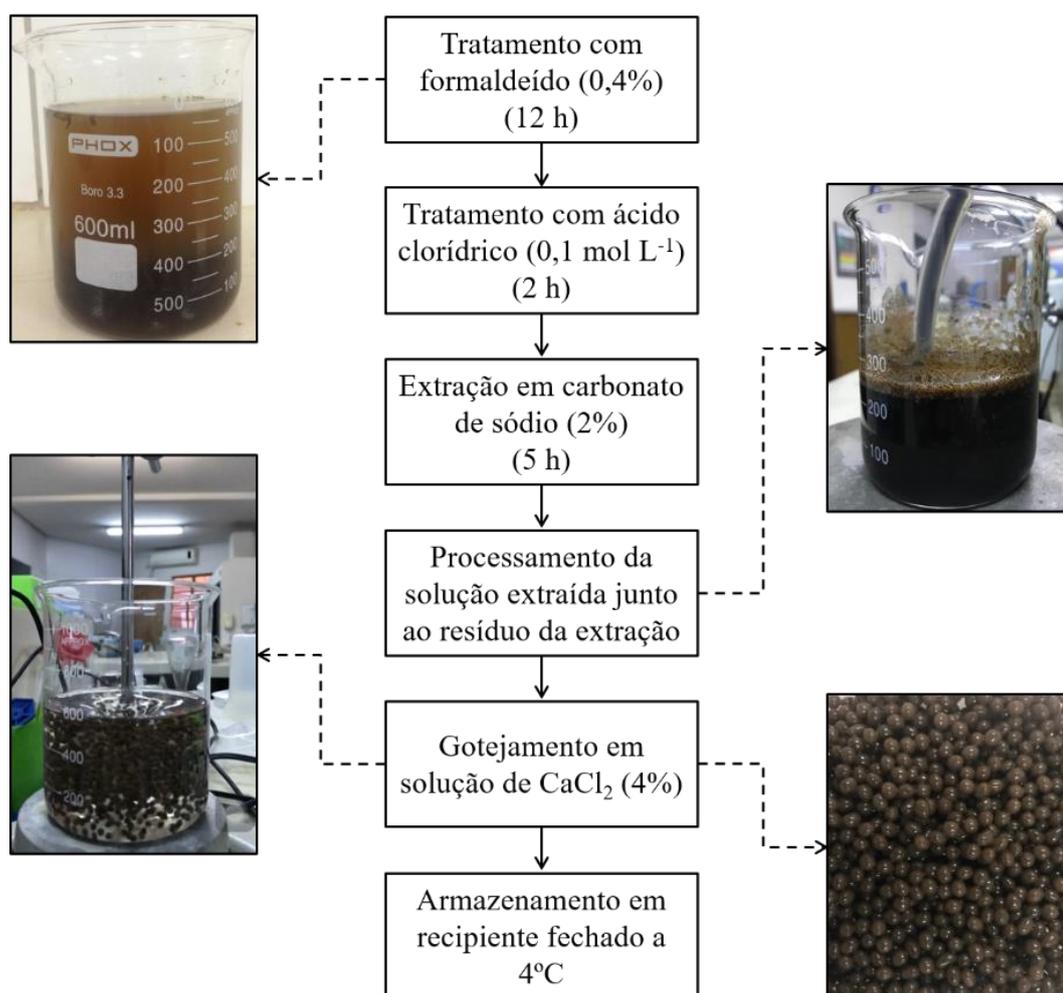


Figura 4.31 – Fluxograma da produção do bioissorvente imobilizado por meio do método simplificado proposto

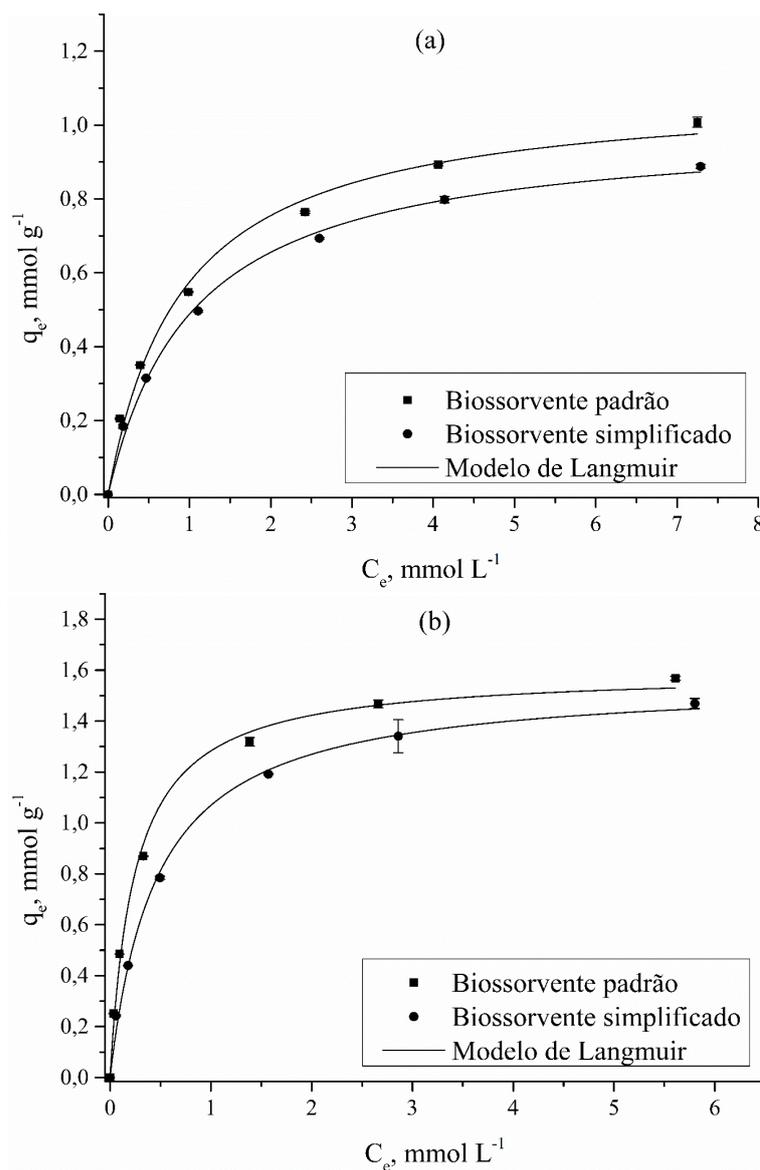


Figura 4.32 – Comparação do potencial de biossorção dos biossorventes imobilizados utilizando os métodos padrão e simplificado na remoção de íons (a) Ni²⁺ e (b) Cu²⁺ em batelada ($C_0 = 0-8,52 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 4,5; T = 30°C; 150 rpm)

Tabela 4.26 – Parâmetros de equilíbrio do modelo de Langmuir ajustados às isotermas dos biossorventes preparados pelos métodos padrão e simplificado

Metal	Parâmetros	Biossorventes imobilizados	
		padrão	simplificado
Níquel	q _{max} (mmol g ⁻¹)	1,098	0,998
	b (L mmol ⁻¹)	1,100	0,957
	R ²	0,993	0,996
Cobre	q _{max} (mmol g ⁻¹)	1,597	1,563
	b (L mmol ⁻¹)	4,087	2,163
	R ²	0,996	0,996

Os resultados obtidos ao longo de todos os experimentos em batelada e em coluna de leito fixo que foram valorizados por meio da simplificação do método de produção, economizando reagente, encoraja o uso do biossorvente imobilizado preparado a partir da alga marinha *Sargassum sp.* no tratamento de efluentes contendo espécies metálicas tóxicas. Como mencionado anteriormente, não foram encontrados trabalhos utilizando a alga marinha *Sargassum sp.* para a produção de um biossorvente imobilizado que incorpore o alginato extraído e o resíduo de alga da extração, sendo um importante diferencial deste trabalho, além dos experimentos de biossorção, dessorção e com efluente de galvanoplastia em sistemas contínuos, utilizando coluna de leito fixo.

5. CONCLUSÃO

As algas marinhas *Sargassum sp.*, bem como o alginato de cálcio extraído e o resíduo de alga da extração, mostraram ser excelentes biossorbentes para a remoção de metais pesados em solução aquosa. Embora muitos estudos apontem o polissacarídeo alginato como o principal responsável pela capacidade de biossorção das algas marinhas marrons, o resíduo da extração apresentou boa capacidade de biossorção e elevada afinidade metal-biossorvente. Tal comportamento foi atribuído à presença de outros grupos funcionais importantes na superfície da biomassa, como o ácido sulfônico e amida, além do ácido carboxílico, que é abundante no polissacarídeo alginato. Além disso, é importante destacar que a soma ponderada da capacidade de biossorção do alginato de cálcio e do resíduo da extração foi maior do que a alga marinha *Sargassum sp. in natura*, indicando que o processo de extração disponibilizou outros grupos funcionais anteriormente não acessíveis.

A ideia de produção de um biossorvente com as características adequadas para facilitar o empacotamento do leito e melhorar a sua distribuição em sistemas contínuos utilizando coluna de leito fixo, encoraja a utilização da biomassa *Sargassum sp.* para a extração do alginato e a imobilização do resíduo da extração, obtendo um biossorvente imobilizado em matriz de alginato de cálcio com forma esférica, tamanho regular, boa resistência mecânica e com baixa lixiviação de compostos orgânicos.

Os experimentos de biossorção, inicialmente realizados em batelada, utilizando o biossorvente imobilizado preparado a partir da alga marinha *Sargassum sp.* indicam uma cinética de biossorção relativamente rápida e elevada capacidade de biossorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} . O modelo de Langmuir ajustou-se bem aos resultados experimentais indicando uma

capacidade máxima de bioissorção (q_{\max}) de $1,098 \text{ mmol}_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}$ e $1,597 \text{ mmol}_{\text{Cu}} \text{ g}^{-1}$ na temperatura de 30°C . As análises termodinâmicas sugeriram que a bioissorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} no bioissorvente imobilizado é um processo de natureza endotérmica, espontâneo e favorável. Além disso, experimento de bioissorção e dessorção indicam que soluções eluentes ácidas e salinas podem ser efetivamente utilizados para a regeneração do bioissorvente e possível recuperação de metais a partir de pequenos volumes de solução com elevada concentração de metal.

Os experimentos de bioissorção em coluna de leito fixo apresentaram um comportamento diferente daqueles obtidos em batelada, apresentando capacidades de bioissorção superiores daquelas previstas em batelada. Tal comportamento foi principalmente atribuído ao mecanismo de troca iônica presente no processo de bioissorção e identificado por meio das análises de espectroscopia por dispersão de raios X (EDS), uma vez que em sistemas contínuos os íons liberados pelo bioissorvente são continuamente removidos do sistema reduzindo, assim, o efeito de competição entre os íons liberados e os íons de interesse. Da mesma forma, as etapas de dessorção também foram mais eficientes em sistemas contínuos, sendo necessário um menor volume de eluente, na qual o bioissorvente foi efetivamente regenerado e reutilizado ao longo de três ciclos de bioissorção/dessorção.

Os efluentes de galvanoplastia que foram pré-tratados por precipitação química e oxidação do cianeto apresentam uma composição com elevadas concentrações de metais leves, tais como sódio, cálcio, magnésio e potássio. Desta forma, a bioissorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} em efluente de galvanoplastia tornou-se altamente competitiva, diminuindo a capacidade de bioissorção e aumentando a zona de transferência de massa. Entretanto, é necessário que estudos futuros avaliem a combinação destes tratamentos e os reagentes utilizados a fim de otimizar o processo de bioissorção, bem como a utilização deste bioissorvente para o tratamento de efluentes de outras origens.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, M. K. *et al.* Heavy metals in water, sediment and some fishes of buriganga river, Bangladesh. **International Journal of Environmental Research**, v. 4, n. 2, p. 321–332, 2010.

AL-SAYDEH, S. A.; EL-NAAS, M. H.; ZAIDI, S. J. Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 56, p. 35–44, 2017.

ALI, S.H., ASGHAR, S.M., SHABBIR, A.U. Neutral sulphite pulping of wheat straw. In: _____ **Tappi Pulping Conference Proceedings**. Atlanta: Tappi Press, 1991. p. 51

BARQUILHA, C. E. R. *et al.* Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions in batch and fixed-bed columns by free and immobilized marine algae *Sargassum* sp. **Journal of Cleaner Production**, v. 150, 2017.

BERTAGNOLLI, C. *et al.* *Sargassum filipendula* alginate from Brazil: Seasonal influence and characteristics. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 619–623, 2014.

BORBA, C. E. *et al.* Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves. **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, n. 2, p. 184–191, 2006.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Departamento Nacional de Produção Mineral**. Balanço Mineral Brasileiro. Brasília: DNPM, 692 p., 2001.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Departamento Nacional de Produção Mineral**. Economia Mineral do Brasil/Coordenador: Antonio Fernando da Silva Rodrigues, Brasília: DNPM, 764 p., 2009.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Departamento Nacional de Produção Mineral**. Sumário Mineral/Coordenadores: Thiers Muniz Lima, Carlos Augusto Ramos Neves, Brasília: DNPM, 135 p., 2016.

BRADL, H. B. **Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation**. 1. ed. Elsevier, 2005. v. 6.

BRINZA, L.; DRING, M. J.; GAVRILESCU, M. Marine Micro and Macro Algal Species As Biosorbents for Heavy Metals. **Environmental Engineering and Management Journal May**, v. 6, n. 3, p. 237–251, 2007.

BURNHAM, K. P.; ANDERSON, D. R. **Model Selection and Multimodel Inference: A Practical Information-Theoretic Approach**. 2. ed. New York: Springer-Verlag, 2002.

CARVALHO, M. S. *et al.* Concentração de metais no rio Doce em Mariana, Minas Gerais, Brasil. **Acta Brasiliensis**, v. 1, n. 3, p. 37–41, 2017.

CECHINEL, M. A. P. *et al.* Removal of metal ions from a petrochemical wastewater using brown macro-algae as natural cation-exchangers. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 1–15, 2016.

CHEN, D. *et al.* Diffusivity of Cu²⁺ in calcium alginate gel beads. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 41, n. 7, p. 755–760, 25 mar. 1993.

CHEN, J.; TENDEYONG, F.; YIACOUMI, S. Equilibrium and Kinetic Studies of Copper Ion Uptake by Calcium Alginate. *Environmental Science & Technology*, v. 31, n. 5, p. 1433–1439, 1997.

CHEN, J. P. **Decontamination of heavy metals: Processes, Mechanisms, and Applications**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2012.

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

Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA – 430/2011. Dispõe sobre 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. In: **Diário Oficial da União**. Brasília, 2011.

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

COSSICH, E. S. *et al.* Biosorption of chromium(III) by biomass of seaweed *Sargassum sp.* in a fixed-bed column. *Adsorption*, v. 10, n. 2, p. 129–138, 2004.

COSTA, J. F. DE S. S. *et al.* Application of the Nernst–Planck approach to lead ion exchange in Ca-loaded *Pelvetia canaliculata*. *Water Research*, v. 44, n. 13, p. 3946–3958, 2010.

DA SILVA, E. A. *et al.* Modeling of copper(II) biosorption by marine alga *Sargassum sp.* in fixed-bed column. *Process Biochemistry*, v. 38, n. 5, p. 791–799, 2002.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, v. 37, n. 18, p. 4311–4330, 2003.

DAVIS, T. A. *et al.* ¹H-NMR Study of Na Alginates Extracted from *Sargassum spp.* in Relation to Metal Biosorption. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 110, n. 2, p. 75–90, 2003b.

DE-BASHAN, L. E.; BASHAN, Y. Immobilized microalgae for removing pollutants: Review of practical aspects. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 6, p. 1611–1627, 2010.

EL ATOUANI, S. *et al.* The invasive brown seaweed *Sargassum muticum* as new resource for alginate in Morocco: Spectroscopic and rheological characterization. *Phycological Research*, v. 64, n. 3, p. 185–193, 2016.

ELY, A. *et al.* Copper and nitrophenol removal by low cost alginate/Mauritanian clay composite beads. *Chemical Engineering Journal*, v. 178, p. 168–174, 2011.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport process and unit operations**. 3. ed. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1993

FAROOQ, U. *et al.* Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5043–5053, jul. 2010.

FAWZY, M. A. *et al.* Optimization of alginate alkaline extraction technology from *Sargassum latifolium* and its potential antioxidant and emulsifying properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1903–1912, 2017.

FERNANDO, I. P. S. *et al.* Reduction of heavy metal (Pb²⁺) biosorption in zebrafish model using alginic acid purified from *Ecklonia cava* and two of its synthetic derivatives. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 330–337, 2018.

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

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2–10, 2010.

FOUREST, E.; VOLESKY, B. Contribution of Sulfonate Groups and Alginate to Heavy Metal Biosorption by the Dry Biomass of *Sargassum fluitans*. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 1, p. 277–282, 1996.

FREITAS, O. M. M. **Eliminação de íões metálicos em solução aquosa por biossorção em macroalgas marinhas**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto.

FREUNDLICH, H. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57, n. 1, p. 385–470, 1907.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–418, 2011.

GADD, G. M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 84, n. 1, p. 13–28, 2009.

GAUTAM, R. K. *et al.* Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 239–259, 2014.

GILES, C. H. *et al.* A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755–765, 1974.

GORGIEVSKI, M. *et al.* Kinetics, equilibrium and mechanism of Cu²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ ions biosorption using wheat straw. **Ecological Engineering**, v. 58, p. 113–122, 2013.

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

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

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HOEK, C. V. D.; MANN, D. G.; JAHNS, H. M. **Algae: An introduction to phycology**. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.

JAISHANKAR, M. *et al.* Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. **Interdisciplinary Toxicology**, v. 7, n. 2, p. 60–72, 2014.

JÄRUP, L. Hazards of heavy metal contamination. **British Medical Bulletin**, v. 68, p. 167–182, 2003.

KADUKOVÁ, J.; VIRCÍKOVÁ, E. Comparison of differences between copper bioaccumulation and biosorption. v. 31, p. 227–232, 2005.

KLAMER, K.; VAN KREVELEN, D. W. Studies on ion-exchange—I. **Chemical Engineering Science**, v. 7, n. 4, p. 197–203, 1958.

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

KLEINÜBING, S. J. *et al.* Equilibrium of Cu(II) and Ni(II) biosorption by marine alga *Sargassum filipendula* in a dynamic system: Competitiveness and selectivity. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 7, p. 4610–4617, 2011.

KLEINÜBING, S. J. *et al.* Copper and nickel competitive biosorption simulation from single and binary systems by *Sargassum filipendula*. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 16–22, 2012.

KLEINÜBING, S. J. *et al.* Extraction of alginate biopolymer present in marine alga *Sargassum filipendula* and bioadsorption of metallic ions. **Materials Research**, v. 16, n. 2, p. 481–488, 2013.

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

KUMAR, D.; PANDEY, L. K.; GAUR, J. P. Metal sorption by algal biomass: From batch to continuous system. **Algal Research**, v. 18, p. 95–109, 2016.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. **Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, D. **Aqueous Environmental Geochemistry**. 1. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1997.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1 set. 1918.

LAWTHER, J. M.; SUN, R.; BANK, W. B. Extraction, Fractionation, and Characterization of Structural Polysaccharides from Wheat Straw. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 43, n. 3, p. 667–675, 1995.

- LEAL, D. *et al.* FT-IR spectra of alginic acid block fractions in three species of brown seaweeds. **Carbohydrate Research**, v. 343, n. 2, p. 308–316, 2008.
- LI, L. *et al.* Reexamining the egg-box model in calcium - Alginate gels with X-ray diffraction. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 2, p. 464–468, 2007.
- LIMA, D. P. *et al.* Contaminação por metais pesados em peixes e água da bacia do rio Cassiporé, Estado do Amapá, Brasil. **Acta Amazonica**, v. 45, n. 4, p. 405–414, 2015.
- LIU, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 54, n. 7, p. 1981–1985, 2009.
- LIU, X. *et al.* Biosorption of copper ions from aqueous solution using rape straw powders: Optimization, equilibrium and kinetic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, n. January, p. 251–259, 2018.
- MARCUS, Y. Ionic radii in aqueous solutions. **Chemical Reviews**, v. 88, n. 8, p. 1475–1498, 1988.
- MARTÍN-LARA, M. A. *et al.* New treatment of real electroplating wastewater containing heavy metal ions by adsorption onto olive stone. **Journal of Cleaner Production**, v. 81, p. 120–129, 2014.
- MATA, Y. N. *et al.* Biosorption of cadmium, lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2–3, p. 555–562, 2009.
- MCHUGH, D. J. Production, properties and uses of alginates. **Production and Utilization of Products from Commercial Seaweeds. FAO. Fish. Tech. Pap.**, v. 288, p. 58–115, 1987.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical Engineering**. 6. ed. New York: McGraw Hill International Ed., 2001.
- MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K.; WITEK-KROWIAK, A. State of the Art for the Biosorption Process—a Review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 170, n. 6, p. 1389–1416, 2013.
- MILONJIĆ, S. K. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 72, n. 12, p. 1363–1367, 2007.
- MÓDENES, A. N. *et al.* Multi-component mathematical model based on mass transfer coefficients for prediction of the Zn and Cd ions biosorption data by *E. densa* in a continuous system. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5141–5149, 2018.
- NADDAFI, K. *et al.* Biosorption of lead(II) and cadmium(II) by protonated *Sargassum glaucescens* biomass in a continuous packed bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 3, p. 785–791, 2007.
- NAJA, G.; VOLESKY, B. Multi-metal biosorption in a fixed-bed flow-through column. v. 281, n. February, p. 194–201, 2006.

NAJA, G. M.; MURPHY, V.; VOLESKY, B. Biosorption, Metals. In: _____ **Encyclopedia of Industrial Biotechnology**. USA: John Wiley & Sons, Inc., 2010.

NAJA, G.; VOLESKY, B. The Mechanism of Metal Cation and Anion Biosorption. In: _____ **Microbial Biosorption of Metals**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011. p. 19–58.

NELDER, J. A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. **The computer journal**, v. 7, n. 4, p. 308–313, 1965.

OLIVEIRA, M.; MACHADO, A. V.; NOGUEIRA, R. Development of Permeable Reactive Barrier for Phosphorus Removal. **Materials Science Forum**, v. 636–637, p. 1365–1370, 2010.

OLIVEIRA, R. C. *et al.* Characterization of metal–biomass interactions in the lanthanum(III) biosorption on Sargassum sp. using SEM/EDX, FTIR, and XPS: Preliminary studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 239, p. 381–391, 2014.

PACHECO, P. H. *et al.* Biosorption: A new rise for elemental solid phase extraction methods. **Talanta**, v. 85, n. 5, p. 2290–2300, 2011.

PAGNANELLI, F. Equilibrium, kinetic and dynamic modelling of biosorption processes. In: _____ **Microbial Biosorption of Metals**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011. p. 59–120.

PAHLAVANZADEH, H. *et al.* Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by brown algae: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 304–310, 2010.

PARK, D.; YUN, Y.-S.; PARK, J. M. The past, present, and future trends of biosorption. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 15, n. 1, p. 86–102, 2010.

PAVASANT, P. *et al.* Biosorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 18, p. 2321–2329, 2006.

PÉREZ-MARÍN, A. B. *et al.* Study of cadmium, zinc and lead biosorption by orange wastes using the subsequent addition method. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 8101–8106, 2008.

PETZOLD, L. R. **Description of DASSL: a differential/algebraic system solver**. Livermore: Sandia National Labs., 1982.

POZDNIAKOVA, T. A. *et al.* Brown macro-algae as natural cation exchangers for the treatment of zinc containing wastewaters generated in the galvanizing process. **Journal of Cleaner Production**, v. 119, p. 38–49, 2016.

RAVAL, N. P.; SHAH, P. U.; SHAH, N. K. Adsorptive removal of nickel(II) ions from aqueous environment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 179, p. 1–20, 2016.

ROBALDS, A.; NAJA, G. M.; KLAVINS, M. Highlighting inconsistencies regarding metal biosorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 304, p. 553–556, 2016.

ROMERA, E. *et al.* Biosorption with Algae: A Statistical Review. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 26, n. 4, p. 223–235, 2006.

Ruthven, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. Hoboken: John Wiley & Sons, 1984.

SCHAUMLÖFFEL, D. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology Nickel species: Analysis and toxic effects. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 26, n. 1, p. 1–6, 2012.

SCHEIBER, I.; DRINGEN, R.; MERCER, J. F. B. Copper: effects of deficiency and overload. In: _____ **Interrelations between essential metal ions and human diseases**. 1. ed. Springer, 2013. p. 359–387.

SCHIESSER, W. E. **The numerical method of lines**: integration of partial differential equations. San Diego: Academic Press, 1991.

SCHIEWER, S.; VOLESKY, B. Ionic Strength and Electrostatic Effects in Biosorption of Divalent Metal Ions and Protons. **Environmental Science & Technology**, v. 31, n. 9, p. 2478–2485, 1997.

SEOLATTO, A. **Dessorção de metais da alga marinha *Sargassum filipendula***. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

SHAHZAD, B. *et al.* Nickel; whether toxic or essential for plants and environment - A review. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 132, p. 641–651, 2018.

SHENG, P. X. *et al.* Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, n. 1, p. 131–141, 2004.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric identification of organic compounds**. 4. ed. New York: Wiley, 1981.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. II. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, n. 8, p. 1024–1026, 1950.

TRAN, H. N.; YOU, S.-J.; CHAO, H.-P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2671–2682, 2016.

TSEZOS, M.; REMOUNDAKI, E.; HATZIKIOSEYIAN, A. Biosorption - Principles and Applications for Metal Immobilization from Waste-water Streams. **Workshop on Clean Production and Nano Technologies**, p. 30–40, 2012.

VALDMAN, E. *et al.* Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum* sp. **Process Biochemistry**, v. 36, n. 8–9, p. 869–873, 2001.

VEGLIO', F.; BEOLCHINI, F. Removal of metals by biosorption: a review. **Hydrometallurgy**, v. 44, n. 3, p. 301–316, 1997.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y.-S. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 266–291, 2008.

VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. **Journal of Environmental Management**, v. 160, p. 283–296, 2015.

VIRHA, R. *et al.* Seasonal variation in physicochemical parameters and heavy metals in water of Upper Lake of Bhopal. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 86, n. 2, p. 168–174, 2011.

VO, T.-S.; KIM, S.-K. Fucoidans as a natural bioactive ingredient for functional foods. **Journal of Functional Foods**, v. 5, n. 1, p. 16–27, 2013.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. Biosorption of heavy metals. **Biotechnology Progress**, v. 11, n. 3, p. 235–250, 1995.

VOLESKY, B. Biosorption: Application Aspects – Process Simulation Tools. **Hydrometallurgy**, v. 71, p. 179–190, 2003.

VOLESKY, B. Equilibrium biosorption performance. In: _____ **Sorption and Biosorption**. Montreal: BV Sorbex, Inc., 2004. p. 103–116.

VOLESKY, B. Biosorption and me. **Water Research**, v. 41, n. 18, p. 4017–4029, 2007.

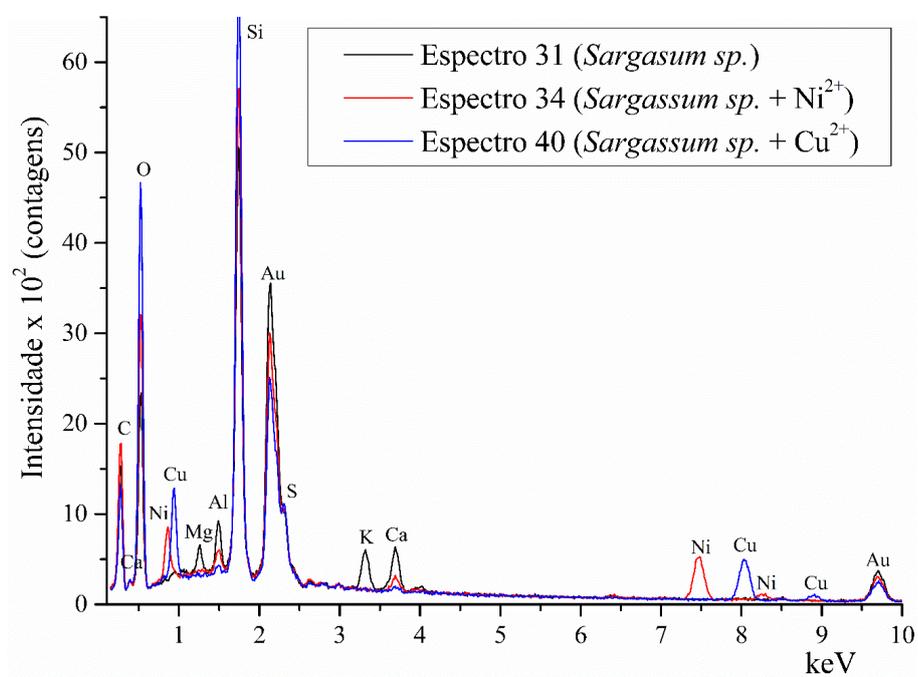
WANG, J.; CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 2, p. 195–226, 2009.

ZERAATKAR, A. K. *et al.* Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review. **Journal of Environmental Management**, 2016.

ZHOU, X.; ZHOU, X. The Unit Problem in the Thermodynamic Calculation of Adsorption Using the Langmuir Equation. **Chemical Engineering Communications**, v. 201, n. 11, p. 1459–1467, 2014.

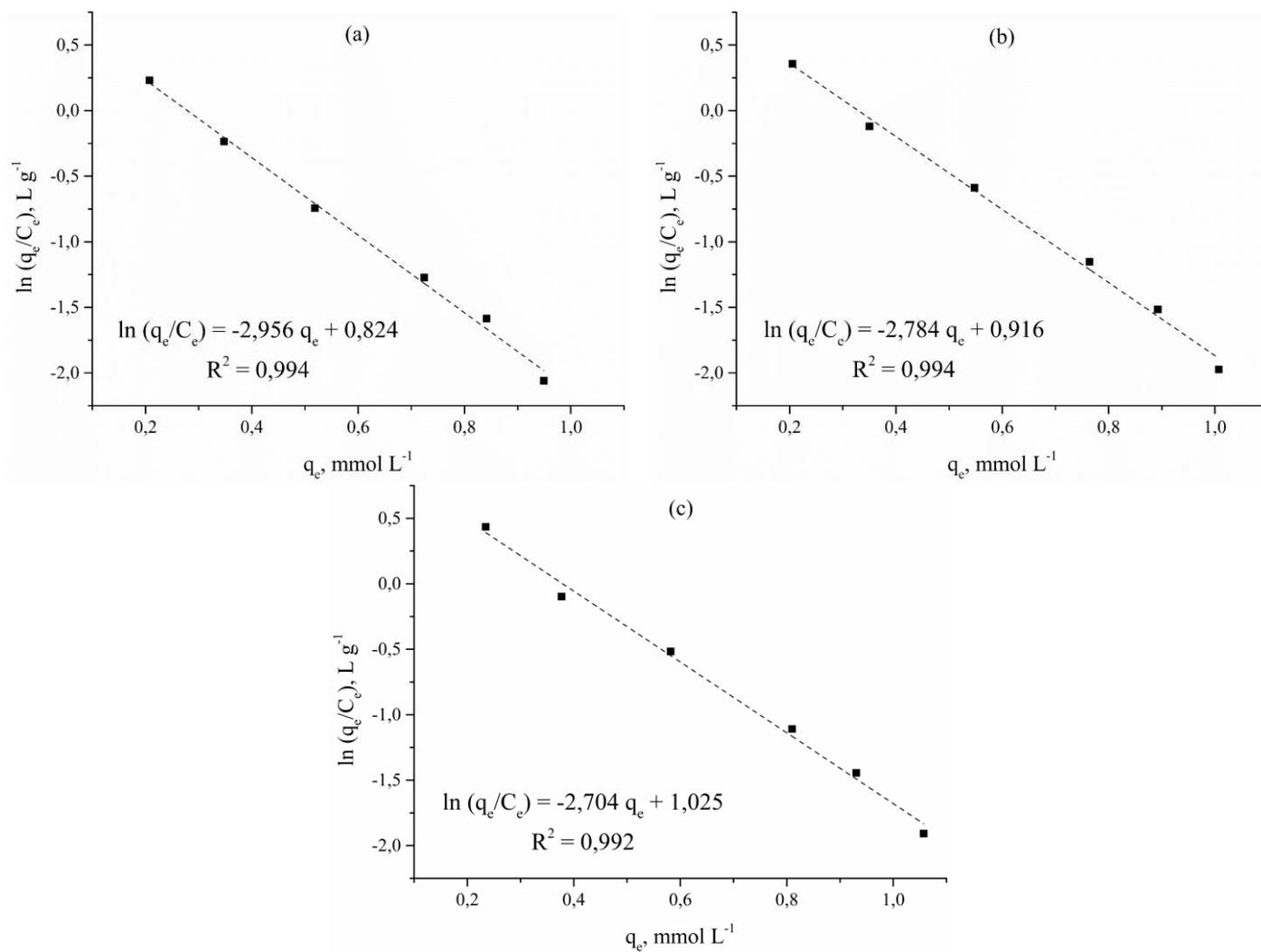
ANEXOS

ANEXO I

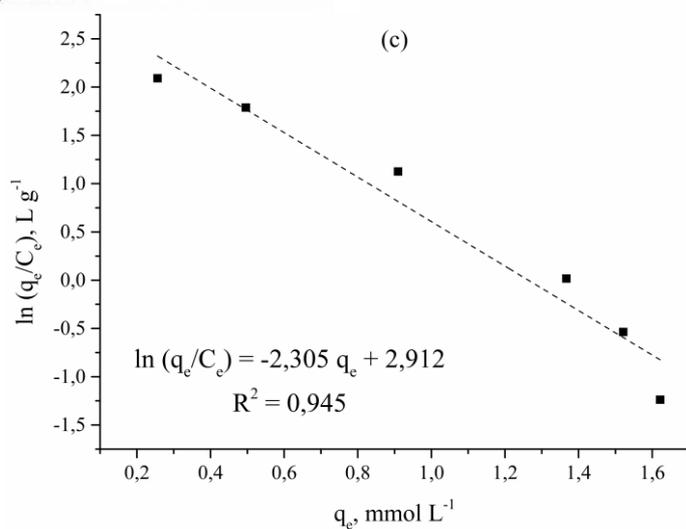
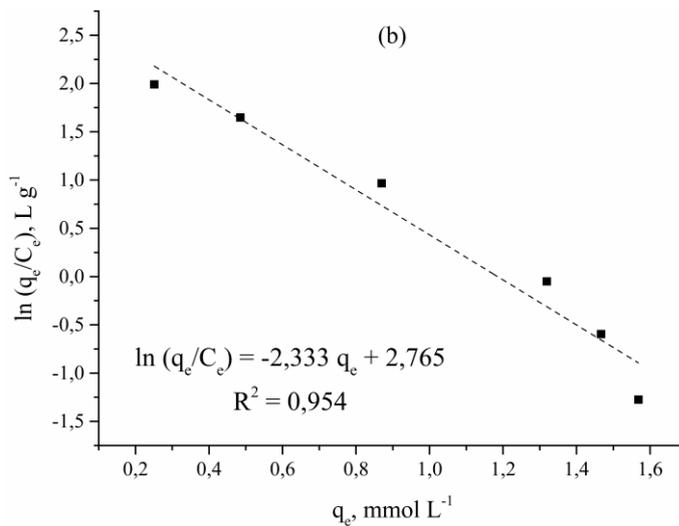
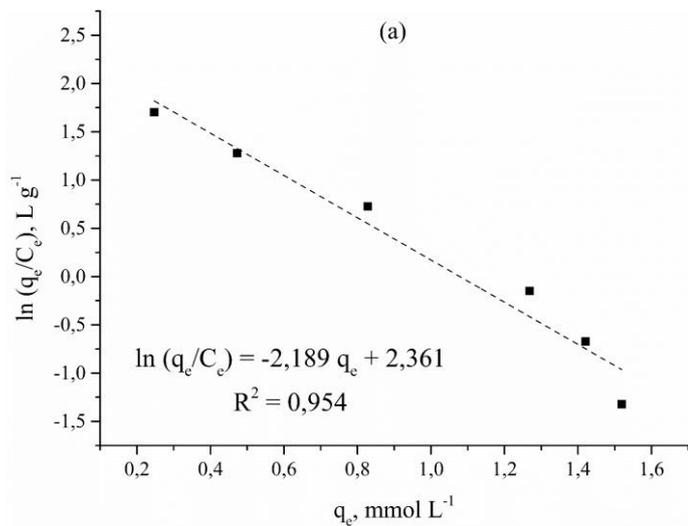


Espectros de raio X das diatomáceas presentes na alga marinha *Sargassum sp.* antes e após a bioabsorção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+}

ANEXO II



Determinação do K_d utilizando a constante de Henry (ou coeficiente de distribuição) para as isotermas de biossorção de íons Ni^{2+} a (a) 20, (b) 30 e (c) 40°C



Determinação do K_d utilizando a constante de Henry (ou coeficiente de distribuição) para as isotermas de biossorção de íons Cu^{2+} a (a) 20, (b) 30 e (c) 40°C