



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Eliminação de iões metálicos em solução aquosa por biossorção em macroalgas marinhas

Olga Manuela Matos de Freitas

Mestre em Engenharia do Ambiente pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

**Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto para
obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química e Biológica**

Orientação

Doutor Rui Alfredo da Rocha Boaventura

Co-orientação

Doutora Cristina Maria Fernandes Delerue Alvim de Matos

Porto, 2007

Dedico esta tese às quatro gerações da minha família.

À minha Avó, a Fé

Aos meus Pais, a Segurança

À Isabel e Miguel, o Companheirismo

Aos pequeninos, Miguel e Pedro, a Alegria

AGRADECIMENTOS

Ao Doutor Rui Boaventura desejo expressar o meu mais sincero reconhecimento pelo apoio, pela disponibilidade e por todos os ensinamentos prestados no decorrer do trabalho experimental e escrita da tese, indispensáveis para a concretização deste trabalho.

À Doutora Cristina Delerue-Matos, pela disponibilidade constante que sempre manifestou, pelo incentivo e pela ajuda durante a escrita da tese.

Ao Mestre Luís Carlos Matos pela colaboração na realização dos ensaios de caracterização física das algas. Ao Sr. Sousa Vale, à Eng^a Alberta Macedo e à D. Maria do Céu, pelas ajudas prestadas ao longo do trabalho experimental. À Doutora Cidália Botelho pela ajuda no tratamento dos dados da titulação potenciométrica.

Aos meus colegas de laboratório Carmen, Joana, Judite, Vítor e Ana, pela camaradagem e ajudas ao longo do trabalho experimental. À Sílvia, uma palavra de reconhecimento, pelo prazer de ajudar e pelas conversas de mútuo encorajamento de final de tarde.

Aos meus colegas do ISEP, por me terem facilitado a redução da carga lectiva no último semestre, em especial à Sónia e à Teresa. À Fátima Barroso, pela ajuda prestada nas leituras das amostras no espectrofotómetro de absorção atómica com atomização electrotérmica.

Ao Instituto Superior de Engenharia do Porto, Conselho Científico e Departamento de Engenharia Química, pela ajuda na obtenção de uma bolsa PRODEP.

Ao Ministério da Educação, pela bolsa concedida para pagamento de propinas e substituição do meu serviço docente ao abrigo do Programa PRODEP.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia, pelo financiamento do trabalho através do projecto POCI/AMB/57616/2004.

À Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Química e LSRE, pela disponibilização de todo o suporte técnico.

Por último, agradeço a todos os meus amigos, pelo companheirismo e pelas palavras de incentivo. Ao Sr. Santos, pela ajuda e amizade. Ao Óscar, por estar sempre disponível para ajudar. À Ni, pelo apoio fundamental e por estar sempre presente a todos os níveis, desde os meus primeiros dias na FEUP. À Sofia, que nesta caminhada encontrei, por me ter apoiado e ajudado a ultrapassar uma fase difícil... À Salomé, pela disponibilidade incondicional, conselhos, sugestões e críticas preciosas dados sempre com boa disposição... está a chegar a minha vez de retribuir!

A todos, o meu sincero agradecimento!

RESUMO

No presente trabalho pretendeu-se estudar a viabilidade de utilização de macroalgas marinhas castanhas - *Pelvetia canaliculata*, *Ascophyllum nodosum*, *Fucus spiralis* e *Sargassum muticum* - como bioissorvente para remoção de metais - cobre (II), chumbo (II), zinco (II), cádmio (II), níquel (II) e crómio (III) - em solução aquosa.

A escolha deste bioissorvente baseou-se no facto de se saber que se trata dum material natural que revela aptidão para fixar iões metálicos, bastante abundante na costa portuguesa e de baixo custo. Nessas circunstâncias poderia vir a ser uma alternativa potencial aos adsorventes actualmente usados, principalmente ao carvão activado, cujo preço é relativamente elevado. A tecnologia de bioissorção em algas marinhas apresentar-se-ia, pois, como um processo susceptível de substituir outras tecnologias de remoção de iões metálicos.

A investigação realizada contemplou essencialmente os seguintes aspectos: caracterização do bioissorvente, comparação do desempenho das diferentes algas com base em estudos cinéticos, avaliação do efeito de alguns parâmetros sobre os processos de bioissorção e dessorção, estudos de equilíbrio em sistemas mono e bi-componente, estudos de bioissorção e dessorção em coluna de leito fixo, para sistemas mono, bi e tri-componente e aplicação do processo de bioissorção, em coluna de leito fixo, a dois efluentes industriais.

Na caracterização foram efectuadas determinações físico-químicas e análises morfológicas, que permitiram verificar que o bioissorvente é um material morfológicamente heterogéneo e pouco poroso. Os principais grupos funcionais presentes na superfície das algas são os grupos carboxilo (2,2 a 2,5 mmol g⁻¹) e hidroxilo (2,1 a 2 mmol g⁻¹).

Os modelos cinéticos de pseudo segunda-ordem e difusão homogénea no sólido representam adequadamente o processo de bioissorção, sugerindo que a resistência química apresenta um papel mais predominante do que a resistência de carácter difusional no controlo da velocidade do processo.

A capacidade de bioissorção é ligeiramente dependente da temperatura, fortemente dependente do pH, sendo o factor mais marcante a concentração inicial do metal. No processo de dessorção por lixiviação ácida, a eficiência é fortemente dependente da concentração de ácido clorídrico, pouco dependente da razão entre a massa de alga a regenerar e o volume de eluente e praticamente independente do tempo de dessorção.

O equilíbrio de bioadsorção para os sistemas mono-componente é bem representado pelo modelo de Langmuir. As capacidades de bioadsorção máximas obtidas para a *Pelvetia canaliculata* a pH 5,0 foram de 1,24 (cobre), 0,96 (chumbo), 0,91 (zinco), 0,79 (cádmio) e 0,71 (níquel) mmol g⁻¹. Os sistemas bi-componente são adequadamente descritos pelos modelos de Langmuir com inibição competitiva e Langmuir-Freundlich. A capacidade de bioadsorção mais elevada foi obtida para o sistema cobre/chumbo (1,22 mmol g⁻¹).

Nos ensaios de bioadsorção em coluna de leito fixo de escoamento descendente avaliou-se o efeito do caudal, pH, concentração de metal na alimentação, força iônica e massa de bioadsorvente. Os valores experimentais são razoavelmente descritos pelo modelo de Thomas e Yan. O processo de regeneração com ácido clorídrico apresenta eficiências na ordem dos 100 %. Verificou-se a possibilidade de reutilização do bioadsorvente em ciclos consecutivos de bioadsorção/dessorção.

Palavras chave: algas marinhas, bioadsorção, íons metálicos, equilíbrio, cinética, dessorção, coluna de leito fixo

ABSTRACT

This work aimed at studying the viability of brown marine macroalga utilization - *Pelvetia canaliculata*, *Ascophyllum nodosum*, *Fucus spiralis* and *Sargassum muticum* - as biosorbent for metals removal - copper (II), lead (II), zinc (II), cadmium (II), nickel (II) and chromium (III) – from aqueous solutions.

The choice of this biosorbent was based upon the fact that, as it is known, this is a natural material which is able to fix metal ions, largely abundant in the Portuguese coast and of low cost. In these circumstances, it could be a potential alternative to adsorbents used nowadays, mainly the activated carbon, whose price is relatively high. The biosorption technology using marine algae would, therefore, present itself, as a susceptible process in order to substitute other technologies for metal ions removal.

The research carried out focused mainly in the following aspects: characterization of the biosorbents, performance comparison of different alga based on kinetic studies, evaluation of the effect of some parameters on the biosorption and desorption processes, equilibrium studies in mono and bi-component systems, biosorption and desorption studies in continuous flow column, for mono, bi and tri-component systems and application of the biosorption process to two industrial effluents in continuous flow column.

In the characterization, physical and chemical determinations, as well as morphological analyses have been made, which allowed us to acknowledge that the biosorbent is a morphological heterogeneous material with low porosity. The main functional groups present in the surface of the alga are carboxyl (2,2 a 2,5 mmol g⁻¹) and hidroxyl (2,1 a 2 mmol g⁻¹) groups.

The kinetic models of pseudo second-order and homogeneous diffusion in the solid describe the biosorption process adequately, suggesting that the chemical resistance presents a more predominant role in the rate control of the process than the resistance of diffusional character.

The biosorption capacity is slightly dependent on temperature, strongly dependent on pH, being the initial metal concentration the most important factor. In the desorption process by acid lixiviation, the efficiency is strongly dependent on the hydrochloric acid concentration, slightly dependent on the alga mass to regenerate and the eluente volume ratio, and practically independent on the desorption time.

The biosorption equilibrium for mono-component systems is well represented by the Langmuir model. The maximum capacities of biosorption found for the *Pelvetia canaliculata* at pH 5,0 have been 1,24 (cooper), 0,96 (lead), 0,91 (zinc), 0,79 (cadmium) and 0,71 (nickel) mmol g⁻¹. The bi-component systems are adequately described either by the Langmuir with competitive inhibition model and Langmuir-Freundlich model. The best result was obtained for the cooper/lead system (1,22 mmol g⁻¹).

The effect of flow rate, pH, metal concentration in the feeding stream, biosorbent mass, ionic strength were evaluated during the experiments of biosorption in continuous flow column. The model of Thomas and Yan fit nicely the experimental values. The regeneration process with cloridric acid presents efficiencies rounding a 100 %. It as been verified, the possibility of reutilization of biosorbent in consecutive cycles of biosorption/desorption.

Key-words: marine algae, biosorption, metal ions, equilibrium, kinetic, desorption, fixed-bed column

RÉSUMÉ

L'objectif de ce travail est d'étudier la viabilité d'utilisation de macroalgues marines brunes – *Pelvetia canaliculata*, *Ascophyllum nodosum*, *Fucus spiralis* et *Sargassum muticum* – comme biosorbant pour retirer les métaux - cuivre (II), plomb (II), zinc (II), cadmium (II), nickel (II) et chrome (III) - des solutions aqueuses.

Le choix de ce biosorbant est basé sur la connaissance que l'on a sur son aptitude à fixer des ions métalliques, très abondants sur la côte portugaise, et sur le coût très bas de ce matériau naturel. Par conséquent, il pourrait devenir une alternative potentielle aux adsorbants actuellement utilisés, et notamment le charbon actif, dont le prix est relativement élevé. La technologie de biosorption sur des algues marines se révèle être un procédé susceptible de substituer d'autres technologies de soustraction d'ions métalliques.

Les travaux de recherches se sont concentrés essentiellement sur les aspects suivants : caractérisation des biosorbants, comparaison de la performance des différentes algues suivant des études cinétiques, évaluation de l'effet de certains paramètres sur les procédés de biosorption et désorption, étude d'équilibre de système mono et biconstituants, étude de biosorption et désorption en lit fixe à débit continu pour des systèmes mono, bi et tri-constituants et application du procédé de biosorption en lit fixe à deux effluents industriels.

En caractérisation, des analyses physicochimiques et morphologiques ont été réalisées, nous permettant ainsi de vérifier que le biosorbant est un matériau morphologiquement hétérogène et peu poreux. Les principaux groupes fonctionnels présents sur la surface des algues sont des groupes carboxyles (2,2 à 2,5 mmol g⁻¹) et hydroxyles (2,1 à 2 mmol g⁻¹).

Les modèles cinétiques de pseudo second ordre et de diffusion homogène dans le solide, décrivent d'une manière adéquate le procédé de biosorption, suggérant que la résistance chimique joue un rôle plus important que la résistance diffusionnel dans le contrôle de la vitesse du procédé.

La capacité de biosorption est légèrement dépendante de la température, fortement dépendante du pH, dans la mesure où la concentration initiale en métal est le facteur le plus important. Dans le procédé de désorption par lixiviation acide, l'efficacité est fortement dépendante de la concentration en acide chlorhydrique, peu dépendante du rapport entre la masse d'algue à régénérer et le volume d'éluent, et enfin pratiquement indépendante du temps de désorption.

L'équilibre de biosorption pour les systèmes monoconstituants est bien représenté par le modèle de Langmuir. Les capacités maximales de biosorption obtenues pour le *Pelvetia canaliculata* à un pH de 5,0 étaient de 1,24 (cuivre), 0,96 (plomb), 0,91 (zinc), 0,79 (cadmium) et 0,71 (nickel) mmol g⁻¹. Les systèmes biconstituants ont bien été décrits, aussi bien par le modèle de Langmuir avec inhibition compétitive, que par le modèle de Langmuir-Freundlich. La meilleure capacité de biosorption a été obtenue pour le système cuivre/plomb (1,22 mmol g⁻¹).

Lors des essais de biosorption en colonne de lit fixe à débit continu, on a évalué les effets du débit, du pH, de la concentration en métal à l'alimentation, de la force ionique et de la masse du biosorbant. Les valeurs expérimentales sont en accord raisonnable avec les prédictions du modèle de Thomas et Yan. Le procédé de régénération avec de l'acide chlorhydrique présente des efficacités de l'ordre de 100 %. On a enfin vérifié la possibilité de réutilisation du biosorbant dans des cycles de biosorption/désorption.

Mot-clé: algues marines, biosorption, ions métalliques, équilibre, cinétique, désorption, colonne de lit fixe

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	xv
ÍNDICE DE TABELAS	xix
NOMENCLATURA	xxv
 CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	 3
1.1 Estrutura e organização da tese.....	3
1.2 Enquadramento e objectivos do trabalho	4
1.3 Metais – Problema Ambiental.....	7
1.3.1 Enquadramento Legal.....	9
1.3.2 Métodos de tratamentos convencionais.....	12
1.4 Algas – Abordagem geral	13
1.4.1 Utilização das algas a nível mundial	13
1.4.2 Utilização das algas em Portugal	14
1.4.3 Ocorrência das algas em Portugal	15
1.4.4 Classificação das algas	17
1.4.5 Algas castanhas.....	18
1.4.5.1 Estrutura celular.....	19
1.4.5.2 Principais biomoléculas.....	20
1.5 Biossorção	23
1.5.1 Biossorção em algas marinhas.....	28
1.5.1.1 Mecanismos de biossorção	34
1.5.1.2 Factores que influenciam a biossorção	38
1.5.1.2.1 Propriedades dos metais	38
1.5.1.2.2 Condições operacionais	39
1.5.1.2.3 Imobilização.....	42
1.5.1.2.4 Pré-tratamentos.....	42
1.5.1.3 Regeneração dos biossorventes / Recuperação do metal	44
1.6 Modelos para o processo de biossorção	45
1.6.1 Cinética de biossorção	45
1.6.1.1 Modelos de reacção	45
1.6.1.2 Modelos de difusão	47
1.6.2 Equilíbrio de biossorção	49
1.6.2.1 Equilíbrio mono-componente.....	49
1.6.2.2 Equilíbrio bi-componente	51
1.6.3 Coluna de leito fixo	53
1.6.3.1 Modelo de Thomas.....	53
1.6.3.2 Modelo de Yoon-Nelson	54

1.6.3.3	Modelo de Yan.....	54
CAPÍTULO 2.	ABORDAGEM EXPERIMENTAL	57
2.1	Materiais	57
2.1.1	Macroalgas marinhas.....	57
2.1.2	Reagentes.....	57
2.1.3	Equipamentos.....	58
2.2	Procedimento experimental	58
2.2.1	Biossorvente	58
2.2.1.1	Preparação do biossorvente.....	58
2.2.1.2	Caracterização do biossorvente.....	59
2.2.2	Adsorvedor fechado.....	61
2.2.2.1	Ensaio cinéticos	61
2.2.2.2	Influência de alguns parâmetros no processo de biossorção	62
2.2.2.3	Estudo da dessorção	62
2.2.2.4	Ensaio de equilíbrio	63
2.2.2.4.1	Sistema mono-componente	63
2.2.2.4.2	Sistema bi-componente.....	65
2.2.3	Coluna de leito fixo	65
2.2.3.1	Instalação experimental.....	65
2.2.3.2	Preparação do biossorvente.....	67
2.2.3.3	Ensaio de saturação.....	68
2.2.3.4	Ensaio de dessorção	69
2.2.3.5	Ensaio com mais de um ciclo de saturação/dessorção	69
2.2.3.6	Cálculo da capacidade de biossorção.....	70
2.2.3.7	Cálculo da eficiência de dessorção.....	70
2.3	Planeamento experimental.....	71
2.3.1	Introdução	71
2.3.2	Desenho de Box-Behnken	71
CAPÍTULO 3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
3.1	Caracterização do biossorvente	75
3.1.1	Caracterização química	75
3.1.1.1	Teor de humidade.....	75
3.1.1.2	Matéria volátil / Cinzas	75
3.1.1.3	Teores naturais de metais.....	75
3.1.1.4	Análise no infravermelho	76
3.1.1.5	Titulação potenciométrica	80
3.1.2	Caracterização física.....	84
3.1.2.1	Porosidade, distribuição do tamanho de poros e densidades.....	84
3.1.2.2	Área superficial	86
3.1.2.3	Distribuição granulométrica.....	87

3.1.3	Caracterização morfológica	89
3.1.3.1	Morfologia das algas antes da bio sorção	89
3.1.3.1.1	Observação à Lupa	89
3.1.3.1.2	Observação por microscopia electrónica de varrimento	90
3.1.3.2	Morfologia das algas após bio sorção	94
3.2	Estudo comparativo das algas.....	97
3.2.1	Cinética de bio sorção	97
3.2.2	Modelação matemática	103
3.2.3	Comparação estatística dos modelos	111
3.2.4	Sistema bi-componente: <i>P. canaliculata</i> /Cu(II)-Cd(II)	113
3.3	Avaliação do efeito de alguns parâmetros sobre a bio sorção	115
3.3.1	Planeamento factorial Box-Behnken	116
3.3.1.1	Níveis dos parâmetros em estudo	116
3.3.1.2	Análise da variância para o modelo global	118
3.3.1.3	Análise da variância por factor.....	119
3.3.1.4	Superfícies de resposta	121
3.3.2	Conclusões.....	125
3.4	Estudo do processo de dessorção.....	126
3.4.1	Seleção do eluente	127
3.4.2	Optimização da dessorção.....	133
3.5	Estudo do equilíbrio	138
3.5.1	Sistema mono-componente.....	138
3.5.1.1	<i>Ascophyllum nodosum</i>	138
3.5.1.1.1	Influência do pH	138
3.5.1.1.2	Influência da força iónica	145
3.5.1.1.3	Influência da massa de bio sorvente.....	147
3.5.1.1.4	Libertação de iões pela biomassa em solução aquosa	150
3.5.1.1.5	Influência da lavagem da alga.....	151
3.5.1.2	<i>Pelvetia canaliculata</i>	153
3.5.1.2.1	Influência do pH	153
3.5.1.3	Comparação das capacidades de bio sorção com outros estudos	159
3.5.2	Sistema bi-componente	160
3.5.2.1	Modelos de equilíbrio	161
3.5.2.2	Comparação estatística dos modelos	164
3.5.2.3	Análise dos resultados.....	164
3.5.2.3.1	Sistema <i>P. canaliculata</i> /Cu(II)-Cd(II)	165
3.5.2.3.2	Sistema <i>P. canaliculata</i> /Cu(II)-Pb(II)	166
3.5.2.3.3	Sistema <i>P. canaliculata</i> /Cu(II)-Ni(II).....	169
3.5.2.3.4	Sistema <i>P. canaliculata</i> /Cu(II)-Zn(II)	169
3.5.2.3.5	Sistema <i>P. canaliculata</i> /Cd(II)-Pb(II)	172

3.5.2.3.6	Sistema P. canaliculata/Ni(II)-Zn(II)	172
3.5.2.4	Selectividade na biossorção dos metais	175
3.5.2.5	Efeito da razão molar inicial no equilíbrio.....	176
3.5.3	Conclusões.....	178
3.6	Coluna de leito fixo.....	178
3.6.1	Sistema mono-componente	179
3.6.1.1	Influência do caudal	179
3.6.1.2	Influência do pH	186
3.6.1.3	Influência da concentração da alimentação	192
3.6.1.4	Influência da força iônica	197
3.6.1.5	Influência da massa de biossorvente na coluna	201
3.6.1.6	Estudo da regeneração	204
3.6.2	Sistema bi-componente	208
3.6.2.1	Sistema Cu(II)-Ni(II)	212
3.6.2.2	Sistema Cu(II)-Zn(II).....	213
3.6.2.3	Sistema Ni(II)-Zn(II)	213
3.6.3	Sistema tri-componente.....	214
3.6.4	Efluentes reais.....	217
3.6.4.1	Caracterização dos efluentes	217
3.6.4.2	Efluente A.....	218
3.6.4.3	Efluente B.....	222
3.6.5	Conclusão	225
CAPÍTULO 4.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	229
4.1	Conclusões	229
4.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	232
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	235	
ANEXOS	251	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Volume de águas tratadas e não tratadas e respectivos tipos de tratamentos (INE, 2006).....	5
Figura 1.2 Principais aplicações das algas.....	14
Figura 1.3 Mapa da região norte de Portugal (Araujo <i>et al.</i> , 2006).....	16
Figura 1.4 Esquema de classificação das algas castanhas: <i>Pelvetia canaliculata</i> , <i>Ascophyllum nodosum</i> , <i>Fucus spiralis</i> e <i>Sargassum muticum</i>	17
Figura 1.5 Estrutura celular das algas castanhas (Davis <i>et al.</i> , 2003b)	19
Figura 1.6 Estrutura da parede celular das algas castanhas (Davis <i>et al.</i> , 2003b)	19
Figura 1.7 Estrutura da laminaria: (a) manitol como término da cadeia (cadeia-M) e (b) glucose como término da cadeia (cadeia-G) (Davis <i>et al.</i> , 2003b)	20
Figura 1.8 Molécula de microfibrilas: celulose das algas castanhas (Davis <i>et al.</i> , 2003b) ..	21
Figura 1.9 Estrutura da fucoidina (Davis <i>et al.</i> , 2003b).....	21
Figura 1.10 Estrutura do alginato: (a) monómeros (b) polímero (c) sequência de cadeias de polímero (Davis <i>et al.</i> , 2003b)	22
Figura 1.11 Média dos valores das capacidades máximas para as algas castanhas, vermelhas e verdes. Dados recolhidos de Romera <i>et al.</i> (2006)	29
Figura 1.12 Mecanismos de bio sorção de acordo (a) com a dependência do metabolismo celular e (b) com o local onde o metal é fixado (Veglio e Beolchini, 1997)	35
Figura 1.13 Mecanismos de bio sorção do <i>Sargassum muticum</i> (Schiewer, 1996)	36
Figura 2.1 Fotografias das algas usadas neste estudo	57
Figura 2.2 Esquema da instalação experimental para os ensaios em coluna de leito fixo...	66
Figura 2.3 Fotografias da instalação experimental (a) para os ensaios em coluna de leito fixo (b)	67
Figura 3.1 Espectro de FTIR para as algas	77
Figura 3.2 Comparação dos espectros de FTIR antes e após a bio sorção de metais	79
Figura 3.3 Carga da partícula em função do pH para a <i>P. canaliculata</i> , <i>A. nodosum</i> , <i>F. spiralis</i> e <i>S. muticum</i> ; ajuste do modelo contínuo	81
Figura 3.4 Resultados experimentais de porosimetria de mercúrio para as algas	84
Figura 3.5 Distribuição granulométrica das algas (0,5-1 mm)	88
Figura 3.6 Observação das algas à lupa estereoscópica	89
Figura 3.7 Espessura das partículas de algas, obtidas por SEM.....	90
Figura 3.8 Análise da superfície de corte das algas por SEM.....	91
Figura 3.9 Análise da superfície das algas por SEM	92
Figura 3.10 Análise química por microanálise de raios X apresentando os principais constituintes das algas	93
Figura 3.11 Comparação por SEM da <i>P. canaliculata</i> antes e depois da bio sorção	95
Figura 3.12 Principais constituintes da <i>P. canaliculata</i> depois do processo de bio sorção...	96

Figura 3.13	Estudo cinético de bioissorção de catiões metálicos pela <i>P. canaliculata</i> (a) modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem e (b) modelos de Weber e Morris e HSDM	98
Figura 3.14	Estudo cinético de bioissorção de catiões metálicos pela <i>A. nodosum</i> (a) modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem e (b) modelos de Weber e Morris e HSDM	99
Figura 3.15	Estudo cinético de bioissorção de catiões metálicos pela <i>S. muticum</i> (a) modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem e (b) modelos de Weber e Morris e HSDM	100
Figura 3.16	Estudo cinético de bioissorção de catiões metálicos pela <i>F. spiralis</i> (a) modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem e (b) modelos de Weber e Morris e HSDM	101
Figura 3.17	Razão q_t/q_e para a bioissorção do Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II), Cr(III) e Zn(II) nas algas <i>P. canaliculata</i> , <i>A. nodosum</i> , <i>S. muticum</i> e <i>F. spiralis</i> , ao fim de 10, 20, 30, 60 e 120 min	102
Figura 3.18	Cinética de bioissorção para o sistema <i>P. caniculatata</i> /Cu(II)-Cd(II); (a) modelo de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem e (b) modelo de Weber e Morris e HSDM.....	113
Figura 3.19	Superfície de resposta mostrando os efeitos da concentração inicial e do pH na bioissorção do Cu(II) a 40 °C (a) e a 10 °C (b).	121
Figura 3.20	Superfície de resposta mostrando os efeitos da temperatura e do pH na bioissorção do Cu(II) para a concentração inicial 150 mg L ⁻¹ (a) e 50 mg L ⁻¹ (b).	122
Figura 3.21	Superfície de resposta mostrando os efeitos da concentração inicial e temperatura na bioissorção do Cu(II) a pH 5,00 (a) e 3,00 (b).	122
Figura 3.22	Superfície de resposta mostrando os efeitos da concentração inicial e do pH na bioissorção do Pb(II) a 40 °C (a) e a 10 °C (b).	123
Figura 3.23	Superfície de resposta mostrando os efeitos da temperatura e do pH na bioissorção do Pb(II) para a concentração inicial 200 mg L ⁻¹ (a) e 50 mg L ⁻¹ (b).	124
Figura 3.24	Superfície de resposta mostrando os efeitos da concentração inicial e temperatura na bioissorção do Pb(II) a pH 5,00 (a) e 3,00 (b).	124
Figura 3.25	Comparação da recuperação (%) no 1º e 2º ciclos de dessorção	128
Figura 3.26	Capacidade de adsorção para o 2º ciclo de bioissorção.....	129
Figura 3.27	Comparação entre a capacidade de dessorção S/L = 5 g L ⁻¹ e S/L = 25 g L ⁻¹ para o 1ºciclo	131
Figura 3.28	Superfície de resposta mantendo o tempo constante a 1 h (a) e 3 h (b)	136
Figura 3.29	Superfície de resposta mantendo a concentração constante a 0,1 mol L ⁻¹ (a) e 0,6 mol L ⁻¹ (b)	137
Figura 3.30	Superfície de resposta mantendo a razão S/L constante a 4 g L ⁻¹ (a) e 16 g L ⁻¹ (b).....	137
Figura 3.31	Isotérmicas de equilíbrio de bioissorção de (a) Cu(II) (b) Cd(II) e (c) Pb(II) pela <i>A. nodosum</i> a diferentes valores de pH; ajuste dos modelos de Langmuir (—), Freundlich (.....), Langmuir-Freundlich (— · —) e Redlich-Peterson (----)	139
Figura 3.32	Valores de R_L para a bioissorção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela <i>A. nodosum</i> a pH 3,0, 4,0 e 5,0.....	141
Figura 3.33	Relação entre a variação do pH e a concentração de equilíbrio na bioissorção de Cu(II) pela <i>A. nodosum</i> a pH (a) 3,0 (b) 4,0 e (c) 5,0	144

Figura 3.34 Isotérmicas de equilíbrio de bioissorção de Cu(II) para a <i>A. nodosum</i> a pH 5,0 a diferentes forças iônicas; ajuste do modelo de Langmuir	145
Figura 3.35 Isotérmica de equilíbrio de bioissorção de Cu(II) para a <i>A. nodosum</i> a pH=4,0, T=25 °C e S/L = 1 g L ⁻¹ ; representação dos pontos cinéticos a pH=4,0, T=25 °C, S/L = 1 g L ⁻¹ e 2 g L ⁻¹	147
Figura 3.36 Cinética de bioissorção do Cu(II) pela <i>A. nodosum</i> e modelação (a) modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem e (b) modelos de Weber e Morris e HSDM	148
Figura 3.37 Isotérmica de equilíbrio de bioissorção de Cu(II) e Cd(II) para S/L variável e concentração inicial do metal constante	150
Figura 3.38 Relação entre a condutividade e a razão S/L para a <i>A. nodosum</i>	151
Figura 3.39 Influência da lavagem da alga na bioissorção do Cu(II) (a) no equilíbrio e (b) na relação entre a condutividade e a razão S/L para a <i>A. nodosum</i>	151
Figura 3.40 Influência da lavagem da alga no equilíbrio na bioissorção do Cu(II) para a <i>A. nodosum</i> , mantendo a razão S/L constante	152
Figura 3.41 Isotérmicas de equilíbrio de bioissorção de (a) Cu(II) (b) Cd(II) (c) e Pb(II) pela <i>P. canaliculata</i> a diferentes valores de pH; ajuste dos modelos de Langmuir (—), Freundlich (.....), Langmuir-Freundlich (---) e Redlich-Peterson (----)	154
Figura 3.42 Isotérmicas de equilíbrio de bioissorção de (a) Ni(II) e (b) Zn(II) pela <i>P. canaliculata</i> a diferentes valores de pH; ajuste dos modelos de Langmuir (—), Freundlich (.....), Langmuir-Freundlich (---) e Redlich-Peterson (----)	155
Figura 3.43 Valores de R _L para a bioissorção de Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II) e Zn(II) pela <i>P. canaliculata</i> a pH 3,0, 4,0 e 5,0	158
Figura 3.44 Superfície de equilíbrio de bioissorção para o sistema <i>P. canaliculata</i> /Cu(II)-Cd(II) referente ao modelo L-F a (a) pH 3,0 e (b) pH 5,0; (1) Cu(II) (2) Cd(II) e (3) Cu(II)-Cd(II)	167
Figura 3.45 Superfície de equilíbrio de bioissorção para o sistema <i>P. canaliculata</i> /Cu(II)-Pb(II) referente ao modelo LA a (a) pH 3,0 e (b) pH 5,0; (1) Cu(II) (2) Pb(II) e (3) Cu(II)-Pb(II)	168
Figura 3.46 Superfície de equilíbrio de bioissorção para o sistema <i>P. canaliculata</i> /Cu(II)-Ni(II) referente ao modelo L-F a (a) pH 3,0 e (b) pH 5,0; (1) Cu(II) (2) Ni(II) e (3) Cu(II)-Ni(II)	170
Figura 3.47 Superfície de equilíbrio de bioissorção para o sistema <i>P. canaliculata</i> /Cu(II)-Zn(II) referente ao modelo L-F a (a) pH 3,0 e (b) pH 5,0; (1) Cu(II) (2) Zn(II) e (3) Cu(II)-Zn(II)	171
Figura 3.48 Superfície de equilíbrio de bioissorção para o sistema <i>P. canaliculata</i> /Cd(II)-Pb(II) referente ao modelo L-F a (a) pH 3,0 e (b) pH 5; (1) Cd(II) (2) Pb(II) e (3) Cd(II)-Pb(II)	173
Figura 3.49 Superfície de equilíbrio de bioissorção para o sistema <i>P. canaliculata</i> /Ni(II)-Zn(II) referente ao modelo LA a (a) pH 3,0 e (b) pH 5,0; (1) Ni(II) (2) Zn(II) e (3) Ni(II)-Zn(II)	174
Figura 3.50 Capacidades máximas de bioissorção para os sistemas mono-componente (teóricas) e bi-componente (experimentais) (a) Cu(II)-Cd(II) (b) Cu(II)-Pb(II) (c) Cu(II)-Ni(II) (d) Cu(II)-Zn(II) (e) Cd(II)-Pb(II) e (f) Ni(II)-Zn(II)	177
Figura 3.51 Curvas de ruptura para a bioissorção de (a) Cu(II) (b) Zn(II) e (c) Ni(II) pela <i>P. canaliculata</i> a diferentes caudais; ajuste dos modelos de Thomas (---), Yoon-Nelson (—) e Yan (.....)	180

Figura 3.52	Curvas de dessorção correspondentes aos ensaios da Figura 3.51, para o (a) Cu(II) (b) Zn(II) e (c) Ni(II).....	183
Figura 3.53	Curvas de ruptura para a bioissorção de (a) Cu(II) (b) Zn(II) e (c) Ni(II) pela <i>P. canaliculata</i> a diferentes valores de pH; ajuste dos modelos de Thomas (---), Yoon-Nelson (—) e Yan (.....)	187
Figura 3.54	Curvas de dessorção correspondentes aos ensaios da Figura 3.53, para o (a) Cu(II) (b) Zn(II) e (c) Ni(II).....	189
Figura 3.55	Curvas de ruptura para a bioissorção de Zn(II) pela <i>P. canaliculata</i> a pH 3,0191	
Figura 3.56	Curvas de ruptura para a bioissorção de (a) Cu(II) (b) Zn(II) e (c) Ni(II) pela <i>P. canaliculata</i> a diferentes concentrações; ajuste dos modelos de Thomas (---), Yoon-Nelson (—) e Yan (.....)	193
Figura 3.57	Curvas de dessorção correspondentes aos ensaios da Figura 3.56, para o (a) Cu(II) (b) Zn(II) e (c) Ni(II).....	195
Figura 3.58	Curvas de ruptura para a bioissorção de (a) Cu(II) (b) Zn(II) e (c) Ni(II) pela <i>P. canaliculata</i> a diferentes forças iônicas; ajuste dos modelos de Thomas (---), Yoon-Nelson (—) e Yan (.....)	198
Figura 3.59	Curvas de dessorção correspondentes aos ensaios da Figura 3.58, para o (a) Cu(II) (b) Zn(II) e (c) Ni(II).....	199
Figura 3.60	Curvas de ruptura para a bioissorção de Cu(II) pela <i>P. canaliculata</i> a diferentes massas de alga; ajuste dos modelos de Thomas (---), Yoon-Nelson (—) e Yan (.....)	202
Figura 3.61	Curvas de dessorção correspondentes aos ensaios da Figura 3.60, para Cu(II).....	202
Figura 3.62	Curvas de ruptura para a bioissorção de Cu(II) pela <i>P. canaliculata</i> para 3 ciclos de bioissorção-dessorção (a) perfil de pH e (b) TOC; ajuste dos modelos de Thomas (---), Yoon-Nelson (—) e Yan (.....)	205
Figura 3.63	Curvas de dessorção e TOC correspondentes aos ensaios da Figura 3.62, para o Cu(II)	206
Figura 3.64	Curvas de ruptura para os sistemas (a) Cu(II)-Ni(II) (b) Cu(II)-Zn(II) e (c) Ni(II)-Zn(II) pela <i>P. canaliculata</i> ; ajuste dos modelos de Thomas (---), Yoon-Nelson (—) e Yan (.....)	209
Figura 3.65	Curvas de dessorção correspondentes aos ensaios da Figura 3.64, para os sistemas Cu(II)-Ni(II) (b) Cu(II)-Zn(II) e (c) Ni(II)-Zn(II)	210
Figura 3.66	Curvas de ruptura (a) para 3 ciclos de bioissorção para o sistema <i>P. canaliculata</i> /Cu(II)-Ni(II)-Zn(II) e (b) ajuste dos modelos de Thomas (---), Yoon-Nelson (—) e Yan (.....) para o 1º ciclo.....	215
Figura 3.67	Curvas de dessorção correspondentes aos ensaios da Figura 3.66, para o sistema <i>P. canaliculata</i> /Cu(II)-Ni(II)-Zn(II)	215
Figura 3.68	Curvas de ruptura (a) para 3 ciclos para o sistema <i>P. canaliculata</i> /efluente A e (b) ajuste dos modelos de Thomas (---), Yoon-Nelson (—) e Yan (.....) para o primeiro ciclo	220
Figura 3.69	Curvas de dessorção correspondentes aos ensaios da Figura 3.68, para o efluente A	220
Figura 3.70	Curvas de ruptura para o sistema <i>P. canaliculata</i> /efluente B; ajuste dos modelos de Thomas (---), Yoon-Nelson (—) e Yan (.....)	222
Figura 3.71	Curvas de dessorção correspondentes aos ensaios da Figura 3.70, para o efluente B	223

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 Principais fontes de poluição de metais e principais impactos na saúde.....	8
Tabela 1.2 Classificação dos metais em termos de prioridade de recuperação (Volesky, 2001)	9
Tabela 1.3 Valores limites de emissão de alguns metais na descarga de águas residuais – Decreto-Lei nº 236/98 (Anexo XVII)	10
Tabela 1.4 Normas de descarga de águas residuais do sector dos tratamentos de superfície - Portaria nº 1030/93.....	11
Tabela 1.5 Vantagens e desvantagens dos métodos convencionais de remoção de metais, adaptada de Volesky (2001) e Eccles (1995).....	12
Tabela 1.6 Principais características das macrolagas (Davis <i>et al.</i> , 2003b)	18
Tabela 1.7 Principais polissacarídeos das algas castanhas (adaptação de Schiewer, 1996)	20
Tabela 1.8 Fungos usados na remoção de metais em solução aquosa	25
Tabela 1.9 Bactérias usadas na remoção de metais em solução aquosa.....	26
Tabela 1.10 Plantas e derivados usados na remoção de metais em solução aquosa	26
Tabela 1.11 Biossorventes comerciais	27
Tabela 1.12 Parâmetros de Langmuir para o Ni(II) referidos em alguns estudos com algas castanhas	30
Tabela 1.13 Parâmetros de Langmuir para o Cu(II) referidos em alguns estudos com algas castanhas	31
Tabela 1.14 Parâmetros de Langmuir para o Cd(II) referidos em alguns estudos com algas castanhas	32
Tabela 1.15 Parâmetros de Langmuir para o Pb(II) referidos em alguns estudos com algas castanhas	33
Tabela 1.16 Parâmetros de Langmuir para o Zn(II) referidos em alguns estudos com algas castanhas	34
Tabela 1.17 Propriedades dos metais	38
Tabela 3.1 Principais elementos metálicos constituintes das algas	76
Tabela 3.2 Bandas dominantes nos espectros de FTIR para a <i>A. nodosum</i>	78
Tabela 3.3 Parâmetros do modelo de distribuição contínua para as algas.....	81
Tabela 3.4 Propriedades físicas das algas	85
Tabela 3.5 Área superficial específica determinada pelo método de azul de metileno e intrusão de mercúrio	87
Tabela 3.6 Diâmetro médio das partículas de algas.....	89
Tabela 3.7 Espessura média das algas determinadas por SEM.....	91
Tabela 3.8 Principais elementos constituintes das algas.....	94
Tabela 3.9 Principais elementos constituintes da <i>P. canaliculata</i> natural, após biossorção biossorção de Ni(II) e após dessorção com HCl _{aq}	96
Tabela 3.10 Parâmetros do modelo de pseudo 1ª ordem	104
Tabela 3.11 Parâmetros do modelo de pseudo 2ª ordem	105

Tabela 3.12 Parâmetros do modelo de difusão Weber e Morris	108
Tabela 3.13 Parâmetros do modelo de difusão HSDM	109
Tabela 3.14 Comparação dos valores experimentais de D_e/D com os teóricos.....	111
Tabela 3.15 Comparação dos modelos cinéticos (pseudo 1ª e 2ª ordem e HSDM) pelo teste-F (nível de confiança de 95 %)	112
Tabela 3.16 Parâmetros do modelo de pseudo 1ª ordem, para o sistema <i>P. caniculata</i> /Cu(II)-Cd(II)	114
Tabela 3.17 Parâmetros do modelo de pseudo 2ª ordem, para o sistema <i>P. caniculata</i> /Cu(II)-Cd(II)	114
Tabela 3.18 Parâmetros do modelo Weber e Morris, para o sistema <i>P. caniculata</i> Cu(II)-Cd(II)	114
Tabela 3.19 Parâmetros do modelo HSDM, para o sistema <i>P. caniculata</i> /Cu(II)-Cd(II). ..	114
Tabela 3.20 Aplicação do teste-F, para o nível de confiança de 95 %, aos modelos cinéticos (pseudo 1ª e 2ª ordem e HSDM), para o sistema <i>P. caniculata</i> /Cu(II)-Cd(II)	115
Tabela 3.21 Níveis dos factores para os sistemas <i>A. nodosum</i> /Cu(II) e <i>A. nodosum</i> /Pb(II)	116
Tabela 3.22 Planeamento factorial Box-Behnken para biossorção - valores experimentais e previstos pelo modelo	117
Tabela 3.23 Análise da variância (ANOVA) - <i>A. nodosum</i> /Cu(II)	118
Tabela 3.24 Análise da variância (ANOVA) - <i>A. nodosum</i> /Pb(II).....	119
Tabela 3.25 Coeficientes estimados e ANOVA por factor - <i>A. nodosum</i> /Cu(II)	119
Tabela 3.26 Coeficientes estimados e ANOVA por factor - <i>A. nodosum</i> /Pb(II).....	120
Tabela 3.27 Capacidades de adsorção no 1º e 2º ciclos de biossorção	129
Tabela 3.28 Comparação do 1º e 2º ciclos de dessorção.....	130
Tabela 3.29 Comparação entre a capacidade de dessorção $S/L = 5 \text{ g L}^{-1}$ e $S/L = 25 \text{ g L}^{-1}$ para o 1º ciclo	132
Tabela 3.30 Níveis dos factores para a dessorção de Cu(II) com $\text{HCl}_{(\text{aq})}$	133
Tabela 3.31 Planeamento factorial Box-Behnken para dessorção - valores experimentais e previstos pelo modelo	134
Tabela 3.32 Análise da variância ANOVA para o modelo global de dessorção	135
Tabela 3.33 Coeficientes estimados e análise de ANOVA por factor para a dessorção	135
Tabela 3.34 Parâmetros para o modelo de Langmuir para <i>A. nodosum</i> a pH 3,0, 4,0 e 5,0	140
Tabela 3.35 Parâmetros para o modelo de Freundlich para <i>A. nodosum</i> a pH 3,0, 4,0 e 5,0	142
Tabela 3.36 Parâmetros para o modelo de Langmuir-Freundlich para a <i>A. nodosum</i> a pH 3,0, 4,0 e 5,0	142
Tabela 3.37 Parâmetros para o modelo de Redlich-Peterson para <i>A. nodosum</i> a pH 3,0, 4,0 e 5,0	143
Tabela 3.38 Comparação dos modelos pelo teste-F para a <i>A. nodosum</i> (nível de confiança de 95 %)	143
Tabela 3.39 Parâmetros para o modelo de Langmuir referentes à biossorção do Cu(II) pela <i>A. nodosum</i> a pH 5,0, para diferentes FI	146

Tabela 3.40	Parâmetros para o modelo de pseudo 1ª ordem para a bio sorção de Cu(II) pela <i>A. nodosum</i>	149
Tabela 3.41	Parâmetros do modelo de pseudo 2ª ordem para a bio sorção de Cu(II) pela <i>A. nodosum</i>	149
Tabela 3.42	Parâmetros do modelo de difusão Weber-Morris para a bio sorção de Cu(II) pela <i>A. nodosum</i>	149
Tabela 3.43	Parâmetros do modelo de difusão HSDM para a bio sorção de Cu(II) pela <i>A. nodosum</i>	149
Tabela 3.44	Parâmetros do modelo de Langmuir para a bio sorção do Cu(II) pela <i>A. nodosum</i> para a alga lavada e não lavada, variando a concentração do Cu(II) ou a massa de bio sorvente.....	152
Tabela 3.45	Parâmetros do modelo de Langmuir para a <i>P. canaliculata</i>	156
Tabela 3.46	Parâmetros do modelo de Freundlich para a <i>P. canaliculata</i>	157
Tabela 3.47	Parâmetros do modelo de Langmuir-Freundlich para a <i>P. canaliculata</i>	157
Tabela 3.48	Parâmetros do modelo de Redlich-Peterson para a <i>P. canaliculata</i>	158
Tabela 3.49	Comparação dos modelos pelo teste-F para a <i>P. canaliculata</i> (nível de confiança de 95 %)	159
Tabela 3.50	Parâmetros do modelo de Langmuir (LA) para a <i>P. canaliculata</i>	161
Tabela 3.51	Parâmetros do modelo de Langmuir (LB) para a <i>P. canaliculata</i>	162
Tabela 3.52	Parâmetros do modelo de Langmuir (LC) para a <i>P. canaliculata</i>	162
Tabela 3.53	Parâmetros do modelo de Langmuir-Freudlich (L-F) para a <i>P. canaliculata</i> ..	163
Tabela 3.54	Comparação das capacidades máximas nos sistemas mono e bi-componente para a <i>P. canaliculata</i>	165
Tabela 3.55	Parâmetros obtidos experimentalmente para <i>P. canaliculata</i> a diferentes caudais.....	181
Tabela 3.56	Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson para <i>P. canaliculata</i> a diferentes caudais.....	184
Tabela 3.57	Parâmetros do modelo de Thomas para <i>P. canaliculata</i> a diferentes caudais	185
Tabela 3.58	Parâmetros do modelo de Yan para <i>P. canaliculata</i> a diferentes caudais.....	185
Tabela 3.59	Parâmetros obtidos experimentalmente para <i>P. canaliculata</i> a diferentes valores de pH	188
Tabela 3.60	Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson para <i>P. canaliculata</i> a diferentes valores de pH	190
Tabela 3.61	Parâmetros do modelo de Thomas para <i>P. canaliculata</i> a diferentes valores de pH	190
Tabela 3.62	Parâmetros do modelo de Yan para <i>P. canaliculata</i> a diferentes valores de pH	191
Tabela 3.63	Parâmetros obtidos experimentalmente para <i>P. canaliculata</i> no estudo a pH 3,0.....	192
Tabela 3.64	Parâmetros obtidos experimentalmente para <i>P. canaliculata</i> a diferentes concentrações	194
Tabela 3.65	Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson para <i>P. canaliculata</i> a diferentes concentrações	196
Tabela 3.66	Parâmetros do modelo de Thomas para <i>P. canaliculata</i> a diferentes concentrações	196

Tabela 3.67	Parâmetros do modelo de Yan para <i>P. canaliculata</i> a diferentes concentrações	196
Tabela 3.68	Parâmetros obtidos experimentalmente para <i>P. canaliculata</i> a diferentes forças iônicas	200
Tabela 3.69	Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson para <i>P. canaliculata</i> a diferentes forças iônicas	200
Tabela 3.70	Parâmetros do modelo de Thomas para <i>P. canaliculata</i> a diferentes forças iônicas.....	201
Tabela 3.71	Parâmetros do modelo de Yan para <i>P. canaliculata</i> a diferentes forças iônicas.....	201
Tabela 3.72	Parâmetros obtidos experimentalmente para <i>P. canaliculata</i> a diferentes massas de alga.....	203
Tabela 3.73	Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson para <i>P. canaliculata</i> a diferentes massas de alga.....	203
Tabela 3.74	Parâmetros do modelo de Thomas para <i>P. canaliculata</i> a diferentes massas de alga	203
Tabela 3.75	Parâmetros do modelo de Yan para <i>P. canaliculata</i> a diferentes massas de alga.....	203
Tabela 3.76	Parâmetros obtidos experimentalmente para 3 ciclos de bio sorção-dessorção do Cu(II) pela <i>P. canaliculata</i>	206
Tabela 3.77	Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson para <i>P. canaliculata</i> em ciclos consecutivos.....	207
Tabela 3.78	Parâmetros do modelo de Thomas para <i>P. canaliculata</i> em ciclos consecutivos.....	207
Tabela 3.79	Parâmetros do modelo de Yan para <i>P. canaliculata</i> em ciclos consecutivos ..	207
Tabela 3.80	Parâmetros obtidos experimentalmente para <i>P. canaliculata</i> em sistemas bi-componente	211
Tabela 3.81	Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson para <i>P. canaliculata</i> em sistemas bi-componente	211
Tabela 3.82	Parâmetros do modelo de Thomas para <i>P. canaliculata</i> em sistemas bi-componente	211
Tabela 3.83	Parâmetros do modelo de Yan para <i>P. canaliculata</i> em sistemas bi-componente	212
Tabela 3.84	Comparação dos sistemas Mono, Bi e Tri-componente (dados do modelo de Yan)	214
Tabela 3.85	Parâmetros obtidos experimentalmente para 3 ciclos de bio sorção e 2 de dessorção para o sistema o <i>P. canaliculata</i> /Cu(II)-Ni(II)-Zn(II)	216
Tabela 3.86	Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson para o sistema <i>P. canaliculata</i> /Cu(II)-Ni(II)-Zn(II)	216
Tabela 3.87	Parâmetros do modelo de Thomas para o sistema <i>P. canaliculata</i> /Cu(II)-Ni(II)-Zn(II).....	216
Tabela 3.88	Parâmetros do modelo de Yan para o sistema <i>P. canaliculata</i> /Cu(II)-Ni(II)-Zn(II).....	217
Tabela 3.89	Pré-caracterização e caracterização dos efluentes A e B.....	218
Tabela 3.90	Parâmetros obtidos experimentalmente para o sistema <i>P. canaliculata</i> /efluente A	221

Tabela 3.91	Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson para o sistema <i>P. canaliculata</i> /efluente A	221
Tabela 3.92	Parâmetros do modelo de Thomas para o sistema <i>P. canaliculata</i> /efluente A221	
Tabela 3.93	Parâmetros do modelo de Yan para o sistema <i>P. canaliculata</i> /efluente A.....	222
Tabela 3.94	Parâmetros obtidos experimentalmente para o sistema <i>P. canaliculata</i> /efluente B	223
Tabela 3.95	Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson para o sistema <i>P. canaliculata</i> /efluente B	224
Tabela 3.96	Parâmetros do modelo de Thomas para o sistema <i>P. canaliculata</i> /efluente B224	
Tabela 3.97	Parâmetros do modelo de Yan para o sistema <i>P. canaliculata</i> /efluente B.....	224
Tabela 3.98	Capacidades máximas obtidas em coluna de leito fixo para alguns estudos com algas	225

NOMENCLATURA

Símbolos romanos

a	ordenada na origem
AAD	média do quadrado dos desvios relativos
A_{AM}	área da molécula de azul de metileno ($(\text{\AA})^2$)
a_{RP}	parâmetro do modelo de Redlich-Peterson ($(\text{L mmol}^{-1})^{BRP}$)
A_s	área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
a_{Ya}	parâmetro empírico do modelo de Yan (adimensional)
b_0	ordenada na origem do polinómio do planeamento experimental
b_i	efeitos lineares do polinómio do planeamento experimental
b_{ii}	efeitos quadráticos do polinómio do planeamento experimental
b_{ji}	efeitos das interações do polinómio do planeamento experimental
C	concentração (mg L^{-1})
C_0	concentração inicial (mg L^{-1} ou mmol L^{-1})
C_A	concentração de ácido (mol L^{-1})
C_B	concentração de base (mol L^{-1})
C_e	concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (mg L^{-1} ou mmol L^{-1})
C_t	concentração num determinado tempo (mg L^{-1} ou mmol L^{-1})
D	difusividade do ião na solução ($\text{m}^2 \text{min}^{-1}$)
D_{HSDM}	difusividade intraparticular do ião no bioissorvente do modelo de HSDM ($\text{m}^2 \text{min}^{-1}$)
d_p	diâmetro da partícula (μm ou m)
d_v	diâmetro médio dos poros em volume (μm)
D_{WM}	difusividade intraparticular do ião no bioissorvente do modelo de Weber e Morris ($\text{m}^2 \text{min}^{-1}$)
E^0	potencial de redução padrão (V)
E_B	eficiência de bioissorção da coluna (%)
E_{hid}	energia de hidratação (kJ mol^{-1})
F	caudal volumétrico (mL min^{-1})
$F_{c(0,05)}$	valor tabelado de F crítico para o nível de probabilidade de 95%
F_{calc}	valor calculado de F
FI	força iónica
F_{obj}	função objectivo
H	humidade (%)
$h_{1,ad}$	velocidade inicial do modelo de pseudo 1ª ordem ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
$h_{2,ad}$	velocidade inicial do modelo de pseudo 2ª ordem ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
$k_{1,ad}$	constante cinética do modelo de pseudo 1ª ordem (min^{-1})
$k_{2,ad}$	constante cinética do modelo de pseudo 2ª ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
$K_{ai} (i=1,2)$	constante de dissociação
K_F	constante do modelo de Freundlich ($(\text{mmol g}^{-1})(\text{L mmol}^{-1})^{1/nF}$)

K_i	constante da 1ª hidrólise dos metais
k_i ($i=1,2$)	constante cinética de adsorção para o metal i
k_{-i} ($i=1,2$)	constante cinética de dessorção para o metal i
$K_{i(LA)}$ ($i=1,2$)	constante do modelo de Langmuir LA para o metal i ($L\text{ mmol}^{-1}$)
$K_{i(LB)}$ ($i=1,2$)	constante do modelo de Langmuir LB para o metal i ($L\text{ mmol}^{-1}$)
$K_{i(LC)}$ ($i=1,2$)	constante do modelo de Langmuir LC para o metal i ($L\text{ mmol}^{-1}$)
$K_{i(L-F)}$ ($i=1,2$)	constante do modelo de Langmuir L-F para o metal i ($L\text{ mmol}^{-1}$)
K_L	constante de Langmuir ($L\text{ mmol}^{-1}$)
K_{LF}	constante do modelo de Langmuir-Freundlich ($L^{1/n_{LF}}\text{ mmol}^{-1/n_{LF}}$)
K_{RP}	parâmetro do modelo de Redlich-Peterson ($L\text{ g}^{-1}$)
k_{Th}	constante cinética do modelo de Thomas ($mL\text{ mg}^{-1}\text{ min}^{-1}$)
k_{WM}	constante cinética de difusão intraparticular do modelo de Weber e Morris ($g\text{ mg}^{-1}\text{ min}^{-0,5}$)
k_{YN}	constante de velocidade do modelo de Yoon-Nelson (h^{-1})
m	massa (g)
M_{AM}	massa molar do azul de metileno ($g\text{ mol}^{-1}$)
m_{bios}	massa de metal fixada no bioissorvente durante o ciclo de bioissorção (mg)
m_{des}	massa de metal dessorvida do bioissorvente durante o ciclo de eluição (mg)
m_i	massa inicial de bioissorvente (g)
M_i ($i=1, 2$)	metal
m_s	massa após secagem de bioissorvente (g)
N_{AV}	número de Avogadro
n	número total de pontos experimentais
n_F	constante do modelo de Freundlich (adimensional)
n_{LF}	constante do modelo de Langmuir-Freundlich (adimensional)
pH_{pzc}	pH no ponto de carga zero
q	capacidade de bioissorção ($mg\text{ g}^{-1}$ ou $mmol\text{ g}^{-1}$)
q_{des}	capacidade de dessorção ($mg\text{ g}^{-1}$)
q_e	capacidade de bioissorção no equilíbrio ($mg\text{ g}^{-1}$ ou $mmol\text{ g}^{-1}$)
q_e	concentração de equilíbrio do soluto na fase sólida ($mg\text{ g}^{-1}$ ou $mmol\text{ g}^{-1}$)
$q_{e,T}$	capacidade de bioissorção teórica no equilíbrio ($mg\text{ g}^{-1}$ ou $mmol\text{ g}^{-1}$)
Q_{Hi} ($i=1,2$)	concentração total de grupos carboxilo (1) e hidroxilo (2) ($mmol\text{ g}^{-1}$)
q_L	capacidade de bioissorção máxima do modelo de Langmuir ($mmol\text{ g}^{-1}$)
q_{LA}	capacidade de bioissorção máxima do modelo de Langmuir LA ($mmol\text{ g}^{-1}$)
q_{LB}	capacidade de bioissorção máxima do modelo de Langmuir LB ($mmol\text{ g}^{-1}$)
q_{LC}	capacidade de bioissorção máxima do modelo de Langmuir LC ($mmol\text{ g}^{-1}$)
q_{L-F}	capacidade de bioissorção máxima do modelo de Langmuir LC ($mmol\text{ g}^{-1}$)
q_T	capacidade de bioissorção teórica ($mg\text{ g}^{-1}$)
q_{Th}	capacidade bioissorção máxima do modelo de Thomas ($mg\text{ g}^{-1}$ ou $mmol\text{ g}^{-1}$)
q_{Ya}	capacidade de bioissorção máxima do modelo de Yan ($mg\text{ g}^{-1}$ ou $mmol\text{ g}^{-1}$)

R	constante dos gases perfeitos
R^2	coeficiente de determinação
$R^2_{\text{máx}}$	coeficiente de determinação estatístico máximo
R_{ec}	Eficiência de recuperação do metal na coluna (%)
r_{hid}	raio iónico hidratado (Å)
r_i	raio iónico hidratado (Å)
R_L	factor de separação
r_p	raio da partícula (m)
S/L	relação entre a massa de bioissorvente e o volume de solução (g L^{-1})
s^2	variância
SS	somatório dos quadrados
t	tempo (min ou h)
T	temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
$t_{1/2}$	tempo de meia vida do modelo de HSDM (min^{-1})
t_{des}	tempo de dessorção (h)
t_e	tempo de exaustão da coluna (h)
t_r	tempo de ruptura da coluna (h)
V	volume (L)
V_{ef}	volume de solução ou efluente a tratar (L)
V_{el}	volume de eluente (L)
V_{eq}	volume de equivalência (L)
V_{Hg}	volume de mercúrio intrudido ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
V_T	volume total (L)
w	número de parâmetros a estimar para o modelo
x_i	valor codificado da variável do planeamento experimental
X_i	valor real da variável do planeamento experimental
X_i^x	valor real da variável no ponto central do planeamento experimental
X_m	electronegatividade de Pauling
Y	variável de resposta do planeamento experimental
z	carga do ião

Símbolos gregos

τ_{YN}	tempo para se atingir 50% de saturação da coluna no modelo Yoon-Nelson (h)
ν	graus de liberdade do sistema
α_{Hi} (i=1,2)	medida de heterogeneidade global da ligação do protão aos centros activos (1-carboxilo; 2-hidroxilo)
ΔH	variação da entalpia
$\beta_{i(LC)}$ (i=1,2)	constante do modelo de Langmuir LC para o metal i (adimensional)
$\beta_{i(L-F)}$ (i=1,2)	constante do modelo de Langmuir L-F para o metal i (adimensional)
β_{RP}	parâmetro do modelo de Redlich-Peterson (adimensional)
Δq_{des}	variação entre a capacidade de dessorção no 1º e 2º ciclos (%)
Δq_{e-T}	variação entre a capacidade de bio sorção experimental e teórica (%)
ΔX	amplitude dos valores de X para os dois níveis
ϵ_p	porosidade intraparticular (%)
ϵ_T	porosidade da partícula teórica (%)
$\rho_{aparente}$	massa volúmica aparente (g cm ⁻³)
ρ_{real}	massa volúmica real (g cm ⁻³)

Abreviaturas

EDTA	Ácido EtilenoDiaminaTetraAcético (<i>EthyleneDiamineTetraAcetic</i>)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>Fourier Transformed Infrared Spectroscopy</i>)
HS DM	Modelo de Difusão Homogénea no Sólido
EAA	Espectrofotometria de Absorção Atómica
MTZ	Zona de Transferência de Massa (<i>Mass Transfer Zone</i>)
OD	Oxigénio Dissolvido (mg L ⁻¹)
ORP	Potencial redox (mV) (<i>Oxidation Reduction Potential</i>)
<i>p-value</i>	Valor de prova
rpm	Rotações por minuto
RSM	Metodologia de Superfície de Resposta (<i>Response Surface Methodology</i>)
CEMUP	Centro de Materiais da Universidade do Porto
SEM	Microscopia Electrónica de Varrimento (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
TOC	Carbono Orgânico Total (<i>Total Organic Carbon</i>)
IC	Carbono Inorgânico (<i>Inorganic Carbon</i>)
VLE	Valor Limite de Emissão
VMA	Valor Máximo Admissível
<i>JMP</i>	<i>The Statistical Software (versão 5)</i>
GAC	Carvão activado granular (<i>Granular Activated Carbon</i>)
DQM	Desvio Quadrático Médio

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DA TESE

A estrutura da tese é a que se esquematiza a seguir:

Capítulo 1. Introdução

- Enquadramento e objectivos do trabalho;
- Introdução geral ao trabalho, fazendo o enquadramento legal sobre a contaminação com iões metálicos e uma abordagem genérica à utilização e constituição das algas marinhas;
- Descrição sucinta sobre o processo de bioissorção, em particular por algas castanhas e apresentação dos modelos aplicados ao tratamento dos resultados experimentais.

Capítulo 2. Abordagem experimental

- Apresentação dos materiais, equipamentos e metodologias utilizadas.

Capítulo 3. Resultados e discussão

- Apresentação e discussão dos resultados obtidos na caracterização do bioissorvente, estudo comparativo do desempenho de diferentes algas castanhas e estudo da influência de alguns parâmetros no processo de bioissorção;
- Apresentação e discussão de resultados relativos à selecção do eluente para dessorção e das melhores condições operacionais em sistema fechado, ao estudo de equilíbrio para sistemas mono e bi-componente e ao estudo em coluna de leito fixo e a sua aplicação ao tratamento de efluentes reais.

Capítulo 4. Conclusões e sugestões para trabalho futuro

- Apresentação das conclusões gerais do estudo realizado;
- Propostas para desenvolvimento do trabalho realizado, tendo em vista aprofundar alguns aspectos para uma melhor compreensão do processo de bioissorção de iões metálicos por algas marinhas.

1.2 ENQUADRAMENTO E OBJECTIVOS DO TRABALHO

A industrialização tem provocado, tanto nos países desenvolvidos como nos países em desenvolvimento, um ritmo acelerado de exploração, degradação e destruição dos recursos naturais. Este crescimento desregrado constitui o problema ecológico dos nossos tempos, pondo em causa a capacidade da Natureza repor os recursos, com risco de provocar o colapso dos sistemas ecológicos.

Contudo, a indústria é uma actividade inevitavelmente necessária, integrada no ciclo de satisfação das necessidades das sociedades. Há, pois que reorientar os esforços tecnológicos com a finalidade de minimizar os seus efeitos negativos e permitir um desenvolvimento sustentável.

A implementação do desenvolvimento sustentável assenta em três dimensões fundamentais: desenvolvimento económico, coesão social e protecção do ambiente. Desta forma, o desenvolvimento sustentável exige uma abordagem integrada das políticas económicas, sociais e ambientais. Embora as estratégias para o desenvolvimento sustentável sejam definidas em termos macro-económicos, os seus princípios orientadores devem ser aplicados às empresas no sentido que só as empresas sustentáveis terão lugar na sociedade futura.

No que respeita ao sistema empresarial português em relação às questões ambientais, a situação é bem melhor do que há uma década, conforme indica o número crescente de empresas e organizações que obtêm a certificação ambiental.

No que respeita aos resíduos, o Instituto Nacional dos Resíduos (actualmente, Agência Portuguesa do Ambiente), através do Plano Estratégico dos Resíduos Industriais (PESGRI), tem desenvolvido trabalho em termos de levantamento quantitativo de resíduos industriais produzidos ou existentes no País, assim como a sua caracterização, distribuição e destino. O primeiro estudo foi efectuado em 1999 (PESGRI'99), sendo revisto posteriormente em 2001 (PESGRI'2001) onde se incluiu, entre outros, uma nova inventariação dos resíduos produzidos e armazenados, os melhores tipos de tratamento a utilizar, e o impacto sobre a Saúde Pública dos processos de queima de resíduos industriais perigosos.

No estudo realizado sobre a inventariação de resíduos industriais banais (RIB) e perigosos (RIP) no território continental (tendo 2001 como ano de referência), concluiu-se que a produção de RIP nos sectores das indústrias metalúrgicas de base e produtos metálicos, excepto máquinas (designados de acordo com a Classificação das Actividades Económicas

(CAE) pelos números 27 e 28, respectivamente) representa 2,2 e 34 % do total produzido, respectivamente (INPRI, 2003).

O sector da Metalurgia e Metalomecânica é considerado um sector poluente quer pela sua perigosidade, quer pela quantidade de resíduos produzidos. Segundo dados do Instituto Nacional de Estatística (INE) referentes a 1997, este sector englobava 18 891 empresas. Num estudo elaborado no âmbito do plano nacional de prevenção dos resíduos industriais (PNAPRI) no sector da metalurgia e indústria metalomecânica, verificou-se que a grande maioria das empresas se localiza nas regiões Norte (39,3 %) e de Lisboa e Vale do Tejo (30,1 %). A produção de efluentes líquidos estimada (considerando a existência de 7 915 empresas no sector) foi de 13 991 m³ por ano. Normalmente, estes efluentes são encaminhados para as ETARs, quando existem, ou então, os efluentes são descarregados indevidamente em linhas de água sem qualquer tipo de tratamento (PNAPRI, 2000).

Em 2005, o conjunto de águas residuais não tratadas representava 14,1 % do total de águas residuais produzidas (Figura 1.1), correspondendo a uma redução de apenas duas décimas de ponto percentual em relação ao ano de 2004. Não obstante e como consequência da diminuição do consumo de água, registou-se uma quebra de 1,8 milhões de metros cúbicos no volume de águas residuais não tratadas (INE, 2006).

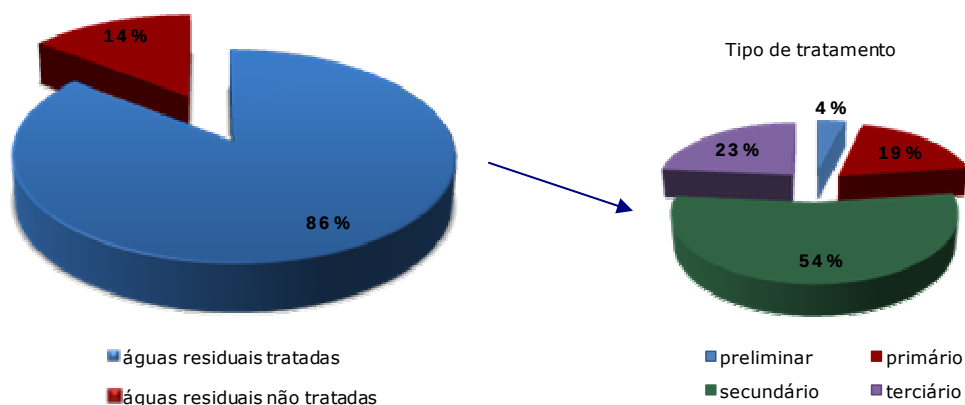


Figura 1.1 Volume de águas tratadas e não tratadas e respectivos tipos de tratamentos (INE, 2006)

No que diz respeito à estrutura e tipologia de tratamento das águas residuais, verificou-se que 23,5 % das águas residuais foram sujeitas a um tratamento terciário antes de serem devolvidas ao meio ambiente. É de salientar que, em termos nacionais, ainda ocorre a devolução de águas residuais ao meio ambiente sem qualquer tipo ou nível de tratamento, em cerca de 40 % dos municípios (INE, 2006).

Indústrias de produção de metais não ferrosos, de produção/processamento de minérios, de galvanoplastia, de produção e formulação de tintas, de produção de pigmentos, etc., são as principais fontes de descargas de efluentes contendo metais. Estes poluentes não são biodegradáveis, apresentam tendência para se acumularem nos organismos vivos, provocando distúrbios e doenças variadas; contudo continuam a ser lançados sistematicamente no ambiente afectando a qualidade das águas superficiais e subterrâneas.

Os processos de tratamento de metais incluem métodos químicos (neutralização ácido-base, precipitação química, oxidação-redução e utilização de resinas de permuta iónica) e métodos físicos (evaporação, osmose inversa e destilação) utilizados para concentrar os agentes poluentes, permitindo uma separação posterior.

A biossorção apresenta-se como um método alternativo de tratamento de águas contendo metais, sendo economicamente praticável e tecnicamente eficiente. Volesky (1990) refere que a biossorção não necessita de equipamento específico, podendo ser aplicado o mesmo equipamento utilizado para permuta iónica em resinas ou adsorção em carvão activado. Desta forma, é um processo competitivo em termos de capital e custos de operação relativamente aos tratamentos convencionais.

As algas além de serem um recurso natural, revelaram-se em estudos relativamente recentes como biossorventes de elevado potencial para este tipo de poluentes. O desenvolvimento e produção de biossorventes comerciais constituídos em parte ou na totalidade por algas é a confirmação da viabilidade de utilização das algas com este propósito.

Neste contexto, o principal objectivo deste trabalho é avaliar a capacidade das macroalgas marinhas, *Pelvetia canaliculata*, *Ascophyllum nodosum*, *Sargassum muticum* e *Fucus spiralis*, na remoção de metais tóxicos de solução aquosa. O estudo divide-se nas seguintes etapas:

- a. Caracterização das algas: física (humidade, massas volúmicas real e aparente, porosidade e área superficial específica), química (matéria volátil, constantes de acidez e grupos funcionais) e morfológica.
- b. Comparação do comportamento das diferentes algas na biossorção de iões metálicos em solução aquosa, com base na cinética de biossorção.

- c. Avaliação do efeito de alguns parâmetros (temperatura, pH e concentração inicial de metal) no processo de biossorção, usando a metodologia de planeamento factorial Box-Behnken.
- d. Seleccção do eluente para o processo de dessorção (em sistema fechado) e avaliação das condições óptimas (concentração do eluente, tempo de dessorção e relação massa de alga/volume de eluente), usando a metodologia de planeamento factorial Box-Behnken.
- e. Avaliação das capacidades de biossorção em sistemas mono-componente; estudo do efeito do pH, força iónica, relação massa de adsorvente/volume de solução e da lavagem prévia da alga.
- f. Avaliação da interacção de metais em sistemas bi-componente; estabelecimento de sequências de afinidade.
- g. Avaliação do desempenho da alga *Pelvetia canaliculata* na remoção de iões metálicos em sistemas mono, bi e tri-componente em coluna de leito fixo com escoamento descendente; estudo do efeito do caudal, pH, concentração inicial e força iónica do efluente e da altura da coluna (massa de biossorvente).
- h. Análise da possibilidade de regeneração do biossorvente e recuperação do metal em ciclos consecutivos de biossorção/dessorção, em coluna de leito fixo.
- i. Aplicação do processo de biossorção em coluna de leito fixo a dois efluentes industriais.
- j. Descrição adequada do processo de biossorção através de modelos matemáticos.

1.3 METAIS – PROBLEMA AMBIENTAL

Os metais são elementos persistentes que se concentram nas cadeias alimentares através de bioacumulação, o que pode resultar em alterações na estrutura e função das comunidades. Nos ecossistemas aquáticos, um ião metálico pode seguir diversos caminhos, tais como interacções iónicas simples, associação com partículas, precipitação, oxidações e reduções químicas e biológicas, complexação com ligantes, adsorção e absorção por organismos. A forma em que um elemento metálico é encontrado no ambiente é determinante quanto ao efeito que irá exercer sobre a comunidade.

Dependendo do metal e da concentração, podem ser tóxicos para o ser humano, com efeitos cancerígenos e mutagénicos. Na Tabela 1.1 apresentam-se algumas das principais indústrias responsáveis pela contaminação do meio ambiente com metais e os respectivos impactos na saúde.

Tabela 1.1 Principais fontes de poluição de metais e principais impactos na saúde

Metal	Indústria	Impacto na saúde
cobre	revestimento metálico produção e formulação de tintas extracção de minério	vómito; fraqueza muscular
cádmio	fundição e refinação de metais produção de pigmentos e formulação de tintas galvanização	absorvido e acumulado no organismo numa proporção muito alta: 20% entra no organismo agente cancerígeno e teratogénico aumenta a pressão arterial; deprime o sistema imunitário e está associado a problemas ósseos
chumbo	revestimento metálico produção de baterias e munições produção de pigmentos e formulação de tintas fundição	prejudicial ao cérebro e ao sistema nervoso afecta sangue, rins, sistema digestivo e reprodutor; eleva a pressão arterial; agente teratogénico
níquel	galvanização fundição refinarias	agente cancerígeno (pulmão e seios paranasais).
crómio	revestimento metálico fábrica de curtumes galvanização	agente cancerígeno (pulmão) dermatites, úlceras cutâneas, inflamação nasal e perfuração do septo nasal
zinco	revestimento e processamento metálico galvanização extracção de minério	sensação de paladar adocicado e secura na garganta, tosse e fraqueza, dor generalizada, arrepios, febre, náusea e vómito

A toxicidade dos metais pode ser dividida, segundo Wang e Chen (2006), da seguinte forma: (1) pode prolongar-se por um longo período de tempo na natureza; (2) alguns metais podem passar de uma espécie menos tóxica para outra mais tóxica em determinadas condições ambientais, como por exemplo o mercúrio; (3) a bioacumulação do metal na cadeia alimentar pode prejudicar a normal actividade fisiológica, colocando em perigo a vida humana; (4) os metais durante os tratamentos podem ser somente transformados (mudando de valência e de espécie) não sendo degradados por nenhum método, incluindo o bio-tratamento; (5) a toxicidade dos metais pode ocorrer mesmo para baixas concentrações ($1 - 10 \text{ mg L}^{-1}$). Alguns metais, tais como o mercúrio e o cádmio, são bastantes tóxicos mesmo em concentrações de $0,001 - 0,1 \text{ mg L}^{-1}$.

Volesky (2001) classifica os metais (Tabela 1.2) de acordo com a sua prioridade em termos de recuperação, analisando três factores: risco ambiental, recursos disponíveis/preço futuro e a combinação dos dois factores anteriores. Segundo o autor, o risco ambiental deverá ser baseado num grande número de factores e criteriosamente analisado. A relação recursos disponíveis/preço futuro é usada como um indicador da probabilidade futura de aumento do preço de mercado do metal. Considerando a combinação das categorias, verifica-se que o cádmio, o chumbo, o mercúrio e o zinco devem ser prioritariamente recuperados. Contudo, a utilização de mercúrio e chumbo na indústria apresenta-se em fase de declínio, enquanto que o cádmio se encontra em ascensão.

Tabela 1.2 Classificação dos metais em termos de prioridade de recuperação (Volesky, 2001)

Prioridade relativa	Risco ambiental	Recursos disponíveis / preço futuro	Combinação dos factores
elevada	Cd	Cd	Cd
	Pb	Pb	Pb
	Hg	Hg	Hg
	...	Zn	Zn
média	...	Al	...
	Cr	...	...
	Co	Co	Co
	Cu	Cu	Cu
	Ni	Ni	Ni
	Zn	...	...
baixa	Al	...	Al
	...	Cr	Cr
	Fe	Fe	Fe

1.3.1 Enquadramento Legal

No que respeita à política comunitária no domínio do Ambiente, o tratado da União Europeia, assinado pelos estados membros em Amesterdão em 1997, veio confirmar as alterações introduzidas em 1987. Da nova geração de directivas comunitárias (Braga e Morgado, 2007) destacam-se as seguintes:

- 96/61/CE, relativa à prevenção e controlo integrados da poluição, transposta para o direito nacional pelo Decreto-Lei nº 194/2000, de 21 de Agosto;

- 2000/60/CE, relativa a um quadro de acção comunitário no domínio da política da água, transposta para o direito nacional pelo Decreto-Lei nº 58/2005, de 29 de Dezembro.

Focando agora a atenção em Portugal, desde a publicação da Lei de Bases do Ambiente (1987), tem-se verificado uma verdadeira revolução legislativa no domínio ambiental e em particular da água, com a finalidade de proteger, preservar e melhorar a qualidade da água em função dos seus usos. A protecção da qualidade da água engloba três categorias principais: água para consumo humano, água para outros usos e águas residuais.

Os critérios e normas de qualidade da água são mencionados no Decreto-Lei nº 236/98 (de 1 de Agosto) e no Decreto-Lei nº 243/2001 (de 5 de Setembro), que revogou e substituiu a Secção III do capítulo II do primeiro, referente à qualidade da água de abastecimento para consumo humano.

Os valores limites de emissão de diferentes agentes poluentes na descarga de águas residuais, de acordo com o artigo 64º (anexo XVIII) do Decreto-Lei nº 236/98, são referidos na Tabela 1.3. Para as substâncias da lista I do anexo XIX as condições de descarga são estabelecidas nos Decretos-Lei nº 52/99, 53/99, 54/99 de 20 de Fevereiro e 56/99 de 26 de Fevereiro.

Tabela 1.3 Valores limites de emissão de alguns metais na descarga de águas residuais – Decreto-Lei nº 236/98 (Anexo XVII)

Parâmetros	Expressão dos resultados	VLE ^(a)
Alumínio	mg L ⁻¹ Al	10,0
Ferro total	mg L ⁻¹ Fe	2,0
Manganês total	mg L ⁻¹ Mn	2,0
Chumbo total	mg L ⁻¹ Pb	1,0
Cádmio total	mg L ⁻¹ Cd	0,2
Crómio total	mg L ⁻¹ Cr	2,0
Crómio (VI)	mg L ⁻¹ Cr(VI)	0,1
Cobre total	mg L ⁻¹ Cu	1,0
Níquel total	mg L ⁻¹ Ni	2,0

^(a) VLE - valor limite de emissão

No entanto, para situações específicas onde as condições de descarga são mais exigentes, os limites são mencionados nos seguintes Decretos:

- Decreto-Lei 152/97 e Decreto-Lei 348/98, para o meio receptor classificado como zona sensível;
- Decreto-Lei 235/97, para o meio receptor classificado como zona vulnerável;
- Decreto-Lei 196/89, para o meio receptor classificado como zona Reserva Agrícola Nacional.

De acordo com o tipo de sector industrial, existem portarias que estabelecem normas de descarga das águas residuais específicas. Destaca-se a Portaria nº 1030/93 de 14 de Outubro, que estabelece as normas relativas à descarga de águas residuais no meio receptor natural (água ou solo) de unidades industriais do sector dos tratamentos de superfície (Tabela 1.4).

Tabela 1.4 Normas de descarga de águas residuais do sector dos tratamentos de superfície - Portaria nº 1030/93

Parâmetros ^(a)	Expressão dos resultados	VMA ^(b)
Σmetais	mg L ⁻¹	15,0 ^(c)
Crómio VI	mg L ⁻¹ Cr(VI)	0,1
Crómio III	mg L ⁻¹ Cr(III)	3,0
Cádmio	mg L ⁻¹ Cd	0,2
Níquel	mg L ⁻¹ Ni	5,0
Cobre	mg L ⁻¹ Cu	2,0
Zinco	mg L ⁻¹ Zn	5,0
Ferro	mg L ⁻¹ Fe	5,0
Alumínio	mg L ⁻¹ Al	5,0
Chumbo	mg L ⁻¹ Pb	1,0
Estanho	mg L ⁻¹ Sn	2,0
Hidrocarbonetos totais	mg L ⁻¹	5,0
Cianetos	mg L ⁻¹ CN	0,1
Fluoretos	mg L ⁻¹ F	15,0
Nitritos	mg L ⁻¹ NO ₂	1,0
Fosfatos	mg L ⁻¹ P	10,0

^(a) No caso da água residual incluir outros metais e/ou elementos não metálicos para além dos indicados, a licença de descarga deverá obrigatoriamente incluir uma norma de descarga para esses elementos expresso em termos de concentração na água residual.

^(b) VMA - valor máximo admissível

^(c) No caso das unidades fabris em que utilizem mais de cinco metais, entre os quais o ferro e o alumínio, pode ser economicamente inviável ou pelo menos dificilmente viável o cumprimento da norma de descarga de 15 mg L⁻¹ para a soma das concentrações do conjunto dos metais. Em tal situação deverá ser definida qual a norma de descarga para a concentração total dos metais, atendendo a factores tecnológicos e económicos e desde que não seja ultrapassado o valor de 20 mg L⁻¹.

1.3.2 Métodos de tratamentos convencionais

Para obedecer aos critérios estabelecidos na legislação de descarga de efluentes no meio ambiente é necessário estabelecer o tratamento mais adequado que poderá incluir uma sequência mais ou menos longa de procedimentos. O tratamento dos efluentes contendo metais pesados pode ser abordado mediante diversos processos químicos e físicos. Os tratamentos químicos incluem a neutralização ácido-base, a precipitação química, a oxidação-redução e a utilização de resinas de permuta iónica. Os processos físicos, evaporação, osmose inversa e destilação, são utilizados para concentrar os agentes poluentes, permitindo uma separação posterior. Na Tabela 1.5 são referidos alguns métodos convencionais para remoção de metais de soluções aquosas e as suas principais vantagens, desvantagens e condições limitativas.

Tabela 1.5 Vantagens e desvantagens dos métodos convencionais de remoção de metais, adaptada de Volesky (2001) e Eccles (1995)

Método	Vantagens	Desvantagens	pH	Selectividade
Precipitação química	simples barato	para elevadas concentrações separação difícil ineficiente produção de lamas	tolerante	dependente do pH
Electroquímico	recuperação do metal	para elevadas concentrações produção de lamas dispendioso	tolerante	moderada
Permuta iónica	eficiente possibilidade de recuperação do metal efluente puro	pressões elevadas dispendioso	tolerância limitada	selectiva
Osmose inversa	efluente puro	elevados custos de operação investimento elevado	tolerância limitada	moderada
Adsorção	carvão activado	dispendioso	tolerância limitada	moderada
Evaporação	efluente puro	gastos energéticos produção de lamas dispendioso	tolerante em alguns sistemas	selectiva

A precipitação química e os tratamentos electroquímicos são inefficientes, especialmente quando a concentração dos metais é baixa, na gama entre 1 e 100 mg L⁻¹. Além disso, apresentam a desvantagem de produzirem grandes quantidades de lamas, as quais são de difícil tratamento. A permuta iónica, as tecnologias de membrana e o processo de adsorção em carvão activado são extremamente dispendiosos, especialmente quando se necessita

tratar um grande volume de efluentes com baixas concentrações de metal, impedindo a sua utilização em grande escala (Wang e Chen, 2006).

Para fazer face às desvantagens dos métodos convencionais a investigação foi direccionada no sentido de encontrar tecnologias alternativas para tratamento de águas contendo metais. Nos anos noventa desenvolveu-se uma nova área científica, biossorção, com a finalidade de remover metais (Vieira e Volesky, 2000).

1.4 ALGAS – ABORDAGEM GERAL

As algas representam desde sempre um importante papel na biosfera. Foram as primeiras produtoras de oxigénio no nosso planeta, sendo responsáveis por cerca de 60% do seu total fotossintético. Compreendem vários grupos de seres vivos aquáticos e autotróficos, ou seja, que produzem a energia necessária ao seu metabolismo através da fotossíntese. A maior parte das espécies de algas são unicelulares e, mesmo as mais complexas (algumas com tecidos diferenciados) não possuem verdadeiras raízes, caules ou folhas. Ocupam todos os meios que lhes ofereçam luz e humidade suficientes, sendo encontradas em águas doces, na água do mar, sobre os solos húmidos e sobre a neve.

1.4.1 Utilização das algas a nível mundial

A indústria das algas fornece uma ampla variedade de produtos envolvendo anualmente um total de $5,5 \times 10^9$ a 6×10^9 dólares. Cerca de 5×10^9 dólares são atribuídos aos produtos alimentares para o consumo humano. Uma grande fatia do restante montante é atribuído às substâncias que são extraídas das algas e só uma pequena parte se refere a fertilizantes e aditivos da alimentação animal (McHugh, 2003).

Esta indústria utiliza anualmente cerca de 7,5 a 8 milhões de toneladas (base húmida) de algas selvagens e cultivadas. A recolha comercial de algas é realizada em cerca de 35 países, distribuídos entre os hemisférios norte e sul (McHugh, 2003). Zemke-White e Ohno (1999) elaboraram uma compilação sobre a produção e utilização das algas a nível mundial para os anos de 1994/1995. Referem que 90% da produção é realizada em apenas seis países: China, França, Reino Unido, Coreia, Japão e Chile.

As algas são tradicionalmente usadas como alimento e como fertilizante. Com o progresso industrial foram-se desenvolvendo formas de extrair compostos gelificantes de elevado valor económico. Actualmente as algas são utilizadas em diversas áreas industriais, resumindo-se na Figura 1.2 algumas das principais aplicações.

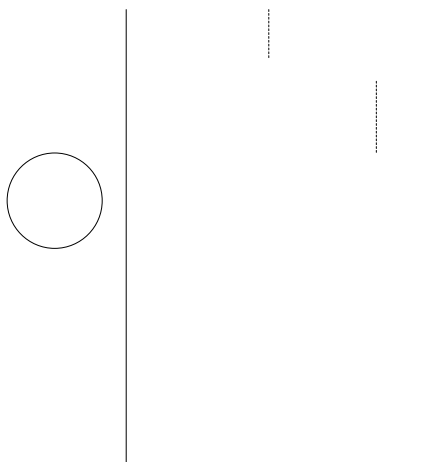


Figura 1.2 Principais aplicações das algas

1.4.2 Utilização das algas em Portugal

A apanha do sargaço (conjunto de diversas espécies de algas marinhas que crescem nos rochedos da plataforma continental) e do moliço (algas que se desenvolvem no fundo dos canais da Ria de Aveiro), para fertilização das terras, faz-se em Portugal desde o século XIV. Simultaneamente, a riqueza da costa em algumas espécies agarófitas (*Gelidium sesquipedale* no continente, *Pterocladia capillacea* nos Açores e pequenas quantidades de *Gracilaria sp.*) originou a partir dos anos 40 a indústria do Agar, que atingiu o auge no início dos anos 70, com uma capacidade instalada de 1 620 toneladas/ano (grande parte para exportação) (PNI, 2004).

Nas últimas décadas a actividade de apanha de algas começou a declinar como consequência da generalização dos fertilizantes sintéticos que são, sem dúvida, de mais fácil aquisição e aplicação. Outros factores que contribuíram para esta diminuição foram a emigração das comunidades piscatórias e rurais tradicionais e a dureza das profissões, insuficientemente remuneradas.

Actualmente, a apanha do sargaço para fertilizar as terras encontra-se apenas em alguns lugares do Norte litoral, como Castelo de Neiva, S. Bartolomeu do Mar, Apúlia e

Aguçadora. Em termos de indústria, presentemente, existe uma fábrica que produz agar (130 toneladas/ano) proveniente do *Gelidium* da costa Portuguesa, mas também da *Gracilaria sp.* importada do Chile. As algas também são utilizadas em aplicações biotecnológicas: indústria alimentar, biomedicina/cuidados de saúde, farmacêutica, medicina dentária, bio-sensores e bio-remediação (PNI, 2004).

1.4.3 Ocorrência das algas em Portugal

A vegetação territorial na costa Portuguesa já se encontra completamente estudada. No entanto, o conhecimento sobre as comunidades de algas é reduzido e, até há pouco tempo, limitava-se às publicações de Palminha (1951) e de Ardré (1970; 1971). Este último autor identificou a ocorrência de 246 espécies de Rhodophytas, 98 de Phaeophytas e de 60 Chlorophyta na costa Portuguesa (Honrado *et al.*, 2002). Os estudos mais recentes sobre a caracterização qualitativa e quantitativa das algas na costa Portuguesa foram realizados por Honrado *et al.* (2002), Boaventura *et al.* (2002) Araujo *et al.* (2005) e Araujo *et al.* (2006). No arquipélago dos Açores, a investigação ecológica englobando as comunidades de algas tem vindo a ser realizada, sendo alguns dos estudos recentes os trabalhos de Tittley e Neto (2000) e Neto (2001).

Boaventura *et al.* (2002) elaboraram um estudo sobre a distribuição qualitativa das comunidades de algas na zona intertidal (distância entre a linha da costa e a linha do litoral na maré baixa) da costa continental Portuguesa. Os autores observaram diferenças significativas entre a costa norte e sul de Portugal. Enquanto a região norte é caracterizada por uma grande quantidade de algas castanhas, as regiões do centro e sul são essencialmente dominadas por algas vermelhas.

Honrado *et al.* (2002) estudaram seis locais representativos na costa Norte de Portugal (Moledo, Montedor, Viana do Castelo, Barra do Cavado, Ofir e Apúlia (Figura 1.3)) registando um total de 42 espécies de algas. As espécies *Himanthalia elongata*, *Pelvetia canaliculata* e *Ascophyllum nodosum* tendem a ocorrer principalmente nas zonas mais a norte. Algumas espécies de algas apresentam na Europa o seu limite a sul no noroeste de Portugal, de que são exemplo a *Pelvetia canaliculata* e *Ascophyllum nodosum* em Viana do Castelo.

Os ecossistemas na zona intertidal no norte de Portugal são divididos em três zonas principais: supra-litoral, litoral-média e infra-litoral. As algas castanhas tais como *Fucus spiralis*, *Fucus vesiculosus*, *Ascophyllum nodosum* e *Pelvetia canaliculata* são os organismos predominantes em ambientes protegidos da zona litoral-média. O infra-litoral é caracterizado pela presença de *Saccorhiza polyschides*, *Laminaria ochroleuca*, *Laminaria*

hyperborea, *Bifurcaria bifurcata*, *Chondracanthus acicularis* e *Himanthalia elongata* (Araujo *et al.*, 2005)

Araujo *et al.* (2006) caracterizaram as comunidades de macroalgas existentes nas *piscinas* na zona intertidal e nas rochas, ao longo de 60 km da costa noroeste de Portugal. Os autores verificaram que a *Sargassum muticum* se situa preferencialmente nas *piscinas* na zona intertidal (98,8 %), a *Ascophyllum nodosum* encontra-se quase na totalidade sobre as rochas (99,1 %) e a *Pelvetia canaliculata* e a *Fucus spiralis* apenas surgem nas rochas.



Figura 1.3 Mapa da região norte de Portugal (Araujo *et al.*, 2006)

Neto (2001) estudou a diversidade de espécies de macroalgas na ilha de São Miguel nos Açores. Neste estudo é apresentada a listagem de todas as espécies de algas encontradas e a respectiva massa média em base seca. Do conjunto de algas castanhas, as mais abundantes são as *Stypocaulon scoparium* e *Zonaria tournefortii*. O *Sargassum vulgare* existe em pequena quantidade, não existindo registo dos géneros *Ascophyllum*, *Pelvetia* e *Fucus*. Em consonância, Tittley e Neto (2000), mencionam a alga *Zonaria tournefortii* como

sendo a mais abundante na zona subtidal (logo abaixo da zona intertidal) no arquipélago dos Açores.

1.4.4 Classificação das algas

As algas são classificadas segundo critérios químicos, citológicos e morfológicos, de acordo com os tipos e as combinações de pigmentos fotossintetizantes presentes, a natureza química das substâncias de reserva e das paredes celulares, a ausência ou presença de flagelos, a presença ou ausência de membrana no retículo endoplasmático e o tipo e a complexidade do ciclo de vida (Carvalho e Roque, 2000).

De acordo com Bold e Wynne (1985) as algas podem ser classificadas em dez divisões taxonómicas: Cyanophyta, Prochlorophyta, Phaeophyta, Chlorophyta, Charophyta, Euglenophyta, Chrysophyta, Pyrrophyta, Cryptophyta e Rhodophyta (Davis *et al.*, 2003b).

As macroalgas são algas multicelulares de grandes dimensões, que habitam preferencialmente em ambientes marinhos nas costas e estuários de todo o mundo. São conhecidas mais de 40 000 espécies, pertencentes a três das divisões acima referidas: algas castanhas (Phaeophyta), algas vermelhas (Rhodophyta) e algas verdes (Chlorophyta) (Dunn, 1998). As divisões subdividem-se em ordens, estas em famílias e as famílias em géneros. Na Figura 1.4 é apresentada a classificação das macroalgas castanhas usadas neste estudo (Figura 2.1, pág. 57).

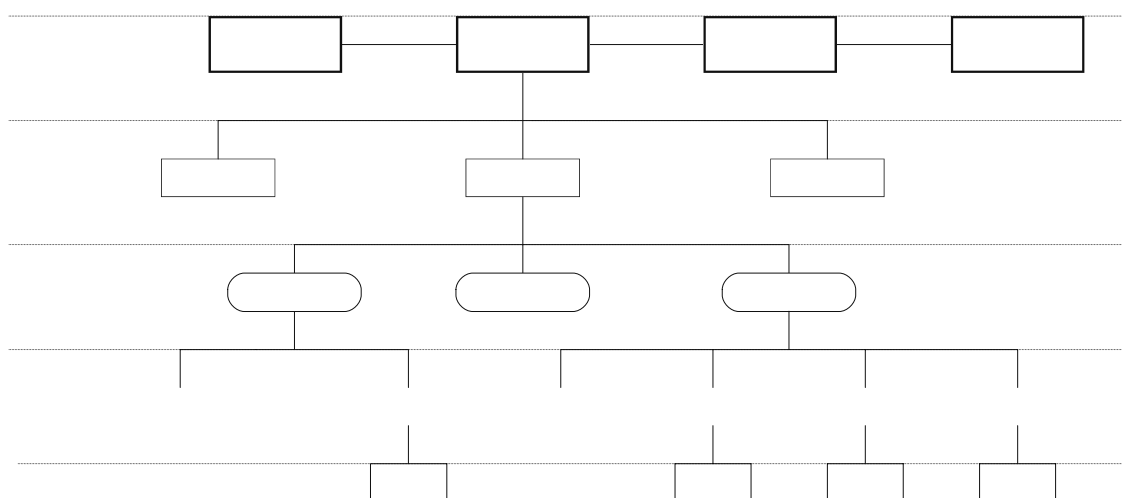


Figura 1.4 Esquema de classificação das algas castanhas: *Pelvetia canaliculata*, *Ascophyllum nodosum*, *Fucus spiralis* e *Sargassum muticum*

As principais características das macroalgas estão descritas na Tabela 1.6. Comparando as algas castanhas com as verdes e vermelhas registam-se importantes diferenças nas substâncias de reserva e na composição da parede celular. As diferenças na composição da parede celular são fundamentais para se compreender as diferentes eficiências nos processos de biofixação.

Tabela 1.6 Principais características das macroalgas (Davis *et al.*, 2003b)

Divisão	Nome comum	Pigmentos	Substância de reserva	Parede celular	Flagelos
Chlorophyta	verdes	clorofila a e b	amido	celulose	presente
		β – e γ – carotenóides		glucósidos	
		xilanos		xilosanas	
				manosanas	
Phaeophyta	castanhas	clorofila a e c	laminaria	celulose	presente
		β – carotenóides	manitol	ácido algínico	
		fucoxantina		fucoídina	
		xilanos			
Rhodophyta	vermelhas	clorofila a e d	amido-florídeo	celulose	ausente
		R- e C- ficoeritrina		xilosanas	
		Aloficocianina		galactanos	
		β – e γ – carotenóides		agar	
		xilanos		carragenina	

1.4.5 Algas castanhas

As algas castanhas são classificadas em cerca de 265 géneros com mais de 1 500 espécies, são todas multicelulares, apresentam cloroplastos (castanho dourado) contendo clorofila a e c, β -carotenóides e fucoxantina (pigmento), que mascara a cor verde da clorofila (Davis *et al.*, 2003b).

Praticamente todas estas algas são marinhas, ocorrendo maioritariamente na zona intertidal ou na parte superior da zona subtidal. A taxa fotossintética pode ser uma a sete vezes superior fora de água, o que revela o grau de adaptação à vida na zona intertidal.

Pertencem a este grupo as maiores algas conhecidas, o Kelp (ordem Laminariales). O sargaço é também uma alga castanha, apesar de formar massas flutuantes, ao contrário da grande maioria que vive fixa em rochas do litoral.

1.4.5.1 Estrutura celular

Na Figura 1.5 está representado um esquema típico dos vários constituintes da estrutura celular das algas castanhas.

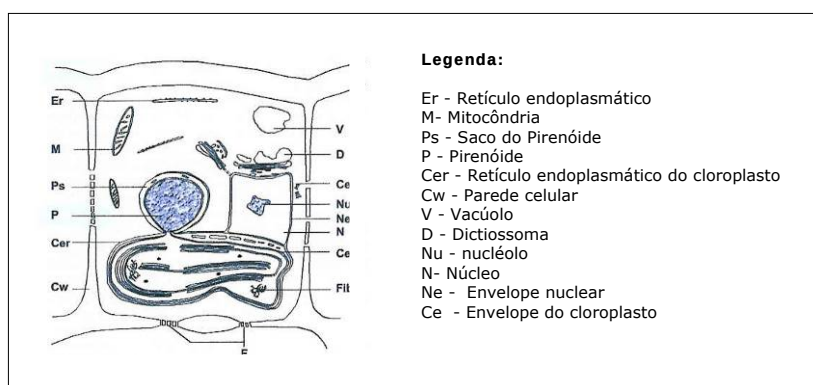


Figura 1.5 Estrutura celular das algas castanhas (Davis *et al.*, 2003b)

A parede celular apresenta duas camadas diferentes, uma camada interior que consiste numa rede de microfibrilas de celulose enriquecidas por alginato de cálcio, rodeada por uma espessa camada mucilaginosa de alginatos (ácidos poliurónicos) e de fucoína (polissacarídeos sulfatados), que impede a desidratação, pois consegue absorver cerca de vinte vezes o seu peso em água. Estes polissacarídeos também protegem as algas dos choques provocados pelas ondas contra as rochas em que se encontram fixas (Figura 1.6).

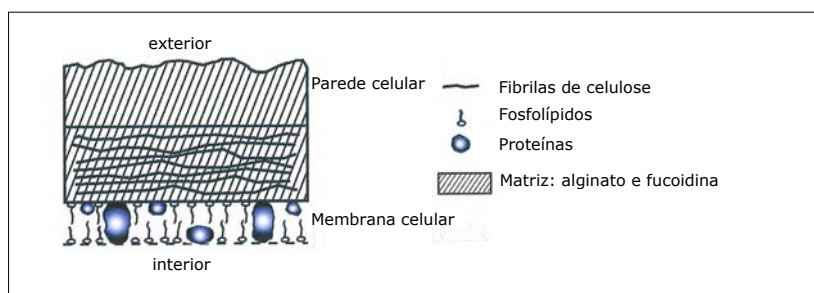


Figura 1.6 Estrutura da parede celular das algas castanhas (Davis *et al.*, 2003b)

1.4.5.2 Principais biomoléculas

Os polissacarídeos representam mais de 65% da constituição celular das algas. Os principais polissacarídeos das algas castanhas são as substâncias de reserva e os componentes das paredes celulares. Na Tabela 1.7 são mencionados os cinco principais polissacarídeos existentes nas algas castanhas, com os respectivos grupos funcionais existentes.

Tabela 1.7 Principais polissacarídeos das algas castanhas (adaptação de Schiewer, 1996)

Composto	Monómero	Grupos funcionais	
Manitol	manitol	CH ₂ OH, OH	substância de reserva
Laminaria	glucose	CH ₂ OH, OH	substância de reserva
	manitol	CH ₂ OH, OH	
Celulose	glucose	CH ₂ OH, OH	parede celular
Ácido alginico	ácido manurónico	COOH, OH	parede celular, mucilagínosa, cobertura dos organelos
	ácido gulurónico	COOH, OH	
Fucoidina	fucose	CH ₃ , OH	parede celular, mucilagínosa
	sulfato	OSO ₃ ⁻	

A principal substância de reserva é o manitol, podendo constituir mais de 30% do peso seco da alga. A laminaria aparece no segundo lugar (Davis *et al.*, 2003b). Existem dois tipos de cadeias de laminaria, a cadeia-M que termina com o manitol e a cadeia-G que termina com a glucose (Figura 1.7).

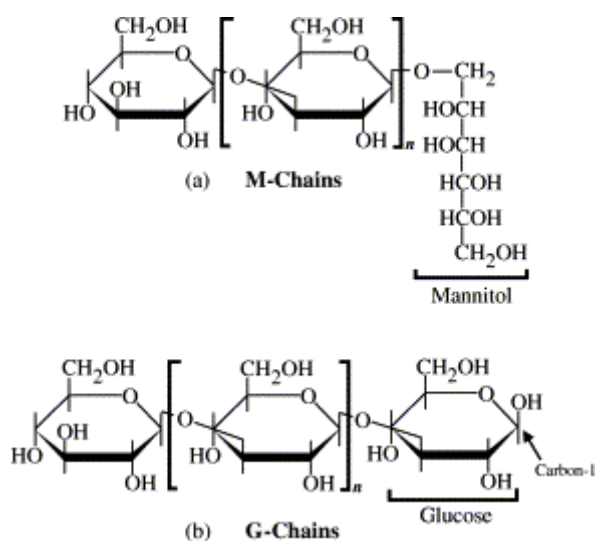


Figura 1.7 Estrutura da laminaria: (a) manitol como término da cadeia (cadeia-M) e (b) glucose como término da cadeia (cadeia-G) (Davis *et al.*, 2003b)

A parede celular, como já foi referido, é constituída por uma fina camada de celulose enriquecida por alginato de cálcio (Figura 1.8) e por uma matriz amorfa e mucilaginosa de fucoidina e alginato.

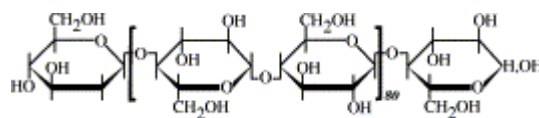


Figura 1.8 Molécula de microfibrilas: celulose das algas castanhas (Davis *et al.*, 2003b)

A estrutura química da fucoidina está representada na Figura 1.9. A fucoidina pode ser encontrada em vários géneros da família Laminaria com percentagens entre 5 a 20 % em base seca. Os grupos sulfatos, $-O-SO_3^-$, são fortemente ácidos, com valores de pK_a entre 2 e 2,2.

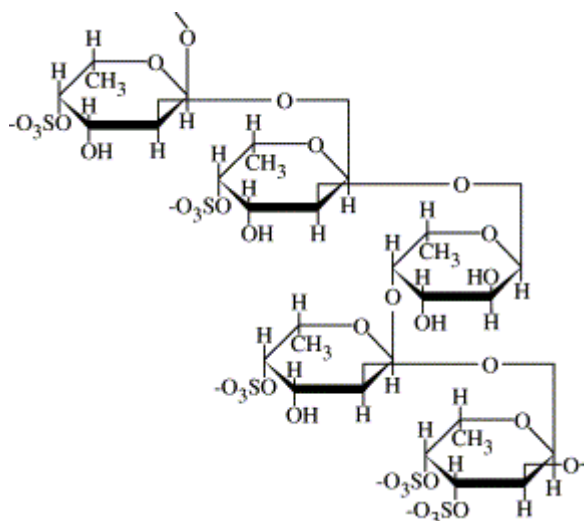


Figura 1.9 Estrutura da fucoidina (Davis *et al.*, 2003b)

O ácido algínico é o principal polissacarídeo das algas castanhas, formado por blocos de ligação β -1,4 de ácido D-manurónico e α -1,4 de ácido L-gulurónico (Figura 1.10). Está presente nas duas camadas celulares, podendo constituir cerca de 10 a 40 % de massa das algas em base seca, dependendo do género da alga e das condições ambientais que estimulam a sua biossíntese.

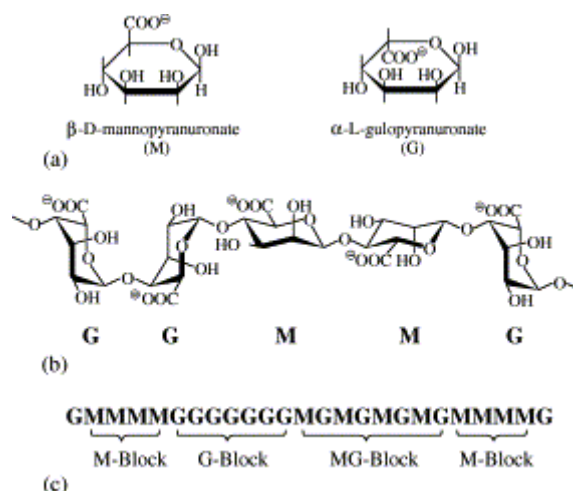


Figura 1.10 Estrutura do alginato: (a) monómeros (b) polímero (c) sequência de cadeias de polímero (Davis *et al.*, 2003b)

A razão entre os ácidos manurónicos e gulurónicos (M/G) do alginato apresenta um efeito de selectividade dos grupos carboxilo pelos diferentes iões metálicos, variando de espécie para espécie. Davis *et al.* (2003b) referem que razões de M/G inferiores a 1 são altamente vantajosas para a implementação do processo de biossorção. Davis *et al.* (2003a) determinaram valores entre 0,19 e 0,72 para diferentes espécies de *Sargassum*. As espécies *Ascophyllum nodosum* (ordem Fucales) e *Laminaria japonica* (ordem Laminariales) possuem razões relativamente elevadas, de cerca de 1,2 e 2,2, respectivamente (Davis *et al.*, 2003b).

A sequência de afinidades que se segue foi reportada para 92% de ácido gulurónico e 92% de ácido manurónico, respectivamente (Kratochvíl, 1997):

Ácido manurónico Pb > Cu > Cd > Ni ~ Ca > Mg ~ Zn ~ Co

Ácido gulurónico Pb > Cu > Ca ~ Cd > Zn > Mg ~ Ni ~ Co

As constantes de dissociação (pK_a) dos grupos carboxilo dos monómeros M e G apresentam o valor de 3,38 e 3,65, respectivamente. Isto significa que para $pH > 3,5$ a maioria dos grupos carboxilo se encontra dissociada, enquanto para $pH < 3,5$ a maioria dos grupos encontra-se na forma protonada.

Os constituintes da parede celular têm um papel importante no campo da biossorção. As algas castanhas (divisão Phaeophyta) representam uma classe especialmente eficiente. As ordens Laminariales e Fucales são as mais importantes, devido à abundância de polissacarídeos na matriz da parede celular e nos polímeros extracelulares. Os polissacarídeos alginato e fucoidina são os principais responsáveis pela capacidade de

biossorção das algas castanhas, pois proporcionam interações dos metais com os seus grupos funcionais R-COOH (do alginato) e R-OSO₃⁻ (da fucoïdina).

Os grupos carboxilo existentes no alginato são, geralmente, os grupos funcionais ácidos mais abundantes nas algas castanhas, constituindo cerca de 70% dos centros activos tituláveis. O segundo grupo mais abundante é o ácido sulfónico da fucoïdina, apresentando um papel secundário na biossorção (excepto quando se trabalha a baixos valores de pH). Os grupos hidroxilo, também existentes nos polissacarídeos, além de serem menos abundantes, apenas se apresentam carregados negativamente para valores de pH superiores a 10. Os grupos amina das proteínas, bem como o oxigénio e o azoto das ligações peptídicas podem também ser efectivos na ligação a iões metálicos.

Além da estrutura da parede celular, os constituintes celulares podem fornecer grupos funcionais para a biossorção.

1.5 BIOSSORÇÃO

A biossorção é um processo que consiste na utilização de materiais biológicos (vivos ou mortos) na remoção de metais ou outras moléculas de um ambiente aquoso. Do ponto de vista da terminologia, o termo bioacumulação (biossorção activa) é normalmente usado para células vivas e o termo biossorção (biossorção passiva) para células mortas (Volesky, 1990).

Uma análise bibliométrica à investigação realizada na área da tecnologia de biossorção para tratamento de águas, entre 1991 e 2004, indica que se trata de uma área relativamente recente. Em cerca de 10 anos a produção científica teve um acréscimo exponencial, passou de 8 para 477 publicações (Ho, 2008). Porém, apenas alguns estudos são referentes à biossorção com algas (Romera *et al.*, 2006).

As principais vantagens da biossorção relativamente aos métodos convencionais, incluem: baixo capital de investimento e baixos custos de operação, possibilidade de reduzir a concentração de iões metálicos na solução a níveis de concentração da ordem dos ppt e ppb, elevadas eficiências e rapidez na remoção de iões em soluções diluídas complexas, o processo de remoção realizado nas condições normais de pressão e temperatura é bastante rápido, produção de pequenos volumes de lamas químicas e/ou biológicas, regeneração da biomassa e possibilidade de recuperação do metal (Kadukova e Vircikova,

2005). Consequentemente, o processo de bio sorção é uma alternativa ideal para tratamento de elevados volumes de águas residuais complexas com baixas concentrações de metais, na ordem de 1 a 100 mg L⁻¹ (Wang e Chen, 2006).

A investigação na área da bio sorção foca-se em três pontos (Wang e Chen, 2006): (1) bio sorventes: procura e selecção de materiais promissores que combinem uma elevada disponibilidade e fácil obtenção com baixo custo; (2) mecanismo de bio sorção: identificação do mecanismo envolvido na bio sorção e compreensão das interacções biomassa-metal; (3) experiências à escala real.

Os bio sorventes são seleccionados tendo em conta a abundância, a facilidade de obtenção, o baixo custo, a versatilidade, a selectividade, a eficiência (independentemente da concentração dos metais), a tolerância a substâncias orgânicas e a possibilidade de regeneração.

Existem basicamente três tipos de biomassa que podem ser considerados de baixo custo: resíduos industriais que são gerados em grande quantidade e que necessitariam de ser tratados; algas/plantas que são produzidas em grande quantidade e colhidas com facilidade e organismos de rápido crescimento (Vieira e Volesky, 2000; Volesky, 2003).

A biomassa residual derivada das plantas e os resíduos das indústrias de fermentação são potenciais bio sorventes para a remoção de metais pesados de soluções aquosas e de águas residuais, como se pode verificar pelas capacidades determinadas em vários estudos (Tabela 1.8 a 1.10).

Bailey *et al.* (1999) adicionam à lista de bio sorventes materiais ricos em tanino (composto polifenólico), lenhina, quitina, casca de arroz, turfas, lã e algodão modificados. As algas serão alvo de uma análise pormenorizada nos pontos seguintes. Estas fontes, naturalmente existentes, apresentam um potencial considerável para serem usadas como bio sorventes devido à sua abundância e ao seu baixo custo. A utilização deste tipo de biomassa poderá não substituir os processos existentes para a remoção do metal, mas podem, incontestavelmente, complementá-los.

Tabela 1.8 Fungos usados na remoção de metais em solução aquosa

Metal	Biossorvente	Capacidade de biossorção (mg g ⁻¹)	Referência
Cu	<i>Aspergillus flavus</i>	10,8	(Akar e Tunali, 2006)
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	9	(Niu <i>et al.</i> , 1993)
	<i>R. arrhizus</i>	9,5	(Fourest e Roux, 1992)
	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	0,4	(Huang <i>et al.</i> , 1990)
Cd	<i>Aspergillus niger</i>	15,5	(Liu <i>et al.</i> , 2006)
	<i>Mucor rouxii</i>	6,9	(Yan e Viraraghavan, 2003)
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	11	(Niu <i>et al.</i> , 1993)
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	39	(Fourest <i>et al.</i> , 1994)
	<i>R. arrhizus</i>	27	(Fourest e Roux, 1992)
	<i>Rhizopus nigricans</i>	19	(Fourest e Roux, 1992)
Pb	<i>Aspergillus flavus</i>	13,5	(Akar e Tunali, 2006)
	<i>Mucor rouxii</i>	17	(Yan e Viraraghavan, 2003)
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	116	(Niu <i>et al.</i> , 1993)
	<i>R. arrhizus</i>	56	(Fourest e Roux, 1992)
	<i>Rhizopus nigricans</i>	166	(Fourest e Roux, 1992)
	<i>Streptoverticillium cinnamoneum</i>	57,7	(Puranik e Paknikar, 1997)
Ni	<i>Mucor rouxii</i>	5,24	(Yan e Viraraghavan, 2003)
	<i>R. arrhizus</i>	18	(Fourest e Roux, 1992)
	<i>Rhizopus nigricans</i>	5	(Fourest e Roux, 1992)
Zn	<i>Aspergillus niger</i>	23,7	(Liu <i>et al.</i> , 2006)
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	6,5	(Niu <i>et al.</i> , 1993)
	<i>R. arrhizus</i>	14	(Fourest e Roux, 1992)
	<i>Streptoverticillium cinnamoneum</i>	21,3	(Puranik e Paknikar, 1997)

Tabela 1.9 Bactérias usadas na remoção de metais em solução aquosa

Metal	Biossorvente	Capacidade de biossorção (mg g ⁻¹)	Referência
Cu	<i>Bacillus sp.</i>	16,3	(Tunali <i>et al.</i> , 2006)
	<i>Ochrobactrum anthropi</i>	32,6	(Ozdemir <i>et al.</i> , 2003)
	<i>Pseudomonas putida</i>	15,8	(Chen <i>et al.</i> , 2005)
	<i>Streptomyces coelicolor</i>	48,4	(Ozturk <i>et al.</i> , 2004)
	<i>Zoogloea ramigera</i>	34,1	(Kutsal e Sag, 1995)
Cd	<i>Ochrobactrum anthropi</i>	37,3	(Ozdemir <i>et al.</i> , 2003)
	<i>Streptomyces rimosus</i>	63,3	(Selatnia <i>et al.</i> , 2004)
Pb	<i>Bacillus sp.</i>	92,3	(Tunali <i>et al.</i> , 2006)
	<i>Zoogloea ramigera</i>	94,7	(Kutsal e Sag, 1995)
Ni	<i>Streptomyces coelicolor</i>	18,8	(Ozturk <i>et al.</i> , 2004)
	<i>Zoogloea ramigera</i>	57,4	(Kutsal e Sag, 1995)
Zn	<i>Streptomyces rimosus</i>	30	(Mameri <i>et al.</i> , 1999)
	<i>Pseudomonas putida</i>	17,7	(Chen <i>et al.</i> , 2005)

Tabela 1.10 Plantas e derivados usados na remoção de metais em solução aquosa

Metal	Biossorvente	Capacidade de biossorção (mg g ⁻¹)	Referência
Cu	Polpa da casca de banana (<i>Musacea zingiberales</i>)	13,5	(Low <i>et al.</i> , 1995)
	<i>Ceratophyllum demersum</i>	6,17	(Keskinan <i>et al.</i> , 2004)
	Resíduo da produção do vinho	15,9	(Villaescusa <i>et al.</i> , 2004)
	<i>Myriophyllum spicatum</i>	10,37	(Keskinan <i>et al.</i> , 2003)
	Resíduo de azeitona	5,0 – 13,5	(Pagnanelli <i>et al.</i> , 2002b)
	Lamas de papel	6,4 – 9,5	(Calace <i>et al.</i> , 2003)
Cd	Lamas de papel	3,9 – 10,2	(Calace <i>et al.</i> , 2003)
	Resíduo da produção do vinho	27,9	(Martinez <i>et al.</i> , 2006)
Pb	<i>Myriophyllum spicatum</i>	46,7	(Keskinan <i>et al.</i> , 2003)
	<i>Ceratophyllum demersum</i>	45	(Keskinan <i>et al.</i> , 2004)
	Resíduo da produção do vinho	49,9	(Martinez <i>et al.</i> , 2006)
	Lamas de papel	17,2 – 649	(Calace <i>et al.</i> , 2003)
Ni	Resíduo da produção do vinho	18,1	(Villaescusa <i>et al.</i> , 2004)
Zn	<i>Myriophyllum spicatum</i>	15,6	(Keskinan <i>et al.</i> , 2003)
	<i>Ceratophyllum demersum</i>	14	(Keskinan <i>et al.</i> , 2004)

Alguns bioissorventes começaram a ser desenvolvidos e comercializados nos anos 90 para aplicação industrial, como por exemplo, o Bio-Fix, AMT-Bioclam™, AlgaSORB™, MetaGene^R e o RAHCO Bio-Beads (Atkinson *et al.*, 1998; Gavrilescu, 2004; Volesky, 1990).

Tabela 1.11 Bioissorventes comerciais

Nome	Biomassa	Preparação / Matriz
Bio-Fix Departamento de Minas (Golden, Colorado, EUA)	Cianobactéria (<i>spirulina</i>) Fermento Algas Plantas (<i>Lamna sp.</i> e <i>Sphagnum sp.</i>)	A biomassa é misturada com <i>xanthum gums</i> e imobilizada com polissulfona
AMT-Bioclam™ (MRA) Advanced Mineral Technologies Inc. (EUA)	<i>Bacillus subtilis</i>	Tratada com base forte e imobilizada com polietilenimina e glutaraldeído
AlgaSORB™ Bio-Recovery Systems Inc. (Las Cruces, New México, EUA)	<i>Chrorella vulgaris</i>	Gel de sílica ou poliacrilamida
B.V. Sorbex Inc. (Montreal, Canada)	<i>Sargassum natans</i> <i>Ascophyllum nodosum</i> <i>Halimeda opuntia</i> <i>Palmyra pamata</i> <i>Chondrus crispus</i> <i>Chlorella vulgaris</i>	
<i>Rhizopus arrhizus</i>	<i>Rhizopus arrhizus</i>	Biomassa imobilizada
MetaGeneR		
RAHCO Bio-Beads		

A biomassa Bio-fix revela capacidade para remover cádmio, chumbo e outros metais tóxicos de soluções diluídas, até aos limites exigidos para águas de consumo. Os custos de operação são comparáveis aos custos de tratamento de metais por precipitação química (Jeffers *et al.*, 1993).

O AMT-Bioclam™ é um material capaz de acumular ouro, cádmio e zinco de soluções de cianeto. A sua regeneração pode ser realizada com H₂SO₄, NaOH ou agentes complexantes.

O AlgaSORB™ apresenta uma elevada afinidade para o mercúrio, chumbo, cádmio, crómio, cobre, zinco, níquel, prata, ouro, etc. A sua principal característica está relacionada com o facto de altas concentrações de iões comuns não interferirem com a bioissorção dos metais. Pode ser usado com sucesso em águas residuais contendo altas concentrações de sólidos totais dissolvidos, situação em que as resinas são ineficientes (Mehta e Gaur, 2005).

Ambos os bioissorventes, AlgaSORBTM e AMT-BioclamTM, são eficientes na remoção de metais em soluções diluídas (10 a 100 mg L⁻¹) (Atkinson *et al.*, 1998).

A empresa B.V. Sorbex Inc. comercializa uma série de bioissorventes eficazes na remoção de arsénio, chumbo, cádmio e urânio e utiliza-os como concentradores de ouro, de águas e águas residuais. Podem ser utilizados em múltiplos ciclos, apresentando uma razão de preço de 1/10 relativamente às resinas.

O *Rhizopus arrhizus* é utilizado na recuperação de urânio, mantendo a sua capacidade de bioissorção máxima (50 mg g⁻¹), após vários ciclos de bioissorção-dessorção. Consegue, também remoções completas a partir de soluções diluídas (concentrações inferiores a 300 mg L⁻¹) (Tsezos e Deutschmann, 1990).

A informação relativa aos bioissorventes MetaGeneR e RAHCO Bio-Beads é reduzida, sabendo-se apenas que são aplicados no tratamento de efluentes de minas e da indústria de recobrimento electrolítico (Atkinson *et al.*, 1998; Gavrilesco, 2004).

1.5.1 Bioissorção em algas marinhas

O uso de macroalgas marinhas, entre os diversos tipos de algas com potencial de utilização como material bioissorvente, tem-se demonstrado promissor, do ponto de vista técnico e económico, uma vez que permite uma melhor operacionalidade de sistemas contínuos e o tratamento de grandes volumes de efluentes (Vieira e Volesky, 2000). Alguns estudos mostram que as algas mortas podem ser mais efectivas do que as células vivas, indicando mudanças na natureza da superfície celular em função da ausência de transporte activo (Cossich, 2000).

Estas vantagens serviram como primeiro incentivo para a implementação de processos de bioissorção no tratamento de águas poluídas com metais.

As algas castanhas são particularmente viáveis para a remoção de iões metálicos, devido ao seu alto teor de polissacarídeos. Romera *et al.* (2006) analisaram estatisticamente a capacidade de bioissorção máxima e a afinidade dos metais pela biomassa, para o cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco, usando 37 algas diferentes (20 castanhas, 9 vermelhas e 8 verdes) (Figura 1.11).

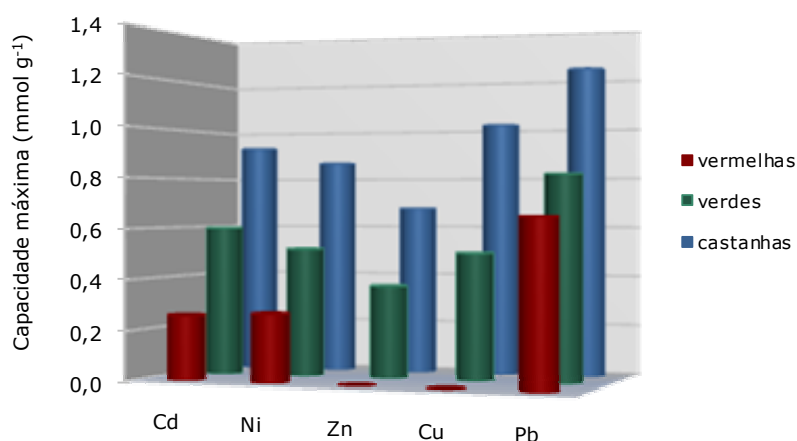


Figura 1.11 Média dos valores das capacidades máximas para as algas castanhas, vermelhas e verdes.
Dados recolhidos de Romera *et al.* (2006)

Como se constata através da Figura 1.11, independentemente do metal, as algas castanhas são as que apresentam melhor desempenho, seguindo-se as verdes e por último as vermelhas. As diferenças poderão ser atribuídas à conjugação de dois factores: condições experimentais de cada um dos estudos e composição química da parede celular.

Conclusões similares foram registadas por Sheng *et al.* (2004) na avaliação do desempenho das algas *Sargassum sp.* (castanha), *Padina sp.* (castanha), *Ulva sp.* (verde) e *Gracillaria sp.* (vermelha) na bio sorção do chumbo, cobre, cádmio, zinco e níquel de soluções aquosas diluídas. Os autores referem que as algas castanhas apresentaram melhor desempenho para todos os metais, com a seguinte ordem decrescente: Pb, Cu, Cd, Ni, Zn e Pb, Cu, Zn, Cd, Ni para o *Sargassum* e a *Padina*, respectivamente.

Hashim e Chu (2004) analisaram três algas castanhas (*Sargassum siliquosum*, *Sargassum baccularia* e *Padina tetrastomatica*), três algas vermelhas (*Gracilaria changii*, *Gracilaria edulis* e *Gracilaria salicornia*) e uma alga verde (*Chaetomorpha linum*) na remoção de cádmio em solução aquosa. Verificaram que, em geral, as algas castanhas exibem as melhores eficiências. A capacidade de bio sorção mais elevada foi obtida com o *Sargassum baccularia* (0,74 mmol g⁻¹) e a mais baixa com a *Gracilaria salicornia* (0,16 mmol g⁻¹), o que representa uma diferença de 363 %.

Na bio sorção do chumbo usando diferentes algas castanhas (*Sargassum hystrix*, *S. natans* e *Padina pavonia*), verdes (*Ulva lactuca* e *Cladophora glomerata*) e vermelhas (*Gracilaria corticata*, *G. canaliculata* e *Polysiphonia violácea*), Jalali *et al.* (2002) também registaram as melhores eficiências para as algas castanhas.

No que respeita à composição química, como já foi referido, as algas castanhas são constituídas por três componentes: celulose, ácido algínico (polímero de ácidos manurónicos e gulurónicos) e correspondentes sais de sódio, potássio, magnésio e cálcio e polissacarídeos sulfatados. As algas vermelhas também contêm celulose, mas o seu interesse na bio sorção deve-se fundamentalmente à presença de polissacarídeos sulfatados existentes nos galactanos (agar e carragenina). As algas verdes são constituídas principalmente por celulose e por uma elevada percentagem de proteínas ligadas a polissacarídeos para formar glicoproteínas (Tabela 1.6).

Fourest e Volesky (1996) realizaram uma modificação dos grupos funcionais no *Sargassum fluitans* por esterificação. Os resultados demonstraram o papel predominante do alginato na bio sorção do cádmio e do chumbo. Paralelamente, para baixos valores de pH, os grupos sulfonados (S=O e C-S-O) também contribuíram, em menor extensão, para a bio sorção.

Restringindo a pesquisa às algas castanhas, nas Tabelas 1.12 a 1.16 são indicados os valores das capacidades máximas de bio sorção (q_L) e respectivas constantes de Langmuir (K_L), para várias espécies, na presença de níquel, cobre, cádmio, chumbo e zinco.

Tabela 1.12 Parâmetros de Langmuir para o Ni(II) referidos em alguns estudos com algas castanhas

Alga	pH	T (°C)	$q_L^{(a)}$ (mmol g ⁻¹)	$K_L^{(b)}$ (L mmol ⁻¹)	Pré-tratada	Referência
<i>Ascophyllum nodosum</i>	6	25	2,32	3,28		(Holan e Volesky, 1994)
<i>Ascophyllum nodosum</i>	4,5	25	1,99	4,69		(Holan e Volesky, 1994)
<i>Ascophyllum nodosum</i>	3,5	25	1,35	0,96		(Holan e Volesky, 1994)
<i>Fucus vesiculosus</i>	3,5	25	0,65	0,37		(Holan e Volesky, 1994)
<i>Fucus vesiculosus</i>	3,5	25	0,39	16,1		(Holan e Volesky, 1994)
<i>Padina gymnospora</i>	3,5	25	0,17	3,93		(Holan e Volesky, 1994)
<i>Padina sp.</i>	5,5	22	0,63	1,98		(Sheng et al., 2004)
<i>Sargassum fluitans</i>	3,5	25	0,41	17,3		(Holan e Volesky, 1994)
<i>Sargassum natans</i>	3,5	25	0,69	6,98		(Holan e Volesky, 1994)
<i>Sargassum sp.</i>	5,5	22	0,61	4,69		(Sheng et al., 2004)
<i>Sargassum vulgare</i>	3,5	25	0,09	30,9		(Holan e Volesky, 1994)

^(a)capacidade máxima e ^(b)constante de Langmuir determinada pela isotérmica de Langmuir

Tabela 1.13 Parâmetros de Langmuir para o Cu(II) referidos em alguns estudos com algas castanhas

Alga	pH	T (°C)	$q_L^{(a)}$ (mmol g ⁻¹)	$K_L^{(b)}$ (L mmol ⁻¹)	Pré-tratada	Referência
<i>Ascophyllum nodosum</i> 1*	5,0	21	1,19	6,1	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Ascophyllum nodosum</i> 2*	5,0	21	1,09	7,4	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Cymodocea nodosa</i>	3		0,52	227,5		(Sánchez <i>et al.</i> , 1999)
<i>Cymodocea nodosa</i>	4		0,70	301,8		(Sánchez <i>et al.</i> , 1999)
<i>Cymodocea nodosa</i>	4,5		0,83	286,0		(Sánchez <i>et al.</i> , 1999)
<i>Cymodocea nodosa</i>	5,3		0,67	193,3		(Sánchez <i>et al.</i> , 1999)
<i>Durvillaea potatorum</i>	5,0	21	1,31	16,7	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Ecklonia maxima</i>	5,0	21	1,22	12,1	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Ecklonia radiata</i>	5,0	21	1,11	13,2	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Laminaria hyperborea</i>	5,0	21	1,22	13,7	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Laminaria japonica</i>	4,5	...	1,59	2,58	CaCl ₂	(Lee <i>et al.</i> , 2004)
<i>Laminaria japonica</i>	5,0	21	1,20	15,5	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Lessonia flavicans</i>	5,0	21	1,45	10,8	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Lessonia nigrescens</i>	5,0	21	1,25	6,5	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Padina</i> sp.	5,0	22	1,14	8,39		(Sheng <i>et al.</i> , 2004)
<i>Sargassum baccularia</i>	3	25	0,490	17,8	3*	(Tan <i>et al.</i> , 2002)
<i>Sargassum baccularia</i>	6	25	0,634	72,4	3*	(Tan <i>et al.</i> , 2002)
<i>Sargassum filipendula</i>	4,5	22	0,89	4,16	HCl	(Davis <i>et al.</i> , 2000)
<i>Sargassum fluitans</i>	4,5	22	0,80	5,96	HCl	(Davis <i>et al.</i> , 2000)
<i>Sargassum wightii</i>	5,0	30	1,73	0,254		(Vijayaraghavan e Prabu, 2006)
<i>Sargassum</i> sp.	5,0	22	0,99	8,78		(Sheng <i>et al.</i> , 2004)
<i>Sargassum</i> sp.	6		1,22	18,3	4*	(Valdman e Leite, 2000)
<i>Sargassum</i> sp.	5,5	22	1,14	...		(Karthikeyan <i>et al.</i> , 2007)
<i>Sargassum</i> sp.	5,0	30	1,48			(Antunes <i>et al.</i> , 2003)
<i>Sargassum vulgare</i>	4,5	22	0,93	9,16	HCl	(Davis <i>et al.</i> , 2000)

^(a)capacidade máxima e ^(b)constante de Langmuir determinada pela isotérmica de Langmuir; 1*- colhidas na Irlanda; 2*- colhidas na Islândia; 3*- Imobilizada, álcool polivinílico; 4*- Imobilizada, resina polietilenimina

Tabela 1.14 Parâmetros de Langmuir para o Cd(II) referidos em alguns estudos com algas castanhas

Alga	pH	T (°C)	$q_L^{(a)}$ (mmol g ⁻¹)	$K_L^{(b)}$ (L mmol ⁻¹)	Pré-tratada	Referência
<i>Ascophyllum nodosum</i>	4,9	26	1,91	20,9		(Holan <i>et al.</i> , 1993)
<i>Ascophyllum nodosum</i>	4,5		0,70	10,57		(Lodeiro <i>et al.</i> , 2005a)
<i>Ascophyllum nodosum</i> 1*	5,0	21	1,03	4,5	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Ascophyllum nodosum</i> 2*	5,0	21	0,93	1,2	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Bifurcaria bifurcata</i>	4,5		0,66	5,40		(Lodeiro <i>et al.</i> , 2005a)
<i>Cystoseira boccata</i>	4,5	25	0,69	11		(Lodeiro <i>et al.</i> , 2006a)
<i>Durvillaea potatorum</i>	5,0	21	1,18	5,6	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Ecklonia maxima</i>	5,0	21	1,15	6,0	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Ecklonia radiata</i>	5,0	21	1,04	1,04	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Fucus ceranoides</i>	4,5		0,65	5,75		(Herrero <i>et al.</i> , 2006)
<i>Fucus serratus</i>	4,5	...	0,72	3,24		(Herrero <i>et al.</i> , 2006)
<i>Fucus spiralis</i>	4,5	...	0,57	5,96		(Cordero <i>et al.</i> , 2004)
<i>Fucus vesiculosus</i>	3,5	26	0,65	0,37		(Holan <i>et al.</i> , 1993)
<i>Fucus vesiculosus</i>	4,5		0,79	4,07		(Herrero <i>et al.</i> , 2006)
<i>Laminaria hyperborea</i>	5,0	21	0,82	5,4	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Laminaria japonica</i>	5,0	21	1,11	5,0	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Laminaria japonica</i>	4,5		1,21	2,11	CaCl ₂	(Lee <i>et al.</i> , 2004)
<i>Laminaria ochroleuca</i>	4,5		0,57	6,74		(Lodeiro <i>et al.</i> , 2005a)
<i>Lessonia flavicans</i>	5,0	21	1,16	5,9	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Lessonia nigrescens</i>	5,0	21	1,10	6,0	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Padina sp</i>	5	25	0,53	5,37	CaCl ₂	(Kaewsarn e Yu, 2001)
<i>Padina sp.</i>	5,5	22	0,75	5,65		(Sheng <i>et al.</i> , 2004)
<i>Padina tetrastomatica</i>	5	25	0,53	4,65		(Hashim e Chu, 2004)
<i>Pelvetia canaliculata</i>	4,5		0,67	8,43		(Lodeiro <i>et al.</i> , 2005a)
<i>Saccorhiza polyschides</i>	4,5		0,85	4,05		(Lodeiro <i>et al.</i> , 2005a)
<i>Sargassum baccharia</i>	5	25	0,74	4,67		(Hashim e Chu, 2004)
<i>Sargassum filipendula</i>	4,5	22	0,66	5,20	HCl	(Davis <i>et al.</i> , 2000)
<i>Sargassum fluitans</i>	4,5	22	0,71	5,19	HCl	(Davis <i>et al.</i> , 2000)
<i>Sargassum fluitans</i>	4,5	...	1,041		HCl	(Figueira <i>et al.</i> , 1997)
<i>Sargassum muticum</i>	4,5	22	0,68	16,1	HCl	(Davis <i>et al.</i> , 2000)
<i>Sargassum natans</i>	3,5	26	1,17	23,5		(Holan <i>et al.</i> , 1993)
<i>Sargassum siliculosum</i>	5	25	0,73	6,60		(Hashim e Chu, 2004)
<i>Sargassum sp</i>	6		1,4	6,52	3*	(Valdman e Leite, 2000)
<i>Sargassum sp.</i>	5,5	22	0,76	11,34		(Sheng <i>et al.</i> , 2004)
<i>Sargassum sp.</i>	5,5	25	1,07			(Cruz <i>et al.</i> , 2004)
<i>Sargassum vulgares</i>	4,5	22	0,79	5,33	HCl	(Davis <i>et al.</i> , 2000)

^(a)capacidade máxima e ^(b)constante de Langmuir determinada pela isotérmica de Langmuir; 1* - colhidas na Irlanda; 2* - colhidas na Islândia; 3* - Imobilizada, resina polietilenimina

Tabela 1.15 Parâmetros de Langmuir para o Pb(II) referidos em alguns estudos com algas castanhas

Alga	pH	T (°C)	$q_L^{(a)}$ (mmol g ⁻¹)	$K_L^{(b)}$ (L mmol ⁻¹)	Pré-tratada	Referência
<i>Ascophyllum nodosum</i>	6	25	2,31	39,4		(Holan e Volesky, 1994)
<i>Ascophyllum nodosum</i>	4,5	25	1,71	21,8		(Holan e Volesky, 1994)
<i>Ascophyllum nodosum</i>	3,5	25	1,31	42,1		(Holan e Volesky, 1994)
<i>Ascophyllum nodosum</i> 1*	5,0	21	1,12	40,1	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Ascophyllum nodosum</i> 2*	5,0	21	0,93	34,1	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Cystoseira boccata</i>	4,5	25	0,88	77		(Lodeiro <i>et al.</i> , 2006a)
<i>Durvillaea potatorum</i>	5,0	21	1,55	496	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Ecklonia maxima</i>	5,0	21	1,40	87,8	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Ecklonia radiata</i>	5,0	21	1,26	28,9	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Fucus vesiculosus</i>	6	25	2,90	32,1		(Holan e Volesky, 1994)
<i>Fucus vesiculosus</i>	4,5	25	2,36	34,6		(Holan e Volesky, 1994)
<i>Fucus vesiculosus</i>	3,5	25	1,11	62,8		(Holan e Volesky, 1994)
<i>Laminaria hyperbola</i>	5,0	21	1,35	16,5	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Laminaria japonica</i>	5,0	21	1,33	66,8	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Laminaria japonica</i>	4,5		1,68	3,12	CaCl ₂	(Lee <i>et al.</i> , 2004)
<i>Laminaria japonica</i>	5,2	A*	1,32	6,20		(Luo <i>et al.</i> , 2006)
<i>Lessonia flavicans</i>	5,0	21	1,45	58,6	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Lessonia nigresense</i>	5,0	21	1,46	41,8	CaCl ₂	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
<i>Padina gymnospora</i>	3,5	25	0,31	109		(Holan e Volesky, 1994)
<i>Padina pavonia</i>	4,5	30	1,05	14,92		(Jalali <i>et al.</i> , 2002)
<i>Padina sp.</i>	5,0	22	1,25	9,31		(Sheng <i>et al.</i> , 2004)
<i>Sargassum fluitans</i>	3,5	25	1,59	44,34		(Holan e Volesky, 1994)
<i>Sargassum hystrix</i>	4,5	30	1,38	8,91		(Jalali <i>et al.</i> , 2002)
<i>Sargassum natans</i>	3,5	25	1,22	54,1		(Holan e Volesky, 1994)
<i>Sargassum natans</i>	4,5	30	1,15	11,60		(Jalali <i>et al.</i> , 2002)
<i>Sargassum sp.</i>	5,0	22	1,16	14,23		(Sheng <i>et al.</i> , 2004)
<i>Sargassum vulgare</i>	3,5	25	1,10	19,3		(Holan e Volesky, 1994)
<i>Turbinaria conoides</i>	4,5	25	2,03	9,1	HCl	(Senthilkumar <i>et al.</i> , 2007)

^(a)capacidade máxima e ^(b) constante de Langmuir determinada pela isotérmica de Langmuir; 1* - colhidas na Irlanda; 2* - colhidas na Islândia; A* - temperatura ambiente

Tabela 1.16 Parâmetros de Langmuir para o Zn(II) referidos em alguns estudos com algas castanhas

Alga	pH	T (°C)	$q_L^{(a)}$ (mmol g ⁻¹)	$K_L^{(b)}$ (L mmol ⁻¹)	Pré-tratada	Referência
<i>Cymodocea nodosa</i>	3,5		0,56	1531		(Sánchez <i>et al.</i> , 1999)
<i>Cymodocea nodosa</i>	4,5		0,69	449,2		(Sánchez <i>et al.</i> , 1999)
<i>Cymodocea nodosa</i>	5,5		0,71	511,3		(Sánchez <i>et al.</i> , 1999)
<i>Cymodocea nodosa</i>	6,5		0,68	417,8		(Sánchez <i>et al.</i> , 1999)
<i>Ecklonia sp.</i>	4,0	20-25	0,40	0,50	H ₂ SO ₄	(Park <i>et al.</i> , 2006)
<i>Ecklonia sp.</i>	3,0	20-25	0,24	0,49	H ₂ SO ₄	(Park <i>et al.</i> , 2006)
<i>Laminaria japonica</i>	4,5	...	0,87	1,53	CaCl ₂	(Lee <i>et al.</i> , 2004)
<i>Padina sp.</i>	5,5	22	0,81	2,57		(Sheng <i>et al.</i> , 2004)
<i>Sargassum filipendula</i>	5	30	1,28	6,10	CaCl ₂	(Fagundes-Klen <i>et al.</i> , 2007)
<i>Sargassum sp.</i>	5,5	22	0,50	13,63		(Sheng <i>et al.</i> , 2004)
<i>Sargassum sp.</i>	6		1,81	1,83	1*	(Valdman e Leite, 2000)

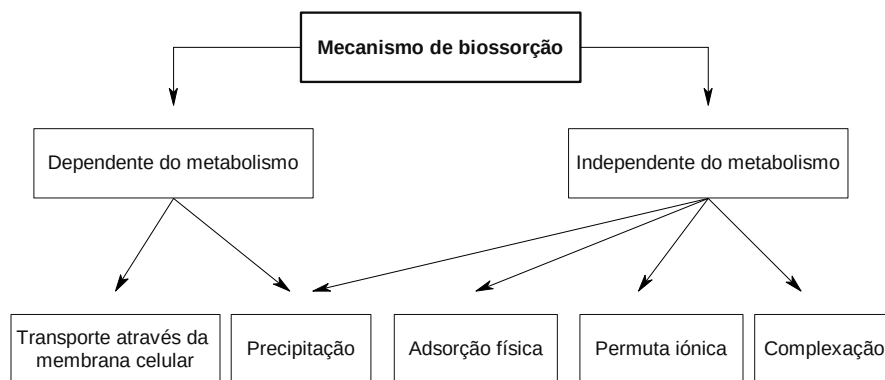
^(a)capacidade máxima e ^(b)constante de Langmuir determinada pela isotérmica de Langmuir; 1* - Imobilizada, resina polietilenimina

1.5.1.1 Mecanismos de bioissorção

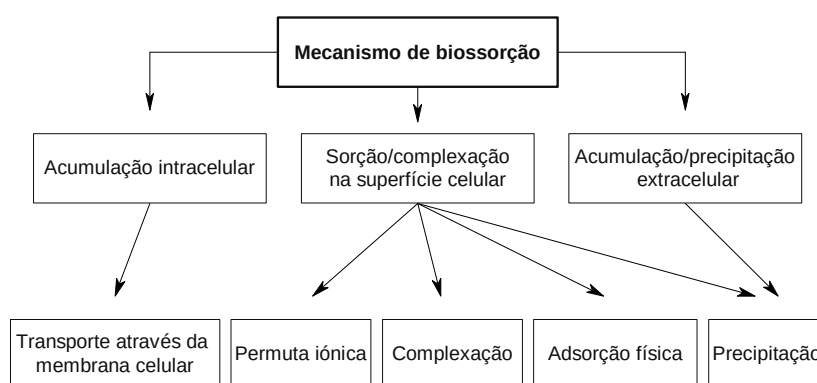
Os mecanismos de bioissorção podem ser classificados com base em diferentes critérios. Veglio e Beolchini (1997) apresentam dois tipos de classificações, de acordo com a dependência do metabolismo celular e com o local onde o metal é fixado (Figura 1.12).

A bioacumulação, dependente do metabolismo celular, é um processo de acumulação intracelular do metal. O processo envolve a ligação do metal nos componentes intracelulares, precipitação intracelular e outros mecanismos (Kadukova e Vircikova, 2005).

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



(a)



(b)

Figura 1.12 Mecanismos de bioabsorção de acordo (a) com a dependência do metabolismo celular e (b) com o local onde o metal é fixado (Veglio e Beolchini, 1997)

Considerando a segunda classificação, os mecanismos pelos quais os organismos removem metais de soluções são: (a) acumulação intracelular, (b) sorção/complexação na superfície celular e (c) acumulação/precipitação extracelular. O processo (b) pode ocorrer em células vivas ou mortas, o processo (a) requer actividade microbiana, enquanto que o processo (c) pode ser facilitado por microrganismos vivos (Cossich, 2000). O uso de biomassa morta elimina os problemas de toxicidade e favorece os aspectos económicos referentes ao suprimento de nutrientes e manutenção da cultura.

a) Acumulação intracelular

Como já foi mencionado, este fenómeno é dependente do metabolismo celular, ocorrendo nas células vivas. O processo está geralmente associado ao sistema de defesa dos organismos, que reagem à presença de metais. Devido à toxicidade de alguns metais não existe muita informação sobre este tipo de mecanismo (Veglio e Beolchini, 1997). No entanto, sabe-se que o mecanismo é mais lento do que a bioabsorção, podendo ser inibido por baixas temperaturas, inibidores metabólicos e ausência de fonte de energia.

b) Sorção/acumulação na superfície celular

Vários mecanismos têm sido referidos como sendo activos, podendo ocorrer em simultâneo: quimiossorção (permuta iónica, complexação, coordenação, quelatação), adsorção física e micro-precipitação (Gavrilescu, 2004). A ocorrência de reacções de oxidação/redução no bioissorvente também são prováveis (Volesky, 2001).

O termo adsorção refere-se a ligações do metal a centros activos que inicialmente não estavam ocupados por outro catião. Se os centros activos estiverem inicialmente ocupados por outros catiões, os quais são libertados para permitir a ligação de outro catião (de maior afinidade), o termo usado é a permuta iónica. A adsorção física é efectuada através de forças electrostáticas (com energias entre $2\text{--}40\text{ kJ mol L}^{-1}$) ou forças de London-van der Waals (com energias superiores a 40 kJ mol L^{-1}). Na permuta iónica podem apresentar-se dois tipos de interacções entre a biomassa e o metal: ligações covalentes e iónicas.

c) Acumulação/precipitação extracelular

A precipitação pode ocorrer nas células vivas ou mortas. A reacção das células vivas à presença de metais induz a produção de compostos que favorecem o processo de precipitação (Veglio e Beolchini, 1997).

Schiewer (1996) apresentou um esquema representativo (Figura 1.13) das relações entre os diferentes mecanismos usando como bioissorvente o *Sargassum muticum*. Os mecanismos mais importantes e os secundários estão representados com linhas a *bold* e a *tracejado*, respectivamente.

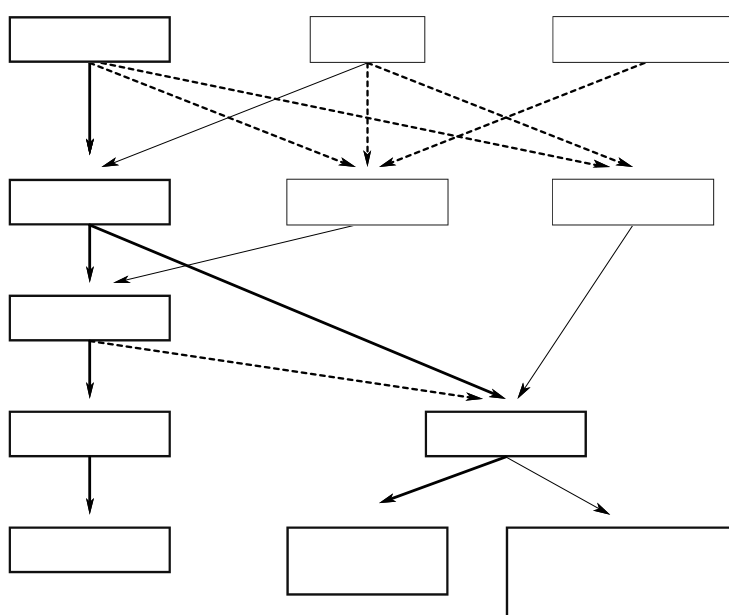


Figura 1.13 Mecanismos de bioissorção do *Sargassum muticum* (Schiewer, 1996)

A permuta iónica tem vindo a ser referida em muitos estudos como sendo o mecanismo mais importante na bioissorção de metais usando algas.

Williams e Edyvean (1997) concluíram que a bioissorção do níquel pela *Ecklonia máxima* e por dois bioissorventes derivados de algas marinhas ocorre por um processo de troca iónica, uma vez que a quantidade de cádmio libertada estava directamente relacionada com a quantidade de níquel bioissorvido.

O mecanismo de bioissorção de crómio, cádmio e cobre, pela *Spirulina sp.* deve-se segundo Chojnacka *et al.* (2005) preferencialmente a quimissorção em lugar de adsorção física. O facto foi confirmado pela baixa área superficial da biomassa e pelo aparecimento de catiões na solução após bioissorção.

Outros investigadores acreditam que o mecanismo de complexação apresenta um papel importante na bioissorção das algas.

A análise de FTIR (espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier) e XSP (espectroscopia fotoeléctrica de raios X) às algas castanhas *Sargassum sp.* e *Padina sp.*, realizada por Sheng *et al.* (2004), revelou o carácter quelante da coordenação dos metais (chumbo, cobre, cádmio, zinco e níquel) com os diferentes grupos funcionais (carboxilo, amino, éter e álcool) da parede celular. A bioissorção do cádmio pelo *Sargassum fluitans*, também é atribuída à formação de quelatos com os grupos carboxilo (Fourest e Volesky, 1996).

O principal mecanismo de remoção de cádmio pelo *Sargassum vulgaris* referido por Raize *et al.* (2004) foi a quelatação, enquanto que para a remoção do níquel foi a permuta iónica. O chumbo exibiu elevada afinidade para a biomassa, sendo o mecanismo a combinação da permuta iónica, quelatação e oxidação-redução, acompanhada de precipitação do metal na parede celular. O cádmio forma ligações com grupos funcionais possuindo oxigénio e carbono (grupo carboxilo do ácido algínico), azoto (grupo amina/amida das peptidoglicanas e das proteínas) e enxofre (sulfonato, tiol nos polissacarídeos sulfatados e aminoácidos). Quanto ao níquel, as principais ligações registaram-se com os grupos contendo oxigénio.

Andrade *et al.* (2005) atribuem às ligações electrostáticas a maior importância na bioissorção do níquel usando a alga verde *Chaetophora elegans*, enquanto as ligações covalentes são apontadas para o zinco.

1.5.1.2 Factores que influenciam a bio sorção

1.5.1.2.1 Propriedades dos metais

Para o estudo do mecanismo de bio sorção é indubitável a importância da natureza dos metais na bio sorção. Na Tabela 1.17 são indicadas algumas propriedades dos metais.

Tabela 1.17 Propriedades dos metais

	z	r_i^*	z^2/r_i	X_m^*	X_m^{2/r_i}	D	Log K_i^{**}	E^0^*	r_{hid}^{***}	E_{hid}^{***}
		(Å)				(m ² min ⁻¹)		(V)	(Å)	(kJ mol ⁻¹)
H	1			2,20		$5,59 \times 10^{-7}$		0		
Na(I)	1	1,02	0,98	0,93		$8,00 \times 10^{-8}$		-2,71		
K(I)	1	1,38	0,72	0,82		$1,17 \times 10^{-7}$		-2,93		
Ca(II)	2	1,00	4,00	1,00		$4,75 \times 10^{-8}$		-2,87		
Mg(II)	2	0,72	5,56	1,31		$4,24 \times 10^{-8}$		-2,37		
Cu(II)	2	0,73	5,48	1,90	2,64	$4,28 \times 10^{-8}$	-8,00	0,34		
Cd(II)	2	0,95	4,21	1,69	2,71	$4,31 \times 10^{-8}$	-10,80	-0,40	4,26	1806
Pb(II)	2	1,19	3,36	1,80	3,86	$5,67 \times 10^{-8}$	-7,71	-0,13		
Ni(II)	2	0,69	5,82	1,91	2,52	$3,97 \times 10^{-8}$	-9,68	-0,26	4,04	2106
Cr(III)	3	0,62	14,1	1,66	1,71	$3,57 \times 10^{-9}$		-0,74	4,61	4402
Zn(II)	2	0,74	5,41	1,65	2,01	$4,22 \times 10^{-8}$	-8,96	-0,76		

z – carga; r_i^* – raio iónico; X_m^* – electronegatividade de Pauling; X_m^{2/r_i} – índice de covalência; D^* – difusividade; Log K_i^{**} – logaritmo da constante da 1ª hidrólise; E^0^* – potencial de redução padrão; r_{hid}^{***} – raio hidratado; E_{hid}^{***} – energia de hidratação; * (Lide, 1997), ** (Smith e Martell, 1976), *** (Dal Bosco *et al.*, 2004)

Pearson (1963) classificou os metais de acordo com uma *escala de dureza*, definida pela força de ligação dos iões metálicos com os iões de F^- e I^- (teoria HSAB - Hard and Soft Acids and Bases). Os iões metálicos que formam fortes ligações com o ião F^- são denominados *duros*, os que se situam na outra extremidade são chamados de iões *moles*.

Nieboer e Ruchardson (1980) propuseram uma classificação mais refinada para os sistemas biológicos, considerando a electronegatividade, a carga e o raio iónico do metal (Wang e Chen, 2006). Os iões *duros*, como o sódio, potássio, cálcio e magnésio, (usualmente não tóxicos) formam preferencialmente ligações com grupos contendo oxigénio: OH^- , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $R-COO^-$ e $=C=O$. Os iões *moles* (normalmente tóxicos) de metais como o mercúrio e o cádmio, formam fortes ligações com grupos contendo azoto e enxofre: CN^- , $R-S^-$, NH_2^- e imidazol. Os metais intermédios, como o zinco, o níquel e o

cobre, são menos tóxicos e podem ser detectados em certas biomoléculas. Os iões *duros* envolvem principalmente interacções electrostáticas com os ligandos e os *moles* interacções covalentes ou de coordenação (Raize *et al.*, 2004). Os índices de covalência dos metais duros estão directamente relacionados com o potencial do ião formar ligações covalentes com ligandos biológicos (Brady e Tobin, 1995).

1.5.1.2.2 Condições operacionais

A eficiência do processo de bio sorção de metais por algas pode ser significativamente afectada pelas condições operacionais: pH, temperatura, concentração inicial do metal e biomassa, velocidade de agitação, tamanho da partícula, presença de outros iões em solução e tempo de bio sorção.

pH

O pH é um dos factores mais importantes na bio sorção. O pH da solução influencia fortemente não só a superfície da biomassa disponível para a bio sorção dos metais, mas também a química dos metais em solução: hidrólises, complexação por ligantes orgânicos/inorgânicos, reacções de oxidação-redução, precipitação e especiação do metal (Wang e Chen, 2006).

Dado que a maioria dos grupos responsáveis pela bio sorção são o carboxilo, hidroxilo, sulfato e amina é de esperar que a disponibilidade dos seus centros activos seja dependente do pH. Desta forma, o pH óptimo para a remoção de metais está relacionado com o pK_a desses grupos funcionais. Valores de pH muito elevados poderão provocar a precipitação dos metais.

Temperatura

O aumento da temperatura pode causar a ruptura de ligações, aumentando o número de centros activos disponíveis, provocando um aumento da afinidade dos centros activos para o metal, devido ao aumento da energia no sistema (Mehta e Gaur, 2005). Contudo, vários estudos obtiveram resultados contraditórios entre si: o aumento da temperatura provoca aumento (Kuyucak e Volesky, 1989a; Tsezos e Volesky, 1981), diminuição (Cruz *et al.*, 2004) e não altera significativamente a capacidade de bio sorção (Aksu, 2002; Deng *et al.*, 2006; Martins *et al.*, 2006).

Concentração inicial do metal em solução

A superfície da alga contém uma grande variedade de grupos funcionais com afinidades diferentes para as espécies iónicas. Grupos com baixas e altas afinidades são envolvidos

na biossorção a altas e baixas concentrações, respectivamente (Mehta e Gaur, 2005). A eficiência de remoção apresenta um comportamento independente da concentração, visto que a quantidade de centros activos disponíveis na biomassa se mantém constante.

Concentração da biomassa

A capacidade de biossorção, em geral, diminui com o aumento da concentração de biomassa (Aksu e Cagatay, 2006; Cetinkaya Donmez *et al.*, 1999; Cordero *et al.*, 2004). As explicações prováveis para este facto incluem uma concentração de soluto insuficiente, alterações nas interações electrostáticas, interferências entre os centros activos e uma mistura do sistema menos eficiente (Mehta e Gaur, 2001b). Itoh *et al.* (1975) sugerem que as forças electrostáticas entre as células podem ser significativas para a biossorção, isto é, quanto maior for a distância entre as células, maior será a quantidade de metal que poderá ser adsorvida. Karthikeyan *et al.* (2007) estudaram o efeito da concentração das algas *Ulva fasciata* e *Sargassum sp.* entre 0,1 e 5 g L⁻¹, concluindo que a máxima capacidade foi obtida para a razão entre a massa de alga e o volume de solução de 1 g L⁻¹. Consideram que a elevadas concentrações de biomassa poderá haver a formação de agregados de biomassa, reduzindo a área superficial disponível para a biossorção. Hamdy (2000) estudou a aptidão das algas *Sargassum asperifolium*, *Cystoseira trinode*, *Turbinaria decurrens* (castanhas), *Laurencia obtusa* (vermelha) na remoção de crómio, cobalto, níquel, cobre e cádmio. Para as algas castanhas, observou-se um aumento acentuado na remoção entre 5-15 mg, atingindo-se um patamar para massas entre 50-100 mg.

Velocidade de agitação

A velocidade de agitação considerada como suficiente para assegurar que todos os centros activos da biomassa ficam disponíveis para a remoção do metal, varia entre 150 rpm (Antunes *et al.*, 2003; Cruz *et al.*, 2004; Martins *et al.*, 2006) e 300 rpm (Yang e Volesky, 1996). Considera-se desta forma, que o efeito da difusão externa no filme pode ser assumido como insignificante.

Tamanho da partícula

A redução de tamanho das partículas em sistemas de adsorção e/ou permuta iónica, em geral, favorece a transferência de massa, em função do aumento da área de transferência e diminuição do caminho a ser percorrido pelo ião até ao centro activo de permuta e/ou adsorção do adsorvente.

No caso das algas, considerando a geometria do adsorvente como lâminas finas, a redução no tamanho não proporciona o efeito anteriormente referido, pois esta redução ocorre na largura e comprimento, sendo que a espessura (que determina a distância para a difusão)

se mantém constante para as diferentes granulometrias (Cossich *et al.*, 2002; Kuyucak e Volesky, 1989b; Yang e Volesky, 1999). Para o *Sargassum fluitans* e a *Ascophyllum nodosum*, tratadas com formaldeído e glutaraldeído, as capacidades de remoção de cádmio, cobre, níquel, zinco e chumbo melhoraram com o aumento do tamanho das partículas (Leusch *et al.*, 1995). Este comportamento poderá indicar uma possível destruição dos centros activos pelo método utilizado na redução do tamanho da partícula.

Força iónica/Efeito da presença de aniões e catiões na bioissorção

Os efluentes industriais contêm uma variedade de catiões, como por exemplo o sódio e o cálcio, especialmente depois do tratamento por precipitação. Outros compostos existentes, como os tensioactivos e agentes quelantes, podem ser considerados impurezas no processo de remoção de metais (Mehta e Gaur, 2005). Com o aumento da força iónica a capacidade de bioissorção diminui, devido à forte competitividade entre os diferentes iões para os centros activos na biomassa (Lodeiro *et al.*, 2006a; Lodeiro *et al.*, 2004). A redução pode também ser provocada pela precipitação ou complexação de carbonatos, bicarbonatos ou hidróxidos de cálcio ou magnésio (Lodeiro *et al.*, 2006a). Para a bioissorção de catiões concluiu-se que os metais "leves" formam ligações menos fortes que os metais "pesados" (Volesky, 2003). A afinidade dos aniões estabelecida por Volesky (2003) para resinas, segue a seguinte ordem decrescente: SO_4^{2-} , I^- , NO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$, Br^- , SCN^- , Cl^- e F^- . Considerando os aniões dos três ácidos fortes, SO_4^{2-} , NO_3^- e o Cl^- , o Cl^- é o que apresenta menor afinidade para com as resinas. Por conseguinte, será o mais apropriado para usar como electrólito para controlo da força iónica.

Deng *et al.* (2007) estudaram a interferência do sódio, potássio, magnésio e cálcio na remoção de chumbo pela alga verde *Cladophora fascicularis*. Foi evidente o pequeno efeito do sódio, potássio e magnésio. Já o cálcio compete com o chumbo pelos centros activos. Em relação aos aniões, a presença de Cl^- , NO_3^- e COO^- não afectou significativamente a remoção. O mesmo efeito adverso do cálcio foi claramente observado na bioissorção de zinco pela *Sargassum sp.* (Franca *et al.*, 2002). Foram registados efeitos marginais do sódio e potássio na remoção de cobre e chumbo, usando algas pré-tratadas, *Durvillaea potatorum* e *Ecklonia radiata* (Matheickal e Yu, 1999). Elevadas concentrações de sais, além de afectarem a capacidade de bioissorção, afectam a velocidade de bioissorção do metal (Mehta e Gaur, 2005).

Tempo de bioissorção

O processo de bioissorção de metais por algas é usualmente bastante rápido. Dependendo das condições experimentais, o tempo de equilíbrio varia de 30 min a 2 horas, para diferentes tipos de algas (Cordero *et al.*, 2004; Cruz *et al.*, 2004; Hamdy, 2000; Hashim e

Chu, 2004; Kaewsarn, 2002; Kaewsarn e Yu, 2001; Lodeiro *et al.*, 2005a; Pavasant *et al.*, 2006).

1.5.1.2.3 Imobilização

Progressivamente foram sendo desenvolvidas, propostas e patenteadas várias técnicas para a imobilização da biomassa, como por exemplo encapsulamento, adição de matriz seguida de granulação e processamento químico. A imobilização da biomassa numa estrutura sólida proporciona um material com características físicas, químicas e mecânicas que beneficiam a acumulação do metal.

Os materiais usados na imobilização da biomassa podem ser naturais (agar, alginato, carragenina) ou sintéticos (gel de sílica, poliacrilamida e poliuretanos). O *Sargassum sp.* foi imobilizado com resina de polietilenimina misturada com glutaraldeído para ser utilizado em ensaios de biofixação de Cu(II) e Zn(II), em coluna de leito fixo (Valdman *et al.*, 2001). O estudo elaborado por Al-Rub *et al.* (2004) mostrou que a imobilização da alga *Chlorella vulgaris* com alginato foi responsável pelo bom desempenho da biomassa em ciclos de biofixação consecutivos.

Segundo Tsezos (2001) a imobilização é um requisito indispensável para o desenvolvimento de tecnologias baseadas na biofixação, podendo aplicar-se, desta forma, as diferentes configurações tradicionais dos reactores.

O preço potencial dos materiais biofixantes é de crucial importância para aplicações ambientais e deverá ser preservado, dado que as resinas de permuta iónica são meios efectivos na biofixação dos metais. Contudo, na maioria dos casos, a sua aplicação frequente conduz a tratamentos economicamente inviáveis (Volesky, 2003).

1.5.1.2.4 Pré-tratamentos

O principal objectivo do condicionamento químico da biomassa proposto por diferentes autores é facilitar o contacto dos grupos funcionais responsáveis pela ligação do metal, criar novos grupos ou reforçar a biomassa por *cross-link*. Porém, a utilização de pré-tratamentos é economicamente desaconselhável nos casos em que o aumento da eficiência do processo não é significativo.

Assim, a afinidade dos metais pelas algas pode ser manipulada recorrendo a diferentes agentes:

- cloreto de cálcio, que promove uma reacção de *cross-linking* com as cadeias poliméricas de alginato (Lee e Suh, 2003; Lee *et al.*, 2004; Matheickal e Yu, 1999; Matheickal *et al.*, 1999; Yu *et al.*, 1999);
- formaldeído e glutaraldeído, que favorecem o *cross-linking* entre os grupos funcionais adjacentes, principalmente os grupos hidróxido (Chong e Volesky, 1995; Leusch *et al.*, 1995; Yang e Volesky, 1996);
- hidróxido de sódio, que diminui a protonação, permitindo a ligação do sódio aos grupos funcionais; desta forma, promove um aumento da atracção electrostática da biomassa pelos catiões, facilitando a permuta iónica (Mehta e Gaur, 2001b);
- ácido clorídrico, que promove a permuta dos metais leves com os hidrogeniões na superfície da biomassa. Adicionalmente, pode dissolver os polissacarídeos da parede celular externa criando novos grupos funcionais (grupos amina) (Davis *et al.*, 2000; Lee e Volesky, 1997).

Leusch *et al.* (1995) estudaram o comportamento do *Sargassum fluitans* e *Ascophyllum nodosum* tratado com formaldeído, glutaraldeído e polietilenimina na biofixação de chumbo, cádmio, cobre, níquel e zinco. De uma forma geral, o *Sargassum* foi a alga que apresentou melhor desempenho, para um dado metal, tamanho de partícula e tratamento. As modificações químicas na biomassa afectaram a biofixação dos metais com a seguinte ordem decrescente: glutaraldeído, formaldeído e polietilenimina.

A *Ascophyllum nodosum* após tratamento com formaldeído apresentou boas propriedades mecânicas, estabilidade química e baixo volume de inchamento (*swelling*) (Holan *et al.*, 1993). Não foi detectado nenhum dano no biofixante, mantendo a sua aparência macroscópica e a eficiência durante cinco ciclos consecutivos de biofixação/dessorção.

Os pré-tratamentos nem sempre melhoram o desempenho da biomassa, podendo mesmo diminuí-lo devido à solubilização do alginato, como foi demonstrado por Figueira *et al.* (2000b) no tratamento do *Sargassum* com hidróxido de sódio.

Outros agentes, como o metanol, o ácido acético e a água quente revelaram-se desfavoráveis na biofixação (Mehta e Gaur, 2001b).

Vários estudos mostraram que o pré-tratamento com cloreto de cálcio é o método mais apropriado e económico para a activação da biomassa (Mehta e Gaur, 2005).

1.5.1.3 Regeneração dos bioissorventes / Recuperação do metal

A regeneração e a re-utilização do bioissorvente são de crucial importância para tornar o processo mais atractivo, possibilitando a recuperação do metal e a re-utilização da biomassa em vários ciclos. O agente dessorvente deverá ser seleccionado de forma a proporcionar a concentração do metal num pequeno volume sem danificar a biomassa, mantendo a eficiência do processo praticamente constante.

Contudo, se a biomassa for obtida sem encargos e os custos inerentes à preparação e transporte forem mínimos, o metal poderá ser recuperado através de técnicas destrutivas, tais como a incineração ou exposição a bases/ácidos fortes. No entanto, estas técnicas aumentarão a quantidade de lamas, e consequentemente os custos associados (Atkinson *et al.*, 1998).

Os ácidos minerais tais como o $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ e $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ e o ácido orgânico $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ são agentes dessorventes eficientes. Contudo, elevadas concentrações podem danificar os bioissorventes, limitando o seu uso em ciclos consecutivos. Outros eluentes eficientes são os carbonatos que formam complexos com os metais, podendo também danificar a biomassa devido à possibilidade de originarem elevados valores de pH de equilíbrio. O $\text{EDTA}_{(\text{aq})}$, forte agente quelante, é outro eluente normalmente usado (Ferraz *et al.*, 2004).

Têm sido efectuados vários estudos de regeneração de algas marinhas como, por exemplo:

- dessorção de cádmio da alga *Sargassum fluitans* tratada com formaldeído usando $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ (Yang e Volesky, 1996);
- dessorção de cádmio das algas castanhas usando vários tipos de eluentes ($\text{HCl}_{(\text{aq})}$, $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$, $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$, NaHCO_3 , NaCl , CaCl_2 , K_2CO_3 e Na_2EDTA) (Stirk e Staden, 2002);
- dessorção de cobre, chumbo e cádmio da alga *Ecklonia maxima* usando NaCl (Feng e Aldrich, 2004);
- dessorção de crómio da *Sargassum* sp. usando $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ e $\text{EDTA}_{(\text{aq})}$ (Amorim *et al.*, 2003);
- dessorção de crómio, cádmio e cobre de algas azuis usando $\text{EDTA}_{(\text{aq})}$ e $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ (Chojnacka *et al.*, 2005);
- dessorção de cobre, usando $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ e $\text{EDTA}_{(\text{aq})}$, da alga *Sargassum kjellmanianum* (Zhou *et al.*, 1998);
- dessorção de cobalto da *A. nodosum* usando vários eluentes: $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$, $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, NH_4OH , KHCO_3 , $\text{EDTA}_{(\text{aq})}$, KSCN , KCl e CaCl_2 (Kuyucak e Volesky, 1989b).

Estes estudos provam que a eficiência do agente dessorvente depende da espécie de algas.

A dessorção do metal pesado por uma solução ácida consiste em três passos: (1) reacção de dessorção do metal dos centros activos do sorvente; (2) difusão dos iões de metal do interior para a superfície da partícula do sorvente; (3) difusão dos iões através de um filme líquido estacionário que circunda a partícula e o meio líquido. Normalmente, o passo de reacção (1) é muito mais rápido que os passos de difusão (2) e (3). O processo cinético global é principalmente controlado pelo processo de transferência de massa. A resistência à transferência de massa através do filme é proporcional à espessura do filme líquido, podendo esta espessura ser controlada pela agitação da solução. Uma agitação forte provoca uma diminuição da espessura do filme, eliminando o efeito da resistência no filme. A taxa de difusão intrapartícula é afectada pelo tamanho da partícula. Quanto menor é a partícula, mais curto é o caminho de difusão esperando-se elevadas taxas de dessorção (Yang e Volesky, 1996).

Uma descrição mais extensiva da revisão bibliográfica irá ser apresentada ao longo da discussão dos resultados, de forma a permitir uma melhor clarificação e compreensão dos diferentes tópicos que foram alvo deste estudo.

1.6 MODELOS PARA O PROCESSO DE BIOSSORÇÃO

1.6.1 Cinética de bioissorção

Com a finalidade de investigar o mecanismo de bioissorção e o potencial passo controlante da velocidade foram considerados modelos de reacção e modelos de difusão.

1.6.1.1 Modelos de reacção

Os modelos de reacção mais utilizados são os de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem, modelos de reacção reversíveis, 3ª ordem, Langmuir-Hinshelwood e Elovich (Ho *et al.*, 2000). Os modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem representam o processo cinético quando a adsorção é o passo controlante (Aksu, 2001).

Modelo de pseudo 1ª ordem

O modelo de pseudo 1ª ordem ou de Lagergren (1898) considera que a velocidade de ocupação dos centros activos (L) pelo metal (M) em solução aquosa é proporcional ao número de centros disponíveis (Cruz *et al.*, 2004). Assume ainda que a superfície é homogénea e que os centros activos apresentam a mesma afinidade para o ião metálico.



$$q = q_e (1 - e^{-k_{1,ad} t}) \quad (1.2)$$

onde q (mg g^{-1}) é a capacidade de biossorção num determinado tempo t (min), q_e (mg g^{-1}), a capacidade de biossorção no equilíbrio e $k_{1,ad}$ (min^{-1}), a constante cinética.

De acordo com este modelo a velocidade inicial, $h_{1,ad}$ ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), é dada por

$$h_{1,ad} = k_{1,ad} q_e \quad (1.3)$$

Modelo de pseudo 2ª ordem

O modelo de pseudo 2ª ordem (Ho *et al.*, 1996) baseia-se na capacidade de sorção da fase sólida e assume que o metal se liga a dois centros activos. Tal como o modelo de pseudo 1ª ordem, este modelo assume uma superfície homogénea.



A lei de velocidades é representada pela equação,

$$q = \frac{k_{2,ad} q_e^2 t}{1 + k_{2,ad} q_e t} \quad (1.5)$$

onde $k_{2,ad}$ ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante cinética de segunda ordem.

A velocidade inicial, $h_{2,ad}$ ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) é determinada pela seguinte expressão

$$h_{2,ad} = k_{2,ad} q_e^2 \quad (1.6)$$

1.6.1.2 Modelos de difusão

A resistência considerada como a mais importante à transferência de massa no processo de bioadsorção é a difusão interna (intraparticular). O efeito da difusão externa no filme líquido pode ser ignorado em análises de engenharia, quando a biomassa é utilizada num reactor perfeitamente agitado como uma suspensão de partículas finas. Desta forma todos os centros activos estão acessíveis para a fixação do metal (Aksu 2001).

Modelo de Weber e Morris

A distinção entre os processos de reacção e difusão é frequentemente difícil de caracterizar. De acordo com Ho *et al.* (2000) uma forma quantitativa de distinguir o passo controlante da reacção é efectuar o *root-t test*, de acordo com a expressão proposta por Weber e Morris (1962):

$$q = a + k_{WM} t^{0,5} \quad (1.7)$$

onde k_{WM} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) é a constante de velocidade de difusão intraparticular e a a ordenada na origem.

A existência de uma relação linear entre q e $t^{0,5}$ pressupõe que a difusão intraparticular está envolvida no processo de bioadsorção. No caso de a constante ser igual a zero, assume-se que a difusão intraparticular é o passo controlante do processo de bioadsorção.

O coeficiente de difusão intraparticular, D_{WM} ($\text{m}^2 \text{min}^{-1}$), pode ser calculado usando a seguinte equação (Selatnia *et al.*, 2004):

$$D_{WM} = \frac{\pi}{8640} \left(\frac{d_p k_{WM}}{q_e} \right)^2 \quad (1.8)$$

onde d_p (m) é o diâmetro médio da partícula.

Modelo de difusão homogénea no sólido (HSDM)

Outro tipo modelo de difusão, chamado modelo de difusão homogénea no sólido (HSDM), representa a transferência de massa num sólido esférico, homogéneo e amorfo de raio r_p (m), assumindo a difusividade intraparticular do soluto, D_{HSDM} ($m^2 \text{ min}^{-1}$), constante em todos os pontos da partícula (Cooney, 1998; Helfferich, 1962; Thomas e Crittenden, 1998).

$$\frac{q}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2} \right) \exp \left(- \frac{n \pi^2 D_{HSDM} t}{r_p^2} \right) \quad (1.9)$$

Esta equação é válida para resistências de filme negligenciáveis e para um “grande” volume de líquido (Cooney, 1998).

Quando a relação $q/q_e < 0,3$ a equação pode ser simplificada

$$\frac{q}{q_e} = 6 \left(\frac{D_{HSDM} t}{\pi r_p^2} \right)^{0,5} \quad (1.10)$$

Usando a aproximação de Vermeulen (Helfferich, 1962) a equação (1.11), pode ser utilizada para toda a gama, $0 \leq q/q_e \leq 1$.

$$\frac{q}{q_e} = \left[1 - \exp \left(- \frac{\pi^2 D_{HSDM} t}{r_p^2} \right) \right]^{0,5} \quad (1.11)$$

Esta equação é menos exacta que a equação (1.10) mas mais conveniente para uma utilização prática.

O tempo de meia vida, $t_{1/2}$ (min^{-1}), é dado pela expressão

$$t_{1/2} = 0,030 \frac{r_p^2}{D_{HSDM}} \quad (1.12)$$

Alguns autores propuseram as seguintes correlações entre a difusividade efectiva (D_e) e a difusividade do ião em solução (D):

$$\text{Wheeler (1951)} \quad \frac{D_e}{D} = \frac{\epsilon_p}{2} \quad (1.13)$$

$$\text{Mackie e Mearres (1955)} \quad \frac{D_e}{D} = \left(\frac{\epsilon_p}{2 - \epsilon_p} \right)^2 \quad (1.14)$$

$$\text{Neale e Nader (1973)} \quad \frac{D_e}{D_i^0} = \left(\frac{2 \epsilon_p}{3 - \epsilon_p} \right)^2 \quad (1.15)$$

onde D_i^0 (aproximadamente igual a D) é a difusividade do ião numa solução com diluição infinita e ϵ_p a porosidade da partícula.

1.6.2 Equilíbrio de bioadsorção

1.6.2.1 Equilíbrio mono-componente

Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir (1918) assume que os centros activos estão distribuídos uniformemente pela superfície do adsorbato, que apenas uma espécie química é adsorvida por centro activo e que apresentam a mesma afinidade para a adsorção em monocamada. Considera, também, que a energia de adsorção se mantém constante e há ausência de interacções entre as espécies adsorvidas. A expressão geral de Langmuir é expressa pela equação (1.16).

$$q_e = \frac{K_L q_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.16)$$

Sendo q_e (mmol g^{-1}) a concentração de equilíbrio do soluto na fase sólida, C_e (mmol L^{-1}) a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida, q_L (mmol g^{-1}) a capacidade de bioadsorção máxima e K_L (L mmol^{-1}) a constante de Langmuir, que está relacionada com a energia de bioadsorção ($K_L \propto e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$; $K_L = k_1/k_{-1}$).

De acordo com Hall *et al.* (1966) a isotérmica de Langmuir pode ser expressa em termos de uma constante adimensional, factor de separação (R_L), definida pela seguinte relação

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (1.17)$$

Assim, é possível prever a partir da forma da isotérmica se o sistema de biossorção é favorável ($0 < R_L < 1$), não favorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$) ou irreversível ($R_L = 0$).

Modelo de Freundlich

A isotérmica de Freundlich (1906) é uma expressão empírica expressa pela equação 1.18, utilizada para os casos em que a energia de adsorção varia em função da área coberta da partícula (Weber, 1972).

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (1.18)$$

onde K_F ($(\text{mmol g}^{-1})(\text{L mmol}^{-1})^{1/n_F}$) é a constante para o sistema adsorbato-adsorvente ($K_F \propto R T n b e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$) e n_F a constante que indica a intensidade de adsorção ($n_F > 1$ isotérmica favorável; $n_F \leq 1$ isotérmica desfavorável).

Modelo de Redlich-Peterson

O modelo de Redlich-Peterson (1959) relaciona a expressão de Langmuir com a expressão de Freundlich, de acordo com a seguinte equação:

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^{\beta_{RP}}} \quad (1.19)$$

onde K_{RP} (L g^{-1}), a_{RP} ($(\text{L mmol}^{-1})^{\beta_{RP}}$) e β_{RP} são os parâmetros de Redlich-Peterson. A equação de Redlich-Peterson apresenta dois comportamentos limites: reduz-se à forma de Langmuir para β_{RP} igual a 1 e à lei de Henry para β_{RP} igual a 0. Para $a_{RP} C_e^{\beta_{RP}} \gg 1$ a equação assume a forma do modelo de Freundlich.

Modelo de Langmuir-Freundlich

O modelo de Langmuir-Freundlich (Sips, 1948) é um modelo empírico que combina a isotérmica de Langmuir com a de Freundlich. O modelo pode ser representado pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{q_{LF} K_{LF} C_e^{1/n_{LF}}}{1 + K_{LF} C_e^{1/n_{LF}}} \quad (1.20)$$

onde K_{LF} ($L^{1/n_{LF}} \text{ mmol}^{-1/n_{LF}}$) e n_{LF} são as constantes do modelo de Langmuir-Freundlich.

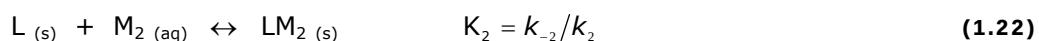
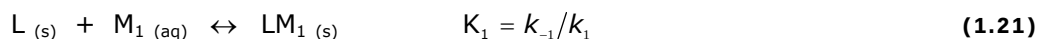
1.6.2.2 Equilíbrio bi-componente

Existe uma variedade de equações de equilíbrio para sistemas multi-componente que se baseiam nas equações de Langmuir (Butler e Ockrent, 1930; Jain e Snoeyink, 1973; Pagnanelli *et al.*, 2002a; Sánchez *et al.*, 1999; Volesky, 2003), de Freundlich (Fritz e Schlunder, 1974; Sag *et al.*, 1998) e Langmuir-Freundlich (Ruthven, 1984). Estas equações de equilíbrio podem ser ajustadas usando ou não parâmetros dos respectivos equilíbrios mono-componentes.

Referem-se de seguida quatro tipo de modelos que têm como base o modelo de Langmuir (Langmuir LA, Langmuir LB, Langmuir LC e Langmuir-Freundlich L-F) seleccionados para representar os sistemas bi-componente.

Modelo de Langmuir LA

A expressão matemática (equação 1.23) representa o modelo de Langmuir para um sistema bi-componente (inibição competitiva) (Volesky 2003).



$$q_{M_1} = \frac{(q_{LA}/K_{1(LA)}) C_{M_1}}{1 + (1/K_{1(LA)}) C_{M_1} + (1/K_{2(LA)}) C_{M_2}} \quad \text{e} \quad q_{M_2} = \frac{(q_{LA}/K_{2(LA)}) C_{M_2}}{1 + (1/K_{2(LA)}) C_{M_2} + (1/K_{1(LA)}) C_{M_1}} \quad (1.23)$$

onde q_{LA} (mmol g^{-1}), $K_{1(LA)}$ (mmol L^{-1}) e $K_{2(LA)}$ (mmol L^{-1}) são as constantes do modelo de Langmuir LA.

Modelo de Langmuir LB

O modelo de Langmuir LB considera a existência de inibição não-competitiva (Chong e Volesky, 1995; Sánchez *et al.*, 1999).





As experiências, geralmente, confirmam que a formação do complexo (LM_1M_2) não é favorável (Volesky, 2003).

Para o metal M_1 obtém-se:

$$q_{M_1} = \frac{(q_{LB}C_{M_1}) \left[1 + (K_{1(LB)}/K_{LB}) \right] C_{M_2}}{K_{1(LB)} + C_{M_1} + (K_{1(LB)}/K_{2(LB)}) C_{M_2} + 2(K_{1(LB)}/K_{(LB)}) C_{M_1}C_{M_2}} \quad (1.29)$$

onde q_{LB} (mmol g^{-1}), $K_{1(LB)}$ (mmol L^{-1}), $K_{2(LB)}$ (mmol L^{-1}) e K_{LB} são as constantes do modelo de Langmuir LB.

Modelo de Langmuir LC

O modelo de Langmuir LC foi desenvolvido adicionando ao modelo de Langmuir A dois novos parâmetros (Chong e Volesky, 1995; Sánchez *et al.*, 1999). Para o metal M_1 resulta:

$$q_{M_1} = \frac{(q_{LC}/K_{1(LC)}) C_{M_1}}{1 + (1/K_{1(LC)}) C_{M_1}^{\beta_{1(LC)}} + (1/K_{2(LC)}) C_{M_2}^{\beta_{2(LC)}}} \quad (1.30)$$

onde q_{LC} (mmol g^{-1}), $K_{1(LC)}$ (mmol L^{-1}), $K_{2(LC)}$ (mmol L^{-1}), $\beta_{1(LC)}$ e $\beta_{2(LC)}$ são as constantes do modelo de Langmuir LC.

Modelo de Langmuir-Freundlich LF

O modelo de Langmuir-Freundlich (Ruthven, 1984) é representado, para o metal M_1 , pela seguinte equação:

$$q_{M_1} = \frac{(q_{L-F}/K_{1(L-F)}) C_{M_1}^{\beta_{1(L-F)}}}{1 + (1/K_{1(L-F)}) C_{M_1}^{\beta_{1(L-F)}} + (1/K_{2(L-F)}) C_{M_2}^{\beta_{2(L-F)}}} \quad (1.31)$$

onde q_{L-F} (mmol g^{-1}), $K_{1(L-F)}$ (mmol L^{-1}), $K_{2(L-F)}$ (mmol L^{-1}), $\beta_{1(L-F)}$ e $\beta_{2(L-F)}$ são as constantes do modelo de Langmuir-Freundlich LF.

1.6.3 Coluna de leito fixo

O desenho e optimização das colunas de leito fixo envolve o emprego de modelos matemáticos que devem ser usados para descrever e prever a curva de ruptura, com o objectivo de transpor os dados para outra escala.

Um modelo completo deverá considerar o equilíbrio e a transferência de massa no interior das partículas, bem como as condições de escoamento na coluna. Uma vez que o processo de biossorção opera em condições não estacionárias, a derivação do modelo requer a resolução de uma série de equações diferenciais parciais não lineares que complicam muito significativamente o problema matemático. Além disso, os parâmetros envolvidos, tais como, constantes cinéticas, coeficientes de difusão, coeficientes de dispersão radial e axial, etc., são difíceis de medir experimentalmente (Lodeiro *et al.*, 2006b).

Vários autores aplicam simplificações para reduzir a complexidade do sistema e facilitar a resolução das equações. Além disso, os parâmetros dos modelos são determinados usualmente por ajuste do modelo às curvas de ruptura experimentais, não sendo predictivos. Alguns modelos propostos na literatura são os de Thomas, Yoon-Nelson e Yan, descrevendo de uma forma simples o comportamento da biossorção em coluna de leito fixo. No entanto, deve-se estar ciente que alguns destes modelos assentam em hipóteses simplificativas, podendo desta forma, ser inadequados para extrapolação (Lodeiro *et al.*, 2006b).

1.6.3.1 Modelo de Thomas

O modelo de Thomas (1944) é um dos modelos mais amplamente usados. O modelo representa-se pela seguinte equação (Aksu e Gönen, 2004):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}}{F}(q_{Th} m - C_0 V_{ef})\right)} \quad (1.32)$$

onde C_0 (mg L^{-1}) e C são as concentrações do metal à entrada e à saída da coluna, k_{Th} ($\text{mL mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade de Thomas, F (mL min^{-1}) é o caudal volumétrico, q_{Th} (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de biossorção ($=q_L$) e V_{ef} (L) é o volume de solução ou efluente a tratar.

O modelo de Thomas assume cinética química de Langmuir para a adsorção-dessorção e inexistência de dispersão axial. Baseia-se numa cinética de reacção de 2ª ordem

reversível. Assume também, um factor de separação constante, aplicando-se para isotérmicas favoráveis e não favoráveis. O modelo é apropriado para processos de adsorção onde as difusões internas e externas não são o passo limitante (Aksu e Gönen, 2004). Sabendo que a adsorção não é, usualmente, limitada pela cinética de reacções químicas, mas sim pela transferência de massa na interface, podem surgir erros na aplicação deste modelo.

1.6.3.2 Modelo de Yoon-Nelson

O modelo Yoon-Nelson foi desenvolvido para descrever as curvas de ruptura de gases ou vapores em carvão activado (Aksu e Gönen, 2004). Este modelo além de ser mais simples que os restantes modelos, também não necessita de dados relativos às características do adsorbato, tipo de adsorvente e propriedades físicas do sistema. O modelo é expresso pela equação 1.33.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(k_{YN} t - \tau_{YN} k_{YN})}{1 + \exp(k_{YN} t - \tau_{YN} k_{YN})} \quad (1.33)$$

onde t (h) é o tempo, k_{YN} (h^{-1}) é a constante cinética de Yoon-Nelson e τ_{YN} (h) o tempo requerido para se atingir 50% de saturação.

1.6.3.3 Modelo de Yan

O modelo de Yan (Yan *et al.*, 2001) foi desenvolvido com base no modelo de Bohart-Adams (1920) para descrever as curvas de ruptura de bioadsorção de metais usando *Mucor rouxii* imobilizado. O modelo pode ser expresso pela seguinte equação (Lodeiro *et al.*, 2006b):

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{0,06 C_0 F}{q_{Ya} m} t \right)^{a_{Ya}}} \quad (1.34)$$

onde q_{Ya} ($mg\ g^{-1}$) é a capacidade de bioadsorção máxima e a_{Ya} é um parâmetro empírico.

Este modelo apresenta a vantagem de prever o comportamento completo das curvas de ruptura com bastante exactidão; no entanto, é difícil de relacionar o parâmetro a_{Ya} com as condições experimentais.

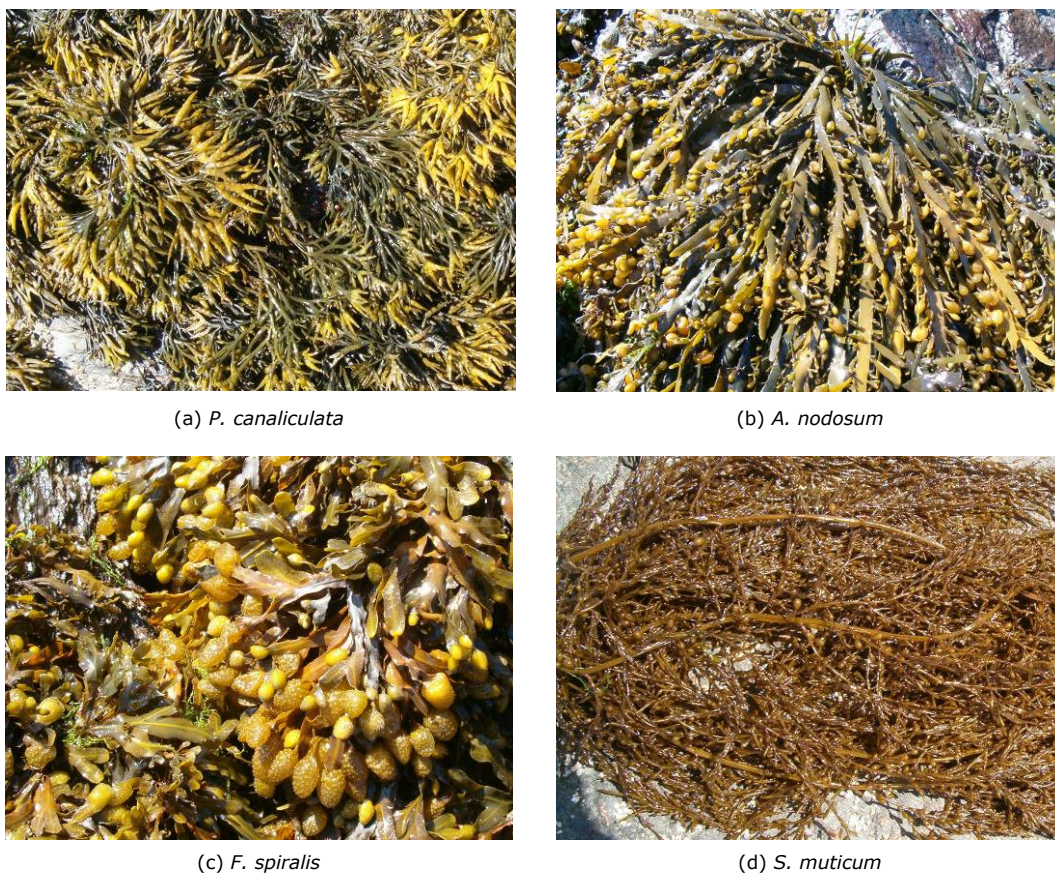
CAPÍTULO 2

ABORDAGEM EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAIS

2.1.1 Macroalgas marinhas

As macroalgas marinhas - *Ascophyllum nodosum*, *Pelvetia canaliculata*, *Sargassum muticum* e *Fucus spiralis* - foram colhidas na costa Norte de Portugal (Praia Norte, Viana do Castelo) em Fevereiro de 2004.



(a) *P. canaliculata*

(b) *A. nodosum*

(c) *F. spiralis*

(d) *S. muticum*

Figura 2.1 Fotografias das algas usadas neste estudo

2.1.2 Reagentes

Os reagentes químicos utilizados na preparação das soluções necessárias ao longo do trabalho são apresentados no Anexo A.1.

2.1.3 Equipamentos

O equipamento utilizado encontra-se descrito no Anexo A.2.

2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As experiências foram divididas em várias etapas, destacando-se: a preparação e caracterização do bioissorvente, o estudo comparativo da bioissorção de diferentes metais pelas algas através de um estudo cinético, a selecção das condições experimentais mais favoráveis no processo de bioissorção e dessorção usando um plano de experimentação factorial e, por fim, a avaliação da remoção de metais em sistema fechado (adsorvedor fechado) e em contínuo (coluna de leito fixo).

2.2.1 Bioissorvente

2.2.1.1 Preparação do bioissorvente

As algas foram lavadas com água corrente e enxaguadas com água destilada. Foram depois secas à temperatura ambiente e posteriormente colocadas numa estufa (*Binder, WT*) a aproximadamente 60 °C. Depois de seco, o bioissorvente foi moído usando um moinho ultra-centrífugo (*Retsch, ZM 100*) e separado em fracções por peneiração mecânica utilizando um agitador de peneiros (*Retsch, AS 200*). Foram usados peneiros com diferentes aberturas (<63 µm, 63-150 µm, 150-300 µm, 300-500 µm, 0,5-1,0 mm) e estipulou-se um tempo de agitação de aproximadamente 30 minutos. Usou-se aproximadamente a mesma massa em cada ciclo de peneiração e as fracções obtidas foram guardadas em frascos de plástico.

A fracção granulométrica usada neste trabalho foi de 0,5-1,0 mm, por se verificar ser a fracção com maior massa e não ser desejável utilizar fracções mais finas nos ensaios em coluna de leito fixo, evitando-se problemas de excessiva perda de carga.

2.2.1.2 Caracterização do bioissorvente

Teor de humidade

O teor de humidade foi determinado por secagem numa estufa (*Memmert*) a 103 °C até peso constante. As amostras depois de secas foram arrefecidas num exsiccador e, posteriormente, pesadas numa balança analítica (*Mettler, AE 260*). Este parâmetro foi determinado de acordo com a equação

$$H = \frac{m_i - m_s}{m_i} \times 100 \quad (2.1)$$

sendo H a humidade (%) e m_i (g) e m_s (g) as massas inicial e após secagem, respectivamente.

Matéria volátil/Cinzas

As amostras foram incineradas numa mufla a 550 °C, durante 16 h (Rupérez, 2002), considerando a matéria volátil como equivalente à perda de peso e as cinzas como resíduo fixo.

Teores naturais de metais

A determinação dos teores naturais de metais foi efectuada por espectrometria de absorção atómica com atomização electrotérmica (*Analytik Jena, Zeenit 650*). As amostras foram digeridas num forno de microondas (*Anton Paar, Multiwave 300*), após adição de 5 mL de HNO₃ (Merck, p.a) e 0,5 mL HCl (Merck, p.a) a cerca de 0,5 g de amostra. O programa utilizado para a digestão foi o seguinte: aumento gradual (durante 15 min) da potência até 800 W, permanência durante 20 min e arrefecimento durante 30 min.

Titulação potenciométrica

A titulação foi realizada com uma sistema de titulação automático (*Metrohm, 702 SM Titrino*) acoplado a um agitador (*Metrohm, 728 stirrer*) num vaso com camisa, a temperatura constante (25 °C). O eléctrodo de pH (*Metrohm, 6.0232.100*) foi calibrado com soluções padrão de pH 4,01, 7,00 e 10,0.

As algas usadas na titulação foram previamente protonadas de acordo com o seguinte procedimento: (a) pesou-se cerca de 2,5 g de alga para um matraz e adicionou-se 250 mL de HNO₃ 0,2 mol L⁻¹; (b) deixaram-se os matrizes em agitação a 200 rpm durante 3 horas e decantou-se a biomassa; (c) adicionou-se 250 mL de HNO₃ 0,2 mol L⁻¹ à biomassa e repetiu-se o procedimento (b); (d) a alga decantada foi lavada várias vezes com água destilada e seca a 60 °C.

Adicionou-se rigorosamente cerca de 0,05 g de alga protonada a 50,00 mL de solução CaCl_2 0,1 mol L^{-1} , para ajuste da força iónica. A suspensão foi deixada em agitação durante 30 minutos para estabilizar o pH. A titulação foi efectuada com adições de 0,020 mL de solução KOH 0,1 mol L^{-1} (Titrisol, Merck) até pH 9,5. Foram estipuladas duas condições para se considerar atingido o equilíbrio, entre cada uma das adições: ou uma diferença entre duas medições < 0,025 mV ou um tempo máximo de 30 min (Kiefer *et al.*, 1997). Durante toda a experiência a suspensão foi agitada e purgada continuamente com N_2 para eliminar a interferência de CO_2 . Os dados de volume de base adicionado e de pH foram adquiridos em contínuo. A solução de KOH foi preparada com água fervida e titulada com hidrogenoftalato de potássio.

Distribuição granulométrica

A distribuição de tamanhos das partículas foi realizada por difractometria a laser (*Coulter Counter, LS 230*). Os ensaios foram realizados com réplica e a gama de tamanhos estudada foi de 0,375 a 2 000 μm .

Porosidade, densidade aparente e real

A porosidade e a densidade aparente foram determinadas por porosimetria de mercúrio (*Quantachrome, Poremaster 60*). A densidade real foi determinada por picnometria de hélio.

Área superficial específica

A determinação da área superficial foi efectuada por porosimetria de mercúrio (*Quantachrome, Poremaster 60*) e por adsorção de azul de metileno (Anexo B.2).

Espectrofotometria de infravermelho

As algas foram moídas num moinho de almofariz eléctrico (*Retsch, RM*) até se conseguir um pó muito fino e secas numa estufa a 103 °C. As pastilhas, com 12 mm de diâmetro e aproximadamente 1 mm de espessura, foram preparadas por diluição a 2% com KBr. A determinação dos grupos funcionais à superfície do bioissorvente foi efectuada por espectrometria de infravermelho (*Bomem, Arid-ZoneTM 1540*). Os espectros foram registados de 4 000 a 500 cm^{-1} .

Análise morfológica

A análise morfológica, efectuada por lupa estereoscópica (*Nikon, SMZ-2T*) e por microscopia electrónica de varrimento (SEM) com um sistema de microanálise de Raios X (*Jeol, JSM 35 C*) acoplado, foi realizada no Centro de Estudos de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP)/secção de Microscopia Electrónica de Varrimento e Microanálise por

Raios X. Para a observação no microscópio, as amostras foram colocadas numa base de alumínio recoberta com cola “araldite” e revestidas a ouro num pulverizador catódico (*Jeol, JFC 1100*).

2.2.2 Adsorvedor fechado

2.2.2.1 Ensaios cinéticos

Antes de se iniciar o estudo cinético, foi efectuado um ensaio para verificar a influência dos compostos libertados pela alga no valor de pH. Colocou-se em agitação (500 rpm) 2,00 g de alga (*P. canaliculata*) e 500 mL de água destilada num reactor de 1 L. Foram registadas as leituras de pH (538, WTW; eléctrodo: C982501043) ao longo do tempo. Verificou-se que o pH aumentava em cerca de 0,5 unidades ao longo de 1 hora. Ajustou-se de seguida o pH a 4,0, mantendo-se praticamente constante ao longo do tempo. O aumento do pH também foi observado para a alga *Sagassum fluitans* (Schiewer e Volesky, 1995) e *Ascophyllum nodosum* (Kuyucak e Volesky, 1989a). Os autores atribuem este facto à ligação dos iões H^+ da solução durante a dissolução de componentes do citoplasma e/ou libertação de iões existentes na alga (K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}).

De acordo com as conclusões anteriores, colocou-se num reactor fechado, com camisa de arrefecimento, à temperatura de 25 °C, 500 mL de água destilada com 2,00 g de alga. Deixou-se em agitação (500 rpm) durante 1 hora, ajustando o pH a 4,0 com a adição de $HCl_{(aq)}$. Adicionou-se de seguida 500 mL de uma solução com uma concentração aproximadamente igual a 200 mg L^{-1} de metal. O pH foi ajustado durante a experiência. Foram retiradas amostras em intervalos de tempo predeterminados durante 3 horas. Filtraram-se as suspensões (*filtros de membrana de acetato de celulose, Ref. albet-CA-045-25-BI*) e determinaram-se as concentrações finais do metal por espectrometria de absorção atómica (*GBC 932 Plus, Austrália*). Calcularam-se as capacidades de bioadsorção, q (mg g^{-1}), usando os valores da concentração inicial e final do metal em solução:

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2.2)$$

onde C_0 (mg L^{-1}) e C_t (mg L^{-1}) são a concentração inicial e ao fim de um determinado tempo, V (L) é o volume da solução e m (g) é a massa do bioadsorvente.

Este procedimento foi aplicado a soluções de Cu(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II), Cr(III), usando como bioadsorventes as algas *A.nodosum*, *P. canaliculata*, *F. spiralis* e *S. muticum*.

Para o sistema bi-componente *P. canaliculata*/(Cu(II)-Cd(II)), usaram-se as concentrações iniciais de 26 mg L⁻¹ e 45 mg L⁻¹ (razão molar de 1:1) para o Cu(II) e Cd(II), respectivamente.

2.2.2.2 Influência de alguns parâmetros no processo de bioissorção

A metodologia de desenho factorial, Box-Behnken, foi usada para avaliar os efeitos da temperatura, pH e concentração inicial do metal no processo de bioissorção. O estudo incidiu sobre a optimização da resposta (capacidade de bioissorção) para os sistemas: *A. nodosum*/Cu(II) e *A. nodosum*/Pb(II).

Pesaram-se, para matrizes de 250 mL, 100 mg de alga (seca) e adicionou-se 100 mL de solução aquosa de metal. Ajustou-se o pH (538, WTW; eléctrodo: C982501043) ao valor requerido usando NaOH_(aq) e/ou HCl_(aq). Os matrizes foram colocados numa placa de agitação magnética (Velp, Multi 15 Stirrer), no interior de uma estufa refrigerada (Selecta, Hotcold-M) durante 2 horas. O pH dos ensaios foi medido, reajustado e os ensaios foram novamente colocados em agitação durante mais 30 minutos. Este tempo foi necessário para o pH permanecer constante. As suspensões foram filtradas (filtros de membrana de acetato de celulose, Ref. albet-CA-045-25-BI) e foram determinadas as respectivas concentrações de metal nos filtrados.

2.2.2.3 Estudo da dessorção

O estudo de dessorção foi efectuado para a alga *A. nodosum*.

1º ciclo de bioissorção

A experiência de bioissorção realizou-se num reactor (2,5 L) com 10,00 g de biomassa em 2,00 L de solução de cobre (588 mg L⁻¹) à temperatura de 25 °C e a 500 rpm. O pH (538, WTW; eléctrodo: C982501043) foi ajustado a 5,0 usando NaOH_(aq) e/ou HCl_(aq), durante o tempo de contacto determinado no estudo cinético. Após 2,5 h, retirou-se uma amostra de 5 mL, filtrou-se (Albet, filtros membrana de acetato de celulose) e posteriormente determinou-se a concentração de cobre.

1º ciclo de dessorção

Após o ciclo de bioissorção, a biomassa carregada foi separada da solução de metal por filtração (Albet N. 145, Ashless), lavada com água destilada (1 L) e seca durante a noite a 50 °C, ficando pronta a ser utilizada no ciclo de dessorção. Pesou-se 125 mg de biomassa

carregada para um matraz e adicionou-se 25,0 mL de eluente ($\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 0,2 mol L^{-1} ; $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ 0,1 mol L^{-1} ; $\text{EDTA}_{(\text{aq})}$ 0,1 mol L^{-1} ; $\text{CaCl}_{2(\text{aq})}$ 1 mol L^{-1} ; $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ 2 mol L^{-1}). Deixaram-se os matrizes em agitação a 200 rpm, durante 2,5 horas. A relação massa/volume (S/L) de 5 g L^{-1} foi mantida constante para todas as experiências. A biomassa regenerada foi separada por filtração (*Albet N. 145, Ashless*), lavada com água destilada e seca para ser reutilizada num novo ciclo de bioissorção. A concentração do cobre libertado para a solução de eluente foi determinada.

2º ciclo de bioissorção

Adicionou-se solução de cobre (590 mg L^{-1}) à biomassa (100 mg / 20,0 mL). Efectuou-se um novo ciclo de bioissorção. O pH foi ajustado em intervalos de uma hora a 5,00. Depois de 2,5 h, procedeu-se à filtração de 5 mL de amostra, determinando-se a concentração final do cobre na solução.

2º ciclo de dessorção

Repetiu-se o procedimento efectuado para o 1º ciclo de dessorção (50 mg / 10,0 mL).

Durante os diferentes ciclos, de bioissorção e dessorção, a massa de alga utilizada nas experiências foi diminuindo devido a pequenas perdas que se verificaram, principalmente, durante a fase de filtração das suspensões.

2.2.2.4 Ensaios de equilíbrio

O traçado das curvas de equilíbrio pode ser realizado de duas formas: variando a concentração inicial do metal ou a concentração do bioissorvente e mantendo todas as outras variáveis no processo constantes.

2.2.2.4.1 Sistema mono-componente

Influência do pH

Foram determinadas curvas de equilíbrio para a *A. nodosum* (Cu(II), Cd(II) e Pb(II)) e para a *P. canaliculata* (Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II) e Zn(II)).

Pesaram-se, para matrizes de 250 mL, 100 mg de alga (seca) e adicionou-se 100 mL de solução aquosa de metal. A gama de concentrações utilizadas dependeu do metal em estudo, de forma a ser atingido um patamar na curva de equilíbrio. Ajustou-se o pH (*WTW, 538; eléctrodo: C982501043*) ao valor requerido (3,0, 4,0 ou 5,0) usando $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ e/ou

HCl_(aq). Os matrizes foram colocados numa placa de agitação magnética (*Velp, Multi 15 Stirrer*), no interior de uma estufa refrigerada (*Selecta, Hotcold-M*). O pH das soluções foi medido, reajustado após 1 h e 2 h e as soluções foram novamente colocadas em agitação. O tempo total do ensaio foi de 2,5 h. Este tempo foi fixado para o pH permanecer constante. As suspensões foram filtradas (*filtros de membrana de acetato de celulose, Ref. albet-CA-045-25-BI*) e determinadas as respectivas concentrações de metal nos filtrados. Fizeram-se leituras em todas as soluções preparadas para se conhecer com rigor todas as concentrações. A temperatura (25 °C) e a razão massa de alga/volume de solução (1 g L⁻¹) foram mantidas constantes. Os ensaios foram realizados em duplicado.

Influência da força iónica (FI)

Este estudo foi realizado para a bio sorção do Cu(II) pela *A. nodosum* a pH 5,0.

Prepararam-se soluções de Cu(II) com diferentes concentrações para forças iónicas de 0,1, 0,25 e 0,5 mol L⁻¹ em KNO₃. O restante procedimento foi idêntico ao efectuado para o estudo da influência do pH.

Influência da massa de bio sorvente

Este estudo foi realizado para a *A. nodosum* mantendo a concentração inicial do metal constante e variando a massa de bio sorvente.

Determinaram-se duas isotérmicas: uma para o Cu(II) (103 mg L⁻¹) para as massas de 50, 100, 150 e 300 mg, a pH=4,0 e temperatura de 25 °C; e outra para o Cd(II) (116 mg L⁻¹) para as massas de 50, 150, 200 e 300 mg. O restante procedimento foi idêntico ao efectuado para o estudo da influência do pH. Fizeram-se leituras de condutividade (*WTW, LF 538; eléctrodo: Tetracon 325*) no final dos ensaios.

Relação entre a condutividade e S/L

Este estudo foi realizado para a *A. nodosum* a pH 4,0.

Pesou-se, para matrizes de 250 mL, uma determinada massa de alga (50, 100, 150, 200, 300 e 500 mg) e adicionou-se 100 mL de água destilada. Ajustou-se o pH a 4,0. O restante procedimento foi idêntico ao efectuado para o estudo da influência do pH. Os matrizes foram colocados numa placa de agitação magnética (*Velp, Multi 15 Stirrer*), no interior de uma estufa refrigerada (*Selecta, Hotcold-M*). O pH das soluções foi medido, reajustado após 1 h e 2 h e as soluções foram novamente colocadas em agitação. Fizeram-se leituras de condutividade (*WTW, LF 538; eléctrodo: Tetracon 325*) no final dos ensaios.

Influência da lavagem da alga

Este estudo foi realizado para a biossorção do Cu(II) pela *A. nodosum* a pH 4,0.

Reuniu-se a alga dos ensaios correspondentes ao estudo da relação entre a condutividade e S/L e secou-se numa estufa a cerca de 50 °C. Determinou-se uma isotérmica com esta alga lavada, de acordo com o procedimento efectuado para o estudo da influência do pH.

2.2.2.4.2 Sistema bi-componente

O procedimento foi idêntico ao efectuado para os sistemas mono-componente (2.2.2.4.1). Examinaram-se seis sistemas bi-componente, Cu(II)-Cd(II), Cu(II)-Pb(II), Cu(II)-Ni(II), Cu(II)-Zn(II), Cd(II)-Pb(II) e Ni(II)-Zn(II), para a *P. canaliculata* a pH 3,0 e 5,0. As razões molares utilizadas para cada um dos sistemas foram, 1:1, 1:2 e 2:1.

2.2.3 Coluna de leito fixo

2.2.3.1 Instalação experimental

Os ensaios em sistema contínuo foram realizados numa coluna de vidro com camisa de termostatização, com 3 cm de diâmetro interno e 15 cm de altura. No topo e na base da coluna foram acoplados dois filtros (redes de alumínio) com diferentes diâmetros de forma a evitar, por um lado, a colmatagem da coluna e por outro a passagem de partículas de alga. A solução a ensaiar foi bombeada através de uma bomba peristáltica (*Ismatec, Ecoline VC380*) para um reactor com camisa ligado a um banho termostatizado (*Y6, Grant*) com a finalidade de homogeneizar a solução e controlar o pH (*WTW, 730; eléctrodo: C982501043*) e a temperatura à entrada da coluna. O pH à saída da coluna foi registado em contínuo (*WTW, 538; eléctrodo: C982501043*). A recolha de amostras foi efectuada recorrendo a um amostrador automático (*Gilson, FC 203B*). O esquema da instalação experimental está representado na Figura 2.2. Podendo observar-se detalhes da montagem na Figura 2.3.

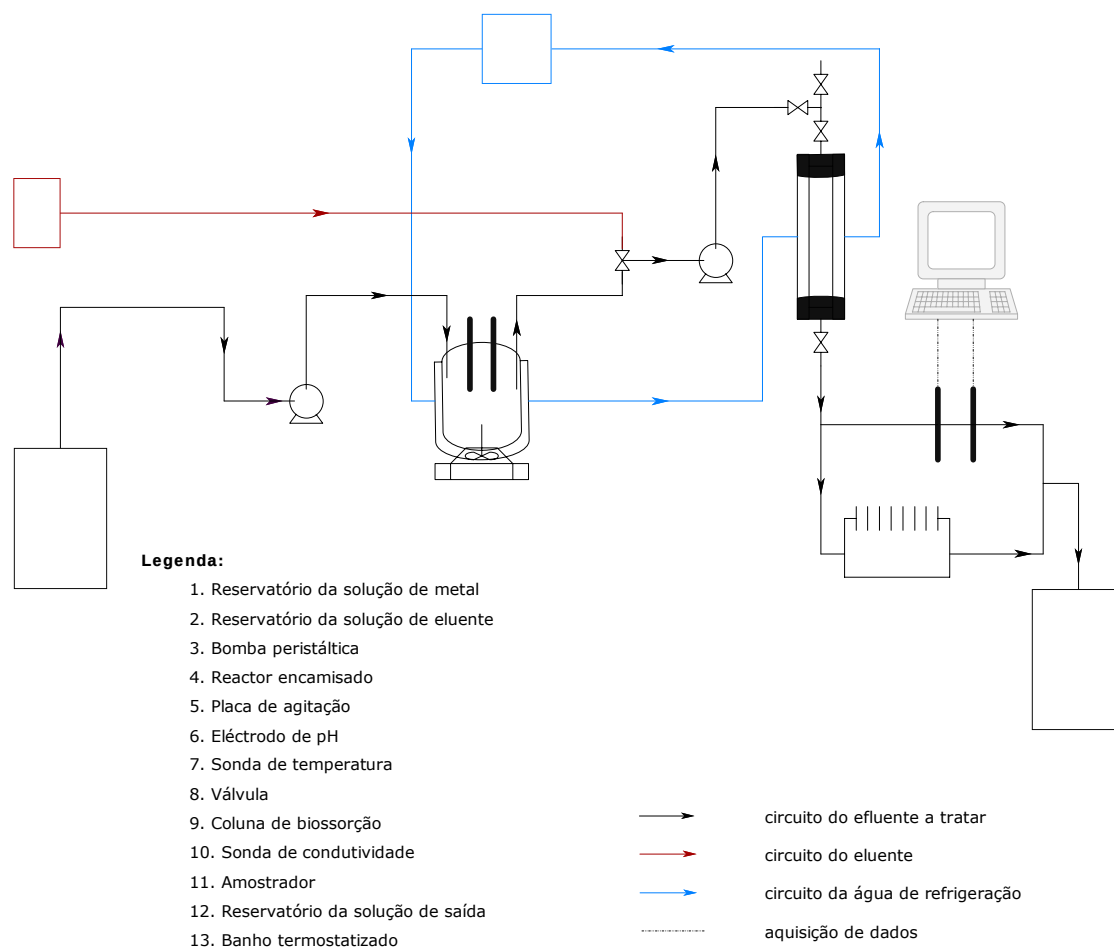


Figura 2.2 Esquema da instalação experimental para os ensaios em coluna de leito fixo



(a)



(b)

Figura 2.3 Fotografias da instalação experimental (a) para os ensaios em coluna de leito fixo (b)

2.2.3.2 Preparação do bioissorvente

A alga utilizada nas experiências em coluna foi previamente lavada, caso contrário seria impossível iniciar uma experiência dado ocorrerem elevadas pressões dentro da coluna devido à colmatção do leito e destruição dos filtros.

Colocaram-se 80 g de alga num goblé de 5 L e adicionou-se 4 L de água destilada. A mistura foi agitada durante 2,5 h a 1 000 rpm. Deixou-se decantar a alga durante 1 h e tentou-se remover a maior quantidade de água de lavagem possível (não se filtrou para evitar perda de massa). Fizeram-se mais 2 lavagens com 3 L de água destilada, de acordo com o procedimento anterior. A alga foi, posteriormente, seca em estufa (a cerca de 50 °C) e colocada num exsiccador.

2.2.3.3 Ensaios de saturação

Sistema mono-componente

Foram realizadas experiências para estudar o efeito das seguintes variáveis nos sistemas mono-componente (*P. canaliculata*/Cu(II), Zn(II) ou Ni(II)): caudal de alimentação (4,5 - 16 mL min⁻¹), massa de alga (3,0; 3,5 e 4,0 g), pH da alimentação (3,0; 4,0 e 5,0), concentração inicial de metal (10 - 50 mg L⁻¹) e força iónica (0,1 e 0,01 mol L⁻¹). Realizaram-se, também, experiências de regeneração do biossorvente e de reprodutibilidade dos resultados.

De seguida refere-se o procedimento experimental genérico para uma experiência em coluna.

Pesou-se uma determinada quantidade de alga. Colocou-se a biomassa seca na coluna, enchendo-se, de seguida, com água destilada. Inverteu-se a coluna e alimentou-se com água destilada através de uma bomba peristáltica durante 4 h (*Ismatec, Ecoline VC380*) com um caudal de aproximadamente 9 mL min⁻¹, para evitar a colmatção da coluna (aconteceu com muita facilidade na fase inicial da experiência). Passado este tempo deixou-se a coluna em sistema fechado durante cerca 12 horas. Esta hidratação foi necessária pois a biomassa absorve grande quantidade de água, aumentando significativamente o seu volume (aproximadamente 2/3). Efectuou-se uma última lavagem da alga com água destilada, já com a coluna na posição correcta até o pH (*WTW, 538; eléctrodo: C982501043*) e a condutividade (*WTW, LF 538; eléctrodo: Tetracon 325*) atingirem valores constantes. Teve-se o cuidado de verificar que não existiam bolhas de ar no interior da coluna.

Após este procedimento, iniciou-se a alimentação da coluna com uma solução de metal a determinado caudal fixo. Recolheram-se amostras à saída da coluna a diferentes intervalos de tempo. A operação da coluna foi interrompida quando a concentração de metal à saída da coluna atingiu um valor aproximadamente igual ao da concentração de entrada. As concentrações finais de metal nas amostras foram analisadas por espectrofotometria de absorção atómica (*GBC 932 Plus, Austrália*). Registou-se o pH à entrada e à saída da coluna. Todos os estudos na coluna foram executados a uma temperatura constante de 25 °C.

Sistemas bi e tri-componente

Efectuaram-se ensaios para os sistemas *P. canaliculata*/Cu(II)-Ni(II), Cu(II)-Zn(II), Ni(II)-Zn(II) ou Cu(II)-Ni(II)-Zn(II), a pH 5,0 e à temperatura de 25 °C, usando razões equimolares para os cationes.

Efluentes

Os efluentes foram recolhidos em duas indústrias de galvanoplastia, designados por A e B. O efluente A foi recolhido após os seguintes tratamentos: oxidação de cianetos, redução de cromatos e neutralização. Os efluentes apresentavam um pH de 7,6 e 8,0 para as indústrias A e B, respectivamente.

O pH foi ajustado para valores inferiores a 6,0, sendo as soluções deixadas posteriormente a decantar. Realizou-se uma pré-caracterização dos efluentes nesta fase com um medidor multiparâmetros (*Hanna, HI 9828*): pH, condutividade, oxigénio dissolvido (OD) e potencial redox (ORP). Devido à existência de elevada quantidade de sólidos (principalmente no efluente A) os efluentes foram filtrados (*Whatman 40*), ajustando-se de seguida o pH para um valor à volta de 5,0. O efluente B por possuir uma concentração muito elevada de cobre, foi diluído. Foi efectuada uma caracterização dos efluentes para os seguintes parâmetros: sódio, potássio, ferro, crómio, níquel, chumbo, cobre, cádmio e zinco por EAA (*GBC 932 Plus, Austrália*); carbono orgânico total (*Shimadzu Izasa, TOC-500A*) e as substâncias activas ao azul de metileno (APHA *et al.*, 1998).

2.2.3.4 Ensaios de dessorção

O biossorvente carregado com metal foi regenerado usando HCl 0,1 mol L⁻¹, alimentado a um caudal de aproximadamente 9 mL min⁻¹. Foram recolhidas amostras ao longo da recuperação do metal.

2.2.3.5 Ensaios com mais de um ciclo de saturação/dessorção

Para as experiências com mais de um ciclo de saturação/dessorção, depois da eluição, lavou-se o leito com água destilada até um valor de pH constante. O leito regenerado foi sujeito a novos ciclos de biossorção-dessorção.

Para algumas amostras determinou-se o carbono orgânico total (*Shimadzu Izasa, TOC-500A*).

Determinou-se a perda de massa de alga depois dos ciclos. Para tal, a biomassa foi lavada com água destilada (ainda na coluna) e seca em estufa durante a noite a 50 °C.

2.2.3.6 Cálculo da capacidade de bioissorção

A capacidade de bioissorção foi calculada a partir das curvas de ruptura obtidas experimentalmente, utilizando a seguinte expressão:

$$q = \frac{C_0 F}{m} \int_0^t (1 - C/C_0) dt \quad (2.3)$$

onde q (mg g^{-1}) é a capacidade de bioissorção, C_0 (mg L^{-1}) e C (mg L^{-1}) são as concentrações inicial e num determinado tempo (min), F (L min^{-1}) é o caudal e m (g) é a massa do bioissorvente.

2.2.3.7 Cálculo da eficiência de dessorção

A massa de metal dessorvida, m_{des} (mg), durante o ciclo de eluição é calculada a partir da área da curva de eluição de acordo com a seguinte expressão:

$$m_{\text{des}} = F \int_0^t C dt \quad (2.4)$$

A eficiência de recuperação (R_{ec}) do metal é dada, em percentagem, pela equação:

$$R_{\text{ec}} = \frac{m_{\text{des}}}{m_{\text{bios}}} \times 100 \quad (2.5)$$

onde m_{bios} (mg) é a massa de metal fixado na alga durante o ciclo de bioissorção.

Os resíduos contendo iões metálicos resultantes dos ensaios sofreram um pré-tratamento de precipitação com hidróxido de cálcio, sendo as lamas, posteriormente, armazenadas e entregues a uma empresa especializada no transporte e eliminação de resíduos perigosos. Os resíduos de algas foram também devidamente armazenados e tiveram o mesmo destino.

2.3 PLANEAMENTO EXPERIMENTAL

2.3.1 Introdução

A metodologia de superfície de resposta (RSM- Response Surface Methodology) é uma das técnicas estatísticas mais utilizadas na optimização de processos (Annadurai e Sheeja, 1998), pois permite avaliar a relação existente entre um grupo de factores controlados experimentalmente (Box *et al.*, 1978). Com o plano experimental é possível ajustar a resposta a uma equação de segunda ordem e encontrar o valor óptimo dentro das gamas dos factores especificadas (Box e Draper, 1987).

Allen e Yu (2002) estudaram diferentes métodos de obtenção de superfícies de resposta "*low-cost response surface methods*", nomeadamente os desenhos composto central (CCD) e Box-Behnken, que tipicamente requerem metade das experiências exigidas pelos métodos *standard*. Estes investigadores concluíram que os métodos propostos oferecem alternativas atraentes quando se consideram poucos factores ou quando o objectivo é executar um número relativamente pequeno de experiências e chegar a um modelo de segunda-ordem.

Vários investigadores usaram este tipo de metodologia nos seus estudos (Deo e Natarajan, 1998; Dey *et al.*, 2001; Diniz e Martin, 1996; Francis *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2004; López *et al.*, 2004; Lu *et al.*, 2004; Nagarajan e Natarajan, 1999; Ramírez *et al.*, 2001; Severini *et al.*, 2004; Simonson *et al.*, 2003; Sunitha *et al.*, 2000; Teng e Timmer, 1996). No que se refere ao processo de biofixação, têm vindo a ser estudados exaustivamente os efeitos de vários factores. Contudo, a maioria dos estudos existentes concentram-se apenas nos efeitos individuais e não nos efeitos interactivos dos factores, que são os mais úteis para o esclarecimento da complexidade dos sistemas. Esta última perspectiva tem sido pouco considerada em estudos de biofixação de metais pesados em diferentes biofixantes (Chauhan e Gupta, 2004; Dias *et al.*, 2001; Gopal *et al.*, 2002) e ainda menos no caso em que os biofixantes são algas marinhas (Amorim *et al.*, 2003; Carmona *et al.*, 2005).

2.3.2 Desenho de Box-Behnken

O desenho Box-Behnken é formado pela combinação de 2^k factores num bloco incompleto, exige apenas três níveis para cada factor e apresenta rotabilidade (Sunitha *et al.*, 2000). É vantajoso nos casos em que há combinações de factor-nível que são impossíveis de testar devido a limitações experimentais (Montgomery, 1991).

Cada factor é estudado a três níveis diferentes (-1, 0, +1). A inclusão do ponto central (3 réplicas) permite obter uma estimativa mais precisa de erro experimental. Assume-se a

variância dos ensaios sempre igual e idêntica à determinada para o ponto central. Esta variância, também, é usada para verificar a adequabilidade do modelo (*lack of fit*).

Os factores são codificados de acordo com a seguinte expressão:

$$x_i = \frac{X_i - X_i^x}{\Delta X_i} \quad (2.6)$$

onde x_i é o valor codificado da variável, X_i é o valor real da variável, X_i^x é o valor real da variável no ponto central e ΔX_i é a amplitude dos valores de X para os dois níveis considerados.

O polinómio de segunda ordem que representa o desenho experimental utilizado é o seguinte (Montgomery, 1991):

$$Y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ii} x_i^2 + \sum b_{ij} x_i x_j \quad (2.7)$$

onde Y é a variável de resposta, b_0 é a ordenada na origem, b_i são os efeitos lineares, b_{ii} os efeitos quadráticos, b_{ij} os efeitos das interações e x as variáveis do modelo codificadas.

A validação estatística do modelo foi efectuada através da análise de variância (ANOVA) utilizando a aplicação informática *JMP, The Statistical Software (versão 5)*. A análise incluiu o teste F-Fisher e a probabilidade associada $p > F$ para o modelo global e para cada um dos factores, o coeficiente de determinação (R^2), que permite avaliar o ajuste do modelo relativamente aos dados experimentais, e a falta de ajuste (*lack of fit*).

O efeito combinado de dois dos factores na capacidade de adsorção, foi representado por uma superfície de resposta, para um determinado valor do terceiro factor.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

As propriedades determinadas no âmbito da caracterização das algas usadas como material bioissorvente foram agrupadas em três categorias: químicas, físicas e morfológicas.

3.1.1 Caracterização química

3.1.1.1 Teor de humidade

A determinação da humidade permite quantificar o teor de água livre presente no bioissorvente após a secagem descrita no ponto 2.2.1.2. As algas *P. canaliculata* e *S. muticum* apresentam o mesmo teor de humidade de 12,2 %, superior ao das algas *A. nodosum* (8,2 %) e *F. spiralis* (7,6 %).

3.1.1.2 Matéria volátil / Cinzas

O teor de cinzas (resíduo inorgânico obtido após calcinação) das algas situa-se na gama de 19-24 %. Rupérez (2002) refere valores desta ordem de grandeza (21 %) para algas vermelhas. Para as algas castanhas *Fucus vesiculosus*, *Laminaria digitata* e *Undaria pinnatifida*, obteve valores de 30, 38 e 39 %, respectivamente. Em concordância com o presente estudo, Dunn (1998), apresenta valores entre 15 e 18 % para a *Ascophyllum nodosum* colhida na costa Norueguesa. As cinzas para carvões activados situam-se, geralmente, entre 3 e 10 % (Cooney, 1998).

3.1.1.3 Teores naturais de metais

A Tabela 3.1 revela os resultados dos principais elementos metálicos presentes em cada uma das algas analisadas. Verifica-se que os elementos maioritários são os que se encontram em concentrações mais elevadas na água do mar: Na e K.

A composição varia de acordo com a espécie, o tempo de residência no oceano, o local e época da colheita e com factores físicos e ambientais (Csikkel-Szolnoki *et al.*, 2000; Sanchez-Rodriguez *et al.*, 2001; Sawidis *et al.*, 2001). Considerando esta variabilidade, cita-se o estudo de Rupérez (2002), que caracterizou as algas numa perspectiva alimentar. A *Fucus vesiculosus* é constituída por Na (55 mg g⁻¹), K (43 mg g⁻¹), Mg (10 mg g⁻¹), Ca (9

mg g⁻¹), Mn (0,06 mg g⁻¹), Cu (0,05 mg g⁻¹), Fe (0,04 mg g⁻¹) e Zn (0,04 mg g⁻¹). Costa *et al.* (2001) obtiveram para a *Sargassum sp.*, após digestão ácida, a seguinte ordem para os metais “leves”: Ca (26 mg g⁻¹), Mg (6 mg g⁻¹), K (5 mg g⁻¹) e Na (4 mg g⁻¹). Para a mesma alga, Sawidis *et al.* (2001) determinaram os seguintes teores de metais: Cu (2,1 µg g⁻¹), Zn (18,7 µg g⁻¹), Cd (0,07 µg g⁻¹), Pb (0,02 µg g⁻¹), Mn (38,0 µg g⁻¹) e Ni (13,7 µg g⁻¹).

Tabela 3.1 Principais elementos metálicos constituintes das algas

Elemento	<i>P. canaliculata</i>	<i>A. nodosum</i>	<i>F. spiralis</i>	<i>S. muticum</i>
Ca (mg g ⁻¹ / % massa)	11,7 / 1,2	11,8 / 1,2	11,0 / 1,1	12,9 / 1,3
Na (mg g ⁻¹ / % massa)	36,8 / 3,7	57,4 / 5,7	40,8 / 4,1	57,3 / 5,7
Mg (mg g ⁻¹ / % massa)	15,4 / 1,5	10,5 / 1,1	15,0 / 1,5	17,7 / 1,8
K (mg g ⁻¹ / % massa)	63,3 / 6,3	50,6 / 5,1	71,0 / 7,1	126,5 / 12,7
Fe (µg g ⁻¹ / % massa)	32,4 / 0,003	34,2 / 0,003	48,0 / 0,005	23,5 / 0,002
Al (µg g ⁻¹ / % massa)	31,0 / 0,003	71,9 / 0,007	112 / 0,011	523 / 0,052
Mn (µg g ⁻¹)	24,5	18,8	80,0	25,4
Cd (µg g ⁻¹)	0,23	0,04	0,03	0,07
Cu (µg g ⁻¹)	1,62	1,65	12,0	5,04
Ni (µg g ⁻¹)	0,09	0,04	0,90	< 0,01
Pb (µg g ⁻¹)	0,83	0,87	1,46	1,68
Zn (µg g ⁻¹)	29,8	32,7	35,0	27,1
Cr (µg g ⁻¹)	0,40	2,90	0,25	0,41

3.1.1.4 Análise no infravermelho

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) apresenta alguns problemas devido à dificuldade de se obter informação nas amostras bastante opacas (Ricordel *et al.*, 2001). Para ultrapassar esta limitação teve-se o cuidado de moer as algas até se conseguir um pó muito fino.

A análise dos espectros de FTIR foi efectuada com o objectivo de comparar as diferentes algas e identificar os grupos funcionais envolvidos no processo de biofixação. Os grupos carboxilos são, geralmente, o grupo ácido mais abundante nas algas castanhas (70 %). O segundo grupo ácido mais abundante é o ácido sulfónico existente na fucoidina. Os grupos hidroxilos também estão presentes em todos os polissacarídeos mas são menos abundantes e só apresentam carga a pH superior a 10 (Davis *et al.*, 2003b).

Os espectros das macroalgas marinhas apresentados na Figura 3.1 são bastante similares, com exceção da complexa região entre 1600 e 1100 cm^{-1} .

As ligações químicas (ou alongamentos) pertencentes aos grupos funcionais das algas foram identificadas através das suas frequências características. Para facilitar a compreensão da análise dos espectros, apenas se referem os valores das bandas correspondentes à alga *Ascophyllum nodosum*.

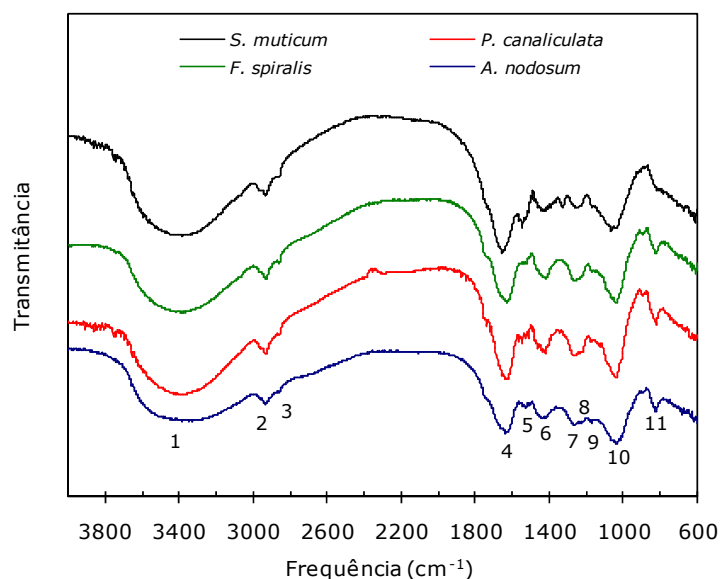


Figura 3.1 Espectro de FTIR para as algas

A banda larga entre 3000-3750 cm^{-1} (1) confirma a existência do grupo O-H da glucose e grupos N-H das proteínas (Deng *et al.*, 2007). Os picos de absorção a 2927 cm^{-1} (2) e a 2854 cm^{-1} (3) podem ser devido às bandas de distensão do C-H das cadeias alifáticas, assimétrica e simétrica, respectivamente (Murphy *et al.*, 2007; Sheng *et al.*, 2004). O pequeno pico que se detecta a cerca de 1733 cm^{-1} (4) e o pico intenso a 1626 cm^{-1} (5) corresponde à distensão do quelato C=O e à distensão do C=O dos grupos carboxilo (Fourest e Volesky, 1996). Este último e o observado a 1522 cm^{-1} (6) podem ser atribuídos a bandas de amidas I e II existentes nas proteínas (Park *et al.*, 2005). O pico a 1418 cm^{-1} (7) poderá ser referente à deformação do grupo O-H ou segundo Raize *et al.* (2004) correspondente à ligação C=O. Os picos a 1165 cm^{-1} (9) e 1033 cm^{-1} (10) podem ser devidos à banda de distensão C-N nas proteínas (Park *et al.*, 2005). Pagnanelli *et al.* (2004) associam os picos a 1033 cm^{-1} (10) e 1261 cm^{-1} (8) às vibrações de distensão do C-O e N-H. Os picos a 1261 cm^{-1} (8) e a 819 cm^{-1} (11) podem corresponder a ligações C-S-O e S=O, respectivamente (Fourest e Volesky, 1996). O grupo fosfato revela alguns

picos de absorvância característicos por volta de 1150 cm^{-1} (P=O distensão), $1040 - 910\text{ cm}^{-1}$ (P-OH distensão) e $1050-970\text{ cm}^{-1}$ (P-O-C distensão) (Yun *et al.*, 2001). Na Tabela 3.2 apresenta-se o resumo das principais bandas observadas nos espectros de FTIR para a alga *A. nodosum*.

Os espectros das algas *P. canaliculata* e *F. spiralis* apresentam os mesmos picos dominantes referidos para a *A. nodosum*, a frequências similares. Para o *S. muticum* são visíveis duas diferenças: o desaparecimento do pico (10) a 1033 cm^{-1} e o duplo pico a $1038 - 1079\text{ cm}^{-1}$. De acordo com Kiefer *et al.* (1997) este duplo pico é, provavelmente, causado pelas vibrações C-O dos grupos álcool dos hidratos de carbono.

Tabela 3.2 Bandas dominantes nos espectros de FTIR para a *A. nodosum*

Banda	Frequência (cm^{-1})	
1	3000-3750	O-H distensão N-H distensão (simétrica e assimétrica)
2	2927	C-H distensão (assimétrica) – cadeias alifáticas
3	2854	C-H distensão (simétrica) – cadeias alifáticas
4	1733	C=O distensão – grupos COOH
5	1626	C=O distensão do quelato (assimétrica) Amida I
6	1522	Amida II
7	1418	O-H C=O
8	1261	C-S-O -SO ₃ distensão
9	1165	C-N distensão C-O (éter)
10	1036	C-N distensão C-O (álcool)
11	819	S=O

Com a finalidade de se reconhecerem os grupos funcionais envolvidos na biofixação compararam-se os espectros das algas antes e após a biofixação de metais (Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) e Cr(III)) (Figura 3.2). As modificações na superfície da alga podem ser detectadas por alterações na frequência, desaparecimento ou aparecimento de novos picos.

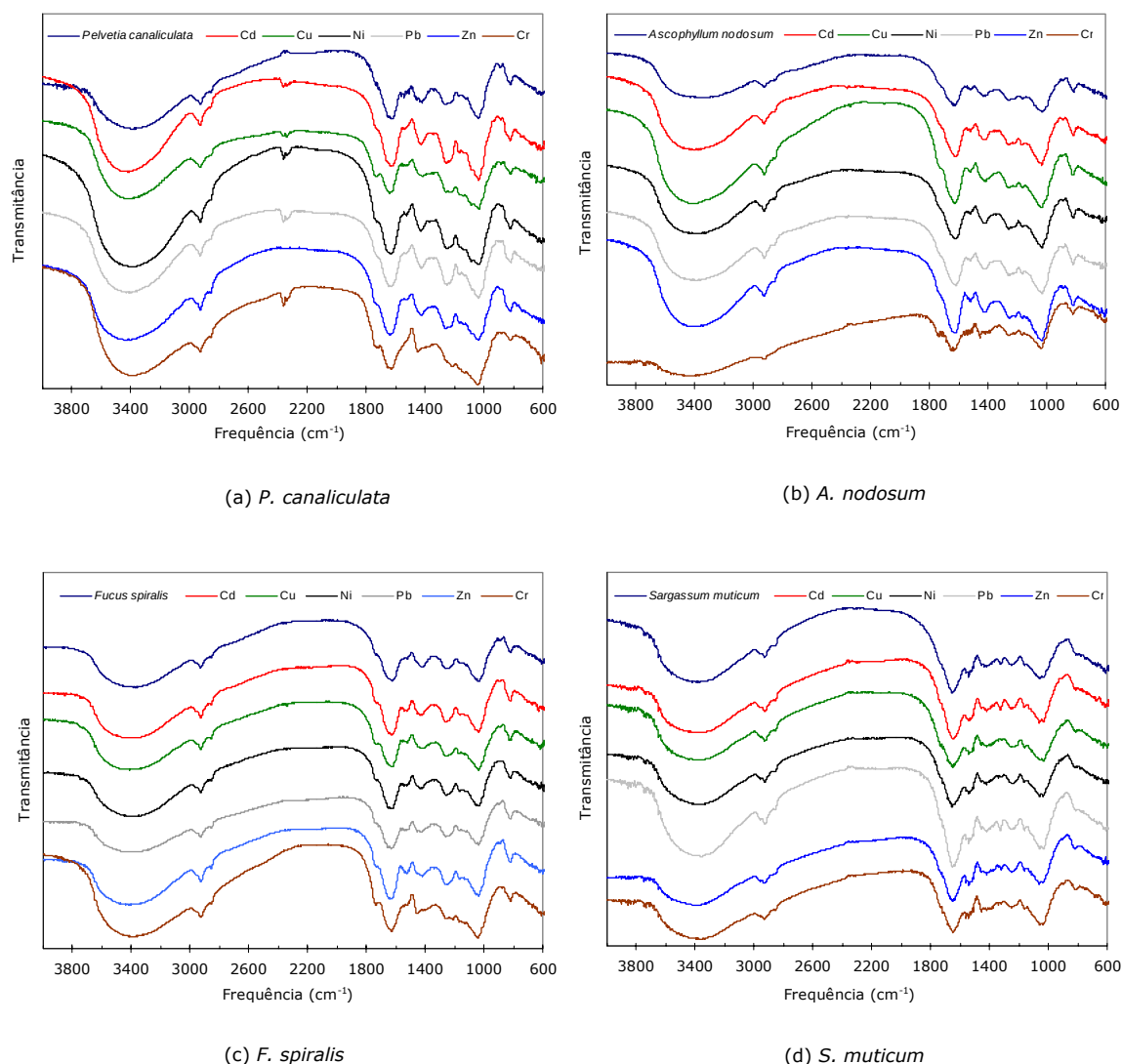


Figura 3.2 Comparação dos espectros de FTIR antes e após a bioacumulação de metais

Continuando a analisar a alga *A. nodosum* e considerando como metal bioacumulado o cobre, verificam-se alterações nas frequências e intensidades de alguns picos característicos. O deslocamento da frequência de 3407 cm^{-1} para 3418 cm^{-1} sugere o envolvimento do grupo amida. O pico a 1626 cm^{-1} (C=O distensão quelato) aumenta de intensidade, sugerindo o envolvimento do grupo carboxilo na bioacumulação. Uma vez que esta zona é característica de deformações -NH (Park *et al.*, 2005), poderá também corresponder a alterações no grupo amino.

O espectro correspondente à bioacumulação do Cr(III) é o que apresenta alterações mais significativas na superfície celular das algas, com exceção do *S. muticum*. A bioacumulação dos restantes metais pela *P. canaliculata*, *S. muticum* e *F. spiralis* parece ser similar à descrita para o Cu(II).

É de realçar que, contrariamente ao observado por Sheng *et al.* (2004) e colocado em dúvida por (Fourest e Volesky, 1996), o pico situado à volta de $1260\text{--}1248\text{ cm}^{-1}$, que representa a distensão do --SO_3 (existente no ácido sulfónico dos polissacarídeos), apenas não sofre variações de frequência para a alga *A. nodosum*. Segundo Matheickal e Yu (1999) estes grupos possuem um forte poder ácido mesmo a baixo valor de pH.

Murphy *et al.* (2007) caracterizaram algas vermelhas, verdes e castanhas e chegaram a conclusões similares a este estudo. Indicam que numa primeira fase da biossorção estão envolvidos os grupos carboxilo, acompanhados com interações significantes nos grupos amino. Observaram que ocorrem interações com alguns grupos --SO_3 para a *F. vesiculosus* e *F. spiralis* e apenas para a última com alguns grupos álcool (hidroxilo) e éter, na ligação ao cobre.

De uma forma resumida pode concluir-se que os espectros das algas reflectem a sua complexa natureza. As bandas mais intensas podem ser atribuídas aos grupos funcionais presentes nas proteínas e nos polissacarídeos, bandas menos intensas correspondem a grupos carboxilo, fenólico e CH_2 . Alguns grupos presentes, nas células da alga, em níveis mais baixos são mais difíceis de detectar. Algumas bandas observadas na região entre $1500\text{ e }400\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas ao grupo fosfato. A análise do espectro FTIR permitiu tirar algumas informações sobre as possíveis ligações entre grupos funcionais da alga e o metal.

3.1.1.5 Titulação potenciométrica

A caracterização ácido-base dos locais ionizáveis presentes na superfície das algas, por titulação potenciométrica, é dificultada pela presença de grupos de diferentes naturezas (SO_3H , COOH , NH_2 , --OH) que conferem uma heterogeneidade química à superfície. A presença de cargas nestes grupos leva ao aparecimento de um campo eléctrico na superfície, e consequentemente, a efeitos electrostáticos que afectam as propriedades ácido-base.

Para valores de pH inferiores a pK_a , os grupos estão na forma neutra, restringindo o acesso dos iões metálicos aos centros activos, devido a forças repulsivas. A pH inferior a pK_a também podem ocorrer fenómenos de complexação (Senthilkumar *et al.*, 2007). Para valores de pH superiores a pK_a , existem grupos carregados negativamente, permitindo a ligação dos catiões metálicos, reduzindo as repulsões electrostáticas e aumentando a remoção de metal.

No sentido de realizar uma determinação qualitativa e semi-quantitativa da natureza e do número de centros activos existentes na alga, foi assumido um modelo que considera uma distribuição contínua dos grupos nas partículas (Anexo B.1). Neste estudo foram considerados dois tipos de ligandos diferentes, os grupos carboxilo (1) e hidroxilo (2).

Na Figura 3.3 são apresentadas as curvas de ajuste do modelo de distribuição contínua aos dados da titulação potenciométrica.

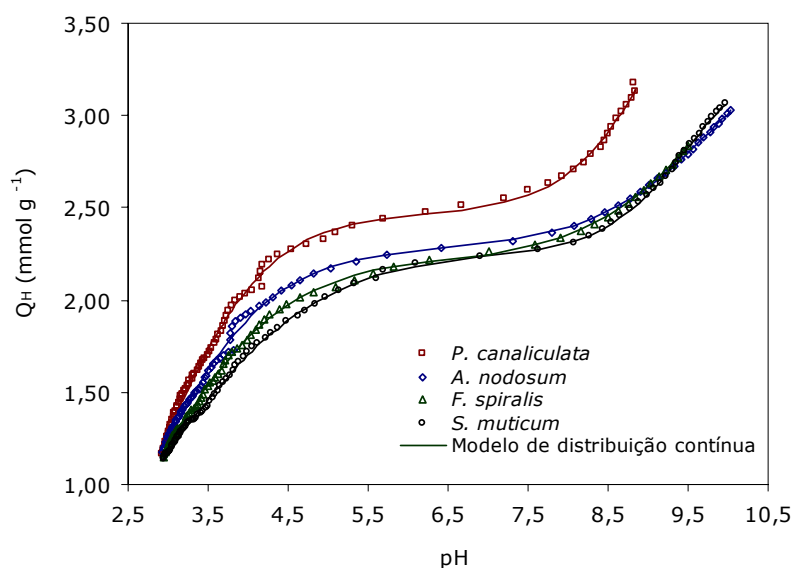


Figura 3.3 Carga da partícula em função do pH para a *P. canaliculata*, *A. nodosum*, *F. spiralis* e *S. muticum*; ajuste do modelo de distribuição contínua ($FI = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$)

As constantes de protonação (pK_a), a concentração máxima de grupos carboxilo (Q_{H1}) e hidroxilo (Q_{H2}) e a medida de heterogeneidade global dos centros activos à espécie (α_H), que varia entre 0 (elevada) e 1, estão representados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Parâmetros do modelo de distribuição contínua para as algas ($FI = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$)

Alga	Q_{H1} (mmol g^{-1})	Q_{H2} (mmol g^{-1})	pK_{a1}	pK_{a2}	α_{H1}	α_{H2}	R^2	$s^2 \times 10^4$ (mmol g^{-1}) ²
<i>P. canaliculata</i>	$2,47 \pm 0,02$	2 ± 1	$2,947 \pm 0,009$	$9,2 \pm 0,6$	$0,67 \pm 0,02$	$0,7 \pm 0,2$	0,998	6,5
<i>A. nodosum</i>	$2,28 \pm 0,02$	$1,5 \pm 0,4$	$2,86 \pm 0,01$	$10,0 \pm 0,4$	$0,61 \pm 0,02$	$0,54 \pm 0,07$	0,999	4,4
<i>F. spiralis</i>	$2,22 \pm 0,02$	$1,6 \pm 0,5$	$2,864 \pm 0,007$	$9,8 \pm 0,4$	$0,554 \pm 0,009$	$0,56 \pm 0,07$	0,999	1,4
<i>S. muticum</i>	$2,267 \pm 0,009$	$1,10 \pm 0,06$	$2,927 \pm 0,007$	$9,47 \pm 0,05$	$0,443 \pm 0,006$	$0,86 \pm 0,05$	0,999	1,4

Os valores de pK_{a1} determinados situam-se no início da zona (pH 3,0 a 5) em que os grupos carboxilo geram uma carga negativa na superfície das algas, permitindo interações electrostáticas com os metais (Murphy et al., 2007). Os grupos hidroxilo presentes nos polissacarídeos apresentam pK_a entre 9,5 e 13 (Volesky, 2003), o que está de acordo com os valores obtidos para as algas em estudo. As proteínas das algas também participam na biossorção do metal entre pH 6 - 9, com pK_a à volta de 8. Os grupos sulfato apenas contribuem para a ligação do metal a baixos valores de pH, com um pK_a típico na gama de 1,0 a 2,5 (Sheng et al., 2004). Nesta zona não é fácil detectar os grupos por titulação, no entanto, foi confirmada a sua presença nos espectros de FTIR (Tabela 3.2).

A quantidade mais elevada de grupos carboxilo é registada para a *P. canaliculata* (2,5 mmol g⁻¹) e a mais baixa para a *F. spiralis* (2,2 mmol g⁻¹). As algas *A. nodosum* e *S. muticum* apresentam o valor de 2,3 mmol de g⁻¹. Os grupos hidroxilo existem em menor quantidade, variando entre 1,1 (*S. muticum*) e 2 mmol g⁻¹ (*P. canaliculata*).

A partir dos valores de α_H , conclui-se que a *S. muticum* foi a alga que apresenta os grupos carboxilos mais heterogéneos e os hidroxilos mais homogéneos. As restantes algas apresentam heterogeneidades aproximadas para os dois grupos funcionais.

Fourest e Volesky (1996) investigaram o mecanismo de complexação de metais pesados pela alga *Sargassum fluitans* usando diferentes técnicas. Os resultados de titulações potenciométricas e condutimétricas indicaram a existência de grupos funcionais fortemente ácidos (0,25 ± 0,05 meq g⁻¹) e fracamente ácidos (2,00 ± 0,05 meq g⁻¹). A identificação química efectuada confirma a existência de grupos sulfonados (0,27 ± 0,03 meq g⁻¹) e alginato (45 % do peso seco) correspondendo a 2,25 mmol de grupos carboxilo por grama de biomassa. Os autores atribuem a baixa remoção, mas não desprezável, de cádmio a pH 2,0 aos grupos ácidos fortes, como os grupos sulfónicos existentes na fucoidina (10 % dos grupos titulados).

Kratochvil e Volesky (1998a) provaram a correlação existente entre o grau de bloqueio dos grupos carboxilo (-COOH) e o correspondente decréscimo na biossorção de metais pela alga *Sargassum fluitans*, e confirmaram a contribuição de grupos sulfato fortemente ácidos (R-SO₃⁻) da fucoidina.

Senthilkumar et al. (2007) referem a existência de dois pontos de inflexão na curva de titulação da alga castanha *Turbinaria conoides*, correspondentes aos valores de pK_a de 4,4 (grupo carboxilo) e 8,8 (grupo amina). A quantidade de grupos ácidos determinada foi de 4,1 mmol g⁻¹. Para a alga verde, *Chlamydomonas reinhardtii*, Kiefer et al. (1997)

atribuem o $pK_a = 4,9$ aos grupos COOH e o $pK_a = 9,0$ aos grupos amina, apresentando uma capacidade de $0,97 \text{ mmol g}^{-1}$.

Vários autores usam modelos que consideram apenas a existência de um pK_a . A *Cystoseira baccata* (Lodeiro *et al.*, 2006a) apresenta um total de grupos ácidos de $2,2 \text{ mmol g}^{-1}$, com $pK_a = 3,6$. O valor da capacidade é 2,5 vezes superior à capacidade obtida para os metais. Este facto é explicado pelos autores pela combinação de dois factores. Primeiro, os iões potássio, magnésio, cálcio e sódio competem com os centros activos, diminuindo o número de ligações com o metal. Segundo, mais do que um grupo ácido pode estar envolvido na remoção.

Três espécies diferentes de *Fucus* (*ceranoides*, *serratus*, *vesiculosus*) apresentam um total de grupos funcionais entre 2,9 e $2,4 \text{ mmol g}^{-1}$ e pK_a de 3,7 (Herrero *et al.*, 2006). Para a *F. spiralis*, encontrou-se $pK_a = 3,49$ (Cordero *et al.*, 2004). Para o total de ácidos fracos para as algas *Bifurcaria bifurcata* ($pK_a = 3,84$), *Saccorhiza polyschides* ($pK_a = 3,98$), *P. canaliculata* ($pK_a = 3,63$), *A. nodosum* ($pK_a = 3,54$) e *Laminaria ochroleuca* ($pK_a = 3,62$), obteve-se 2,85, 3,00, 2,43, 2,81 e $3,33 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente (Lodeiro *et al.*, 2005a).

Para seis espécies de *Sargassum* o valor médio da quantidade de centros activos foi calculado como sendo $1,9 \text{ mmol g}^{-1}$ (Davis *et al.*, 2000).

Murphy *et al.* (2007) identificaram vários valores de pK_a , usando como método a primeira derivada da curva de titulação.

Para forças iónicas muito elevadas, $\text{NaNO}_3 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, Lima e Masini (1999) registaram alterações conformacionais significativas (confirmadas por microscopia electrónica de varrimento) com ruptura da parede celular; na titulação foi contabilizado o material proteico do interior da célula. Para concentrações de $\text{NaNO}_3 \text{ } 0,01$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, as constantes para os vários locais ionizáveis sofreram pouca influência.

Os espectros de infravermelho e a titulação potenciométrica possibilitam a caracterização dos diferentes grupos funcionais detectados na superfície da alga, dependendo do método usado. A espectroscopia FTIR indica um elevado número de grupos funcionais, como os grupos -OH dos hidratos de carbono, que não são relevantes na biossorção. A interpretação dos valores de pK_a é uma alternativa para avaliar a importância dos grupos funcionais.

3.1.2 Caracterização física

Os parâmetros geralmente usados para a caracterização de partículas são o tamanho, a área superficial específica, o volume específico de poros, a distribuição de tamanho de poros e a densidade. Devido à complexidade da maioria dos sólidos porosos, não é surpreendente que os resultados obtidos por diferentes técnicas não sejam concordantes (Teixeira *et al.*, 2001). Os métodos utilizados devem ser considerados sobre tudo para fins comparativos e de análise complementar, dado que para alguns deles não existe a respectiva base teórica (Robens *et al.*, 2002).

3.1.2.1 Porosidade, distribuição do tamanho de poros e densidades

A porosidade é definida como a fracção de volume aparente da amostra que é ocupada por poros ou espaços vazios. O termo porosidade pode ser aplicável a alguns tipos de biomassa (algumas plantas, turfa, etc), embora não seja aplicável a outros (estruturas em gel, material celular). A distribuição de tamanhos de poros permite determinar a fracção de espaços vazios dentro de uma partícula correspondente a microporos ($d_p < 20 \text{ \AA}$), mesoporos ($20 - 500 \text{ \AA}$) e macroporos ($> 500 \text{ \AA}$). As dimensões dos poros influenciam tanto a capacidade de adsorção como a cinética, embora as relações sejam complexas. A massa específica corresponde à razão entre a massa e o volume (real ou aparente).

Por porosimetria de mercúrio obteve-se o diâmetro médio dos poros em volume (d_v), a distribuição de tamanho de poros (Figura 3.4) e a massa volúmica aparente (ρ_{aparente}). A técnica consiste na intrusão de mercúrio nos poros por aumento da pressão e é aplicável a materiais com poros entre 3 nm até 300 μm (Robens *et al.*, 2002). A massa volúmica real (ρ_{real}) foi determinada por picnometria de hélio.

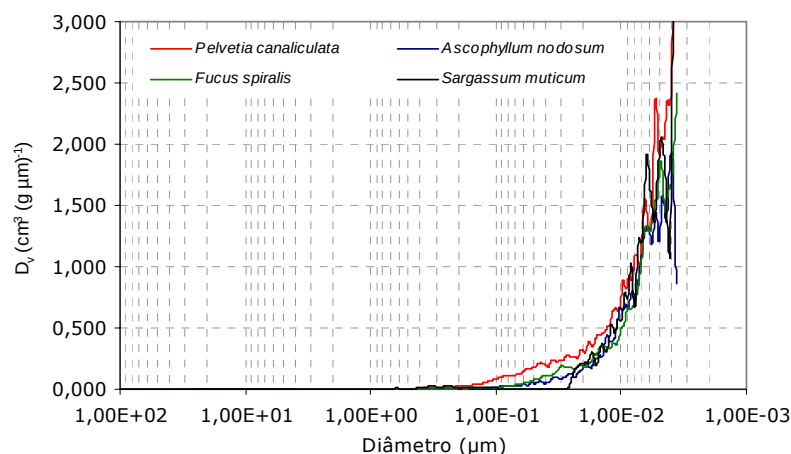


Figura 3.4 Resultados experimentais de porosimetria de mercúrio para as algas

A *P. canaliculata* apresenta o valor mais elevado para o diâmetro médio de poros em volume; as outras algas têm praticamente valores idênticos. Analisando as curvas da Figura 3.4 (diferencial do volume de mercúrio intrudido em função do diâmetro de poro, normalizado pela massa), correspondente à distribuição do tamanho dos poros, verifica-se a existência de poros na zona de $5 \times 10^{-1} \mu\text{m}$ a $5 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ (macroporos e mesoporos). Contudo, considerando que o volume de mercúrio intrudido foi muito baixo (entre 0,02 e 0,04 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), estas determinações apresentam um erro muito elevado (volume de mercúrio considerado aceitável: $> 0,5 \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$).

Os resultados das análises efectuadas são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Propriedades físicas das algas

Alga	V_{Hg} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	ρ_{real} (g cm^{-3})	ρ_{aparente} (g cm^{-3})	ϵ_p (%)	d_v (μm)
<i>P. canaliculata</i>	0,0394	1,502	1,480	5,691	$1,61 \times 10^{-2}$
<i>A. nodosum</i>	0,0184	1,572	1,562	2,827	$1,19 \times 10^{-2}$
<i>F. spiralis</i>	0,0198	1,552	1,538	3,025	$1,19 \times 10^{-2}$
<i>S. muticum</i>	0,0228	1,520	1,507	3,358	$1,22 \times 10^{-2}$

V_{Hg} – volume de mercúrio intrudido; ρ_{real} – massa volúmica real; ρ_{aparente} – massa volúmica aparente, ϵ_p – porosidade intraparticular e d_v – diâmetro médio dos poros em volume

A porosidade (ϵ_p) determinada por porosimetria de mercúrio apresenta um valor superior à porosidade teórica $\epsilon_T = (\rho_{\text{real}} - \rho_{\text{aparente}}) / \rho_{\text{real}} \times 100$. Esta diferença (entre 70 e 77 %) pode ser justificada pelo facto de se utilizar uma técnica diferente para a determinação da densidade real, a picnometria de hélio, que também apresenta algumas limitações/dificuldades experimentais (nomeadamente a utilização de pouca quantidade de amostra).

Leusch e Volesky (1995) referem para a alga *Sargassum fluitans* uma massa volúmica aparente de 0,53 g cm^{-3} , uma porosidade de 0,43 e um diâmetro médio de poro de 194 μm , valores bastante superiores aos determinados para as algas em estudo.

Volesky (2003) considera a porosimetria de mercúrio questionável devido à natureza do material e às possíveis alterações nas partículas à medida que a pressão de mercúrio aumenta. Vílar (2006) verificou que para diâmetros inferiores a 0,1 μm a estrutura dos poros da alga *Gelidium* colapsa, devido ao material ser bastante deformável.

Tendo em consideração as limitações atrás referidas, os valores apresentados na Tabela 3.4 devem ser considerados a título indicativo.

3.1.2.2 Área superficial

A área superficial (A_s), definida como a superfície de sólido acessível por unidade de massa de sólido, é mais importante do que a massa para se entender e interpretar as propriedades de adsorção de um sólido.

Existem duas categorias de métodos para obter a A_s : (i) determinação física do tamanho e morfologia das partículas do sólido e (ii) medida da adsorção de um gás (azoto) ou moléculas de um soluto com dimensões conhecidas (azul de metileno) e interpretação dos resultados com um determinado modelo de adsorção (He e Tebo, 1998). A interferência da fase circunvizinha é especialmente problemática para o método da isotérmica de adsorção/dessorção do azoto, uma vez que a superfície é modificada pela secagem por vácuo antes da adsorção de azoto. Dada a limitação deste método, foi substituído pela porosimetria de mercúrio. O método de adsorção do azul de metileno em fase líquida foi adoptado para vários sólidos naturais: carvão activado, carvão, grafite, sílica, argilas e algas (Kaewprasit *et al.*, 1998; Rubin *et al.*, 2005; Santamarina *et al.*, 2002). Se houver *swelling*, os métodos de medida que usam material seco dão menores valores para a área específica, sendo necessário implementar técnicas que usem suspensões aquosas (Santamarina *et al.*, 2002).

Wang *et al.* (2005) referem que a molécula azul de metileno tem uma secção mínima de cerca de 0,8 nm (8×10^{-4} μm) e não entra nos poros com diâmetro inferior a 1,3 nm ($1,3 \times 10^{-3}$ μm). Confirma-se pela distribuição do tamanho dos poros que todos os poros do bioissorvente estão acessíveis às moléculas de azul de metileno.

A área superficial das partículas das algas foi determinada por porosimetria de mercúrio e por adsorção de azul de metileno (Anexo B.2), apresentando-se na Tabela 3.5 os resultados obtidos, considerando as duas áreas extremas de cobertura de uma molécula de azul de metileno, 24,7 e 130 $\text{\AA}^2$ (Santamarina *et al.*, 2002).

Tabela 3.5 Área superficial específica determinada pelo método de azul de metileno e intrusão de mercúrio

	A_s ($m^2 g^{-1}$)		
	Método azul de metileno		Intrusão de mercúrio
	130 Å ²	24,7 Å ²	
<i>P. canaliculata</i>	1599	304	9,80
<i>A. nodosum</i>	1462	277	6,18
<i>F. spiralis</i>	1068	203	6,69
<i>S. muticum</i>	1270	241	7,46

Os valores obtidos pelos dois métodos apresentam discrepâncias bastantes elevadas. Também não são conclusivos numa análise comparativa das algas, podendo apenas considerar-se que a *P. canaliculata* apresenta a área superficial específica mais elevada por qualquer dos métodos.

As áreas específicas determinadas pelo método de azul de metileno são próximas das encontrados na bibliografia para carvões activados (Kannan e Sundaram, 2001). Wang *et al.* (2005) estudaram a remoção do azul de metileno por vários tipos de carvão activado. Considerando a área da molécula de azul de metileno de 162 Å², obtiveram valores entre 503 e 1449 m² g⁻¹.

Os resultados obtidos poderão ser explicados da seguinte forma: as partículas das algas em solução aquosa aumentam de volume, “abrindo” os poros que no estado seco não estavam acessíveis, favorecendo a adsorção das moléculas de azul de metileno; poderá existir adsorção em multicamada; o corante poderá ser fixado por biossorção e não são de excluir as limitações experimentais que podem ter contribuído para os resultados obtidos.

Rubin *et al.* (2005) e Rey-Castro *et al.* (2004) obtiveram valores de área específica para a alga *S. muticum* de 400 m² g⁻¹ e 537 m² g⁻¹ (área da molécula de azul de metileno de 108 Å²). Para a *Chaetophora elegans* obteve-se apresenta uma área superficial de 3,90 m² g⁻¹, usando o método de BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Andrade *et al.*, 2005).

3.1.2.3 Distribuição granulométrica

A Figura 3.5, correspondente à distribuição granulométrica, mostra que existem partículas entre aproximadamente 1 µm e 1,5 mm. A maior quantidade de partículas situa-se para cada uma das algas nas seguintes gamas: 600 a 1 200 µm para a *P. canaliculata*,

2 a 30 μm para a *A. nodosum* e 1 a 10 μm para a *F. spiralis* e *S. muticum*. A existência de partículas com dimensões superiores aos peneiros utilizados na fase de separação (0,5-1 mm) poderá ser justificada pelo facto de a geometria das partículas não ser esférica (Figura 3.6, pág. 89).

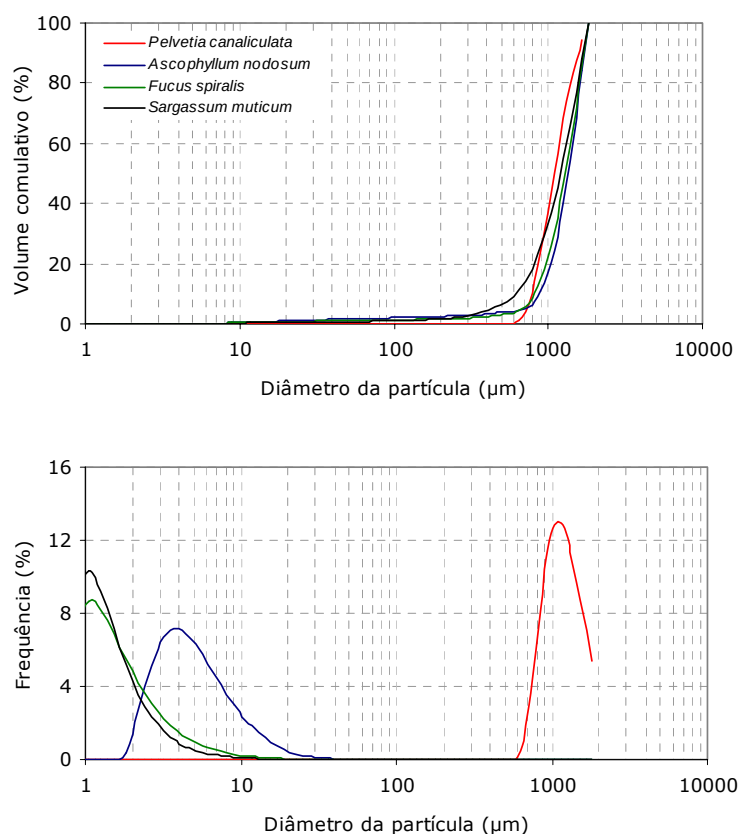


Figura 3.5 Distribuição granulométrica das algas (0,5-1 mm)

O grande número de pequenas partículas poderá ser explicado pela existência de “poeiras” que não foram completamente separadas (Figura 3.9, pág. 92). Esta limitação pode estar relacionada com a propensão que as partículas secas têm para se agregarem e da obstrução das malhas dos peneiros por colmatagem, apesar da vibração ser considerável. É importante referir que, com o intuito de eliminar este problema, se usaram, sempre, condições similares em cada ciclo de peneiração (o mesmo tempo e aproximadamente a mesma massa inicial de biossorvente).

O diâmetro esférico equivalente médio das partículas (d_p - diâmetro do círculo cuja área é igual à área projectada pela partícula) varia em torno de 1,3-1,4 mm (Tabela 3.6).

Tabela 3.6 Diâmetro médio das partículas de algas

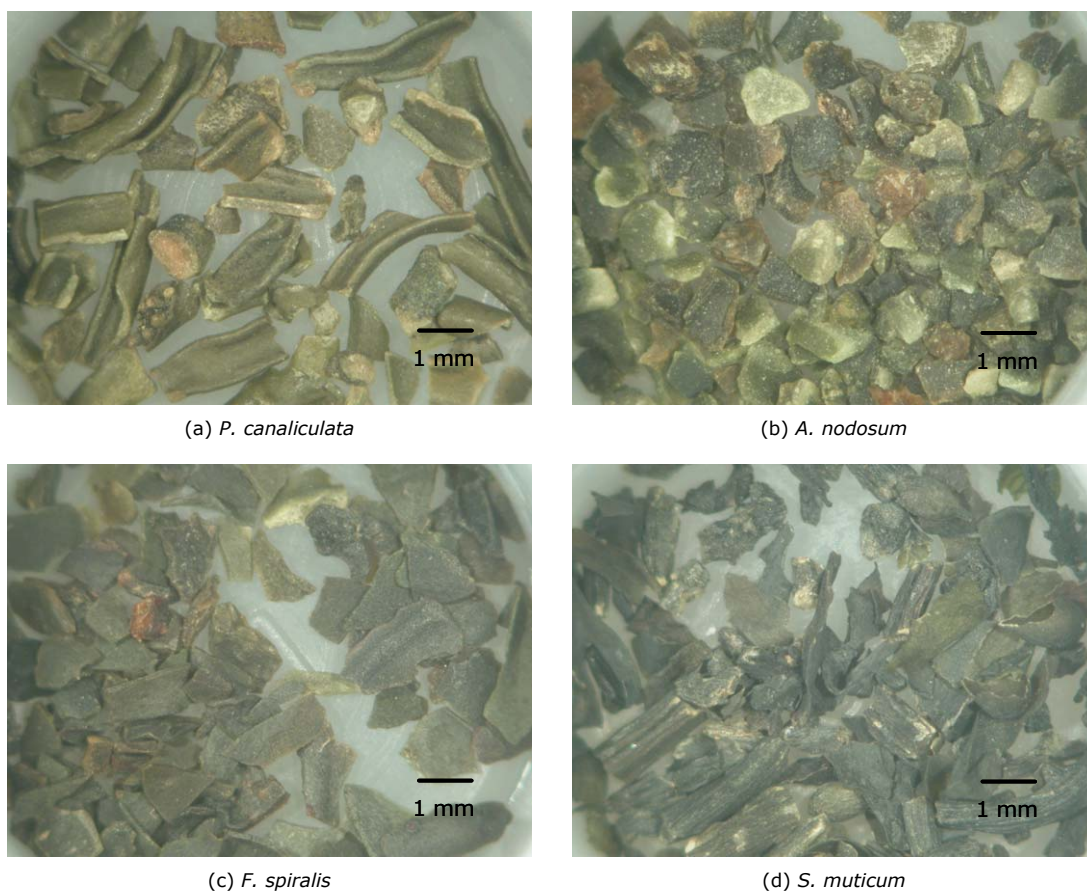
Alga	d_p (mm)
<i>P. canaliculata</i>	1,434
<i>A. nodosum</i>	1,434
<i>F. spiralis</i>	1,379
<i>S. muticum</i>	1,278

3.1.3 Caracterização morfológica

3.1.3.1 Morfologia das algas antes da bioissorção

3.1.3.1.1 Observação à Lupa

O estudo morfológico iniciou-se com a observação das algas à Lupa (Figura 3.6) verificando-se uma heterogeneidade bastante acentuada relativamente ao tamanho e à “forma”.

**Figura 3.6** Observação das algas à lupa estereoscópica

3.1.3.1.2 Observação por microscopia electrónica de varrimento

As superfícies de corte (Figura 3.7) obtidas por microscopia electrónica de varrimento (SEM) mostram a existência de espessuras diferentes para cada alga. É de realçar, que as imagens correspondente às algas *P. canaliculata*, *A. nodosum* e *F. spiralis* [Figura 3.7 (a), (b) e (c)] possuem a mesma ampliação de $\times 200$ e a imagem do *S. muticum* [Figura 3.7 (c)] de $\times 2000$. A variedade de espessuras e tamanhos verificada por observação à Lupa é confirmada por microscopia de varrimento.

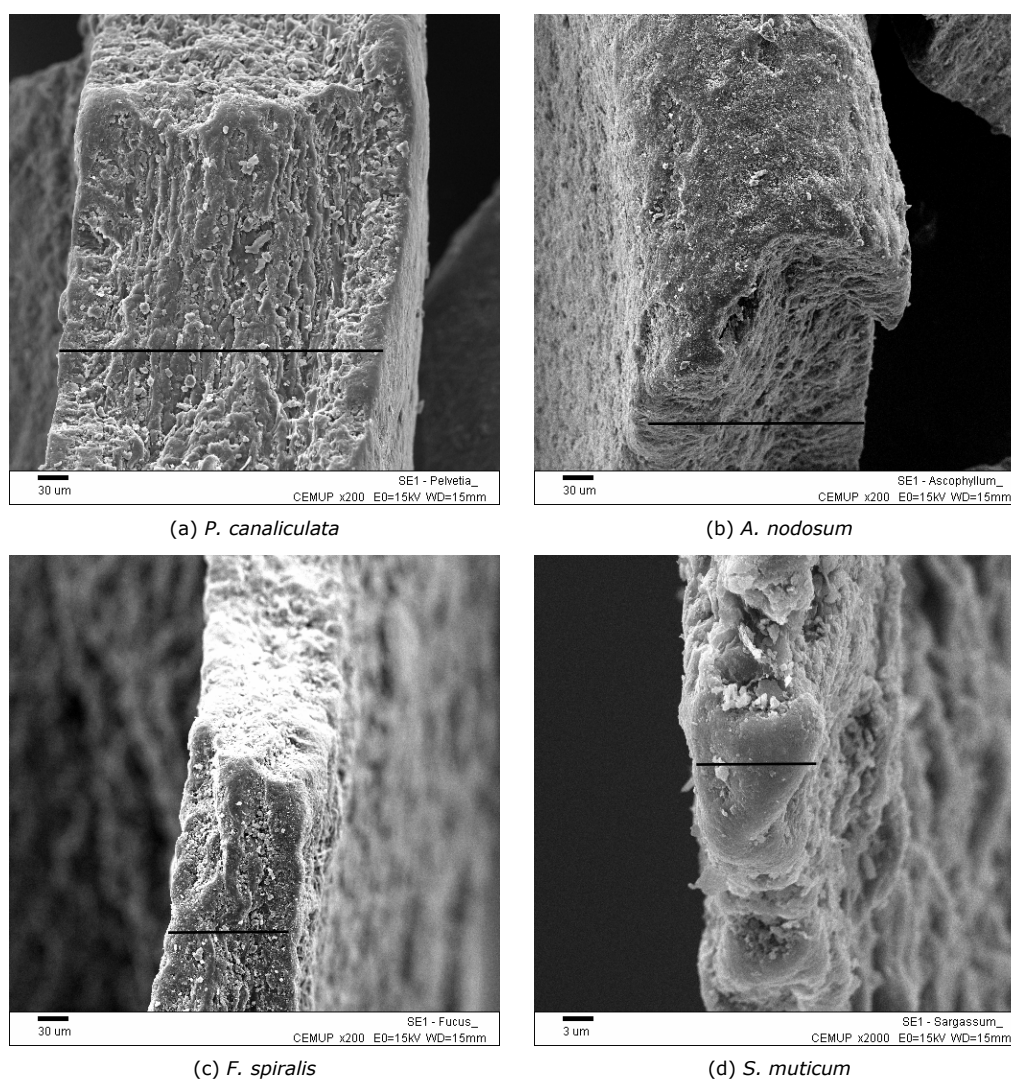


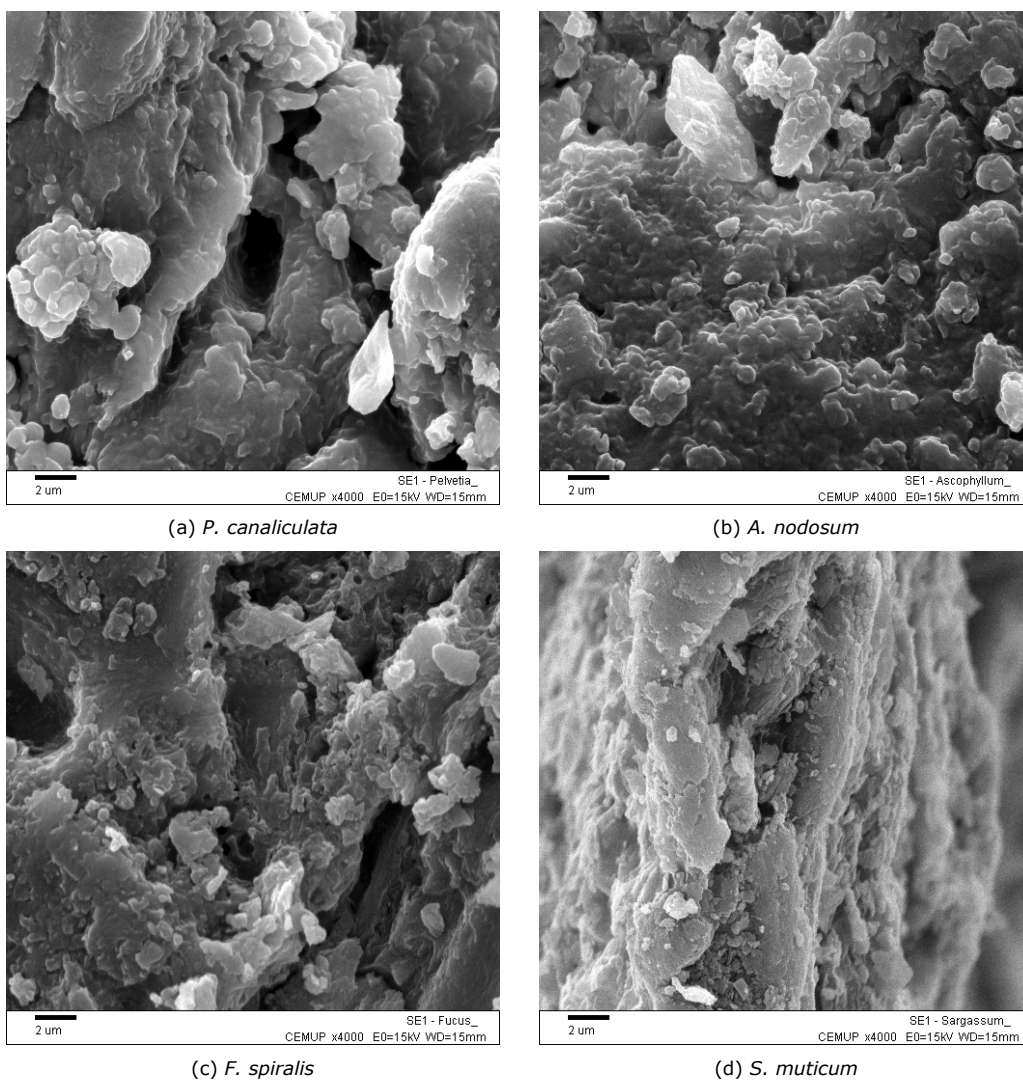
Figura 3.7 Espessura das partículas de algas, obtidas por SEM

As espessuras médias das partículas das diferentes algas, estão indicadas na Tabela 3.7.

Na Figura 3.8 com uma amplitude $\times 4000$, correspondente ao corte transversal, observa-se uma estrutura porosa com grande variedade de diâmetros. As fibras/cilindros apresentam um aspecto desorganizado.

Tabela 3.7 Espessura média das algas determinadas por SEM

Alga	Espessura (μm)
<i>P. canaliculata</i>	236
<i>A. nodosum</i>	343
<i>S. muticum</i>	12
<i>F. spiralis</i>	129

**Figura 3.8** Análise da superfície de corte das algas por SEM

Yu *et al.* (2000) compararam a morfologia da macroalga marinha *Durvillaea potatorum* quando se usam diferentes processos de secagem: ao natural e em estufa a 60 °C durante 24 horas. Verificaram que para a secagem forçada, as fibras/cilindros sofreram colapso (*shrinkage*) ficando portanto com um aspecto muito pouco definido.

A influência da temperatura de secagem nas algas castanhas, *Sargassum natans*, *Fucus vesiculosus* e *Ascophyllum nodosum*, foi estudada por Holan *et al.* (1993). Verificaram que

temperaturas de secagem abaixo de 100 °C não afectam o desempenho da biomassa, no entanto, consideraram ser preferível efectuar secagens a temperaturas inferiores a 50 °C.

A Figura 3.9 dá uma ideia geral da superfície das algas (ampliações de $\times 2000$ e $\times 4000$). A superfície apresenta uma estrutura escamosa com pequenos fragmentos. Estes fragmentos poderão ser “poeiras” resultantes da própria alga e/ou cristais de cloreto de sódio.

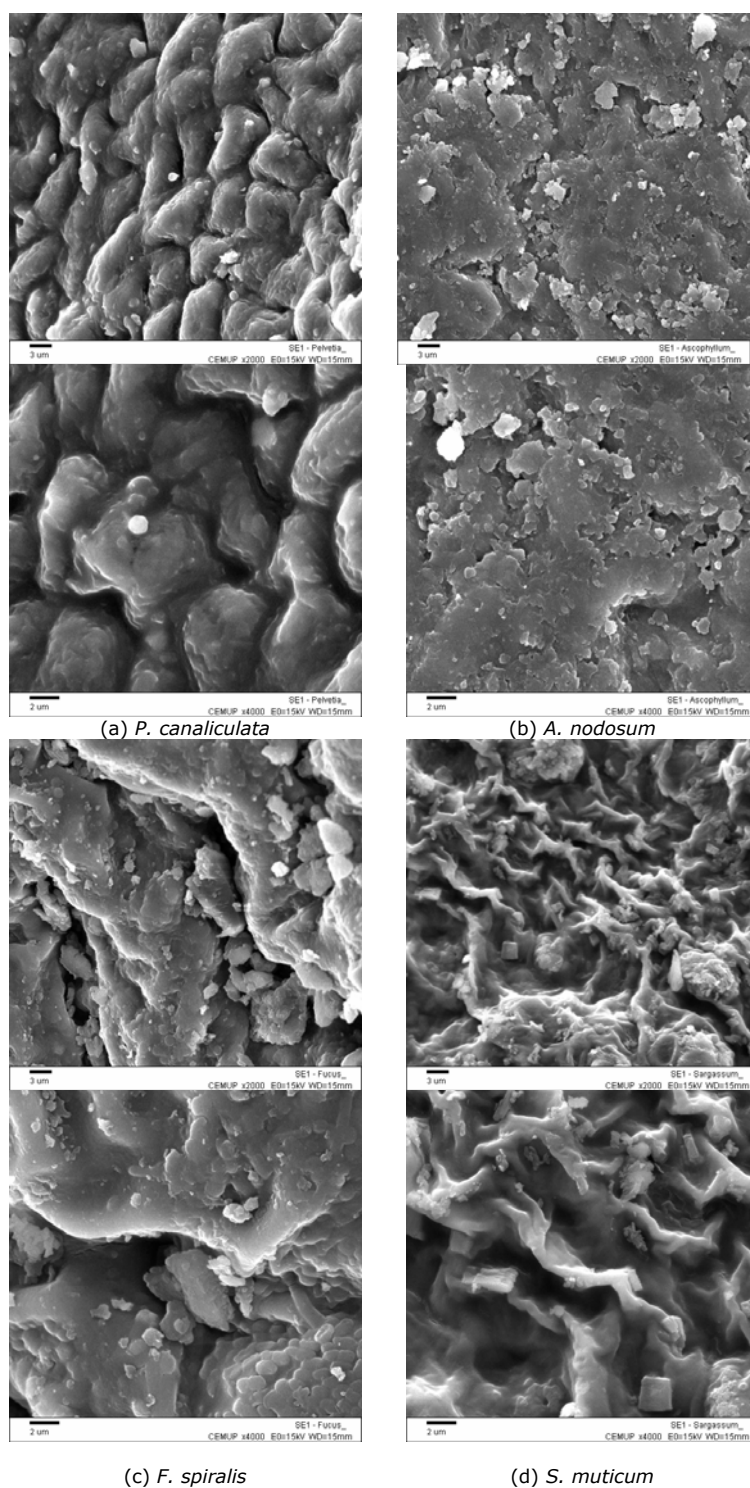


Figura 3.9 Análise da superfície das algas por SEM

No decorrer da análise morfológica, ensaiaram-se ampliações mais elevadas, mas sem êxito. Por este motivo limitaram-se as ampliações a $\times 4000$. Por microanálise de raios X obteve-se informação sobre a composição elementar das algas que deve ser apenas utilizada para efeitos comparativos. É visível na Figura 3.10 a existência de sódio, magnésio, potássio, alumínio, cloro, oxigénio, carbono, enxofre e silício.

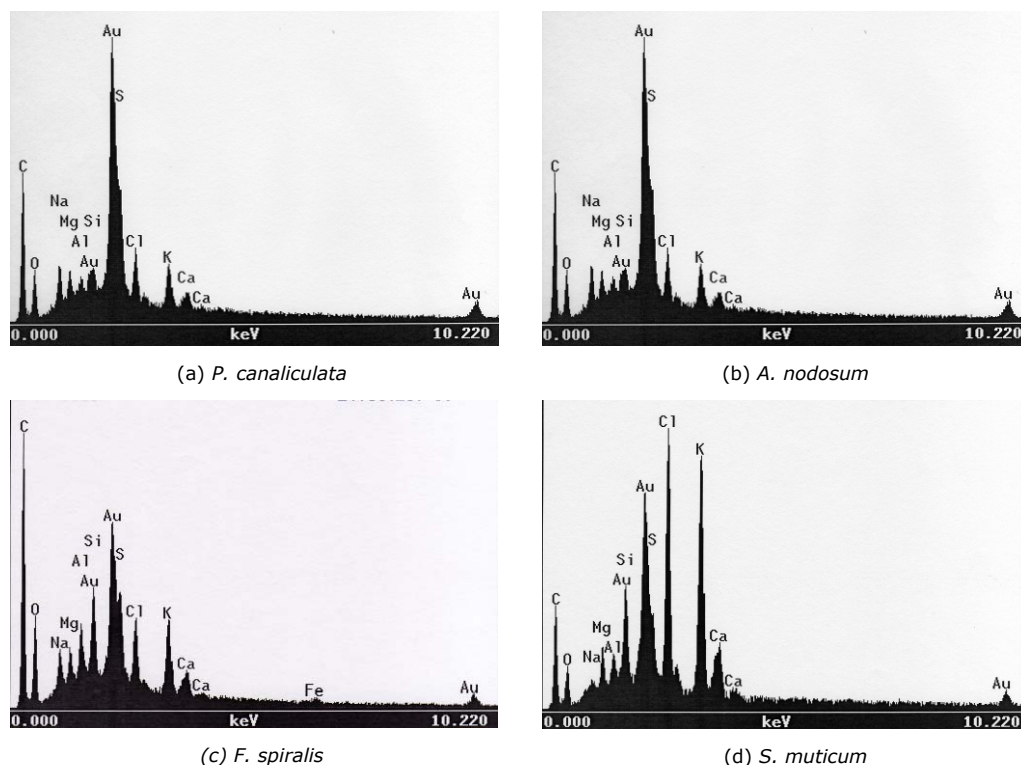


Figura 3.10 Análise química por microanálise de raios X apresentando os principais constituintes das algas

Como se referiu, a título meramente comparativo, apresentam-se na Tabela 3.8 os principais constituintes das algas. Comparando estes valores com os referidos na Tabela 3.1 (pág. 76) verifica-se que, com excepção do alumínio e ferro, os elementos encontram-se dentro da mesma ordem de grandeza. Como seria de esperar o elemento mais abundante é o carbono. A *P. canaliculata* e *A. nodosum* apresentam valores muito semelhantes para todos os elementos. A *S. muticum* parece ter na sua constituição maior quantidade de cloro e potássio do que as outras algas.

Tabela 3.8 Principais elementos constituintes das algas

Elemento	% massa			
	<i>P. canaliculata</i>	<i>A. nodosum</i>	<i>F. spiralis</i>	<i>S. muticum</i>
C	70	70	68	56
O	16	14	17	10
Na	2	2	2	0,2
Mg	1	1	1	1
Al	0,3	0,5	0,5	1
Si	0,4	1	1	2
S	6	5	5	2
Cl	1	3	1	11
K	3	3	3	14
Ca	2	1	1	3
Fe	0,2	0,2	0,4	0,3

3.1.3.2 Morfologia das algas após bioissorção

Na Figura 3.11 estão representadas as imagens obtidas para a *P. canaliculata* antes dos ciclos de bioissorção/dessorção (1) e após três tipos de ensaios em coluna: (2) bioissorção com Ni(II); (3) um ciclo de bioissorção/dessorção [solução de cobre/HCl_{aq} (1 mol L⁻¹)] e (4) dois ciclos de bioissorção/dessorção [Efluente real/HCl_{aq} (1 mol L⁻¹)].

As alterações observadas na alga *P. canaliculata* antes e depois de sujeita ao processo de bioissorção são bastantes visíveis. Em geral, depois do processo de bioissorção, a alga torna-se muito mais “dobrada”, a superfície fica mais enrugada, as poeiras desaparecem (Figura 3.11 (b) e (c)) e a espessura diminui na ordem dos 60%. A concavidade passa a ter, dependendo do ensaio, uma estrutura com filamentos inter-ligados (Figura 3.11 (a₂)) ou uma estrutura em forma de alvéolos (Figura 3.11 (b₃ e b₄)).

Algumas das modificações mencionadas foram observadas por Raize *et al.* (2004) para a alga *Sargassum vulgaris*. Para a alga *Durvillaea potatorum*, Yu *et al.* (2000), não detectaram diferenças significativas na morfologia após o processo de bioissorção.

Nas amostras de bioissorção com níquel, Figura 3.11 (a₂), observaram-se pontos “escuros” que sugeriam a presença de níquel. No entanto, após a visualização das imagens obtidas com electrões retrodifundidos a hipótese anteriormente citada não foi validada, já que neste tipo de imagem a existência de metais é detectada por zonas brilhantes. O

aparecimento de rugas pode ser explicado pelas secagens e pelo uso do HCl_{aq} como dessorvente.

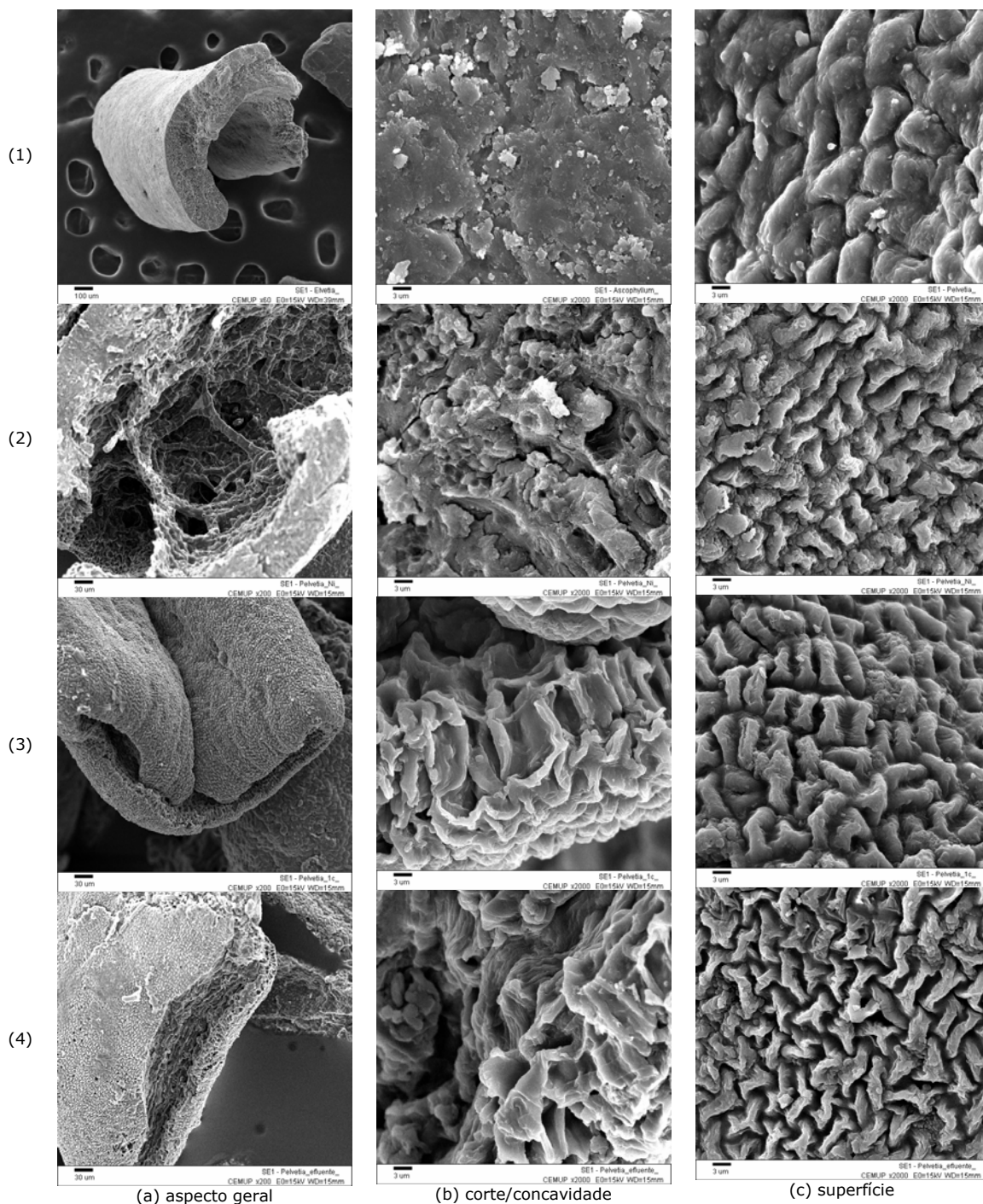


Figura 3.11 Comparação por SEM da *P. canaliculata* antes e depois da bioadsorção

[(1) sem bioadsorção; (2) após bioadsorção com Ni(II) ; (3) após 1 ciclo bioadsorção/dessorção; (4) após 2 ciclos bioadsorção/dessorção]

Comparando os espectros da alga antes (Figura 3.10, pág. 93) e depois da biossorção com níquel (Figura 3.12(a)) detecta-se o desaparecimento/diminuição de magnésio, alumínio, cloro, potássio e cálcio. Confirma-se a existência de níquel, como seria de esperar. O espectro obtido após dessorção do níquel com HCl_{aq} (Figura 3.12(b)) já não mostra este elemento.

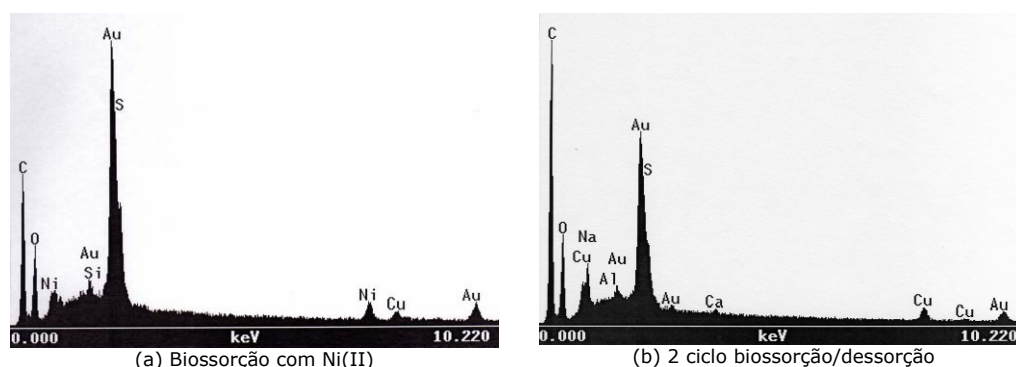


Figura 3.12 Principais constituintes da *P. canaliculata* depois do processo de biossorção

Os valores correspondentes aos espectros de microanálise de raios X são referidos na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 Principais elementos constituintes da *P. canaliculata* natural, após biossorção biossorção de Ni(II) e após dessorção com HCl_{aq}

Elemento	% Massa			
	Antes da biossorção	Após biossorção com Ni(II)	Após 1 ciclo biossorção/dessorção	Após 2 ciclo biossorção/dessorção
C	70	64	76	73
O	16	17	19	16
Na	2	1	nd	2
Mg	1	0,1	nd	nd
Al	0,3	0,2	0,2	nd
Si	0,4	0,1	0,2	0,1
S	6	4	3	2
Cl	1	0,2	nd	nd
K	3	nd	nd	nd
Ca	2	0,3	nd	0,2
Fe	0,2	0,3	0,1	nd
Cu	nd	5	0,2	6
Ni	nd	8	nd	nd

nd – não detectável

3.2 ESTUDO COMPARATIVO DAS ALGAS

Este estudo teve como finalidade comparar o comportamento de diferentes algas - *Pelvetia canaliculata*, *Sargassum muticum*, *Ascophyllum nodosum* e *Fucus spiralis* - como bioissorventes de diferentes iões metálicos - Cu(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) e Cr(III). Foram realizados estudos cinéticos que permitiram determinar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio e as capacidades de bioissorção nas condições seleccionadas. Todas as experiências foram realizadas nas mesmas condições experimentais: pH 4,00, agitação magnética a 500 rpm, concentração inicial de metal de aproximadamente 100 mg L⁻¹, relação massa de bioissorvente/volume de solução de 2,00 g L⁻¹ e temperatura de 25 °C.

3.2.1 Cinética de bioissorção

O estudo cinético representa o primeiro passo na determinação da inter-dependência entre fenómenos de equilíbrio e de transferência de massa, permitindo estabelecer um modelo predictivo do comportamento da sorção. Desta forma é possível conhecer a difusividade intraparticular (ou coeficiente de difusão).

Os ajustes dos modelos de reacção (modelo de pseudo 1ª ordem (equação 1.2, pág. 46) e modelo de pseudo 2ª ordem (equação 1.5, pág. 46)) e de difusão (modelo Weber e Morris (equação 1.7, pág. 47) e modelo HSDM (equação 1.9, pág. 48)) aos valores experimentais até 3 h de tempo de contacto (com excepção do modelo de Weber e Morris), estão representados nas Figura 3.13 a Figura 3.16. O ajuste dos modelos foi efectuado por regressão não linear usando o software *Fig P 2.5 da Biosoft*.

Apresentam-se e discutem-se adiante os valores obtidos para os parâmetros dos diferentes modelos. As curvas cinéticas podem ser divididas em duas fases, uma primeira fase bastante rápida (0 - 30 min) e uma segunda fase lenta (30 - 180 min). Na fase rápida observa-se que mais de 35 % da capacidade de bioissorção do metal em equilíbrio ocorre nos primeiros 10 min, chegando mesmo a atingir cerca de 80 % para *S. muticum* na bioissorção do níquel e para *F. spiralis* na bioissorção do chumbo e cobre (Figura 3.17). Após 30 min de bioissorção, com excepção dos sistemas Cd(II)/*S. muticum* e Cu(II) e Cd(II)/*A. nodosum*, atingiu-se mais de 80 % da capacidade de bioissorção em equilíbrio. O tempo de equilíbrio para os diferentes sistemas varia entre 1 h e 2 h.

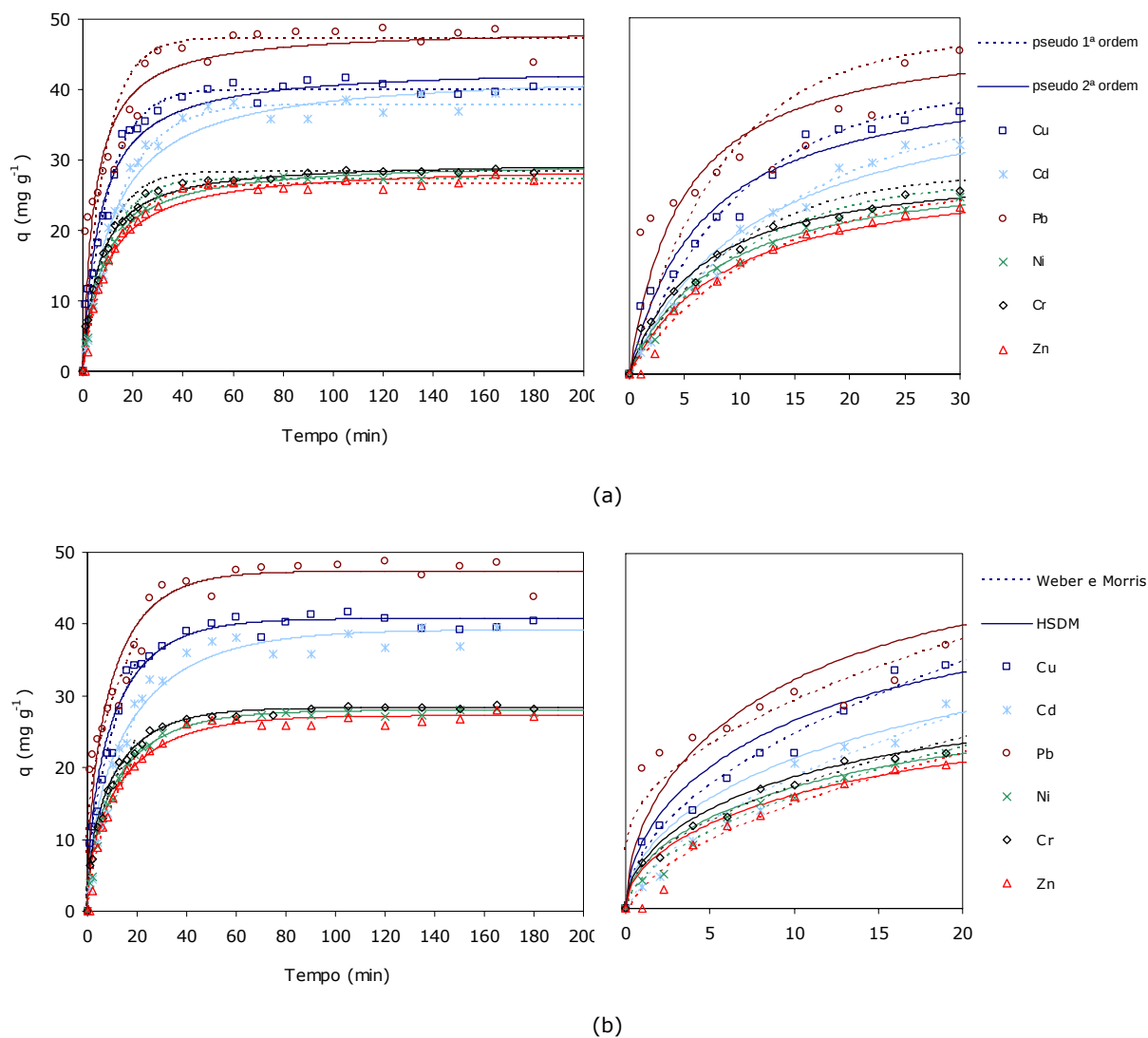
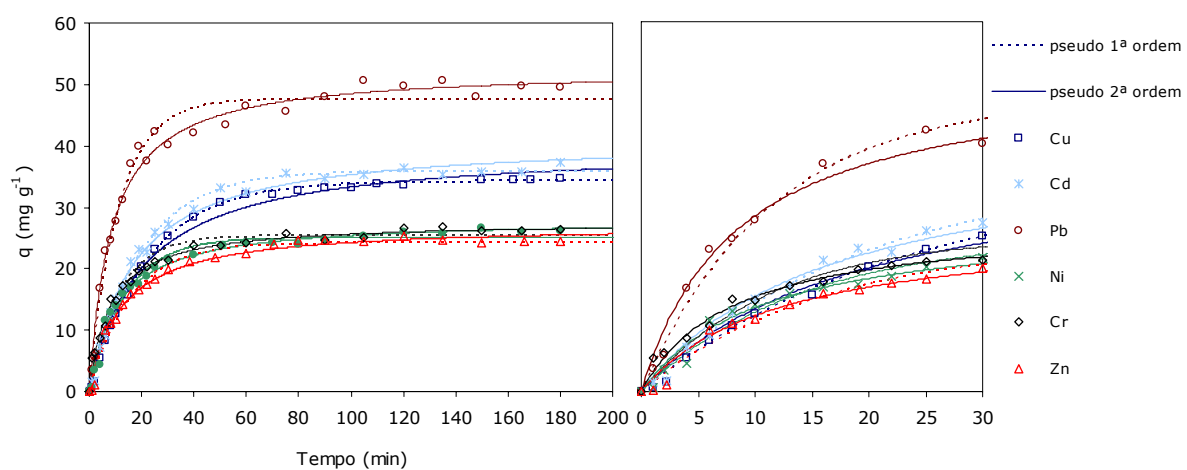
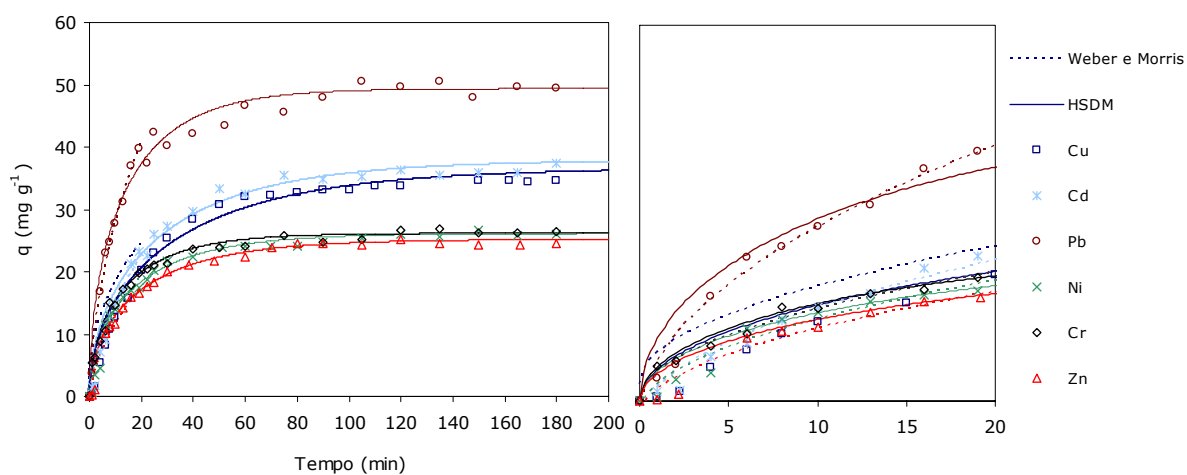


Figura 3.13 Estudo cinético de biossorção de cátions metálicos pela *P. canaliculata* (a) modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem e (b) modelos de Weber e Morris e HSDM



(a)



(b)

Figura 3.14 Estudo cinético de biossorção de cátions metálicos pela *A. nodosum* (a) modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem e (b) modelos de Weber e Morris e HSDM

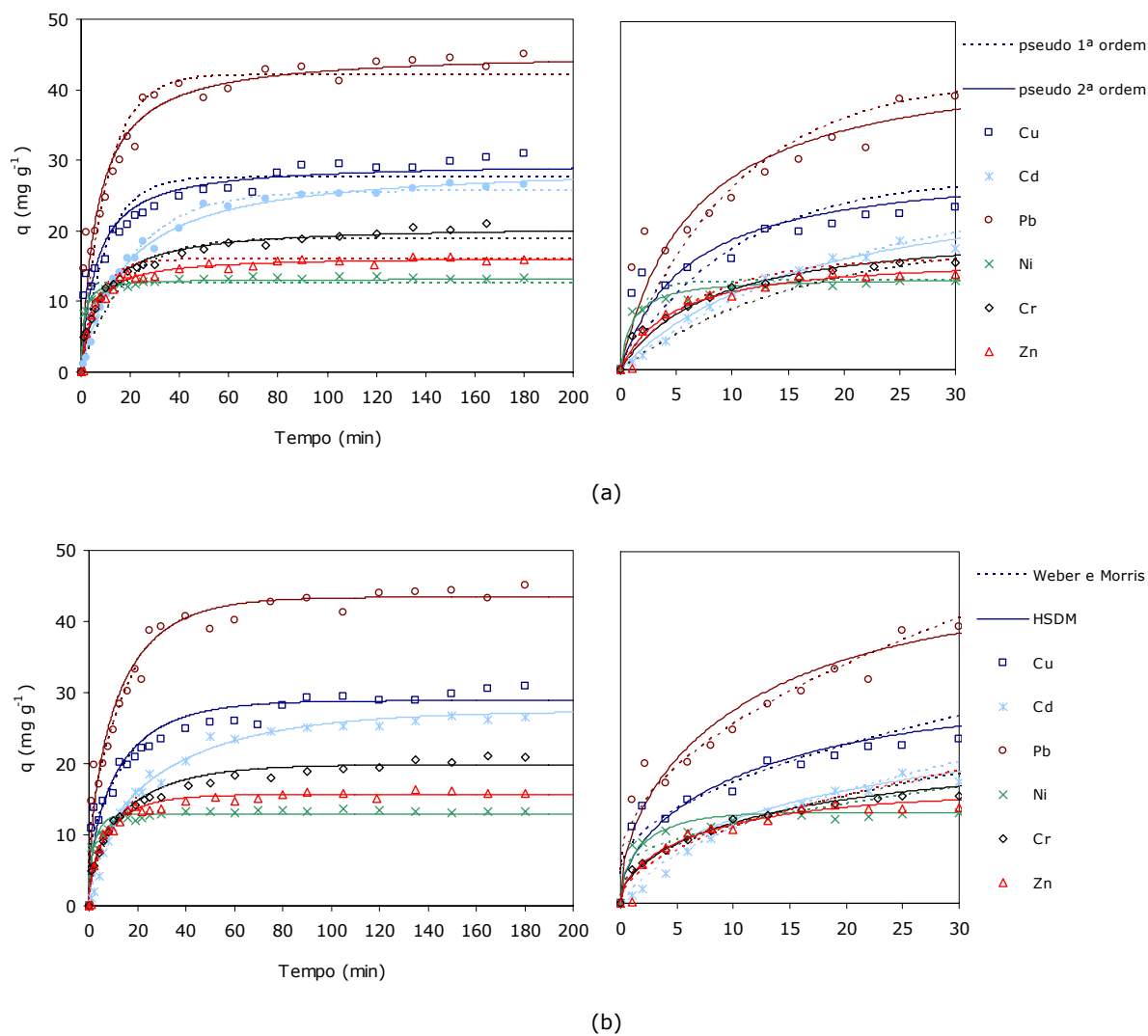


Figura 3.15 Estudo cinético de biossorção de cátions metálicos pela *S. muticum* (a) modelos de pseudo 1^a ordem e pseudo 2^a ordem e (b) modelos de Weber e Morris e HSDM

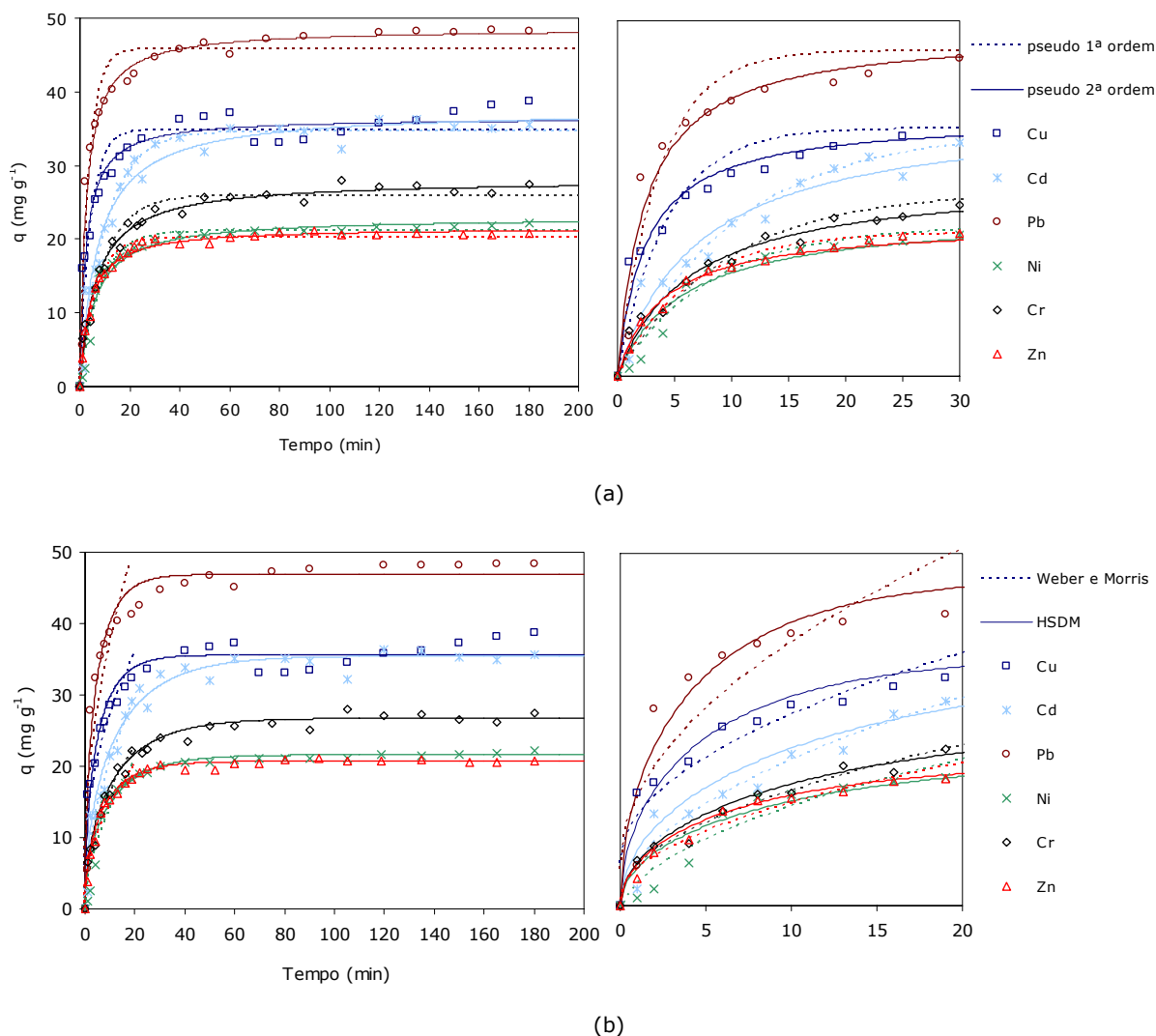


Figura 3.16 Estudo cinético de biossorção de cátions metálicos pela *F. spiralis* (a) modelos de pseudo 1^a ordem e pseudo 2^a ordem e (b) modelos de Weber e Morris e HSDM

Os tempos de equilíbrio estão de acordo com os valores reportados na literatura. O tempo necessário para saturar *Sargassum sp.* com cádmio é de 30 min (Cruz *et al.*, 2004). Para a remoção de chumbo usando a mesma alga, Martins *et al.* (2006) verificaram que o tempo de equilíbrio é atingido após 60 min. Cordero *et al.* (2004) observaram que 90% da biossorção de cádmio pela alga *Fucus spiralis* em equilíbrio ocorre em menos de 1 hora. Resultados similares são referidos para as algas *Bifurcaria bifurcata*, *Saccorhiza polyschides*, *Ascophyllum nodosum*, *Laminaria ochroleuca* e *Pelvetia caniculata* (Lodeiro *et al.*, 2005a). As algas *Ulva fasciata* e *Sargassum sp.* removeram mais de 50 % de cobre durante os primeiros 30 minutos de agitação, aumentando lentamente até aos 60 min (Karthikeyan *et al.*, 2007). Após este período não se verificou nenhuma alteração significativa na biossorção. Na remoção do cádmio por diferentes espécies de algas, castanhas (*Sargassum siliculosum*, *Sargassum baccularia* e *Padina tetrastomatica*), verdes

(*Chaetomorpha linum*) e vermelhas (*Gracilaria changii*, *Gracilaria edulis* e *Gracilaria salicornia*), verificou-se que mais 90 % da capacidade no equilíbrio é conseguida ao fim de 30 a 40 min de contacto (Hashim e Chu, 2004). A alga *Padina sp.* pré-tratada com CaCl_2 removeu 90 % do cádmio existente em solução em 30 min (Kaewsarn e Yu, 2001), enquanto que para o cobre apenas foram necessários 15 min, atingindo-se o equilíbrio ao fim de 30 min (Kaewsarn, 2002). Tempos de equilíbrio de 20 min foram referidos por Pavasant *et al.* (2006) para a alga verde *Caulerpa lentillifera* na remoção de cobre, cádmio, chumbo e zinco. Hamdy (2000) demonstrou que 2 h são suficientes para se conseguir a máxima remoção de crómio, cobalto, níquel, cobre e cádmio com as algas *Sargassum asperifolium*, *Cystoseira trinode*, *Turbinaria decurrens* e *Laurencia obtusa*.

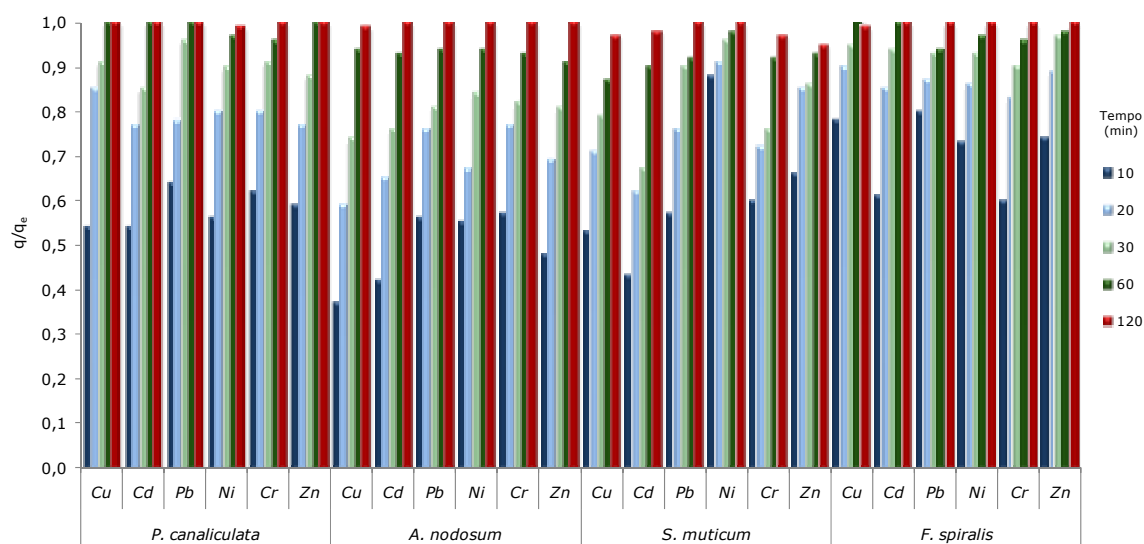


Figura 3.17 Razão q_t/q_e para a biosorção do Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II), Cr(III) e Zn(II) nas algas *P. canaliculata*, *A. nodosum*, *S. muticum* e *F. spiralis*, ao fim de 10, 20, 30, 60 e 120 min

Murphy *et al.* (2007) indicam a existência de uma forte correlação entre a quantidade de centros activos ácidos e o tempo necessário para se atingir o equilíbrio.

De acordo com Crist *et al.* (1992) a biosorção de protões por células de algas envolve dois processos: uma reacção superficial rápida, seguida por um transporte lento através da parede e citoplasma. Kaewsarn e Yu (2001) basearam-se no conceito da *não-homogeneidade* da superfície da alga, que contém uma variedade de centros activos, para explicar as duas fases da biosorção. Referem que a força da ligação ao metal e a velocidade de biosorção diferem para os diferentes centros activos.

A remoção inicial rápida apresenta uma importância prática bastante significativa. Permite a utilização de colunas a funcionar em contínuo, com eficiência e economia.

A resistência à transferência de massa externa e interna (nas partículas da biomassa) é considerada a principal resistência na dinâmica da biofixação. A transferência de massa intrapartícula é considerada, por muitos investigadores, o passo controlante na biofixação (Leusch e Volesky, 1995; Volesky, 2003). Como menciona Aksu (2001), a cinética rápida é típica da biofixação de metais, onde não estão envolvidas reacções mediadas pela energia, mas sim interacções puramente físico-químicas entre a biomassa e a solução de metal.

A resistência à transferência de massa externa é proporcional à espessura do filme estacionário à volta da partícula. O efeito da transferência de massa externa pode ser eliminado, permitindo a determinação experimental da velocidade de transferência de massa na partícula. Uma forte agitação da solução diminui a espessura do filme, permitindo eliminar a resistência. Contudo, devido a limitações experimentais, é difícil retirar várias amostras no estágio inicial (Volesky, 2003).

A forma mais comum de referir o grau de turbulência aplicado numa dada experiência é, usualmente, através da velocidade de agitação. No entanto, dado que a turbulência depende do tipo de reactor (forma, dimensões), do volume de solução, da massa de biofixante e do tipo de agitação, seria mais abrangente referir o respectivo número de Reynolds (Volesky, 2003).

3.2.2 Modelação matemática

Nas Tabela 3.10 (pág. 104) a Tabela 3.13 (pág. 109) são apresentados os valores dos parâmetros obtidos para os modelos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem, Weber e Morris e HSDM, respectivamente. Os modelos foram ajustados a todo o tempo de contacto, com excepção do modelo de difusão intraparticular Weber e Morris, que apenas foi aplicado aos primeiros 20 minutos porque não foi possível obter um bom ajuste para 180 min. São também indicados os respectivos intervalos de confiança para um nível de probabilidade de 95 %, o coeficiente de determinação e a variância.

Os valores de q_e obtidos por ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem e HSDM ($q_{e,T}$) são apresentados nas Tabela 3.10, Tabela 3.11 e Tabela 3.13 conjuntamente com os valores experimentais (q_e), determinados como a média dos valores registados para $t \geq 90$ min.

Modelos de reacção

Analisando as Tabelas 3.10 e 3.11 constata-se que os modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem representam adequadamente os resultados experimentais, com valores de coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,9 e valores de q_e bastante próximos de $q_{e,T}$. Os coeficientes de determinação mais baixos referem-se aos sistemas *P. canaliculata*/Pb(II) e *S. muticum*/Cu(II) e Ni(II). Estes valores resultam de maior variabilidade nos resultados obtidos experimentalmente e não reflectem, necessariamente, uma desadequação dos modelos (Figura 3.13, pág. 98 a Figura 3.16, pág. 101).

Tabela 3.10 Parâmetros do modelo de pseudo 1ª ordem

		q_e (mg g ⁻¹)	$q_{e,T}$ (mg g ⁻¹)	$k_{1,ad} \times 10^2$ (min ⁻¹)	R^2	s^2	h_1 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	Δq_{e-T} (%)
<i>P. canaliculata</i>	Cu(II)	40,3	40,0 ± 0,6	9,9 ± 0,6	0,982	3,6	4,0 ± 0,3	0,7
	Cd(II)	37,8	37,9 ± 0,5	6,8 ± 0,3	0,991	1,7	2,6 ± 0,2	-0,2
	Pb(II)	47,3	46 ± 2	12 ± 2	0,884	28,1	5 ± 0,8	2,8
	Ni(II)	27,6	27,3 ± 0,3	8,9 ± 0,3	0,994	0,5	2,4 ± 0,1	1,1
	Cr(III)	28,3	27,6 ± 0,4	10,5 ± 0,7	0,983	1,7	2,9 ± 0,2	2,5
	Zn(II)	26,7	26,5 ± 0,3	8,3 ± 0,4	0,990	0,9	2,2 ± 0,1	0,7
<i>A. nodosum</i>	Cu(II)	34,0	34,2 ± 0,2	4,42 ± 0,1	0,998	0,3	1,51 ± 0,04	-0,6
	Cd(II)	35,9	35,8 ± 0,4	5,1 ± 0,2	0,995	0,9	1,82 ± 0,06	0,3
	Pb(II)	49,4	47,6 ± 0,7	8,7 ± 0,6	0,979	5,4	4,2 ± 0,3	3,6
	Ni(II)	25,8	25,1 ± 0,4	7,2 ± 0,4	0,982	1,3	1,8 ± 0,1	2,7
	Cr(III)	26,1	25,3 ± 0,5	8,7 ± 0,6	0,975	2,0	2,2 ± 0,2	3,1
	Zn(II)	24,6	24,2 ± 0,4	6,3 ± 0,3	0,988	1,0	1,53 ± 0,08	1,6
<i>S. muticum</i>	Cu(II)	29,7	28 ± 1	10 ± 2	0,878	11,1	2,7 ± 0,5	5,7
	Cd(II)	25,8	25,6 ± 0,4	4,9 ± 0,2	0,991	0,8	1,24 ± 0,06	0,8
	Pb(II)	43,6	42 ± 2	10 ± 1	0,926	16,3	4,1 ± 0,5	3,7
	Ni(II)	13,3	12,7 ± 0,3	64 ± 10	0,884	1,0	8 ± 2	4,5
	Cr(III)	20,0	18,9 ± 0,5	8,6 ± 0,9	0,945	2,5	1,6 ± 0,2	5,5
	Zn(II)	15,9	15,2 ± 0,3	14 ± 2	0,957	1,0	2,2 ± 0,2	4,4
<i>F. spiralis</i>	Cu(II)	36,3	34,9 ± 0,9	23 ± 3	0,908	9,7	8 ± 2	3,9
	Cd(II)	35,0	34,6 ± 0,7	9,5 ± 0,7	0,968	4,3	3,3 ± 0,3	1,3
	Pb(II)	48,1	46 ± 1	27 ± 3	0,939	11,5	12 ± 2	4,4
	Ni(II)	21,6	21,1 ± 0,3	12,2 ± 0,8	0,978	1,1	2,6 ± 0,2	2,3
	Cr(III)	26,8	25,9 ± 0,5	10,5 ± 0,8	0,968	2,6	2,7 ± 0,3	3,4
	Zn(II)	20,7	20,2 ± 0,3	15,8 ± 0,9	0,983	0,7	3,2 ± 0,2	2,4

q_e – capacidade de bioadsorção no equilíbrio, $q_{e,T}$ – capacidade de bioadsorção teórica no equilíbrio, $k_{1,ad}$ – constante cinética do modelo de pseudo 1ª ordem, R^2 – coeficiente de determinação, s^2 – variância, Δq_{e-T} – variação entre a capacidade de bioadsorção experimental e teórica e h_1 – velocidade inicial

Tabela 3.11 Parâmetros do modelo de pseudo 2ª ordem

		q_e (mg g ⁻¹)	$q_{e,T}$ (mg g ⁻¹)	$k_{2,ad} \times 10^3$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	s^2	h_2 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	Δq_{e-T} (%)
<i>P. canaliculata</i>	Cu(II)	40,3	43,3 ± 0,8	3,5 ± 0,4	0,973	4,2	6,5 ± 0,8	-7,4
	Cd(II)	37,8	43 ± 1	2,0 ± 0,3	0,977	4,3	3,7 ± 0,5	-13,8
	Pb(II)	47,3	49 ± 2	4,4 ± 0,9	0,911	16,4	10 ± 3	-3,6
	Ni(II)	27,6	29,9 ± 0,4	4,2 ± 0,3	0,992	0,6	3,8 ± 0,3	-8,3
	Cr(III)	28,3	29,9 ± 0,4	5,3 ± 0,4	0,991	0,7	4,8 ± 0,4	-5,7
	Zn(II)	26,7	29,3 ± 0,6	3,8 ± 0,4	0,984	1,5	3,3 ± 0,4	-9,7
<i>A. nodosum</i>	Cu(II)	34,0	39,9 ± 0,8	1,3 ± 0,2	0,993	1,5	2,0 ± 0,2	-17,4
	Cd(II)	35,9	41,2 ± 0,7	1,5 ± 0,2	0,992	1,6	2,5 ± 0,2	-14,8
	Pb(II)	49,4	52,6 ± 0,8	2,3 ± 0,2	0,988	3,2	6,2 ± 0,6	-6,5
	Ni(II)	25,8	28,1 ± 0,5	3,4 ± 0,3	0,989	0,9	2,7 ± 0,3	-8,9
	Cr(III)	26,1	27,7 ± 0,4	4,5 ± 0,3	0,990	0,6	3,5 ± 0,3	-6,1
	Zn(II)	24,6	27,2 ± 0,5	3,0 ± 0,3	0,990	0,9	2,3 ± 0,3	-10,6
<i>S. muticum</i>	Cu(II)	29,7	29,7 ± 0,9	6 ± 2	0,923	5,7	5 ± 2	0,0
	Cd(II)	25,8	29,6 ± 0,5	2,0 ± 0,2	0,994	0,6	1,7 ± 0,2	-14,7
	Pb(II)	43,6	45 ± 2	3,4 ± 0,6	0,945	9,5	7 ± 2	-3,2
	Ni(II)	13,3	13 ± 2	76 ± 10	0,965	0,3	13 ± 3	2,3
	Cr(III)	20,0	20,8 ± 0,4	6,0 ± 0,6	0,981	0,8	2,6 ± 0,3	-4,0
	Zn(II)	15,9	16,4 ± 0,3	13 ± 2	0,977	0,5	3,5 ± 0,4	-3,1
<i>F. spiralis</i>	Cu(II)	36,3	36,5 ± 0,6	11 ± 2	0,956	4,1	15 ± 3	-0,6
	Cd(II)	35,0	37,6 ± 0,8	3,8 ± 0,5	0,970	3,7	5,3 ± 0,7	-7,4
	Pb(II)	48,1	48,6 ± 0,9	8 ± 2	0,967	6,4	20 ± 3	-1,0
	Ni(II)	21,6	23,0 ± 0,5	8 ± 1	0,968	1,7	4,0 ± 0,6	-6,5
	Cr(III)	26,8	28,1 ± 0,5	5,6 ± 0,5	0,982	1,2	4,4 ± 0,5	-4,9
	Zn(II)	20,7	21,6 ± 0,2	11,7 ± 0,8	0,991	0,3	5,5 ± 0,4	-4,3

q_e – capacidade de biossorção no equilíbrio, $q_{e,T}$ – capacidade de biossorção teórica no equilíbrio, $k_{2,ad}$ – constante cinética do modelo de pseudo 2ª ordem, R^2 – coeficiente de determinação, s^2 – variância, Δq_{e-T} – variação entre a capacidade de biossorção experimental e teórica e h_2 – velocidade inicial

A *P. canaliculata* apresenta as maiores capacidades de biossorção para os metais em estudo, seguida da *A. nodosum* e *F. spiralis*, apresentando estas últimas valores relativamente próximos. A *S. muticum* surge em todos os sistemas com os valores mais baixos. Tendo em conta a porosidade e a área superficial das algas Tabela 3.4 (pág. 85) e Tabela 3.5 (pág. 87) seria de esperar que as remoções mais elevadas recaíssem na *P. canaliculata*. No entanto, considerando as quatro algas, a tendência registada apenas

apresenta paralelismo com as áreas superficiais determinadas pelo método de azul de metileno.

Holan e Volesky (1994) demonstraram que o desempenho da biomassa na remoção de chumbo segue a seguinte ordem decrescente: *Fucus spiralis*, *Ascophyllum nodosum* e *Sargassum muticum*.

Tendência na sequência de afinidades

As capacidades de bioadsorção no equilíbrio para *P. canaliculata* e *A. nodosum* podem ser ordenadas da seguinte forma: $Pb(II) > Cu(II) \sim Cd(II) > Ni(II) \sim Cr(III) \sim Zn(II)$ (Tabela 3.10 (pág. 104) e 3.11 (105)). Para *S. muticum* e *F. spiralis* regista-se uma diferença, o cromo apresenta um valor ligeiramente superior ao zinco e ao níquel. As algas *P. canaliculata*, *A. nodosum* e *F. spiralis* apresentam maior afinidade para o chumbo, como se pode verificar pelos valores de velocidade inicial (Tabela 3.10 (pág. 104) e 3.11 (105)). No caso da *S. muticum* a maior afinidade é observada para o metal que apresenta a mais baixa acumulação (níquel).

Sequências de afinidades similares foram determinadas por Leush *et al.* (1995) para algas castanhas tratadas. Para a *Sargassum fluitans* verifica-se a tendência $Pb(II) > Cd(II) > Cu(II) > Ni(II) > Zn(II)$ e para a *Ascophyllum nodosum* o cádmio e o cobre trocam de posição. Para a *Sargassum* não tratado a capacidade de adsorção decresce de acordo com a ordem $Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Zn(II) > Ca(II)$ (Fourest e Volesky, 1996). Os autores relacionam a tendência com a diminuição da electronegatividade (Tabela 1.17, pág. 38).

Para o *Sargassum muticum* pré-tratada com cálcio, Tsui *et al.* (2006) observaram diferentes sequências dependendo da força iónica do meio: $Pb(II) \sim Cu(II) > Ag \sim Zn(II) \sim Cd(II) > Ni(II) \sim Mn(II) \sim Co(II)$ não adicionando $NaNO_3$ e $Pb(II) > Cu(II) > Co(II) > Mn(II) \sim Cd(II) > Zn(II) \sim Ag(I) > Ni(II)$ para força iónica elevada ($0,1 \text{ mol L}^{-1} NaNO_3$).

Sag *et al.* (1998) consideram que as propriedades dos iões, tais como a electronegatividade, o potencial de ionização, o raio iónico e o potencial de redução são bons indicadores das capacidades de adsorção relativas, numa comparação qualitativa para a remoção num sistema mono e bi-componente. Assumem que quanto maior for a electronegatividade do ião, mais fortemente será atraído para a superfície, que um menor raio iónico implica que um maior número de iões poderá ser adsorvido por área de adsorvente e que a capacidade de adsorção aumenta com os potenciais de redução. Os autores verificaram que a remoção de cobre através de microorganismos (*Rhizopus*

arrhizus) é mais eficiente do que a do zinco. Explicam os resultados considerando que o cobre é mais electronegativo, possui menor raio e apresenta maior potencial padrão de redução do que o zinco.

Pagnanelli *et al.* (2003) estabelecem uma analogia entre o logaritmo das constantes da primeira hidrólise dos metais e a remoção do metal para explicar a afinidade de adsorção de metais ($\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)}$) pela bactéria *Sphaerotilus natans* (Tabela 1.17, pág. 38), evidenciando a importância da especiação do metal e a complexidade do fenómeno de bioadsorção. Reddad *et al.* (2002) assinalaram também esta relação na remoção de chumbo, cobre, zinco, cádmio e níquel usando polpa de beterraba sacarina. Quanto mais elevado for o valor do logaritmo da constante da primeira hidrólise, menor será o grau de solvatação dos iões metálicos, possibilitando uma aproximação mais fácil à superfície do sólido. Consequentemente, o chumbo e o cobre apresentam maiores capacidades de bioadsorção.

Pearson (1963) refere que o cobre e o chumbo são metais mais “duros” que o cádmio e que por esse motivo apresentam maior afinidade para os grupos funcionais contendo oxigénio, COOH e OH.

As velocidades iniciais variam de $1,5 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (*A. nodosum*/Cu(II)) a $12 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (*F. spiralis*/Pb(II)) e de $1,7 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (*S. muticum*/Cd(II)) a $20 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (*F. spiralis*/Pb(II)) para o modelo de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem, respectivamente.

As constantes de velocidade para os dois modelos apresentam a mesma tendência, isto é, aos valores mais elevados de $k_{1,ad}$, correspondem os valores mais elevados de $k_{2,ad}$.

Vários autores que estudaram a bioadsorção de metais com algas aplicaram com sucesso estes modelos (Antunes *et al.*, 2003; Cochrane *et al.*, 2006; Cordero *et al.*, 2004; Cruz *et al.*, 2004; Deng *et al.*, 2006; Donmez e Aksu, 2002; Kalyani *et al.*, 2004; Karthikeyan *et al.*, 2007; Lodeiro *et al.*, 2005b; Loukidou *et al.*, 2004; Vilar *et al.*, 2006).

Para a bioadsorção de cádmio pela *Fucus spiralis*, as constantes de velocidade de reacção para o modelo de pseudo 2ª ordem apresentam valores da mesma ordem de grandeza das determinadas neste trabalho (Cordero *et al.*, 2004).

Cruz *et al.* (2004) sugerem que a bioadsorção de cádmio pela alga *Sargassum sp.* segue uma cinética de segunda ordem. Karthikeyan *et al.* (2007) também assumem a bioadsorção como o passo limitante na remoção de cobre pelas algas *Sargassum sp.* e *Ulva fasciata*.

Modelos de difusão

O ajuste do modelo de Weber e Morris os resultados mostra claramente a existência de difusão interna nos primeiros 20 min (Figura 3.13, pág. 98 a Figura 3.16, pág. 101). O modelo assume que para a difusão no interior dos poros ser o passo controlante é necessário que a ordenada na origem seja zero. Analisando os valores de a na Tabela 3.12, constata-se que, dependendo da experiência, raramente a condição é verificada. A alga que mais se aproxima da hipótese é a *F. spiralis*.

Tabela 3.12 Parâmetros do modelo de difusão Weber e Morris

		k_{WM} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$)	a (mg g^{-1})	R^2	s^2	$D_{WM} \times 10^{11}$ ($\text{m}^2 \text{min}^{-1}$)
<i>P. canaliculata</i>	Cu(II)	$7,8 \pm 0,5$	0 ± 2	0,970	2,9	2,79
	Cd(II)	$6,9 \pm 0,5$	-3 ± 1	0,958	4,4	2,47
	Pb(II)	7 ± 1	8 ± 3	0,846	17,5	1,48
	Ni(II)	$5,3 \pm 0,2$	$-1,1 \pm 0,7$	0,984	1,0	2,08
	Cr(III)	$5,2 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,7$	0,984	1,0	2,55
	Zn(II)	$5,5 \pm 0,4$	-3 ± 1	0,951	3,3	3,15
<i>A. nodosum</i>	Cu(II)	$4,9 \pm 0,5$	-3 ± 1	0,945	3,2	1,55
	Cd(II)	$5,9 \pm 0,5$	-4 ± 1	0,947	4,2	2,00
	Pb(II)	$10,0 \pm 0,6$	-4 ± 2	0,972	6,2	3,04
	Ni(II)	$4,8 \pm 0,4$	-2 ± 1	0,935	3,5	2,58
	Cr(III)	$4,6 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,6$	0,983	0,8	2,27
	Zn(II)	$4,5 \pm 0,4$	-3 ± 1	0,937	3,3	2,49
<i>S. muticum</i>	Cu(II)	$4,1 \pm 0,6$	4 ± 2	0,865	6,4	1,12
	Cd(II)	$4,1 \pm 0,3$	$-2,3 \pm 0,8$	0,961	1,5	1,49
	Pb(II)	$6,5 \pm 0,7$	5 ± 2	0,916	8,5	1,33
	Ni(II)	$2,3 \pm 0,5$	4 ± 1	0,757	3,7	1,76
	Cr(III)	$3,2 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,4$	0,982	0,4	1,49
	Zn(II)	$3,5 \pm 0,4$	0 ± 1	0,923	2,2	2,83
<i>F. spiralis</i>	Cu(II)	$6,7 \pm 0,7$	6 ± 2	0,910	9,6	2,32
	Cd(II)	$6,7 \pm 0,5$	-0 ± 2	0,954	4,8	2,55
	Pb(II)	10 ± 2	5 ± 5	0,815	49,5	3,09
	Ni(II)	$5,1 \pm 0,6$	-2 ± 2	0,913	5,3	3,81
	Cr(III)	$4,9 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,8$	0,976	1,3	2,34
	Zn(II)	$4,4 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,9$	0,961	1,7	3,05

K_{WM} - constante de velocidade de difusão intraparticular para o modelo Weber-Morris, a - ordenada na origem, R^2 - coeficiente de determinação, s^2 - variância, D_{WM} - difusividade intraparticular do íon metálico no bioissorvente.

Os investigadores Khezami e Capart (2005) referem que o valor de a fornece informação quanto à resistência à transferência de massa externa. Quanto maior o valor de a , maior será a resistência externa. O maior valor de K_{WM} é demonstrativo do maior contributo da difusão intraparticular para a biofixação dos metais pelas algas.

Como já foi referido, no modelo HSDM, o ajuste é penalizado na fase inicial em relação ao resto da experiência (Figura 3.13, pág. 98 a Figura 3.16, pág. 101). Os desvios entre as capacidades de equilíbrio experimentais e teóricas (Δq_{e-T}) são relativamente baixos (Tabela 3.13).

Tabela 3.13 Parâmetros do modelo de difusão HSDM

		q_e (mg g ⁻¹)	$q_{e,T}$ (mg g ⁻¹)	$D_{HSDM} \times 10^{10}$ (m ² min ⁻¹)	R^2	s^2	$t_{1/2}$ (min)	Δq_{e-T} (%)
<i>P. canaliculata</i>	Cu(II)	40,3	40,8 ± 0,7	7,0 ± 0,6	0,981	3,0	6,03	-1,2
	Cd(II)	37,8	39 ± 2	4,4 ± 0,7	0,966	7,7	9,59	-3,2
	Pb(II)	47,3	47 ± 2	8 ± 1	0,947	10,4	5,27	0,6
	Ni(II)	27,6	28,0 ± 0,4	6,0 ± 0,5	0,988	1,2	7,03	-1,4
	Cr(III)	28,3	28,4 ± 0,3	7,2 ± 0,3	0,994	0,5	5,86	-0,4
	Zn(II)	26,7	27,3 ± 0,7	5,4 ± 0,7	0,971	3,1	7,81	-2,2
<i>A. nodosum</i>	Cu(II)	34,0	37 ± 2	2,5 ± 0,4	0,977	5,7	16,88	-8,8
	Cd(II)	35,9	38 ± 2	2,9 ± 0,4	0,977	5,5	14,55	-5,8
	Pb(II)	49,4	49 ± 2	5,5 ± 0,6	0,975	7,5	7,67	0,8
	Ni(II)	25,8	26,2 ± 0,6	4,4 ± 0,5	0,976	2,2	9,59	-1,6
	Cr(III)	26,1	26,2 ± 0,3	5,6 ± 0,3	0,991	0,6	7,53	-0,4
	Zn(II)	24,6	25,2 ± 0,7	4,0 ± 0,5	0,976	2,2	10,55	-2,4
<i>S. muticum</i>	Cu(II)	29,7	28,9 ± 0,7	6,2 ± 0,8	0,951	3,9	6,80	2,7
	Cd(II)	25,8	27,4 ± 0,9	2,7 ± 0,4	0,982	2,0	15,63	-6,2
	Pb(II)	43,6	43,4 ± 0,9	6,5 ± 0,7	0,968	5,5	6,49	0,5
	Ni(II)	13,3	13,0 ± 0,2	35 ± 5	0,942	0,5	1,21	2,3
	Cr(III)	20,0	19,9 ± 0,3	5,2 ± 0,4	0,988	0,5	8,11	0,5
	Zn(II)	15,9	15,6 ± 0,3	9 ± 1	0,961	0,9	4,69	1,9
<i>F. spiralis</i>	Cu(II)	36,3	35,6 ± 0,6	15 ± 2	0,962	3,6	2,81	1,9
	Cd(II)	35,0	35,5 ± 0,7	6,5 ± 0,7	0,970	3,9	6,49	-1,4
	Pb(II)	48,1	46,9 ± 0,9	17 ± 3	0,947	10,0	2,48	2,5
	Ni(II)	21,6	21,6 ± 0,6	8 ± 2	0,952	2,8	5,27	0,0
	Cr(III)	26,8	26,7 ± 0,4	7,0 ± 0,5	0,986	0,9	6,03	0,4
	Zn(II)	20,7	20,7 ± 0,2	11,0 ± 0,6	0,990	0,4	3,84	0,0

q_e – capacidade de biofixação no equilíbrio, $q_{e,T}$ – capacidade de biofixação teórica no equilíbrio, D_{HSDM} – difusividade intraparticular do ião metálico no biofixante, R^2 – coeficiente de determinação, s^2 – variância, Δq_{e-T} – variação entre a capacidade de biofixação experimental e teórica e $t_{1/2}$ – tempo de meia vida.

O modelo HSDM apresenta valores de difusividades para os íões metálicos superiores às determinadas para o modelo Weber e Morris. Atendendo a que o coeficiente de transferência de massa é regulado principalmente pelas características do escoamento no sistema (Pavasant *et al.*, 2006) e considerando que as experiências foram efectuadas nas mesmas condições experimentais, seria de esperar que os coeficientes de difusão (para cada um dos modelos) apresentassem valores dentro da mesma ordem de grandeza.

Segundo Pavasant *et al.* (2006) a biofixação de cobre, cádmio, chumbo e zinco pela macroalga *Caulerpa lentillifera* é dominada pela transferência de massa externa e pela difusão interna. Obtiveram valores de difusividade, usando o modelo de Weber e Morris, de $9,14 \times 10^{-14}$, $2,81 \times 10^{-13}$, $7,50 \times 10^{-14}$ e $2,17 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (na ordem de 10^{-15} e $10^{-16} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$) para o cobre, cádmio, chumbo e zinco, respectivamente. Os diferentes valores poderão estar relacionados com as diferenças nas propriedades dos íões metálicos e nas respectivas interacções com a biomassa. Contrariamente, Selatnia *et al.* (2004) consideram que valores na ordem de grandeza de $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$, comparados com os valores de difusividade dos íões em água (Tabela 1.17, pág. 38), indicam uma pequena contribuição da difusão intrapartícula na cinética de biofixação.

Seki e Suzuki (2002) obtiveram coeficientes de difusão aparentes, para o modelo derivado por Gopala Rao e Gupta, na ordem de $9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ($5,4 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$) na remoção de cádmio e chumbo pela alga castanha *Kjellmaniella crassifolia*.

Em geral, o processo de difusão no interior das partículas é mais lento do que o correspondente a um sistema homogéneo. Existem várias razões que justificam este fenómeno: baixo volume disponível no interior do material biofixante para os íões se difundirem; obstrução do trajecto de difusão pela estrutura do biofixante e diminuição da mobilidade dos íões nos poros, devido a resistências mecânicas ou interacções com a parede celular. Desta forma, a difusividade calculada no interior das partículas é uma difusividade efectiva (D_e), menor que a difusividade molecular (D) na ausência do material biofixante (Yang e Volesky, 1996).

Uma forma de verificar o efeito da estrutura na difusão intraparticular é ter em consideração a razão D_e/D . Considerando as difusividades dos metais e a porosidade intraparticular das algas referidas na Tabela 1.17 (pág. 38) e Tabela 3.4 (pág. 85) respectivamente, determinaram-se os valores de D_e/D de acordo com as correlações propostas por Wheeler (equação 1.13, pág. 49), Mackie e Mearres (equação 1.14, pág. 49) e Neale e Nader (equação 1.15, pág. 49).

Os valores experimentais de D_e/D situam-se entre $2,3 \times 10^{-4}$ e $9,6 \times 10^{-4}$, e $5,5 \times 10^{-3}$ e $8,8 \times 10^{-2}$ para as difusividades determinadas a partir do modelo de Weber e Morris e HSDM, respectivamente. As razões D_e/D calculadas pelo modelo Weber e Morris estão próximas das previstas pela correlação de Mackie e Mearres; as calculadas pelo modelo HSDM são semelhantes às previstas pela correlação de Wheeler (Tabela 3.14).

Tabela 3.14 Comparação dos valores experimentais de D_e/D com os teóricos

		D_e/D				
		Modelo Weber e Morris ($\times 10^4$)	Modelo HSDM ($\times 10^2$)	Wheeler ($\times 10^2$)	Mackie e Mearres ($\times 10^4$)	Neale e Nader ($\times 10^3$)
<i>P. canaliculata</i>	Cu(II)	6,5	1,6			
	Cd(II)	5,7	1,0			
	Pb(II)	2,6	1,4	2,85	8,59	1,44
	Ni(II)	7,1	1,5			
	Cr(III)	7,2	2,0			
	Zn(II)	7,5	1,3			
<i>A. nodosum</i>	Cu(II)	3,6	0,6			
	Cd(II)	4,6	0,7			
	Pb(II)	5,4	1,0	1,41	2,06	0,36
	Ni(II)	6,5	1,1			
	Cr(III)	6,4	1,6			
	Zn(II)	5,9	1,0			
<i>S. muticum</i>	Cu(II)	2,6	1,5			
	Cd(II)	3,5	0,6			
	Pb(II)	2,3	1,2	1,68	2,92	0,50
	Ni(II)	4,4	8,8			
	Cr(III)	4,2	1,2			
	Zn(II)	6,7	2,1			
<i>F. spiralis</i>	Cu(II)	5,4	3,5			
	Cd(II)	5,9	1,5			
	Pb(II)	5,4	3,0	1,51	2,36	0,41
	Ni(II)	9,6	2,0			
	Cr(III)	6,6	2,0			
	Zn(II)	7,2	2,6			

3.2.3 Comparação estatística dos modelos

Para avaliar as diferenças na precisão dos diferentes modelos e verificar se a diferença é estatisticamente significativa, foi utilizada como ferramenta estatística o teste-F (Anexo

C.1). O teste baseia-se na comparação do quociente das variâncias dos modelos a testar (F_{calc}) com um valor F crítico ($F_{c(0,05)}$), tabelado para o nível de probabilidade de 95% e para os graus de liberdade do sistema (ν). A Tabela 3.15 mostra que globalmente o modelo de pseudo 2ª ordem se ajusta melhor aos valores experimentais. Contrariando esta tendência, para os sistemas *P. canaliculata*/Cd(II) e *A. nodosum*/Cu(II) o modelo de pseudo 1ª ordem proporciona um melhor ajuste. Para alguns sistemas, as diferenças no ajuste pelos três modelos não são estatisticamente significativas.

Tabela 3.15 Comparação dos modelos cinéticos (pseudo 1ª e 2ª ordem e HSDM) pelo teste-F (nível de confiança de 95 %)

		F_{calc}					ν	$F_{c(0,05)}$	Melhor modelo
		(A/B)	(B/A)	(A/C)	(C/A)	(B/C)			
<i>P. canaliculata</i>	Cu(II)		1,17	1,20		1,40	23	2,01	A, B ou C
	Cd(II)		2,53		4,53		21	2,08	A
	Pb(II)	1,71		2,70		1,58	22	2,05	B ou C
	Ni(II)		1,20		2,40		23	2,01	A ou B
	Cr(III)	2,43		3,40		1,40	22	2,05	B ou C
	Zn(II)		1,67		3,44		23	2,01	A ou B
<i>A. nodosum</i>	Cu(II)		5,00		19,00		23	2,01	A
	Cd(II)		1,78		6,11		23	2,01	A ou B
	Pb(II)	1,69			1,39		22	2,05	A ou B
	Ni(II)	1,44			1,69		23	2,01	A ou B
	Cr(III)	3,33		3,33		1,00	22	2,05	B ou C
	Zn(II)	1,11			2,20		23	2,01	A ou B
<i>S. muticum</i>	Cu(II)	1,95		2,85		1,46	22	2,05	B ou C
	Cd(II)	1,33			2,50		22	2,05	A ou B
	Pb(II)	1,72		2,96		1,73	22	2,05	B ou C
	Ni(II)	3,33		2,00			23	2,01	B ou C
	Cr(III)	3,13		5,00		1,60	22	2,05	B ou C
	Zn(II)	2,00		1,11		1,80	23	2,01	A, B ou C
<i>F. spiralis</i>	Cu(II)	2,37		2,69		1,14	21	2,08	B ou C
	Cd(II)	1,16		1,10		1,05	22	2,05	A, B ou C
	Pb(II)	1,80		1,15		1,56	19	2,17	A, B ou C
	Ni(II)		1,55		2,55		23	2,01	A ou B
	Cr(III)	2,17		2,89		1,33	22	2,05	B ou C
	Zn(II)	2,33		1,75		1,33	23	2,01	B ou C

A - modelo de pseudo 1ª ordem, B- modelo de pseudo 2ª ordem, C - modelo HSDM, F_{calc} - F calculado, $F_{c(0,05)}$ - F crítico tabelado para o nível de probabilidade de 95% e ν - graus de liberdade do sistema

Globalmente constata-se que os modelos de reacção se ajustam aos valores experimentais de forma bastante similar. Já no que diz respeito aos modelos de difusão intraparticular, o modelo HSDM é adequado para toda a gama, contudo, na fase inicial (20 min), a diferença entre os valores experimentais e os teóricos é consideravelmente superior à verificada para o modelo de Weber e Morris (Figura 3.13, pág. 98 a Figura 3.16, pág. 101).

3.2.4 Sistema bi-componente: *P. canaliculata*/Cu(II)-Cd(II)

Foi efectuado um ensaio cinético para o sistema *P. canaliculata*/Cu(II)-Cd(II) com o intuito de verificar se o tempo de equilíbrio sofre alteração quando a solução aquosa possui mais do que um ião metálico (Figura 3.18).

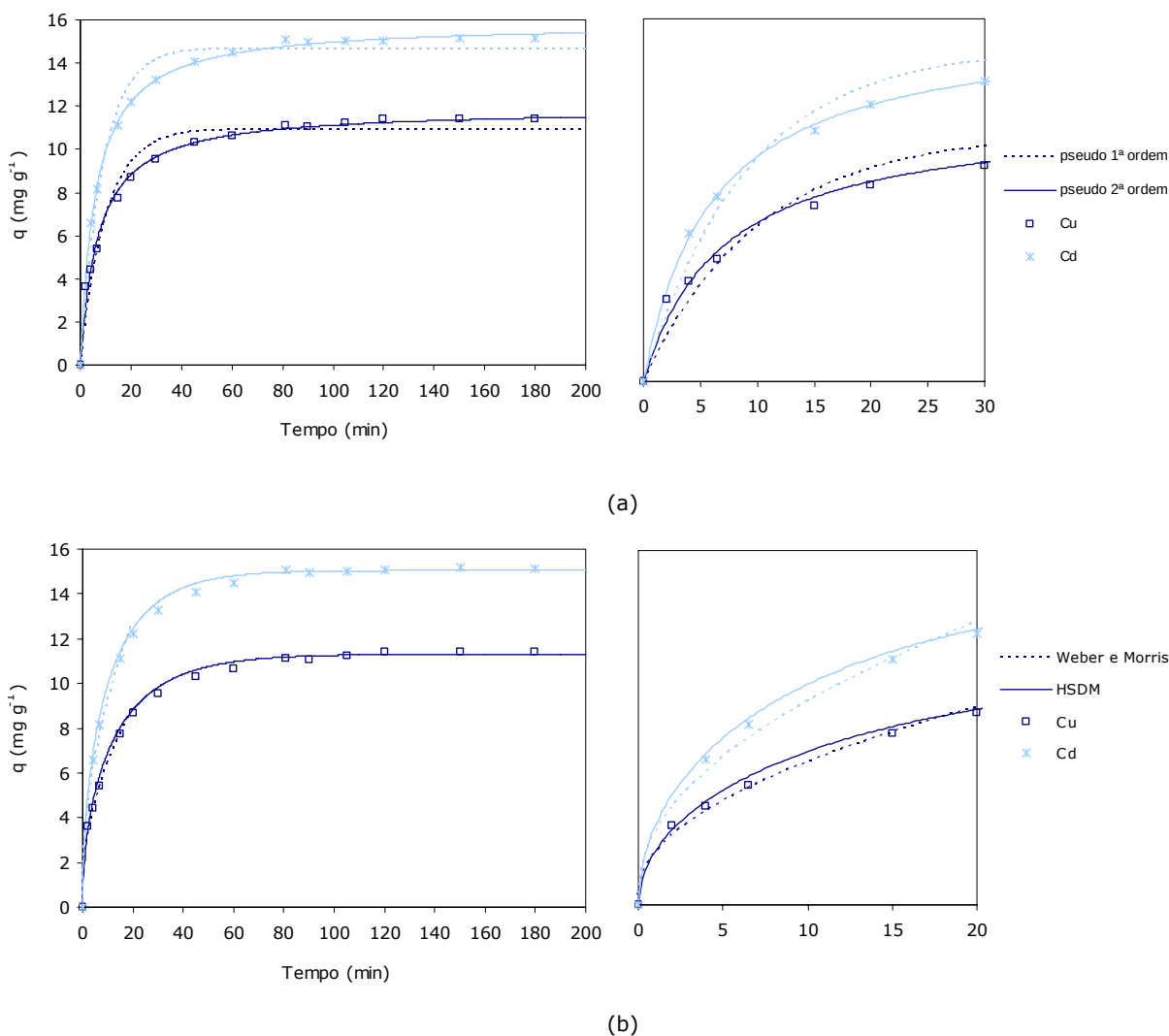


Figura 3.18 Cinética de biossorção para o sistema *P. caniculata*/Cu(II)-Cd(II); (a) modelo de pseudo 1^a ordem e pseudo 2^a ordem e (b) modelo de Weber e Morris e HSDM

Observa-se que as curvas cinéticas são similares às do sistema mono-componente (Figura 3.13). O aumento das constantes de velocidade (Tabela 3.16 e 3.17) em relação às calculadas para os respectivos sistemas mono-componente (Tabela 3.10, pág. 104 e Tabela 3.11, pág. 105) poderá ser explicado pelo facto das concentrações iniciais dos metais serem inferiores. As difusividades do sistema bi-componente (Tabela 3.18 e 3.19) encontram-se dentro da mesma gama das dos sistemas mono-componente (Tabela 3.12, pág. 108 e Tabela 3.13, pág. 109).

Tabela 3.16 Parâmetros do modelo de pseudo 1ª ordem, para o sistema *P. caniculata*/Cu(II)-Cd(II)

	q_e (mg g ⁻¹)	$q_{e,T}$ (mg g ⁻¹)	$k_{1,ad} \times 10^2$ (min ⁻¹)	R^2	S^2	h_1 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	Δq_{e-T} (%)
Cu(II)	11,3	10,9 ± 0,5	10 ± 3	0,972	0,5	1,1 ± 0,3	3,5
Cd(II)	15,1	14,7 ± 0,5	11 ± 3	0,980	0,5	1,6 ± 0,3	2,6

Tabela 3.17 Parâmetros do modelo de pseudo 2ª ordem, para o sistema *P. caniculata*/Cu(II)-Cd(II)

	q_e (mg g ⁻¹)	$q_{e,T}$ (mg g ⁻¹)	$k_{2,ad} \times 10^3$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	S^2	h_2 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	Δq_{e-T} (%)
Cu(II)	11,3	11,9 ± 0,3	12 ± 2	0,993	0,1	1,7 ± 0,3	-5,3
Cd(II)	15,1	15,9 ± 0,2	10,5 ± 0,8	0,999	0,2	2,7 ± 0,2	-5,3

Tabela 3.18 Parâmetros do modelo Weber e Morris, para o sistema *P. caniculata* Cu(II)-Cd(II)

	a	k_{WM} (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	R^2	S^2	$D_{WM} \times 10^{11}$ (m ² min ⁻¹)
Cu(II)	0,5 ± 0,8	1,9 ± 0,3	0,989	0,1	2,09
Cd(II)	0 ± 2	2,7 ± 0,6	0,986	0,4	2,44

Tabela 3.19 Parâmetros do modelo HSDM, para o sistema *P. caniculata*/Cu(II)-Cd(II)

	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,T}$ (mg g ⁻¹)	$D_{HSDM} \times 10^{10}$ (m ² min ⁻¹)	R^2	S^2	$t_{1/2}$ (min)	Δq_{e-T} (%)
Cu(II)	11,3	11,31 ± 0,07	6,0 ± 0,2	0,998	0,02	7,03	-0,1
Cd(II)	15,1	15,05 ± 0,05	7,4 ± 0,2	0,999	0,02	5,71	-0,3

Para o sistema bi-componente o modelo de difusão HSDM é o que ajusta melhor os valores experimentais, como se pode confirmar pelo teste-F (Tabela 3.20).

Ho *et al.* (1996) estudaram a cinética de remoção de cobre e níquel usando turfa, em sistemas mono e bi-componente. Concluíram que o modelo de pseudo 2ª ordem é mais adequado do que o de pseudo 1ª ordem e que o tempo de equilíbrio é idêntico para os sistemas mono e bi-componente.

Tabela 3.20 Aplicação do teste-F, para o nível de confiança de 95 %, aos modelos cinéticos (pseudo 1ª e 2ª ordem e HSDM), para o sistema *P. canaliculata*/Cu(II)-Cd(II)

	F_{calc}						V	$F_{c(0,05)}$	Melhor modelo
	(A/B)	(B/A)	(A/C)	(C/A)	(B/C)	(C/B)			
Cu(II)		8,40	25,0		210		13	2,58	C
Cd(II)		8,60	25,0		215		12	2,69	C

A - Modelo de pseudo 1ª ordem, B - modelo de pseudo 2ª ordem e C - modelo HSDM

Do estudo cinético efectuado conclui-se que as capacidades de bioissorção determinadas experimentalmente apresentam valores entre 49 e 13 mg g⁻¹, para o chumbo e níquel, respectivamente. A *P. canaliculata* e a *A. nodosum* são as algas com melhores resultados na bioissorção dos metais. O mecanismo de bioissorção segue preferencialmente uma cinética de pseudo 2ª ordem para os sistemas mono-componente. Portanto, a etapa controlante é a sorção. A aplicação dos modelos de difusão sugere uma fraca contribuição da difusão no processo global de bioissorção. Para o sistema bi-componente *P. canaliculata*/Cu(II)-Cd(II) o modelo de difusão HSDM é o mais adequado.

3.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DE ALGUNS PARÂMETROS SOBRE A BIOSSORÇÃO

A eficiência do processo de bioissorção de iões metálicos por algas pode ser significativamente afectada pelas condições operacionais: pH, temperatura, concentração inicial do metal e biomassa, velocidade de agitação, tamanho da partícula, presença de outros iões em solução e tempo de bioissorção.

Com o objectivo de determinar as condições experimentais mais favoráveis ao processo de bioadsorção foi efectuado um planeamento factorial tipo 2^3 com réplica, Box-Behnken (Anexo C.2). Os factores considerados e a respectiva zona de estudo foram seleccionados com base nos estudos descritos no ponto 1.5.1.2.2 (pág. 39), usando algas marinhas na bioadsorção de metais.

3.3.1 Planeamento factorial Box-Behnken

3.3.1.1 Níveis dos parâmetros em estudo

Este estudo incidiu sobre dois sistemas: *A. nodosum*/Cu(II) e *A. nodosum*/Pb(II). Os níveis dos factores - temperatura (T), pH e concentração inicial do metal (C) - foram fixados conforme indicado na Tabela 3.21. O tempo de equilíbrio foi determinado através do estudo cinético de bioadsorção (3.2.1, pág. 97).

Tabela 3.21 Níveis dos factores para os sistemas *A. nodosum*/Cu(II) e *A. nodosum*/Pb(II)

	<i>A. nodosum</i> /Cu(II)			<i>A. nodosum</i> /Pb(II)		
	Nível			Nível		
Factores	-1	0	+1	-1	0	+1
T (°C)	10	25	40	10	25	40
pH	3,0	4,0	5,0	3,0	4,0	5,0
C (mg L ⁻¹)	50	100	150	50	125	200

Para o estudo de três níveis para 3 factores, de acordo com o desenho factorial Box-Behnken, são necessários 15 ensaios (com réplica), três dos quais dizem respeito ao ponto central. Na Tabela 3.22 são referidos os valores experimentais (q_e) e os previstos pelo modelo ($q_{e,T}$), para os dois sistemas em estudo.

Tabela 3.22 Planeamento factorial Box-Behnken para biossorção – valores experimentais e previstos pelo modelo

Ensaio	Variáveis			<i>A. nodosum</i> /Cu(II)			<i>A. nodosum</i> /Pb(II)		
	T	pH	C	q_e (mg g ⁻¹)	$q_{e,T}$ (mg g ⁻¹)	Δq_{e-T} (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	$q_{e,T}$ (mg g ⁻¹)	Δq_{e-T} (mg g ⁻¹)
1	-1	-1	0	40,3	42,2	-1,9	107,0	104,5	2,5
2	-1	1	0	54,0	54,3	-0,3	107,7	109,2	-1,6
3	1	-1	0	46,6	47,3	-0,7	113,5	112,7	0,8
4	1	1	0	59,2	56,8	2,4	114,4	116,8	-2,4
5	0	-1	-1	32,8	31,4	1,4	50,3	53,7	-3,4
6	0	-1	1	55,1	52,2	2,8	163,8	164,6	-0,9
7	0	1	-1	38,7	40,1	-1,4	49,6	47,8	1,9
8	0	1	1	66,3	65,5	0,8	181,7	179,4	2,4
9	-1	0	-1	35,5	35,1	0,3	42,8	43,0	-0,2
10	1	0	-1	38,4	38,0	0,4	50,5	48,7	1,8
11	-1	0	1	56,7	57,1	-0,5	164,5	162,1	2,4
12	1	0	1	61,7	61,9	-0,2	169,3	172,1	-2,8
13	0	0	0	48,7	46,5	2,2	114,3	110,1	4,1
14	0	0	0	46,2	46,5	-0,3	110,5	110,1	0,3
15	0	0	0	43,9	46,5	-2,6	109,2	110,1	-0,9
16	-1	-1	0	41,4	42,2	-0,8	108,4	104,5	3,8
17	-1	1	0	56,7	54,3	2,3	108,1	109,2	-1,1
18	1	-1	0	45,9	47,3	-1,4	114,7	112,7	1,9
19	1	1	0	57,1	56,8	0,3	112,8	116,8	-4,0
20	0	-1	-1	32,4	31,7	0,7	50,5	53,7	-3,2
21	0	-1	1	52,6	52,2	0,3	163,1	164,6	-1,5
22	0	1	-1	38,4	40,1	-1,7	48,3	47,8	0,6
23	0	1	1	63,0	65,5	-2,5	183,6	179,4	4,3
24	-1	0	-1	35,8	35,1	0,6	43,5	43,00	0,5
25	1	0	-1	38,1	38,0	0,1	50,8	48,7	2,1
26	-1	0	1	57,2	57,1	0,1	155,8	162,1	-6,4
27	1	0	1	61,1	61,9	-0,8	174,6	172,1	2,5
28	0	0	0	48,0	46,5	1,5	112,5	107,2	5,3
29	0	0	0	46,8	46,5	0,3	111,1	107,2	4,0
30	0	0	0	45,3	46,5	-1,2	103,2	107,2	-4,0

3.3.1.2 Análise da variância para o modelo global

Sistema *A. nodosum*/Cu(II)

O elevado valor da razão de F e a baixa probabilidade ($p\text{-value} < 0,0001$) (Tabela 3.23) observados indicam que o modelo quadrático apresenta um bom ajuste aos resultados experimentais (Anexo C.2). O valor de R^2 é 0,979. O R^2_{adj} , que é o mais aconselhado para comparar modelos com números diferentes de variáveis independentes (López *et al.*, 2004), tem o valor de 97,0 %.

Tabela 3.23 Análise da variância (ANOVA) - *A. nodosum*/Cu(II)

Fonte de variação	V	SS	DQM	Razão F	$p\text{-value}$	
Modelo	9	2699	299,9	103,9	<0,0001	$R^2=0,979$
Erro	20	57,70	2,885			$R^2_{\text{adj}}=0,970$
Total	29	2757				$Q_T \text{ médio}=48,11$
Falta de ajuste	3	25,90	8,632	4,614	0,0154	
Erro Puro	17	31,81	1,871			$R^2_{\text{max}}=0,989$
Erro Total	20	57,70				

A falta de ajuste (*lack of fit*) para o modelo é significativa, dado que o $p\text{-value}$ é inferior a 0,05 (Tabela 3.23). Segundo Box *et al.* (1978) o teste de falta de ajuste não deve fazer esquecer uma análise cuidadosa dos valores residuais. Desta forma, e tendo em consideração que o maior desvio entre os valores medidos e previstos é de apenas 0,6 %, o modelo foi aceite como adequado.

Sistema *A. nodosum*/Pb(II)

Tal como se verificou para a o sistema *A. nodosum*/Cu(II), o modelo adoptado também apresenta elevados coeficientes de determinação ($R^2=0,996$, $R^2_{\text{adj}}=0,994$, $R^2_{\text{max}}=0,998$), elevada significância ($p\text{-value} < 0,0001$) e falta de ajuste com significado ($p\text{-value}=0,0125$). Neste caso, o desvio máximo entre os valores experimentais e teóricos é de cerca de 4 %, considerando-se aceitável.

Tabela 3.24 Análise da variância (ANOVA) - *A. nodosum*/Pb(II)

Fonte de variação	V	SS	DQM	Razão F	p-value	
Modelo	9	59474	6608	542,1	<0,0001	$R^2=0,996$
Erro	20	243,8	12,19			$R^2_{adj}=0,994$
Total	29	59717				$q_T \text{ médio}=109,7$
Falta de ajuste	3	112,9	37,63	4,888	0,0125	
Erro Puro	17	130,9	7,700			$R^2_{max}=0,998$
Erro Total	20	243,7				

3.3.1.3 Análise da variância por factor

A análise da variância (ANOVA) por factor foi empregue para a determinação das variáveis que são significativas no processo de adsorção. Um *p-value* menor que 0,05 indica que os efeitos são significativamente diferentes de zero, com um nível de confiança de 95 %.

Sistema *A. nodosum*/Cu(II)

Na Tabela 3.25 são referidos os coeficientes do polinómio de segundo grau e a respectiva análise de variância para o sistema *A. nodosum*/Cu(II).

Os parâmetros que mais significado apresentam no processo de biossorção são os de primeira ordem: T, pH e C, com valores de *p-value* de 0,0002, <0,0001 e <0,0001, respectivamente.

Tabela 3.25 Coeficientes estimados e ANOVA por factor - *A. nodosum*/Cu(II)

Fonte de variação	Coeficiente	Erro	SS	Razão F	p-value
b_0	46,46	0,6934			
T	1,903	0,4246	57,91	20,07	0,0002
pH	5,401	0,4246	466,8	161,8	<0,0001
C	11,47	0,4246	2104	729,3	<0,0001
T-pH	-0,6338	0,6005	3,213	1,114	0,3039
T-C	0,4663	0,6003	1,739	0,603	0,4466
pH-C	1,214	0,6003	11,79	4,085	0,0569
T-T	2,161	0,6250	34,49	11,95	0,0025
pH-pH	1,514	0,6250	16,92	5,864	0,0251
C-C	-0,592	0,6250	2,583	0,8950	0,3553

O efeito quadrático de pH - pH ($p\text{-value}=0,0251$) e T - T ($p\text{-value}=0,0025$) também são significativos. É de assinalar que o efeito pH - C ($p\text{-value}=0,0569$) se encontra próximo da região crítica do teste, pelo que haverá alguma possibilidade de ser significativo. Com base na razão F (729,3), constata-se que a maior variação na capacidade de biofixação do cobre é provocada pela mudança no valor da concentração inicial.

Sistema *A. nodosum*/Pb(II)

De forma idêntica ao sucedido para o cobre, todos os factores de primeira ordem provocam alteração na resposta (Tabela 3.26). Porém, o pH apresenta um efeito menos marcante ($p\text{-value}=0,0207$), enquanto que o efeito da concentração é muito significativo. As interacções de segunda ordem que influenciam a biofixação são pH-C ($p\text{-value}=0,0004$) e pH-pH ($p\text{-value}=0,0425$).

Tabela 3.26 Coeficientes estimados e ANOVA por factor - *A. nodosum*/Pb(II)

Fonte de variação	Coeficiente	Erro	SS	Razão F	$p\text{-value}$
b_0	110,1	1,425			
T	3,931	0,873	247,3	20,29	0,0002
pH	2,193	0,873	76,96	6,313	0,0207
C	60,63	0,873	588810	4825	<0,0001
T-pH	-0,1763	1,234	0,2490	0,02000	0,8879
T-C	1,064	1,234	9,053	0,7430	0,3990
pH-C	5,178	1,234	214,5	17,59	0,0004
T-T	-2,095	1,285	32,42	2,660	0,1186
pH-pH	2,783	1,285	57,21	4,693	0,0425
C-C	-1,539	1,285	17,49	1,435	0,2449

Comparando as interacções de segunda ordem para os dois sistemas, verifica-se que apenas a interacção pH-pH apresenta significância nos dois sistemas. A interacção pH-C, que se apresentava numa zona crítica para o cobre é, sem dúvida, significativa para o chumbo.

3.3.1.4 Superfícies de resposta

Sistema *A. nodosum*/Cu(II)

O modelo de segunda ordem para o cobre, considerando apenas os coeficientes que contribuem para o modelo e eliminando os que podem ser negligenciados, é o seguinte:

$$q = 46,46 + 1,90 \left(\frac{T - 25}{15} \right) + 5,40 (\text{pH} - 4) + 11,47 \left(\frac{C - 100}{50} \right) + 2,16 \left(\frac{T - 25}{15} \right)^2 + 1,51 (\text{pH} - 4)^2 \quad (3.1)$$

Utilizando o modelo anterior traçaram-se as respectivas superfícies de resposta (Figura 3.19 a 3.21), mantendo um dos parâmetros constantes e variando os outros dois.

A Figura 3.19 mostra os diagramas de superfície para a capacidade de adsorção em função do pH e da concentração inicial, mantendo a temperatura constante. Os melhores resultados para a biossorção do cobre foram alcançados para os níveis mais altos de pH (5,00) e concentração inicial (150 mg g⁻¹). Confirma-se a importância do pH e da concentração inicial no processo de biossorção.

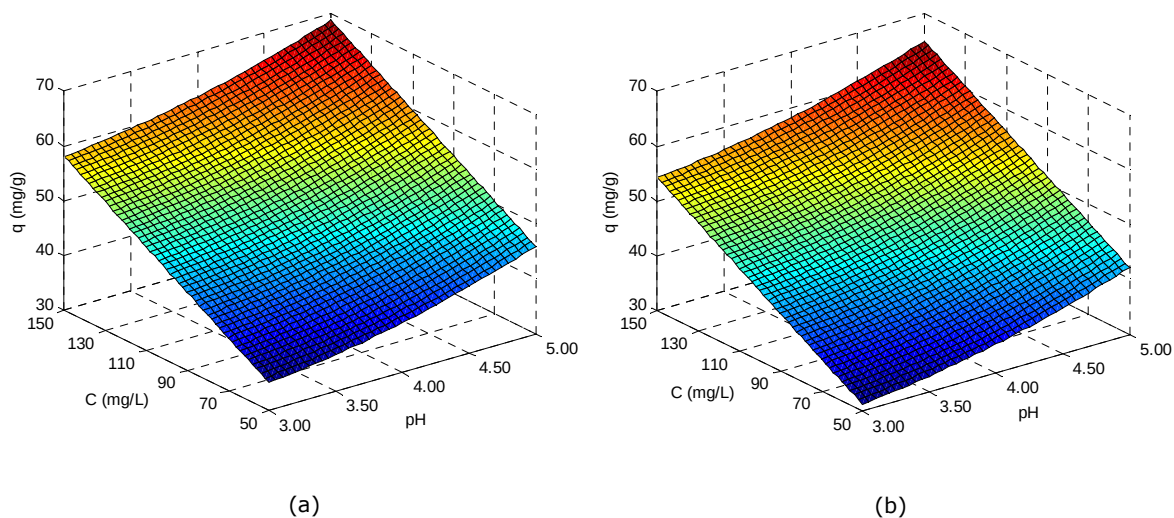


Figura 3.19 Superfície de resposta mostrando os efeitos da concentração inicial e do pH na biossorção do Cu(II) a 40 °C (a) e a 10 °C (b).

Na Figura 3.20 é visível que a capacidade máxima de biossorção é conseguida para a temperatura de 40 °C e pH 5,00. A variação relativa na capacidade de biossorção com o aumento do pH de 3,00 para 5,00 é semelhante para a baixa e alta temperatura (~ 10 mg g⁻¹).

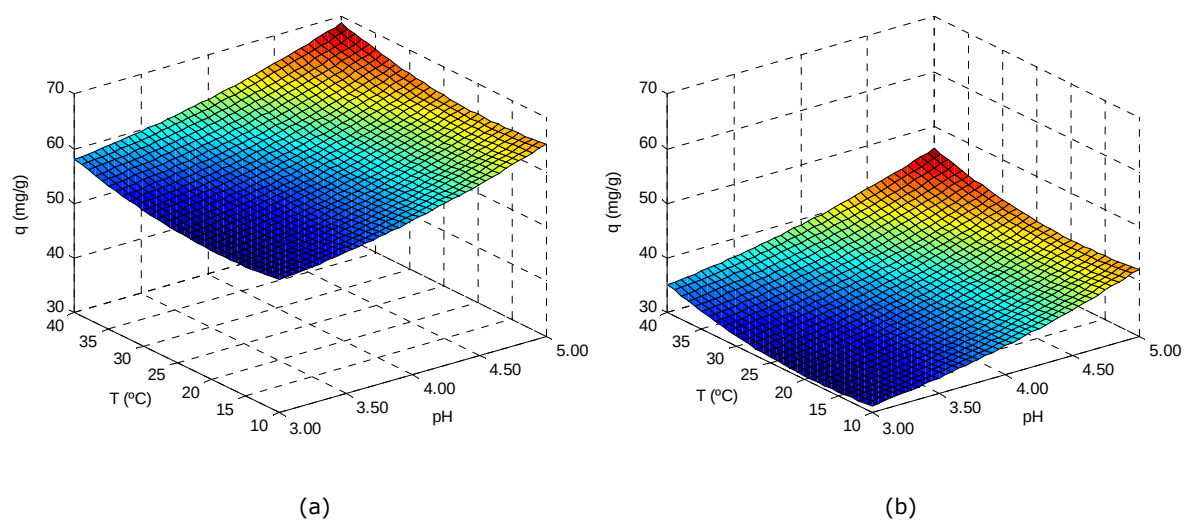


Figura 3.20 Superfície de resposta mostrando os efeitos da temperatura e do pH na biossorção do Cu(II) para a concentração inicial 150 mg L^{-1} (a) e 50 mg L^{-1} (b).

Na Figura 3.21 observa-se a resposta para a concentração inicial e para a temperatura, quando o pH permanece constante. Uma vez mais, pode ser verificada a forte influência da concentração inicial e a pequena contribuição da temperatura. Uma observação semelhante, relativamente à concentração inicial, pode ser feita pela análise da Figura 3.19.

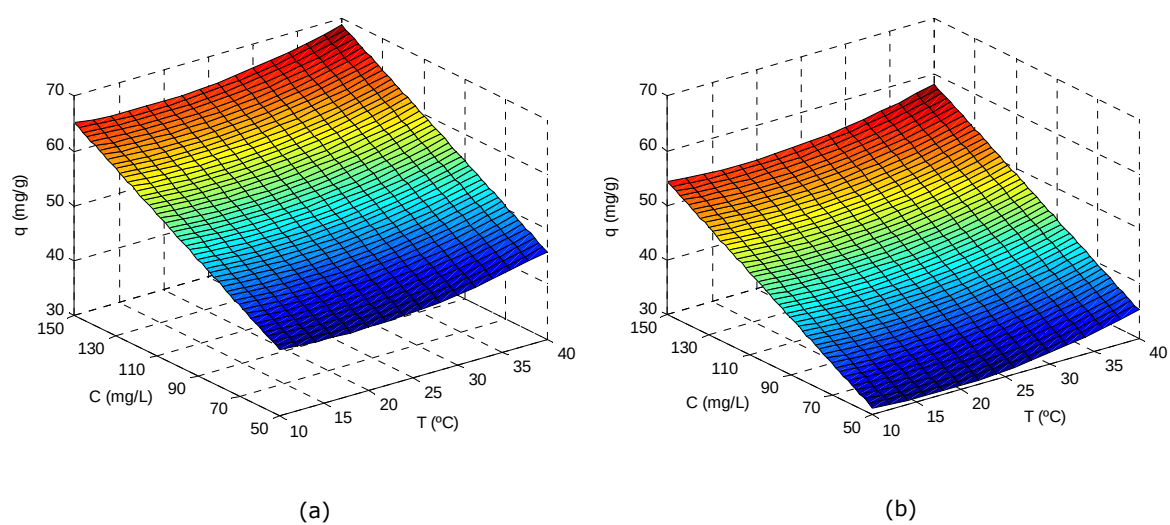


Figura 3.21 Superfície de resposta mostrando os efeitos da concentração inicial e temperatura na biossorção do Cu(II) a pH 5,00 (a) e 3,00 (b).

Sistema *A. nodosum*/Pb(II)

Para o chumbo a equação obtida, eliminando os coeficientes dos factores que não apresentam significância estatística, é

$$q = 110,11 + 3,93 \left(\frac{T - 25}{15} \right) + 2,93 (pH - 4) + 60,63 \left(\frac{C - 125}{75} \right) + 5,18 \left[(pH - 4) \left(\frac{C - 125}{75} \right) \right] + 2,78 (pH - 4)^2 \quad (3.2)$$

A Figura 3.22 descreve a resposta para a capacidade de bio sorção do chumbo em função da concentração inicial e pH, à temperatura constante de 40 °C (a) e 10 °C (b). A capacidade mais elevada foi conseguida para os níveis máximos de pH (5,00) e da concentração inicial (200 mg L⁻¹), tal como o verificado no caso do cobre.

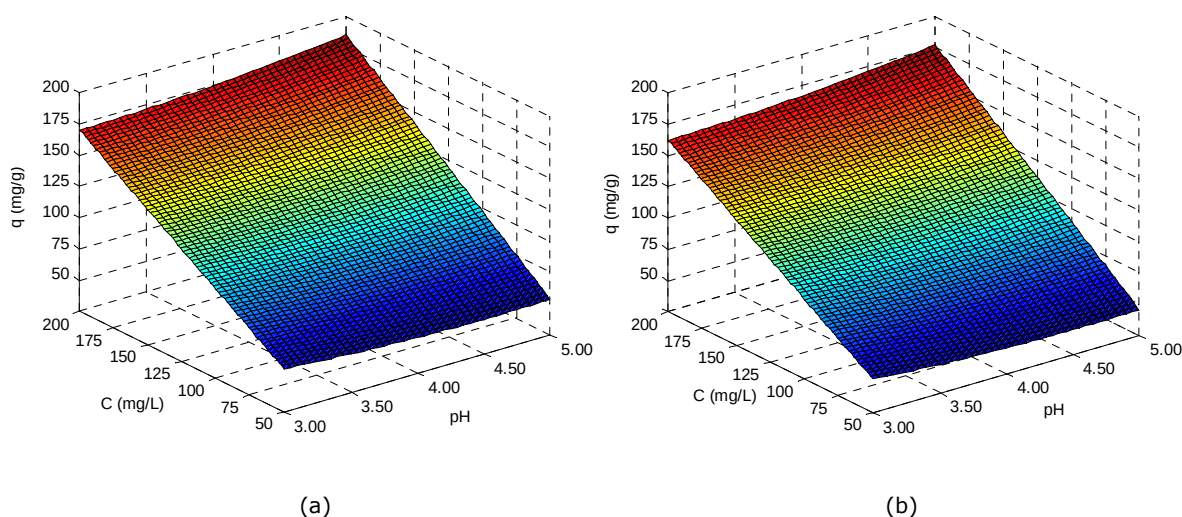


Figura 3.22 Superfície de resposta mostrando os efeitos da concentração inicial e do pH na bio sorção do Pb(II) a 40 °C (a) e a 10 °C (b).

A Figura 3.23 ilustra os efeitos combinados da temperatura e pH. A capacidade de bio sorção do chumbo aumenta com o pH e com a temperatura, para concentrações elevadas. Inversamente, para baixas concentrações iniciais de chumbo as variações da capacidade de bio sorção com a temperatura e o pH não são no mesmo sentido. Para uma dada temperatura, verifica-se que aumentando o pH de 3,00 a 5,00, a capacidade de bio sorção aumenta aproximadamente 15 mg g⁻¹ para a concentração de 200 mg L⁻¹ e diminui cerca de 6 mg g⁻¹ para a concentração de 50 mg L⁻¹.

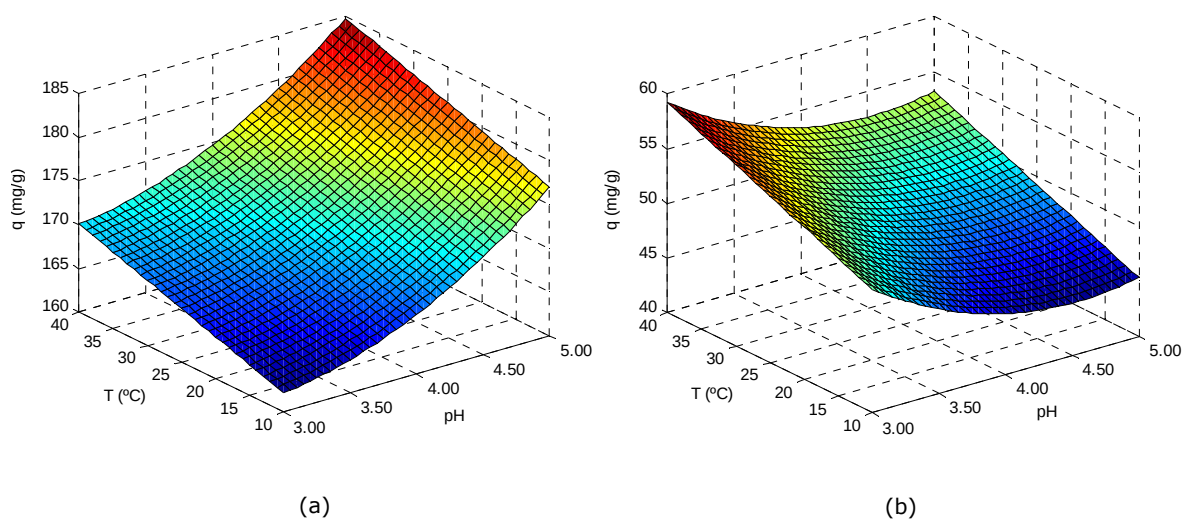


Figura 3.23 Superfície de resposta mostrando os efeitos da temperatura e do pH na biossorção do Pb(II) para a concentração inicial 200 mg L⁻¹ (a) e 50 mg L⁻¹ (b).

As superfícies de resposta obtidas em função da concentração inicial e da temperatura, para valores constantes de pH – 5,00 (a) e 3,00 (b) – são as que se apresentam na Figura 3.24. Confirma-se a forte influência da concentração inicial e a pequena contribuição da temperatura.

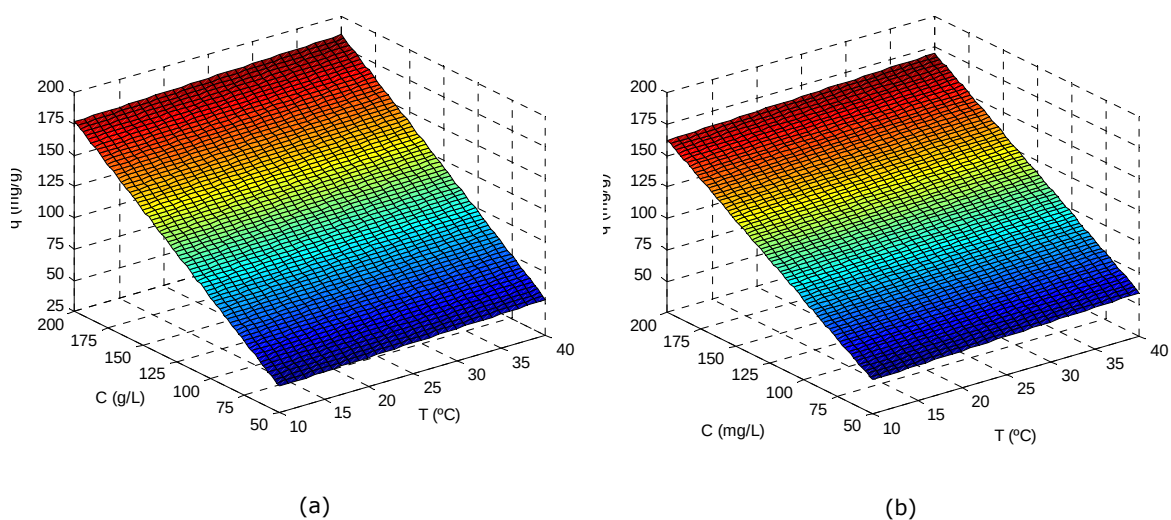


Figura 3.24 Superfície de resposta mostrando os efeitos da concentração inicial e temperatura na biossorção do Pb(II) a pH 5,00 (a) e 3,00 (b).

3.3.2 Conclusões

O estudo da bio sorção de cobre e chumbo pela alga *A. nodosum*, usando o método Box-Behnken, mostrou que o processo é afectado linearmente pelo pH, temperatura e concentração inicial do metal. Dentro das gamas consideradas, a capacidade de bio sorção é ligeiramente dependente da temperatura, fortemente dependente do pH, sendo o factor mais marcante a concentração inicial do metal.

A capacidade de bio sorção máxima observada para o cobre foi de $69,3 \text{ mg g}^{-1}$ (pH = 5,00, T = 40 °C e C = 150 mg L^{-1}) e para o chumbo de 180 mg g^{-1} (pH = 5,00, T = 40 °C e C = 200 mg L^{-1}).

De seguida efectua-se uma análise da influência por factor, comparando os resultados obtidos com dados da literatura.

Influência do pH

O pH foi um dos parâmetros que se revelou mais importante e significativo no processo de bio sorção, correspondendo a maior capacidade ao maior valor de pH. Resultados similares foram obtidos por vários autores (Cordero *et al.*, 2004; Cossich *et al.*, 2002; Holan e Volesky, 1994; Holan *et al.*, 1993; Kuyucak e Volesky, 1989b), situando-se, normalmente, a zona óptima de pH entre 4 e 5 (Aksu, 2001; Cetinkaya Donmez *et al.*, 1999; Kaewsarn e Yu, 2001; Leusch e Volesky, 1995; Lodeiro *et al.*, 2005a; Matheickal e Yu, 1999; Yu *et al.*, 1999; Zhou *et al.*, 1998).

Para baixos valores de pH, os grupos funcionais apresentam-se protonados devido à elevada concentração de H^+ , resultando numa baixa remoção de espécies catiónicas. Para valores de pH entre 4 e 5, alguns dos grupos funcionais da superfície das algas, carboxilo e sulfato, estão dissociados gerando superfícies carregadas negativamente, aumentando as interacções electrostáticas com o catião do metal (Lodeiro *et al.*, 2005a). Ou seja, diminui a competitividade nos centros activos entre os iões H^+ e os catiões de metal.

Influência da concentração inicial do metal

A bio sorção é altamente dependente da concentração inicial dos metais em solução, aumentando com o aumento da concentração inicial (Cetinkaya Donmez *et al.*, 1999; Cordero *et al.*, 2004; Deng *et al.*, 2006).

Influência da temperatura

Para a alga *A. nodosum* verificou-se que a capacidade de bioissorção aumenta ligeiramente com a temperatura.

Vários estudos apontaram o mesmo efeito da temperatura (Aksu, 2002; Cossich *et al.*, 2002; Deng *et al.*, 2006; Kuyucak e Volesky, 1989b; Leusch e Volesky, 1995; Martins *et al.*, 2006; Tsezos e Volesky, 1981). Antunes *et al.* (2003) mostraram que a influência da temperatura (298 - 328 K) na bioissorção de cobre pelo *Sargassum sp.* apenas é favorável para elevadas concentrações iniciais de metal (superiores a 500 mg L⁻¹). Contrariamente, Cruz *et al.* (2004) indicam, para a mesma alga, que o processo é levemente favorecido pela diminuição da temperatura para concentrações iniciais de cádmio superiores a 390 mg L⁻¹.

Cordero *et al.* (2004) referem que a variação na percentagem de remoção de cádmio pela alga *Fucus spiralis* é desprezável para temperaturas entre 15 - 45 °C, sendo o aumento de apenas 6%. Por este motivo, geralmente os ensaios são realizados à temperatura ambiente, entre 20 e 30 °C.

A elevada influência do pH, aliada ao aumento da capacidade de adsorção com a temperatura, contribuem para a sustentação da hipótese da permuta iónica poder ser um mecanismo envolvido neste sistema de bioissorção.

3.4 ESTUDO DO PROCESSO DE DESSORÇÃO

Para projectar e otimizar um processo de bioissorção para aplicações industriais é importante seleccionar um agente dessorvente, de forma a permitir a reutilização da biomassa em ciclos múltiplos. O eluente deverá satisfazer dois critérios: apresentar elevada eficiência de recuperação do metal e provocar danos mínimos na estrutura do bioissorvente.

O estudo aqui apresentado teve como finalidade investigar a capacidade de diferentes eluentes para recuperar cobre da alga *A. nodosum* previamente carregada com o metal. Na primeira fase do estudo foi determinada a eficiência de recuperação de diferentes eluentes, ácidos minerais (HCl_(aq) e H₂SO_{4(aq)}), soluções aquosas de EDTA, cloreto de cálcio (CaCl₂) e

cloreto de sódio (NaCl). Tendo em conta as conclusões obtidas, seleccionou-se um eluente para a continuação do estudo. Na segunda fase optimizaram-se as condições de dessorção do cobre considerando os seguintes parâmetros: concentração de eluente, relação entre massa de bioissorvente e volume de eluente (S/L) e tempo de contacto.

3.4.1 Selecção do eluente

O tempo de contacto utilizado foi de 2,5 h, igual ao utilizado nos ensaios de bioissorção (3.3, pág. 115).

É de interesse referir que diferentes autores seleccionam diferentes tempos de contacto. Por exemplo, Kuyucak e Volesky (1989b) realizaram os testes de dessorção “durante toda a noite”. Este tempo relativamente longo, aplicado a 3 ciclos de adsorção/dessorção, poderá ter provocado elevados danos na biomassa provocando uma diminuição progressiva de eficiência na adsorção. Em contraste, Holan *et al.* (1993), Aldor *et al.* (1995), Chu *et al.* (1997), Jalali *et al.* (2002), consideraram como tempos de equilíbrio 12 h, 2 h, 1,5 h e 15 min, respectivamente. Tempos mais curtos podem prevenir o eluente de originar danos severos na biomassa.

1º ciclo de bioissorção

No 1º ciclo de bioissorção verificou-se uma perda de massa de cerca de 17 % durante o processo de filtração e lavagem da alga carregada.

1º ciclo de dessorção (S/L = 5 g L⁻¹)

Os melhores resultados (dessorção total de cobre) foram encontrados para os eluentes ácidos e para o agente complexante (EDTA_(aq)). Para o HCl_(aq), a dessorção é provocada pela substituição do catião metálico pelo hidrogenião nos centros activos. Para o caso do EDTA_(aq), a dessorção deve-se à elevada constante de complexação ($K_f=2,24 \times 10^{12}$, pH=5,0) para o cobre-EDTA.

Verifica-se pela Figura 3.25 que o CaCl_{2(aq)} e o NaCl_(aq) são dessorventes menos eficientes. Saeed e Iqbal (2003) explicam os baixos valores obtidos com estes agentes alcalinos pela possível precipitação do metal a elevados valores de pH e/ou pela formação de complexos alcalinos com os metais retidos na biomassa. Os valores superiores a 100% podem ser explicados pela existência de erros experimentais.

Kuyucak e Volesky (1989b) verificaram que o $\text{CaCl}_{2(\text{aq})}$ ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) consegue remover 96 % do cobalto da alga *A. nodosum* se a solução eluente apresentar um pH entre 2-3 em $\text{HCl}_{(\text{aq})}$.

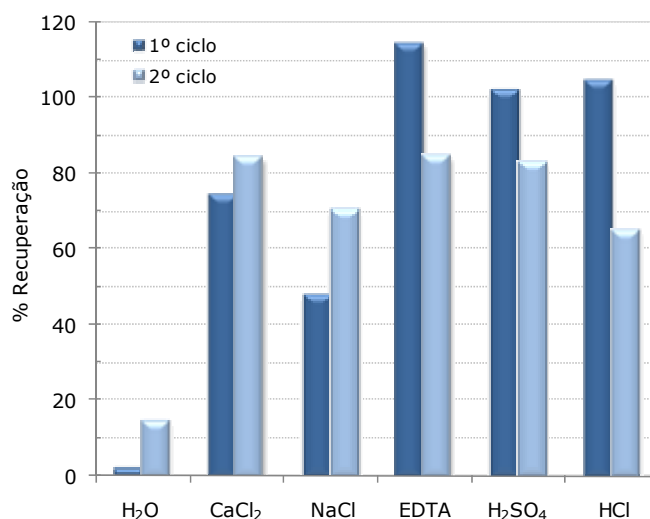


Figura 3.25 Comparação da recuperação (%) no 1º e 2º ciclos de dessorção

A eficiência de recuperação apresenta a seguinte ordem decrescente: $\text{EDTA}_{(\text{aq})}$, $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$, $\text{CaCl}_{2(\text{aq})}$, $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ e $\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$.

2º ciclo de biossorção ($S/L = 5 \text{ g L}^{-1}$)

Neste ciclo de biossorção ocorreram grandes dificuldades experimentais no que se refere ao controlo do pH, principalmente nas experiências com eluentes ácidos. Verificou-se a formação de precipitados mesmo a pH baixo.

A capacidade de biossorção da alga regenerada diminui no 2º ciclo (Figura 3.26) com excepção da alga regenerada com $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, em que praticamente se manteve constante (+ 2 %).

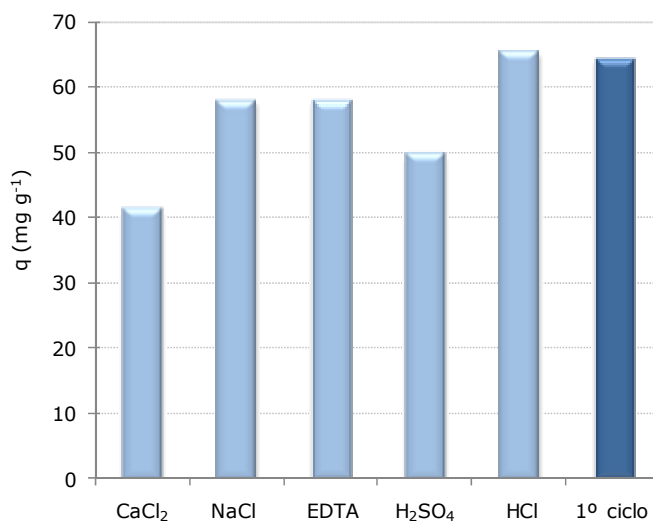


Figura 3.26 Capacidade de adsorção para o 2º ciclo de biossorção

A alga regenerada com EDTA_(aq) e NaCl_(aq) diminui a capacidade de biossorção na ordem dos 10 % (Tabela 3.27). Quando se usou H₂SO_{4(aq)} como eluente verificou-se uma diminuição na capacidade de 23 %. A maior variação foi observada com o CaCl_{2(aq)}, com uma diminuição em cerca de 36 %. Estas diminuições poderão indicar a destruição ou alteração morfológica dos centros activos da superfície da biomassa (Aldor *et al.*, 1995; Chu *et al.*, 1997).

Tabela 3.27 Capacidades de adsorção no 1º e 2º ciclos de biossorção

Eluente	q (mg g ⁻¹)	Δq (%)
1º ciclo	64,2	
CaCl ₂	41,3	35,7
NaCl	57,8	10,1
EDTA	57,8	10,1
H ₂ SO ₄	49,7	22,6
HCl	65,4	-1,8

Feng e Aldrich (2004) estudaram a dessorção de cobre, cádmio e chumbo da alga *Ecklonia máxima*, usando NaCl_(aq) 2 mol L⁻¹ em coluna, com diferentes granulometrias (0,075, 0,8 e 1,2 mm). Concluíram que a capacidade de adsorção diminui com a regeneração, sendo a variação altamente dependente do tamanho das partículas. Quanto maior o tamanho das

partículas menor é a diferença entre a eficiência de bioadsorção da alga antes e após regeneração. A diminuição é atribuída a perdas de alginato após a regeneração da alga.

Resumindo, constata-se a seguinte ordem na capacidade de bioadsorção para o 2º ciclo de bioadsorção, em função do eluente utilizado na descrição prévia: $\text{HCl}_{(\text{aq})} > \text{EDTA}_{(\text{aq})} = \text{NaCl}_{(\text{aq})} > \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} > \text{CaCl}_{2(\text{aq})}$

2º ciclo de dessorção ($S/L = 5 \text{ g L}^{-1}$)

Na Tabela 3.28 são comparadas as percentagem de recuperação e as capacidades de dessorção para os 1º e 2º ciclos.

Tabela 3.28 Comparação do 1º e 2º ciclos de dessorção

Eluente	1º ciclo		2º ciclo		$\Delta q_{\text{des}} (\%)$
	$q_{\text{des}} (\text{mg g}^{-1})$	% R_{ec}	$q_{\text{des}} (\text{mg g}^{-1})$	% R_{ec}	
H_2O	1,3	1,9	9,5	14,8	-648,0
CaCl_2	51,0	74,4	54,3	84,5	-6,5
NaCl	33,0	48,1	45,3	70,6	-37,3
EDTA	78,6	114,5	54,6	84,9	30,5
H_2SO_4	70,0	102,0	53,4	83,2	23,7
HCl	71,9	104,7	41,7	65,0	42,0

A capacidade de dessorção no 2º ciclo de dessorção varia do seguinte modo: $\text{EDTA}_{(\text{aq})} \sim \text{CaCl}_{2(\text{aq})} \sim \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} > \text{NaCl}_{(\text{aq})} > \text{HCl}_{(\text{aq})} > \text{H}_2\text{O}$.

Comparando as capacidades de dessorção obtidas no 1º e 2º ciclos registou-se um aumento para a H_2O , o $\text{CaCl}_{2(\text{aq})}$ e o $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ (Figura 3.25). Com o $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ verificou-se a maior diminuição (42 %) seguido do $\text{EDTA}_{(\text{aq})}$ (31 %) e do $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ (24 %).

Os eluentes que mais fizeram baixar a capacidade de dessorção no 2º ciclo foram os que possuíam maiores capacidades de dessorção no 1º ciclo. O aumento da capacidade de dessorção do NaCl no 2º ciclo poderá ser resultado da pequena capacidade assinalada no 1º ciclo, mantendo no entanto, a capacidade de adsorver metal.

A diminuição da eficiência de dessorção poderá estar directamente relacionada com a agitação mecânica durante as experiências de bioissorção/dessorção, provocando danos na estrutura das algas (Saeed e Iqbal, 2003). Para eliminar esta dificuldade num sistema fechado com agitação, Jalali *et al.* (2002), após o processo de dessorção com $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$, lavaram a alga *Sargassum hystrix* com $\text{CaCl}_{2(\text{aq})}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (10 ciclos).

Experiências com $S/L = 25 \text{ g L}^{-1}$

É visível pela Figura 3.27 que as capacidades de dessorção referentes ao 1º ciclo para $S/L=25 \text{ g L}^{-1}$ são sempre inferiores às determinadas para $S/L=5 \text{ g L}^{-1}$, independentemente do eluente usado.

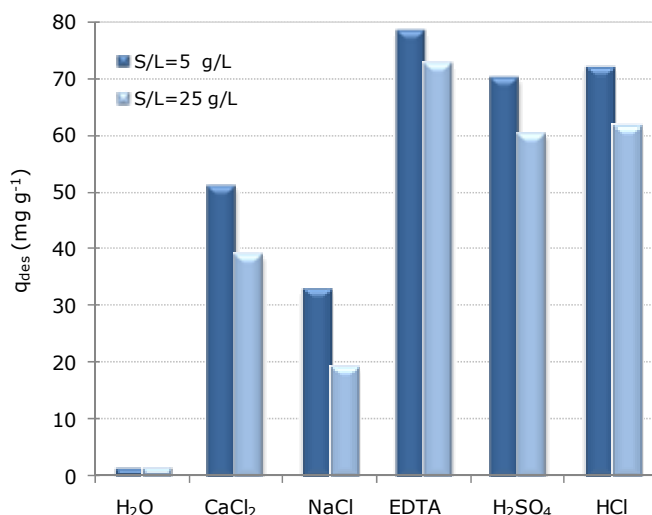


Figura 3.27 Comparação entre a capacidade de dessorção $S/L = 5 \text{ g L}^{-1}$ e $S/L = 25 \text{ g L}^{-1}$ para o 1º ciclo

O $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ apresenta o decréscimo mais acentuado (42 %), seguindo-se o $\text{CaCl}_{2(\text{aq})}$ (24 %), os ácidos ($\sim 14 \%$) e o $\text{EDTA}_{(\text{aq})}$ (8 %) (Tabela 3.29). A diminuição da capacidade de dessorção seria de esperar, já que a massa de alga a ser regenerada aumentou e o volume de eluente manteve-se constante, podendo não ser suficiente para a total dessorção do metal.

Tabela 3.29 Comparação entre a capacidade de dessorção $S/L = 5 \text{ g L}^{-1}$ e $S/L = 25 \text{ g L}^{-1}$ para o 1º ciclo

Eluente	$q_{\text{des}} (\text{mg g}^{-1})$		$\Delta q_{\text{des}} (\%)$
	$S/L = 5 \text{ g L}^{-1}$	$S/L = 25 \text{ g L}^{-1}$	
H ₂ O	1,27	1,4	10,2
CaCl ₂	51,0	39,0	23,5
NaCl	33,0	19,3	41,5
EDTA	78,6	72,7	7,6
H ₂ SO ₄	70,0	60,3	13,9
HCl	71,9	62,7	12,8

No 1º ciclo de dessorção, os eluentes ácidos e o complexante foram os que proporcionaram melhores resultados.

Os ensaios realizados com EDTA_(aq) revelaram os melhores resultados para o 1º e 2º ciclo de dessorção, baixando a capacidade de adsorção no 2º ciclo em 10 %. Todavia, verificou-se durante a realização das experiências que poderá ter ocorrido a deterioração da parede celular da alga. No final do 1º ciclo de dessorção a alga tornou-se “gelatinosa” sendo bastante difícil a sua filtração, o que se traduziu na acentuada perda de massa. Como o EDTA_(aq) é um poderoso agente complexante, a configuração dos centros activos na superfície da biomassa pode ter sido alterada após a extracção do cobre, formando complexos altamente estáveis em solução (Chu *et al.*, 1997). Esta suposição pode ser reforçada com a observação da alteração da cor da solução durante o processo de dessorção (passava a um azul “cobre” bastante forte). Contudo, outros autores (Deng *et al.*, 2006) indicaram que o EDTA_(aq) é mais eficiente do que o HNO_{3(aq)} e Ca(NO₃)_{2(aq)} na remoção de cobre e chumbo pela *Cladophora fascicularis*.

O eluente H₂SO_{4(aq)} possui uma capacidade de dessorção similar ao HCl_(aq) no 1º ciclo e superior no 2º ciclo. Porém, a capacidade de adsorção da alga regenerada baixa cerca de 22 %, devido a danos não especificados (Aldor *et al.*, 1995).

O HCl_(aq) é um dos eluentes mais utilizados e que apresenta os melhores resultados para a regeneração de algas marinhas (Amorim *et al.*, 2003; Chu *et al.*, 1997; Klimmek *et al.*, 2001; Stirk e Staden, 2002; Zhou *et al.*, 1998), dependendo da concentração usada. Holan *et al.* (1993) avaliaram o desempenho das algas castanhas, *Sargassum natans*, *Fucus vesiculosus* e *A. nodosum*, após 5 ciclos de adsorção/dessorção de cádmio usando como eluente soluções de HCl_(aq) (0,1-0,5 mol L⁻¹). A biomassa manteve a capacidade de bioadsorção, não sendo detectado nenhum dano na sua estrutura.

Tendo em consideração as conclusões anteriores prosseguiu-se o estudo direccionado para a determinação das melhores condições experimentais, no que se refere aos parâmetros que mais influenciam o processo de dessorção (concentração do eluente, razão massa alga/volume de eluente (S/L) e tempo de contacto), usando o $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ como eluente.

3.4.2 Optimização da dessorção

A metodologia de resposta de superfície (2.3, pág. 71) foi adoptada para analisar a influência de algumas variáveis no processo de dessorção utilizando $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ como eluente. Estas variáveis foram seleccionadas de acordo com estudos já efectuados por outros investigadores (Stirk e Staden, 2002) que indicaram que os factores que mais influenciam a dessorção do metal são a relação S/L (g de alga/L de eluente), a concentração do eluente (C) e o tempo de contacto (t).

Na Tabela 3.30. são referidos os valores codificados e os reais para as variáveis em estudo.

Tabela 3.30 Níveis dos factores para a dessorção de Cu(II) com $\text{HCl}_{(\text{aq})}$

Factor	Nível		
	-1	0	1
C (mol L^{-1})	0,10	0,35	0,60
S/L (g L^{-1})	4	10	16
t (h)	1	2	3

A matriz referente ao planeamento experimentais Box-Behnken e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.31. As experiências numeradas de 16 a 30 são réplicas das experiências 1 a 15.

A análise da variância para o modelo de segunda ordem, é apresentada na Tabela 3.32. O baixo valor de *p-value* $< 0,0001$ indica a elevada significância do modelo. O coeficiente de determinação indica que apenas 7,91 % do total das variações não são explicadas pelo modelo. O valor de R^2_{adj} é de 0,885, mostrando também, a elevada significância do modelo.

Tabela 3.31 Planeamento factorial Box-Behnken para dessorção – valores experimentais e previstos pelo modelo

	C	S/L	t	q_{des} (mg g ⁻¹)	$q_{des,T}$ (mg g ⁻¹)	Δq_{e-T} (mg g ⁻¹)
1	-1	-1	0	68,5	66,7	1,8
2	-1	1	0	61,3	63,2	-1,9
3	1	-1	0	76,8	74,7	2,1
4	1	1	0	75,0	75,4	-0,5
5	0	-1	-1	74,0	72,1	1,9
6	0	-1	1	72,4	73,8	-1,4
7	0	1	-1	72,8	71,7	1,1
8	0	1	1	72,8	71,4	1,0
9	-1	0	-1	62,7	63,2	-0,6
10	1	0	1	74,1	73,7	0,4
11	-1	0	1	64,0	64,3	-0,3
12	1	0	1	74,0	74,0	0,0
13	0	0	0	70,3	70,7	-0,4
14	0	0	0	69,9	70,7	-0,8
15	0	0	0	70,7	70,7	0,0
16	-1	-1	0	66,9	66,7	0,2
17	-1	1	0	63,3	63,2	0,1
18	1	-1	0	74,4	74,7	-0,3
19	1	1	0	74,0	75,4	-1,5
20	0	-1	-1	68,1	72,1	-4,0
21	0	-1	1	73,5	73,8	-0,3
22	0	1	-1	72,3	71,7	0,6
23	0	1	1	72,4	71,4	1,1
24	-1	0	-1	63,9	63,2	0,7
25	1	0	1	73,7	73,7	-0,1
26	-1	0	1	64,2	64,3	-0,1
27	1	0	1	73,8	74,0	-0,2
28	0	0	0	70,8	70,7	0,1
29	0	0	0	71,1	70,7	0,4
30	0	0	0	71,4	70,7	0,7

Tabela 3.32 Análise da variância ANOVA para o modelo global de dessorção

Fonte de variação	<i>V</i>	SS	DQM	Razão F	<i>p-value</i>	
Modelo	3	478,7	53,19	25,86	<0,0001	$R^2=0,921$
Erro	20	41,14	2,060			$R^2_{adj}=0,885$
Total	29	519,9				$q_{des\ médio}=70,41$
Falta de ajuste	3	13,93	4,640	2,900	0,0652	
Erro Puro	17	27,21	1,600			$R^2_{max}=0,948$
Erro Total	20	41,14				

Os factores com significado são, de primeira ordem, a concentração de ácido (C) e, de segunda ordem, as interacções C-S/L, C-C e S/L-S/L (Tabela 3.33). O factor tempo (t) apresenta valores de *p-value* sempre superiores a 0,05, o que evidencia que a variação na capacidade de dessorção não é explicada por este factor. Daqui se conclui que o tempo de equilíbrio para todas as experiências realizadas nesta região experimental não é superior a 1 hora.

Tabela 3.33 Coeficientes estimados e análise de ANOVA por factor para a dessorção

Fonte de variação	Coeficiente	Erro	SS	Razão F	<i>p-value</i>
b_0	70,69	0,5855			
C	5,056	0,3586	408,9	198,8	<0,0001
S/L	-0,683	0,3586	7,467	3,630	0,0712
T	0,3250	0,3586	1,690	0,8220	0,3755
C-S/L	1,059	0,5071	8,968	4,360	0,0498
C-t	-0,2000	0,5071	0,320	0,1560	0,6974
S/L-t	-0,5100	0,5071	2,081	1,012	0,3265
C-C	-2,066	0,5278	31,52	15,32	0,0009
S/L-S/L	1,372	0,5278	0,1960	6,752	0,0172
t-t	0,1627	0,5278	0,1960	0,09500	0,7611

Foram construídas superfícies de resposta mantendo um parâmetro constante e variando os outros dois. A Figura 3.28 mostra os resultados da dessorção do cobre variando a razão

de S/L e a concentração, mantendo o tempo constante. Os melhores resultados são alcançados para os níveis mais elevados de S/L e de concentração. Comparando os gráficos (a) e (b) compreende-se a pouca influência do tempo na capacidade de dessorção.

O pH durante o processo de dessorção do metal aumenta. Segundo Vilar (2006), o aumento de pH deve-se a dois factores: à libertação de compostos alcalinos presentes no citoplasma das células do bioissorvente e à saída dos iões $H^+_{(aq)}$ da solução para os centros activos, devido à permuta com o metal. Desta forma justificam-se os melhores resultados de capacidades de dessorção com o aumento da concentração de $HCl_{(aq)}$ (Figura 3.28).

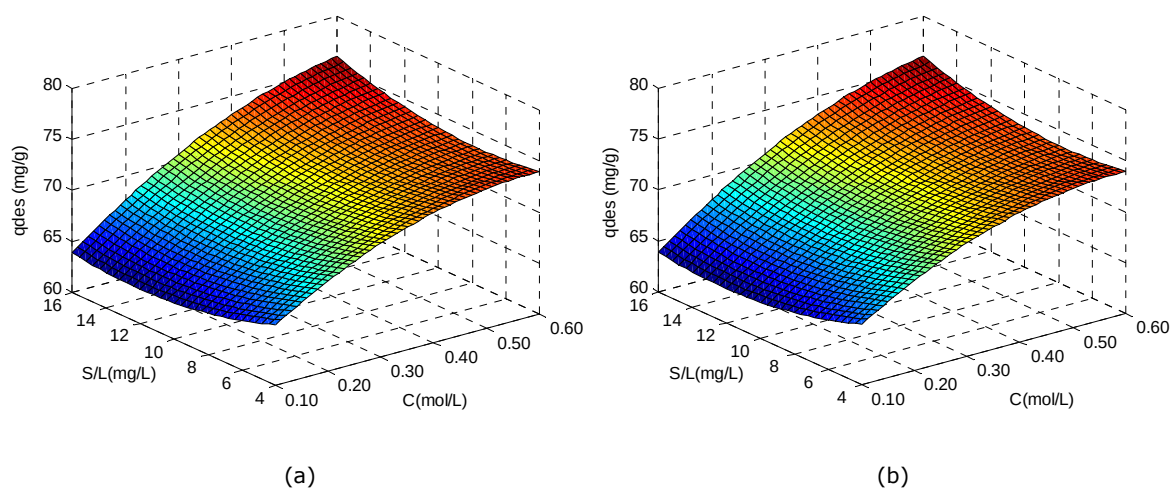


Figura 3.28 Superfície de resposta mantendo o tempo constante a 1 h (a) e 3 h (b)

A forma como a razão S/L afecta a capacidade de dessorção depende da concentração do ácido (Figura 3.29). Para a concentração de ácido mais baixa ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) o aumento da razão S/L provoca uma ligeira diminuição da capacidade. Inversamente, para a concentração de eluente de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ observa-se um ligeiro aumento da capacidade de dessorção com o aumento da relação S/L.

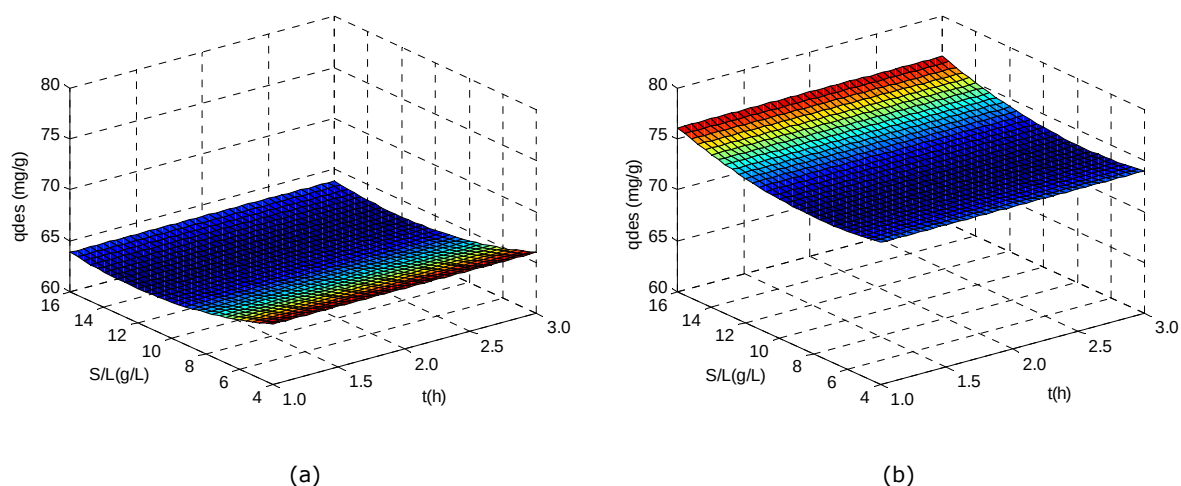


Figura 3.29 Superfície de resposta mantendo a concentração constante a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (a) e $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ (b)

Em relação ao tempo de dessorção, não se verifica nenhum tipo de alteração com o aumento do tempo de contacto de 1 h para 3 h (Figura 3.29, Figura 3.30). Desta forma, conclui-se que o tempo de 1 h é suficiente para se atingir o equilíbrio de dessorção.

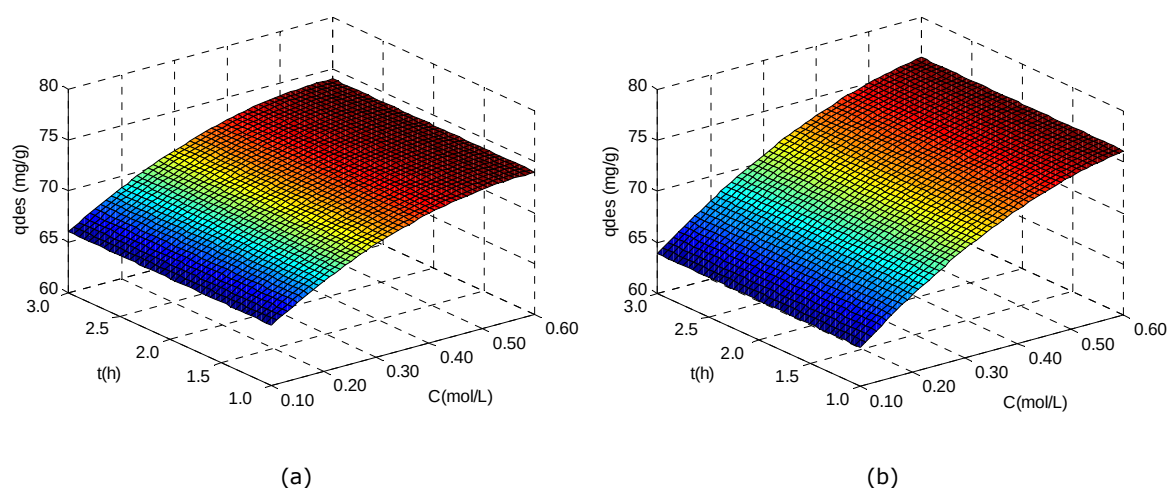


Figura 3.30 Superfície de resposta mantendo a razão S/L constante a 4 g L^{-1} (a) e 16 g L^{-1} (b)

A concentração inicial do $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ exerceu uma forte influência na dessorção do cobre. O factor S/L revelou-se no processo como pouco significativo e o tempo sem significado.

3.5 ESTUDO DO EQUILÍBRIO

A avaliação do desempenho de um bioissorvente é normalmente efectuada a partir de uma análise a isotérmicas de equilíbrio. As isotérmicas de bioissorção são construídas por pontos que representam o equilíbrio entre a concentração de um soluto na fase líquida e nas partículas do bioissorvente, a uma dada temperatura. As isotérmicas permitem obter informação sobre a capacidade máxima de bioissorção, possibilitando a definição das condições operatórias mais eficientes.

O estudo do equilíbrio incidiu sobre sistemas mono e bi-componente. Os valores experimentais foram usados para ajustar os modelos de equilíbrio de forma a extrair do estudo o máximo de informação possível.

3.5.1 Sistema mono-componente

Os ensaios de equilíbrio para os sistemas mono-componente tiveram como finalidade investigar a influência do pH, da massa de bioissorvente e da força iónica na bioissorção de metais pelas algas *A. nodosum* e *P. canaliculata*. Foram utilizados os modelos de Langmuir (equação 1.16, pág. 49), Freundlich (equação 1.18, pág. 50), Redlich-Peterson (equação 1.19, pág. 50) e Langmuir-Freundlich (equação 1.20, pág. 50) para descrever as isotérmicas de equilíbrio. Estes modelos não traduzem o mecanismo de bioissorção, contudo são uma ferramenta útil e conveniente para comparar resultados numa base quantitativa, proporcionando informação sobre o potencial de bioissorção e reproduzindo o comportamento da bioissorção com constantes de fácil interpretação.

3.5.1.1 *Ascophyllum nodosum*

3.5.1.1.1 *Influência do pH*

Através do estudo de experimentação factorial (3.3.2, pág. 125) verificou-se que o pH foi um dos parâmetros com mais influência no processo de bioissorção. Com base nestes dados traçaram-se isotérmicas parametradas pelo pH conservando a temperatura constante. Os valores de pH seleccionados foram 3,0, 4,0 e 5,0; não se usou um valor de pH mais elevado para evitar a precipitação do metal na solução.

As isotérmicas de equilíbrio obtidas para o cobre, cádmio e chumbo são apresentadas na Figura 3.31.

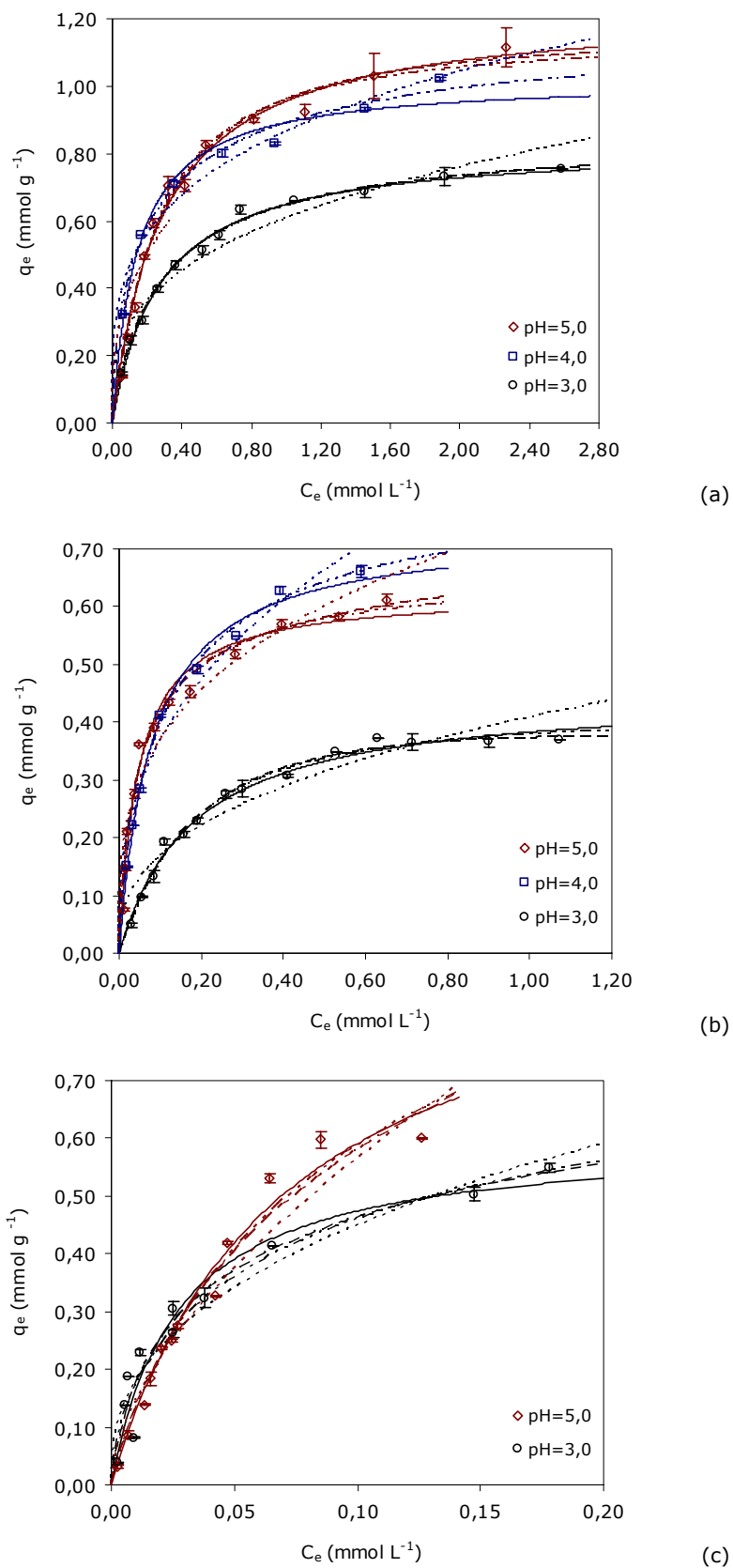


Figura 3.31 Isotérmicas de equilíbrio de bioissorção de (a) Cu(II) (b) Cd(II) e (c) Pb(II) pela *A. nodosum* a diferentes valores de pH; ajuste dos modelos de Langmuir (—), Freundlich (.....), Langmuir-Freundlich (— · —) e Redlich-Peterson (---)

Confirma-se pela Figura 3.31 (a), tal como foi observado aquando do estudo dos parâmetros que influenciam a biofixação (3.3.1.4, Figura 3.19, pág. 121), que a biofixação do cobre é favorecida pelo aumento de pH (0,83 (pH 3,0) – 1,23 mmol g⁻¹ (pH=5,0)), dependendo da concentração de equilíbrio do metal. É de referir a ligeira diferença existente entre a isotérmica a pH 4,0 e 5,0 para concentrações de equilíbrio baixas. Esta conclusão é importante quando se está a trabalhar com baixas concentrações de sorbato, ou seja, quando não se pretende ultrapassar os limites permitidos pela legislação.

A isotérmica de biofixação do cádmio (Figura 3.31 (b)) sugere que a pH 4,0 se consegue atingir a maior capacidade máxima de biofixação, cerca de 17 % superior à observada a pH 5,0 (Tabela 3.10). Para o caso do chumbo (Figura 3.31 (c)) e de acordo com o anteriormente mencionado (3.3.1.4, pág. 121), o pH apresenta pouca influência na região de muito baixas concentrações. Para concentrações mais elevadas a diferença já é evidente, com capacidades máximas de 0,60 e 1,0 mmol g⁻¹ para pH 3,0 e 5,0, respectivamente.

Como já foi mencionado, o efeito principal do pH na biofixação resulta da redução no número de centros activos disponíveis quando diminui o pH. A diminuição dos centros activos deve-se ao estado iónico dos grupos funcionais das paredes das células.

O desempenho do biofixante para a região de baixas concentrações de metal está relacionado com o coeficiente de Langmuir, K_L (Tabela 3.34). Valores elevados reflectem-se na acentuada inclinação inicial da isotérmica indicando uma elevada afinidade da biomassa para os iões metálicos.

Tabela 3.34 Parâmetros para o modelo de Langmuir para *A. nodosum* a pH 3,0, 4,0 e 5,0

	pH	q_L (mmol g ⁻¹)	K_L (L mmol ⁻¹)	R^2	$s^2 \times 10^3$
Cu(II)	3,0	0,83 ± 0,02	3,6 ± 0,3	0,993	0,31
	4,0	1,02 ± 0,04	7 ± 2	0,970	2,0
	5,0	1,23 ± 0,04	3,5 ± 0,4	0,986	1,6
Cd(II)	3,0	0,45 ± 0,02	5,6 ± 0,5	0,986	0,18
	4,0	0,73 ± 0,03	12 ± 2	0,991	0,40
	5,0	0,62 ± 0,02	21 ± 3	0,979	0,71
Pb(II)	3,0	0,60 ± 0,05	37 ± 8	0,943	1,76
	5,0	1,0 ± 0,1	15 ± 3	0,975	1,04

A capacidade máxima de bioissorção em mmol g^{-1} varia na seguinte ordem: $\text{Cu(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Cd(II)}$.

O factor de separação adimensional, R_L , para os três metais a pH 3,0, 4,0 e 5,0 está representado na Figura 3.32. Os valores situam-se na faixa $0 < R_L < 1$, o que indica que a bioissorção é favorável para todos os sistemas. Observa-se que a bioissorção é mais favorável para concentrações iniciais elevadas.

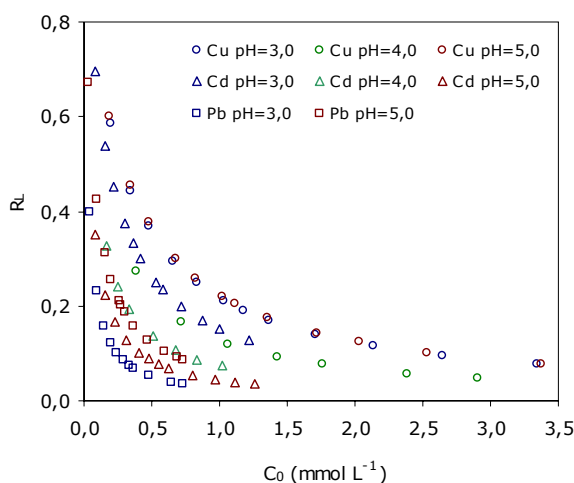


Figura 3.32 Valores de R_L para a bioissorção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela *A. nodosum* a pH 3,0, 4,0 e 5,0

Na Tabela 3.35 são indicados os valores dos parâmetros para o modelo de Freundlich. O parâmetro n_F é um parâmetro empírico que varia com o grau de heterogeneidade e que está relacionado com a distribuição dos iões na superfície do bioissorvente. Em geral, valores de $n_F > 1$ indicam que o metal é favoravelmente adsorvido nas condições experimentais utilizadas. A constante K_F que está relacionada com a capacidade de bioissorção, pode ser definida como o coeficiente que representa a quantidade de iões metálicos adsorvidos por unidade de concentração de equilíbrio ($C_e = 1$). A constante K_F aumenta, em geral, com o pH para os três catiões. O mesmo acontece com o parâmetro n_F para o cádmio.

Tabela 3.35 Parâmetros para o modelo de Freundlich para *A. nodosum* a pH 3,0, 4,0 e 5,0

	pH	K_F ((mmol g ⁻¹)(L mmol ⁻¹) ^{1/n_F})	n_F	R^2	$s^2 \times 10^3$
Cu(II)	3,0	0,61 ± 0,02	3,1 ± 0,3	0,937	2,8
	4,0	0,86 ± 0,03	3,7 ± 0,4	0,960	2,7
	5,0	0,90 ± 0,04	2,7 ± 0,4	0,913	9,6
Cd(II)	3,0	0,41 ± 0,02	2,6 ± 0,3	0,986	1,1
	4,0	0,85 ± 0,03	2,7 ± 0,3	0,969	1,37
	5,0	0,74 ± 0,05	3,3 ± 0,4	0,928	2,6
Pb(II)	3,0	1,1 ± 0,2	2,5 ± 0,3	0,929	2,5
	5,0	2,2 ± 0,4	1,7 ± 0,2	0,949	0,9

Na Tabela 3.36 são apresentados os parâmetros para o modelo de Langmuir-Freundlich.

Tabela 3.36 Parâmetros para o modelo de Langmuir-Freundlich para a *A. nodosum* a pH 3,0, 4,0 e 5,0

	pH	q_{LF} (mmol g ⁻¹)	K_{LF} (L ^{1/n_{LF}} mmol ^{-1/n_{LF}})	n_{LF}	R^2	$s^2 \times 10^3$
Cu(II)	3,0	0,87 ± 0,04	3,0 ± 0,6	1,10 ± 0,09	0,983	1,4
	4,0	1,2 ± 0,2	<u>3 ± 2</u>	1,5 ± 0,4	0,991	0,40
	5,0	1,15 ± 0,05	5 ± 2	0,87 ± 0,08	0,989	1,3
Cd(II)	3,0	0,42 ± 0,02	9 ± 3	0,85 ± 0,07	0,992	0,19
	4,0	0,84 ± 0,08	6 ± 3	1,2 ± 0,2	0,995	0,28
	5,0	0,67 ± 0,05	<u>11 ± 5</u>	1,2 ± 0,2	0,982	0,68
Pb(II)	3,0	<u>0,9 ± 0,6</u>	<u>4 ± 7</u>	1,6 ± 0,6	0,946	1,8
	5,0	<u>1,2 ± 0,6</u>	<u>8 ± 11</u>	1,1 ± 0,3	0,971	1,4

O parâmetro β_{RP} do modelo de Redlich-Peterson (Tabela 3.37) assume valores próximos da unidade, sugerindo que os valores experimentais são preferencialmente ajustados pelo modelo de Langmuir.

Tabela 3.37 Parâmetros para o modelo de Redlich-Peterson para *A. nodosum* a pH 3,0, 4,0 e 5,0

	pH	K_{RP} (L g ⁻¹)	a_{RP} ((L mmol ⁻¹) ^{β_{RP}})	β_{RP}	R ²	s ² ×10 ³
Cu(II)	3,0	3,3 ± 0,4	4,1 ± 0,6	0,96 ± 0,04	0,994	0,32
	4,0	12 ± 4	12 ± 5	0,87 ± 0,05	0,988	0,99
	5,0	4,1 ± 0,6	3,2 ± 0,7	1,03 ± 0,08	0,986	1,8
Cd(II)	3,0	2,1 ± 0,2	4,5 ± 0,5	1,15 ± 0,08	0,990	0,14
	4,0	12 ± 2	12 ± 2	0,88 ± 0,05	0,995	0,25
	5,0	17 ± 4	26 ± 5	0,92 ± 0,05	0,985	0,61
Pb(II)	3,0	<u>34 ± 18</u>	42 ± 16	0,8 ± 0,2	0,950	1,7
	5,0	<u>18 ± 10</u>	13 ± 4	0,8 ± 0,4	0,969	1,5

Prova-se que os modelos com três parâmetros ajustáveis ou seja os modelos de Langmuir-Freundlich e Redlich-Peterson apresentam um maior erro associado, fazendo com que alguns valores dos parâmetros não sejam estatisticamente válidos (valores apresentados a sublinhado nas Tabelas). Como consequência apenas se aplicou o teste-F aos modelos de Langmuir e Freundlich (Tabela 3.38).

A isotérmica de Langmuir revelou-se globalmente melhor no ajuste aos dados experimentais, embora para quatro isotérmicas não exista diferença estatística significativa entre os dois modelos (Tabela 3.38).

Tabela 3.38 Comparação dos modelos pelo teste-F para *A. nodosum* (nível de confiança de 95 %)

	F _{cal}		V	F _{c(0,05)}	Melhor modelo
	L/F	F/L			
Cu(II)	3,0	9,03	11	2,82	L
	4,0	1,35	6	4,28	F ou L
	5,0	6,00	11	2,82	L
Cd(II)	3,0	6,11	13	2,58	L
	4,0	3,43	7	3,98	F ou L
	5,0	3,66	11	2,82	L
Pb(II)	3,0	1,42	10	2,98	F ou L
	5,0	1,16	11	2,82	F ou L

*L- modelo de Langmuir; F- modelo de Freundlich

Para exemplificar o comportamento do pH das soluções em contacto com a alga durante os ensaios de equilíbrio, foram seleccionadas as isotérmicas de bio sorção de cobre pela *A. nodosum* para pH 3,0, 4,0 e 5,0 (Figura 3.33).

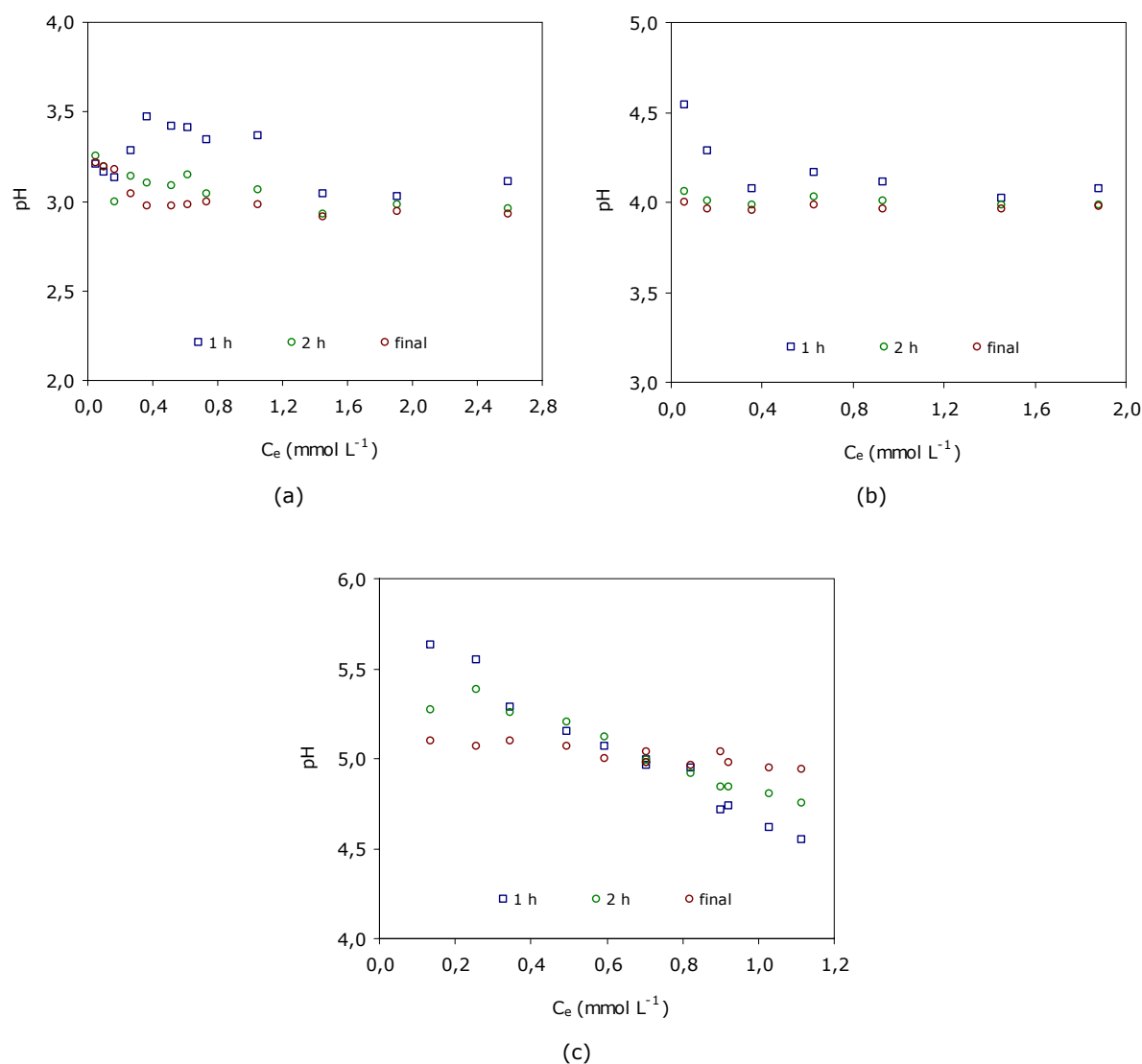


Figura 3.33 Relação entre a variação do pH e a concentração de equilíbrio na bio sorção de Cu(II) pela *A. nodosum* a pH (a) 3,0 (b) 4,0 e (c) 5,0

Para o ensaio a pH 3,0 (Figura 3.33 (a)) houve um pequeno aumento de pH em cerca de 0,5 unidades para baixas concentrações. Porém, após o primeiro ajuste, o pH manteve-se praticamente constante. Observa-se um comportamento similar para o ensaio a pH 4 (Figura 3.33 (b)).

O pH das soluções para o ensaio a pH 5,0 (Figura 3.33 (C)) sofreu grandes oscilações durante a primeira e segunda hora. Para as experiências com baixa concentração de equilíbrio o pH aumentou e, para elevadas concentrações, diminuiu. No entanto, para concentrações intermédias (0,5 a 0,8 mmol L⁻¹) o pH manteve-se praticamente constante.

Kuyucak e Volesky (1989a) atribuem o aumento do pH a uma possível dissolução de componentes citoplasmáticos e libertação de iões presentes na biomassa (magnésio, cálcio, sódio, carbonatos, etc.).

A diminuição do pH observada pode estar relacionada com as reacções de hidratação e hidrólise dos catiões. As reacções de hidrólise (para catiões bivalentes: $M^{2+} + H_2O \leftrightarrow M(OH)^+ + H^+$) ocorrem quando a razão carga/tamanho do catião é suficientemente elevada para provocar ruptura das ligações H-O, com ionização do hidrato e libertação de H⁺ (Cossich, 2000).

3.5.1.1.2 Influência da força iónica

Na Figura 3.34 estão representadas as isotérmicas de equilíbrio para o sistema *A. nodosum*/Cu(II) (pH = 5,0, T = 25 °C e S/L = 1 g L⁻¹) a diferentes forças iónicas (0,1, 0,25 e 0,5 mol L⁻¹).

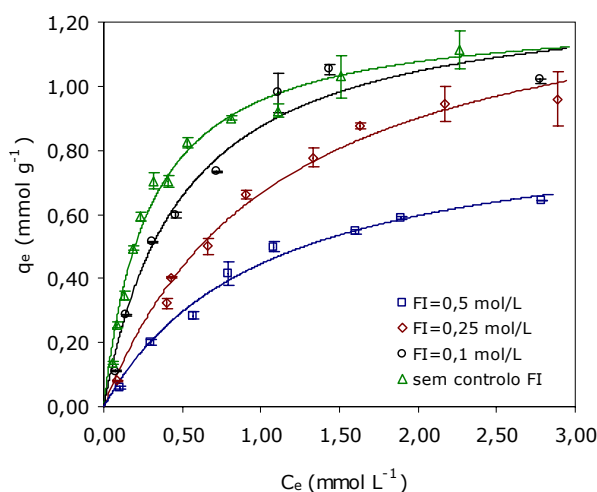


Figura 3.34 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de Cu(II) para a *A. nodosum* a pH 5,0 a diferentes forças iónicas; ajuste do modelo de Langmuir

Não se notam alterações significativas nas capacidades de equilíbrio entre a isotérmica com a força iónica (FI) de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e sem controlo da força iónica na zona de patamar. Aumentando cinco vezes a força iónica, a capacidade máxima de biofixação diminui cerca de $0,4 \text{ mmol g}^{-1}$ ($=25 \text{ mg g}^{-1}$), o que corresponde a um decréscimo de cerca de 30 % na capacidade de biofixação (Tabela 1.17, pág. 38). A influência da força iónica é mais evidente para concentrações de equilíbrio elevadas, dado o gradiente de concentração ser superior, existindo consequentemente uma maior contribuição electrostática. Comparando as constantes de Langmuir (K_L) para as experiências sem controlo da força iónica e força iónica de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, regista-se um decréscimo à volta de 70 %.

Tabela 3.39 Parâmetros para o modelo de Langmuir referentes à biofixação do Cu(II) pela *A. nodosum* a pH 5,0, para diferentes FI

FI (mol L^{-1})	q_L (mmol g^{-1})	K_L (L mmol^{-1})	R^2	$s^2 \times 10^3$
Sem controlo	$1,23 \pm 0,04$	$3,5 \pm 0,4$	0,986	1,6
0,10	$1,3 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,5$	0,971	4,4
0,25	$1,39 \pm 0,09$	$0,9 \pm 0,2$	0,988	1,3
0,50	$0,90 \pm 0,06$	$1,0 \pm 0,2$	0,988	4,0

O efeito da força iónica é relevante na forma como o metal se liga. O aumento da força iónica prejudica a biofixação como resultado do aumento da carga electrostática. O potássio não compete directamente com a ligação covalente dos iões metálicos, mas existe uma atracção electrostática entre os iões de potássio e as partículas de alga carregadas negativamente. Assim, a presença de elevadas concentrações de potássio pode diminuir a carga superficial da alga, enfraquecendo a componente electrostática da ligação aos iões de cobre (Vilar, 2006). A presença de aniões em solução (NO_3^-) pode interferir muito ligeiramente na biofixação (1.5.1.2.2, pág. 39).

Tsui *et al.* (2006) estudaram a influência da FI (0 mol L^{-1} e de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em NaNO_3) na biofixação de vários metais (prata, cádmio, cobalto, cádmio, manganês, níquel, chumbo e zinco] usando *Sargassum muticum* pré-tratado com cálcio. Referem que com o aumento da FI existem diminuições de 10 - 36 % na capacidade de biofixação (excepto para o cobalto e chumbo) e de 33 - 91 % na constante de afinidade de Langmuir para todos os metais em estudo.

Reddad *et al.* (2002) estudaram as variações na capacidade de bioadsorção do cobre usando polpa de beterraba sacarina para diferentes forças iónicas (sem controlo, 0,01 e 0,1 mol L⁻¹), obtendo resultados similares aos deste estudo. Estes investigadores justificam o fenómeno considerando dois factores: (i) a formação de uma *esfera-exterior* pelos iões de cobre com os centros activos, que favorece a adsorção nos casos em que a concentração do sal é baixa. Este facto indica que a adsorção é maioritariamente devida a interacções de natureza electrostática; (ii) o segundo factor está relacionado com a influência da elevada força iónica no coeficiente de actividade dos iões de cobre, limitando a sua transferência na superfície do sólido.

3.5.1.1.3 Influência da massa de bioadsorvente

Comparando os valores das capacidades de bioadsorção, o determinado a partir da isotérmica (pH = 4,0, T = 25 °C e S/L = 1 g L⁻¹) com o determinado a partir do estudo cinético (pH = 4,0, T = 25 °C, 500 rpm e S/L = 2 g L⁻¹) para a alga *A. nodosum* (Cu(II) e Cd(II)), verifica-se que não são perfeitamente coincidentes (Figura 3.35).

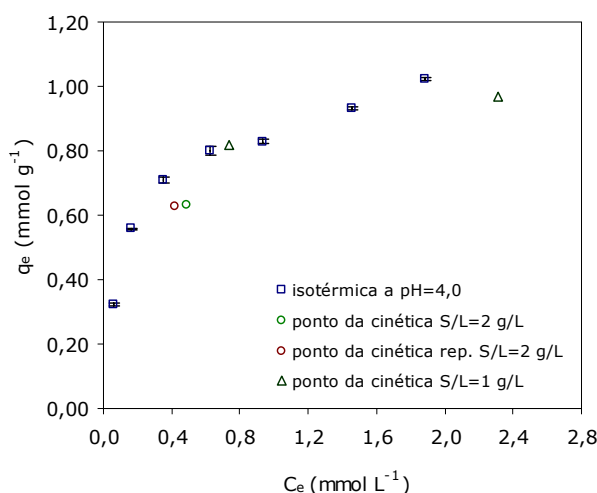
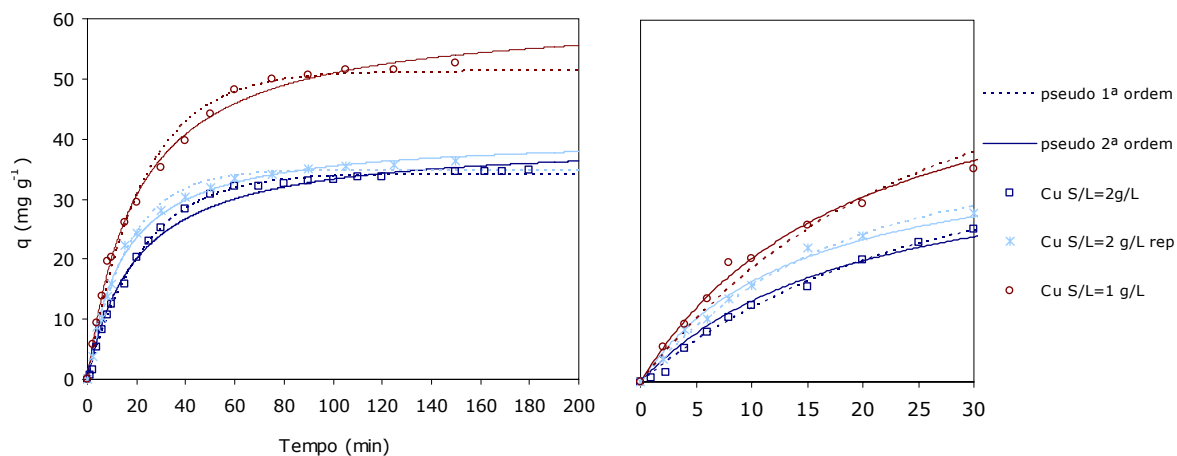


Figura 3.35 Isotérmica de equilíbrio de bioadsorção de Cu(II) para a *A. nodosum* a pH=4,0, T=25 °C e S/L = 1 g L⁻¹; representação dos pontos cinéticos a pH=4,0, T=25 °C, S/L = 1 g L⁻¹ e 2 g L⁻¹

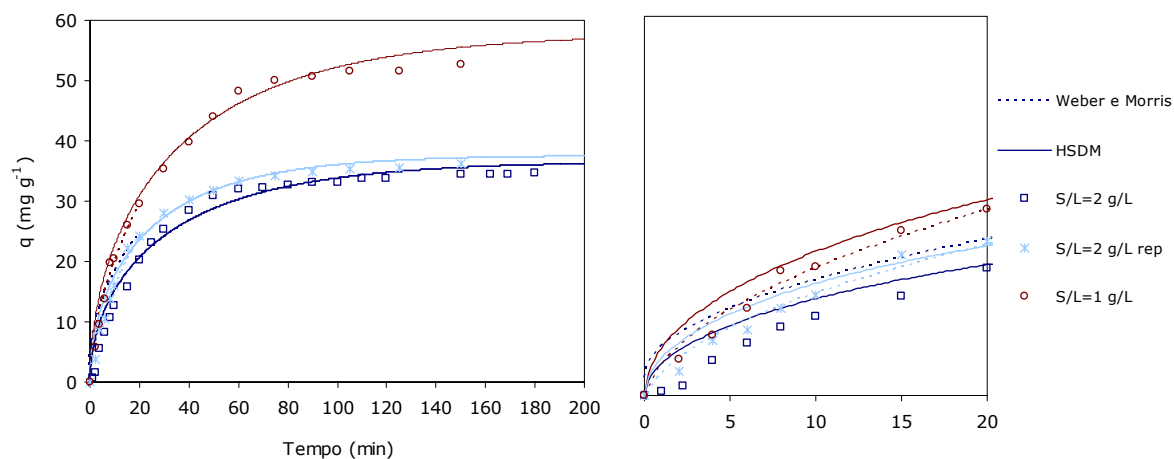
Com o intuito de averiguar se existia algum erro experimental repetiu-se a cinética de bioadsorção do cobre (pH = 4,0, T = 25 °C, 500 rpm e S/L = 2 g L⁻¹). Realizou-se também, uma cinética para a razão S/L = 1 g L⁻¹. A cinética repetida para S/L = 2 g L⁻¹ aproximou-se da anteriormente efectuada, como se comprova na Figura 3.36. As discrepâncias mais significativas observam-se na fase inicial, alterando ligeiramente os parâmetros dos

modelos cinéticos (Tabela 3.40 a 3.43). É de ressaltar que é nesta zona que existem maiores limitações experimentais.

Com a diminuição da razão S/L a capacidade de bioadsorção aumenta. Os pontos cinéticos determinados para a razão S/L = 1 g L⁻¹ situam-se sobre a isotérmica, tal como seria de esperar (Figura 3.35).



(a)



(b)

Figura 3.36 Cinética de bioadsorção do Cu(II) pela *A. nodosum* e modelação (a) modelos de pseudo 1^a ordem e pseudo 2^a ordem e (b) modelos de Weber e Morris e HSDM

Tabela 3.40 Parâmetros para o modelo de pseudo 1ª ordem para a bio sorção de Cu(II) pela *A. nodosum*

S/L (g L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	q _{e,T} (mg g ⁻¹)	k _{1,ad} ×10 ² (min ⁻¹)	R ²	s ²	h ₁ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	Δq _{e-T} (%)
2	34,0	34,2 ± 0,2	4,42 ± 0,1	0,998	0,3	1,51 ± 0,04	-0,6
2 (rep.)	35,6	34,8 ± 0,4	6,0 ± 0,2	0,995	0,8	2,1 ± 0,1	2,2
1	51,6	51,2 ± 0,9	4,5 ± 0,3	0,992	3,4	2,3 ± 0,2	0,8

Tabela 3.41 Parâmetros do modelo de pseudo 2ª ordem para a bio sorção de Cu(II) pela *A. nodosum*

S/L (g L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	q _{e,T} (mg g ⁻¹)	k _{2,ad} ×10 ³ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	s ²	h ₂ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	Δq _{e-T} (%)
2	34,0	39,9 ± 0,8	1,3 ± 0,2	0,993	1,5	2,0 ± 0,2	-17,4
2 (rep.)	35,9	40,6 ± 0,6	1,7 ± 0,02	0,996	0,7	2,80 ± 0,09	-13,1
1	51,6	61 ± 1	0,23 ± 0,06	0,996	1,5	0,9 ± 0,3	-18,2

Tabela 3.42 Parâmetros do modelo de difusão Weber-Morris para a bio sorção de Cu(II) pela *A. nodosum*

S/L (g L ⁻¹)	K _{WM} (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	a _{WM}	R ²	s ²	D _{WM} × 10 ¹¹ (m ² min ⁻¹)
2	4,9 ± 0,5	-3 ± 1	0,945	3,2	1,55
2 (rep.)	5,7 ± 0,5	-3 ± 2	0,965	2,9	1,88
1	10,0 ± 0,6	-2 ± 2	0,971	6,2	3,06

Tabela 3.43 Parâmetros do modelo de difusão HSDM para a bio sorção de Cu(II) pela *A. nodosum*

S/L (g L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	q _{e,T} (mg g ⁻¹)	D _{HSDM} ×10 ¹⁰ (m ² min ⁻¹)	R ²	s ²	t _{1/2} (min)	Δq _{e-T} (%)
2	34,0	37 ± 2	2,5 ± 0,4	0,977	5,7	17,2	-8,8
2 (rep.)	35,9	38 ± 2	3,2 ± 0,5	0,984	3,3	12,1	-5,8
1	49,4	58 ± 3	2,2 ± 0,4	0,988	5,4	19,5	17,4

Para verificar a influência da razão S/L no equilíbrio resolveu-se efectuar isotérmicas mantendo a concentração inicial do metal constante [Cu(II) = 103 mg L⁻¹ e Cd(II) = 116 mg L⁻¹] e variando a massa de bio sorvente (0,5, 1,5, 2,0 e 3,0 g L⁻¹) a pH=4,0 e T=25 °C.

A Figura 3.37 revela que com o aumento da razão S/L a capacidade de bioadsorção diminui.

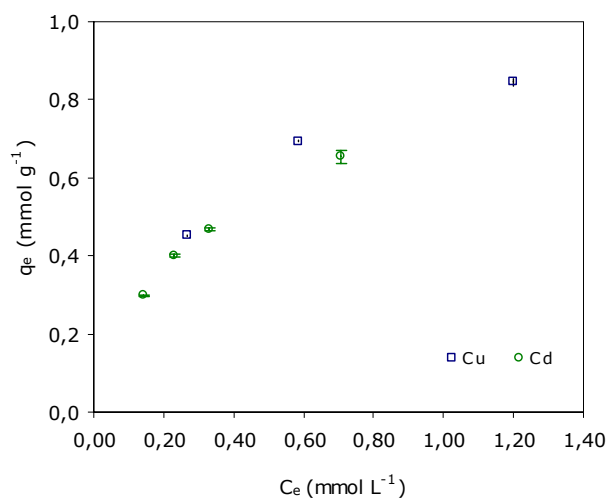


Figura 3.37 Isotérmica de equilíbrio de bioadsorção de Cu(II) e Cd(II) para S/L variável e concentração inicial do metal constante

Como já foi referido (1.5.1.2.2, pág. 39) a quantidade de metal removida de uma solução é afectada pela concentração da biomassa. Vários autores verificaram que o aumento da concentração de biomassa reduz a sorção do metal por grama de biomassa. Usualmente, é atribuído a mudanças no equilíbrio de sorção. Outras possíveis explicações podem estar relacionadas com o aumento das interações electrostáticas, interferências entre os pontos de ligação e redução na capacidade de mistura para elevadas concentrações de biomassa

Enquanto que um aumento da concentração de biomassa tem um efeito negativo na capacidade de bioadsorção (quantidade removida por unidade de massa) do bioadsorvente, a remoção total é superior para elevadas concentrações de biomassa. Este aumento deve-se simplesmente ao maior número de centros activos.

3.5.1.1.4 Libertação de iões pela biomassa em solução aquosa

Para esclarecer a libertação de iões durante os ensaios, fez-se uma isotérmica de um "branco". Ou seja, a isotérmica foi realizada apenas com água destilada e com variação da massa de bioadsorvente (Figura 3.38).

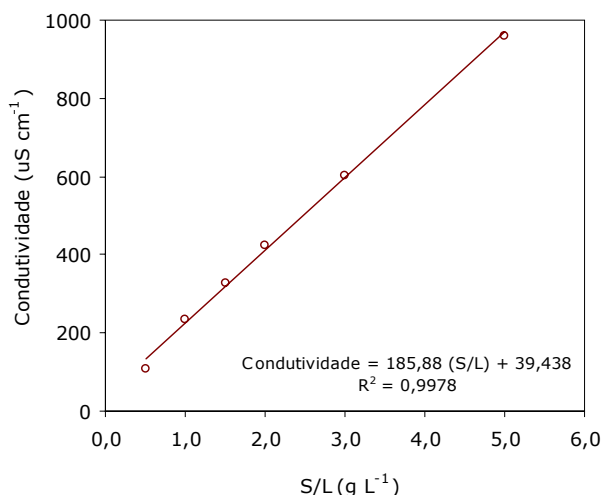


Figura 3.38 Relação entre a condutividade e a razão S/L para a *A. nodosum*

Verificou-se existir um aumento da condutividade da solução com o aumento da massa de bioissorvente, apresentando uma dependência linear. Desta forma prova-se a existência de dissolução de componentes citoplasmáticos e libertação de iões presentes na biomassa (magnésio, cálcio, sódio, carbonatos, etc.).

3.5.1.1.5 Influência da lavagem da alga

A Figura 3.39 compara as curvas de equilíbrio do cobre para a *A. nodosum* lavada e não lavada, variando a massa de bioissorvente. A curva com alga lavada apresenta uma maior afinidade para os iões metálicos. Contudo, os valores de capacidades máximas previstas pelo modelo de Langmuir (Tabela 3.44) são similares.

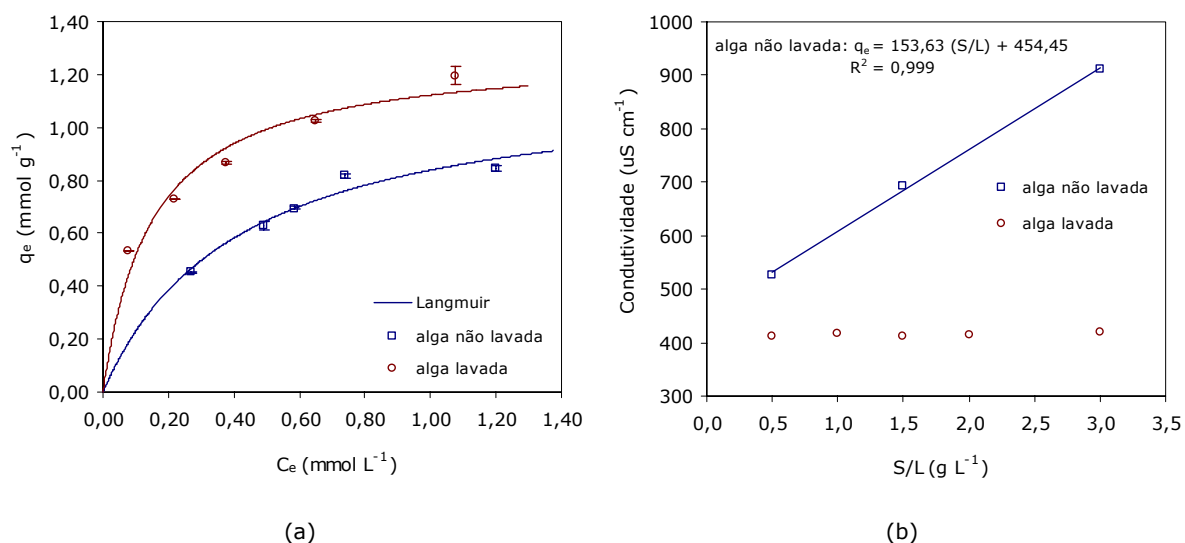


Figura 3.39 Influência da lavagem da alga na bioissorção do Cu(II) (a) no equilíbrio e (b) na relação entre a condutividade e a razão S/L para a *A. nodosum*

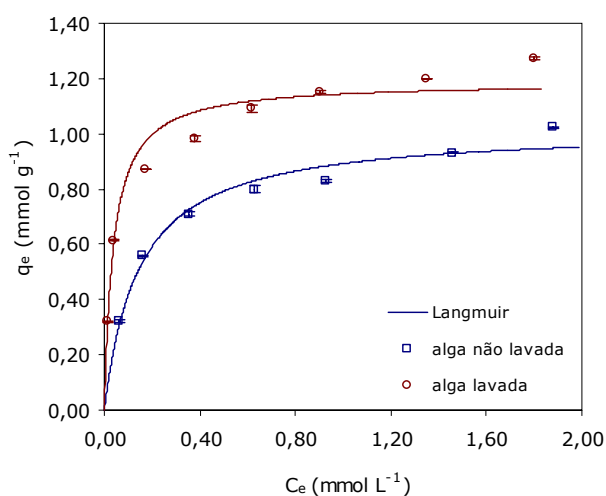
Tabela 3.44 Parâmetros do modelo de Langmuir para a biossorção do Cu(II) pela *A. nodosum* para a alga lavada e não lavada, variando a concentração do Cu(II) ou a massa de biossorvente

	Alga	q_L (mmol g ⁻¹)	K_L (L mmol ⁻¹)	R^2	$s^2 \times 10^3$
Variando a concentração inicial do Cu(II)	não lavada	$1,02 \pm 0,04$	7 ± 2	0,970	2,0
	lavada	$1,19 \pm 0,05$	26 ± 7	0,950	6,6
Variando a massa de biossorvente	não lavada	$1,2 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,7$	0,952	1,6
	lavada	$1,3 \pm 0,1$	7 ± 2	0,942	5,6

Para a alga lavada a condutividade mantém-se praticamente constante em todos os ensaios, contrariamente ao que aconteceu com a alga não lavada (Figura 3.39 (b)). Estes resultados confirmam o que foi referido em 3.5.1.1.4 (pág. 150).

Tendo em consideração que os pontos com menores valores de S/L (pontos finais na isotérmica) são os que apresentam condutividades mais próximas, seria de esperar que as diferenças entre as capacidade de biossorção para a alga lavada e não lavada fossem inferiores às verificadas para maiores valores de S/L (pontos iniciais).

Para se tentar perceber se haveria formação de complexos com a matéria orgânica que justificasse a diminuição das capacidades de biossorção, realizou-se uma isotérmica com alga lavada mantendo a massa de biossorvente (100 mg) e variando a concentração inicial do cobre (Figura 3.40). Nesta experiência, também, se registou uma maior afinidade para o cobre e maiores capacidades de biossorção pela alga lavada.

**Figura 3.40** Influência da lavagem da alga no equilíbrio na biossorção do Cu(II) para a *A. nodosum*, mantendo a razão S/L constante

A dissolução de componentes citoplasmáticos e libertação de iões leves presentes na biomassa (magnésio, cálcio, sódio, carbonatos) interferem negativamente no processo de biossorção. Este facto foi verificado por Cossich (2000) quando comparou os resultados obtidos em *batch* com os do sistema em coluna. Na obtenção dos dados de equilíbrio em sistema fechado os iões libertados permaneciam em solução, enquanto que no sistema contínuo os iões libertados eram arrastados no início da operação em coluna, não interferindo no processo de troca e provocando um aumento de biossorção. Kratochvíl (1997) verificou que durante as experiências efectuadas em coluna a quantidade K^+ , Na^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} aumentava, enquanto o cobre era biossorvido pela *Sargassum*. Concluiu então, que as espécies iónicas libertadas da biomassa (para trocar com o metal a remover) eram dependentes do tipo de tratamento usado para a lavagem da biomassa antes da sua utilização no processo. Desta forma, há libertação de protões da H-biomassa, de cálcio da Ca-biomassa e de magnésio, potássio e sódio da biomassa lavada com água destilada.

Durante a lavagem da alga há uma perda de massa (partículas de menor tamanho), obtendo-se no final partículas mais homogéneas em termos de tamanho. No entanto, o tamanho da partícula não serve como justificação para os aumentos nas capacidades de biossorção pois a espessura é determinante no processo de difusão (1.5.1.2.2, pág. 39).

3.5.1.2 *Pelvetia canaliculata*

3.5.1.2.1 Influência do pH

As curvas de equilíbrio a pH 3,0, 4,0 e 5,0, para a biossorção de cobre, cádmio, chumbo, níquel e zinco pela *P. canaliculata* estão representadas nas Figura 3.41 (pág. 154) e Figura 3.42 (pág. 155).

Os parâmetros para os modelos de Langmuir, Freudlich, Langmuir-Freundlich e Redlich-Peterson são referidos nas Tabela 3.45 (pág. 156) a 3.48 (pág. 158).

Analisando o parâmetro K_L verifica-se que o chumbo é o metal que apresenta a maior afinidade para a *P. canaliculata*.

Para a biossorção do cobre a capacidade máxima obtida para pH 3,0 e 4,0 é praticamente idêntica (Figura 3.41 (a)). No entanto, a pH 4,0 o biossorvente apresenta maior afinidade para o metal (Tabela 3.45, pág. 156).

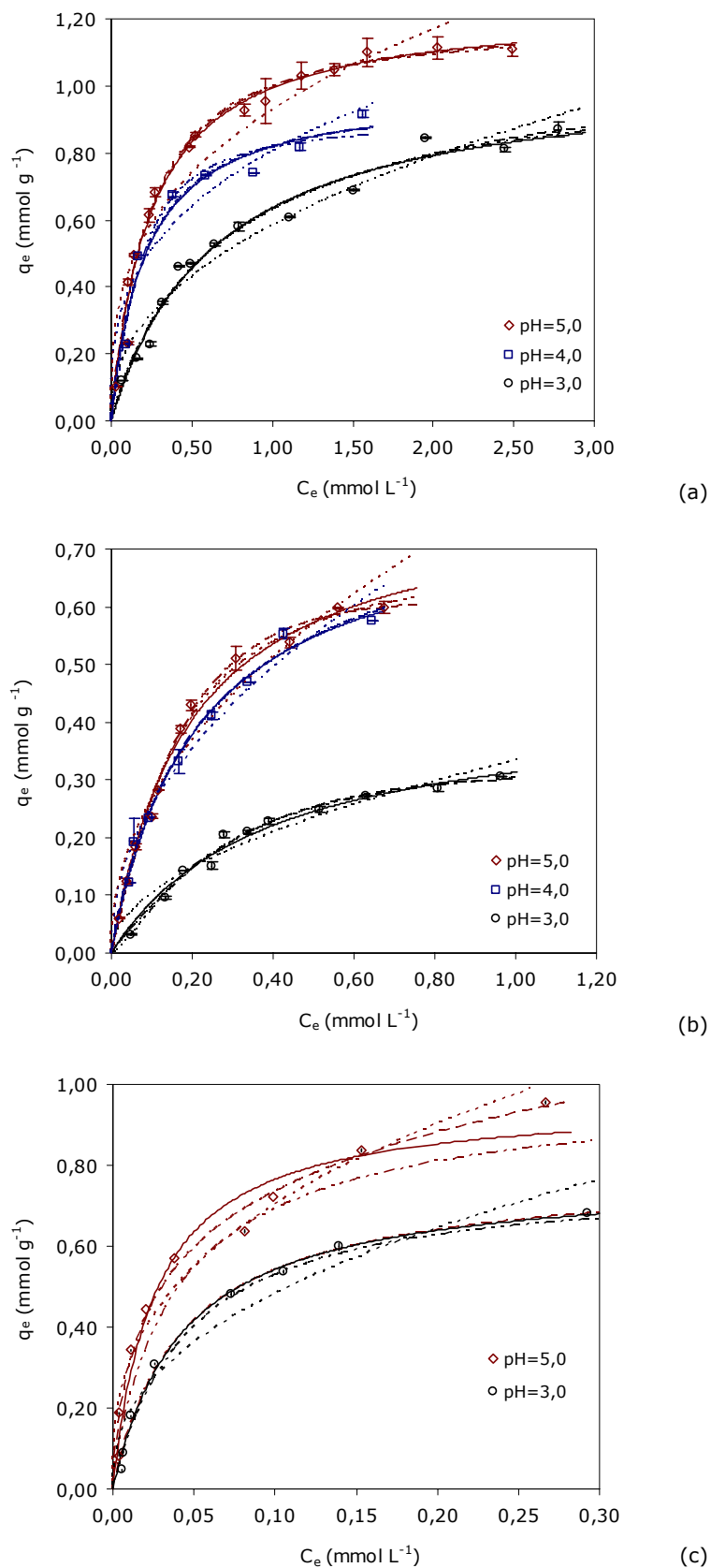


Figura 3.41 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de (a) Cu(II) (b) Cd(II) (c) e Pb(II) pela *P. canaliculata* a diferentes valores de pH; ajuste dos modelos de Langmuir (—), Freundlich (.....), Langmuir-Freundlich (— · —) e Redlich-Peterson (----)

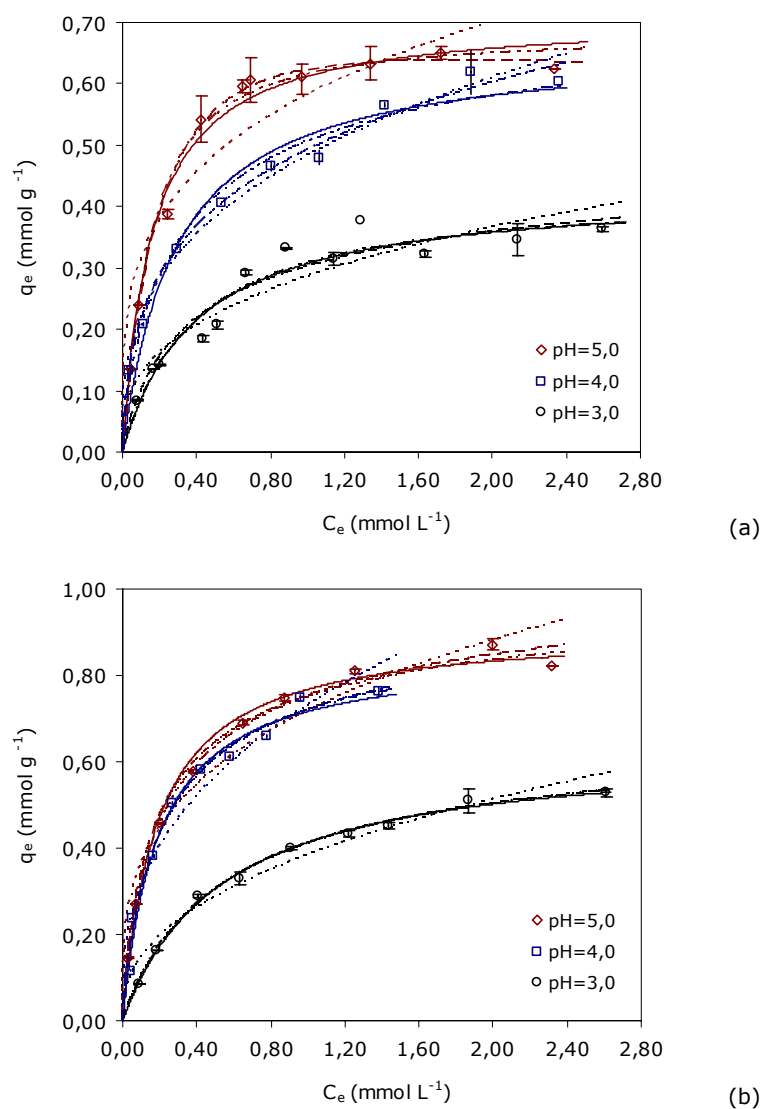


Figura 3.42 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de (a) Ni(II) e (b) Zn(II) pela *P. canaliculata* a diferentes valores de pH; ajuste dos modelos de Langmuir (—), Freundlich (.....), Langmuir-Freundlich (— · —) e Redlich-Peterson (---)

Para valores de pH entre 4,0 e 5,0 a biossorção do cádmio apresenta capacidades máximas similares e valores de K_L bastante próximos (Figura 3.41 (b)). Contudo, há um decréscimo muito acentuado para o pH de equilíbrio de 3,0. Este facto também foi registado para a biossorção do zinco (Figura 3.42 (b)).

As curvas referentes ao níquel (Figura 3.42 (a)) revelam a dependência favorável da bioissorção com o aumento do pH, em termos q_L e K_L .

O valor mais elevado de K_F , determinado pelo modelo de Freundlich (Tabela 3.46), corresponde à bioissorção do chumbo a pH 5,0, o que revela a facilidade de remoção deste metal em solução aquosa pela *P. canaliculata*. A Tabela 3.46 mostra que todas as experiências apresentam valores de n_F superiores à unidade, indicando que todos os metais são favoravelmente bioisorvidos pela alga.

A afinidade da *P. canaliculata* (K_L) para os catiões estudados aumenta (tendo em conta os erros associados) com o aumento do pH (Tabela 3.45). A alga apresenta a pH 5,0 a seguinte ordem decrescente para as capacidades máximas observadas: Cu(II), Pb(II) ~ Zn(II), Cd(II) e Ni(II).

Tabela 3.45 Parâmetros do modelo de Langmuir para a *P. canaliculata*

		q_L (mmol g ⁻¹)	K_L (L mmol ⁻¹)	R^2	$s^2 \times 10^3$
Cu(II)	3,0	1,05 ± 0,05	1,5 ± 0,2	0,980	1,3
	4,0	0,99 ± 0,06	5 ± 2	0,955	2,9
	5,0	1,24 ± 0,04	4,1 ± 0,4	0,983	2,1
Cd(II)	3,0	0,44 ± 0,03	2,6 ± 0,4	0,979	0,19
	4,0	0,78 ± 0,05	4,8 ± 0,7	0,988	0,42
	5,0	0,79 ± 0,04	5,2 ± 0,6	0,991	0,41
Pb(II)	3,0	0,78 ± 0,03	23 ± 3	0,994	0,46
	5,0	0,96 ± 0,06	39 ± 9	0,962	3,87
Ni(II)	3,0	0,43 ± 0,03	2,5 ± 0,6	0,931	0,79
	4,0	0,67 ± 0,04	3,5 ± 0,8	0,968	1,4
	5,0	0,71 ± 0,02	6,2 ± 0,8	0,983	0,67
Zn(II)	3,0	0,64 ± 0,02	1,8 ± 0,2	0,995	0,13
	4,0	0,86 ± 0,04	5,1 ± 0,7	0,984	0,93
	5,0	0,91 ± 0,03	5,4 ± 0,7	0,990	0,99

Tabela 3.46 Parâmetros do modelo de Freundlich para a *P. canaliculata*

		K_F $((\text{mmol g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n_F})$	n_F	R^2	$s^2 \times 10^3$
Cu(II)	3,0	$0,58 \pm 0,02$	$2,3 \pm 0,2$	0,956	3,1
	4,0	$0,80 \pm 0,04$	$3,0 \pm 0,6$	0,894	6,8
	5,0	$0,93 \pm 0,03$	$3,0 \pm 0,4$	0,914	10,5
Cd(II)	3,0	$0,33 \pm 0,02$	$1,9 \pm 0,3$	0,935	0,54
	4,0	$0,77 \pm 0,05$	$2,1 \pm 0,2$	0,966	1,2
	5,0	$0,79 \pm 0,05$	$2,1 \pm 0,3$	0,949	2,2
Pb(II)	3,0	$1,3 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,4$	0,939	4,6
	5,0	$2,8 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,2$	0,956	4,4
Ni(II)	3,0	$0,29 \pm 0,02$	$2,8 \pm 0,4$	0,870	1,5
	4,0	$0,48 \pm 0,01$	$3,0 \pm 0,3$	0,982	0,63
	5,0	$0,58 \pm 0,03$	$3,7 \pm 0,8$	0,849	5,9
Zn(II)	3,0	$0,38 \pm 0,02$	$2,4 \pm 0,3$	0,961	1,1
	4,0	$0,73 \pm 0,03$	$2,7 \pm 0,4$	0,948	3,1
	5,0	$0,72 \pm 0,03$	$3,4 \pm 0,5$	0,945	4,4

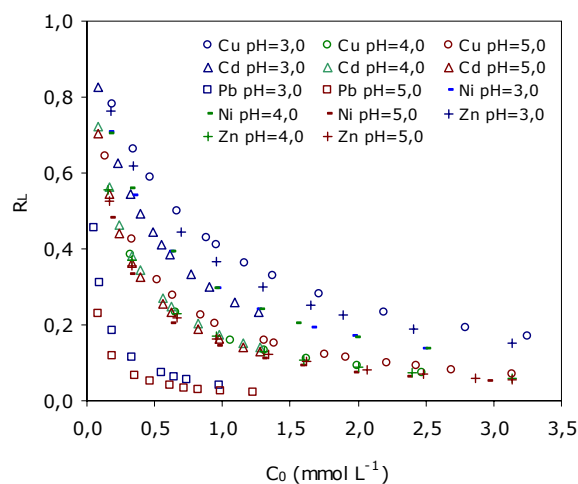
Tabela 3.47 Parâmetros do modelo de Langmuir-Freundlich para a *P. canaliculata*

		q_{LF} (mmol g^{-1})	K_{LF} $(\text{L}^{1/n_{LF}} \text{mmol}^{-1/n_{LF}})$	n_{LF}	R^2	$s^2 \times 10^3$
Cu(II)	3,0	$1,1 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,5$	$1,0 \pm 0,2$	0,981	1,4
	4,0	$0,90 \pm 0,09$	10 ± 9	$0,8 \pm 0,3$	0,959	3,3
	5,0	$1,19 \pm 0,06$	5 ± 2	$0,9 \pm 0,2$	0,983	2,1
Cd(II)	3,0	$0,35 \pm 0,03$	7 ± 3	$0,7 \pm 0,1$	0,986	0,13
	4,0	$0,8 \pm 0,2$	4 ± 3	$1,1 \pm 0,2$	0,988	0,49
	5,0	$0,70 \pm 0,04$	11 ± 4	$0,81 \pm 0,07$	0,995	2,0
Pb(II)	3,0	$0,76 \pm 0,06$	27 ± 15	$1,0 \pm 0,2$	0,994	0,55
	5,0	$1,0 \pm 0,2$	24 ± 27	$1,1 \pm 0,3$	0,964	4,2
Ni(II)	3,0	$0,42 \pm 0,07$	3 ± 2	$1,0 \pm 0,3$	0,931	0,87
	4,0	$0,7 \pm 0,2$	2 ± 2	$1,3 \pm 0,3$	0,978	0,88
	5,0	$0,68 \pm 0,03$	9 ± 4	$0,9 \pm 0,2$	0,986	0,62
Zn(II)	3,0	$0,66 \pm 0,05$	$1,7 \pm 0,4$	$1,0 \pm 0,1$	0,995	0,14
	4,0	$0,9 \pm 0,1$	4 ± 2	$1,1 \pm 0,2$	0,985	0,10
	5,0	$0,99 \pm 0,07$	$3,2 \pm 0,9$	$1,2 \pm 0,2$	0,995	0,65

Tabela 3.48 Parâmetros do modelo de Redlich-Peterson para a *P. canaliculata*

		K_{RP} (L g ⁻¹)	a_{RP} ((L mmol ⁻¹) ^β)	β_{RP}	R^2	$s^2 \times 10^3$
Cu(II)	3,0	<u>1,7 ± 0,5</u>	<u>1,8 ± 0,7</u>	<u>0,93 ± 0,2</u>	0,981	1,4
	4,0	<u>5 ± 2</u>	<u>5 ± 3</u>	1,0 ± 0,2	0,955	3,7
	5,0	<u>4,9 ± 0,8</u>	<u>3,9 ± 0,8</u>	<u>1,02 ± 0,07</u>	0,983	2,2
Cd(II)	3,0	0,9 ± 0,2	1,9 ± 0,4	1,4 ± 0,3	0,983	0,16
	4,0	3,9 ± 0,9	5 ± 2	0,96 ± 0,2	0,988	0,50
	5,0	3,3 ± 0,3	4,5 ± 0,4	1,3 ± 0,2	0,994	0,27
Pb(II)	3,0	18 ± 3	23 ± 3	0,99 ± 0,08	0,994	0,55
	5,0	<u>72 ± 34</u>	56 ± 22	0,80 ± 0,08	0,977	2,6
Ni(II)	3,0	<u>1,5 ± 0,8</u>	<u>4 ± 3</u>	0,89 ± 0,2	0,922	1,0
	4,0	<u>8 ± 5</u>	<u>16 ± 10</u>	<u>0,74 ± 0,05</u>	0,988	0,47
	5,0	<u>3,4 ± 0,4</u>	<u>4,4 ± 0,7</u>	<u>1,12 ± 0,05</u>	0,992	0,38
Zn(II)	3,0	1,3 ± 0,2	2,1 ± 0,5	0,95 ± 0,07	0,996	0,13
	4,0	<u>5 ± 2</u>	<u>6 ± 2</u>	<u>0,92 ± 0,09</u>	0,986	0,94
	5,0	<u>7 ± 2</u>	<u>8 ± 2</u>	<u>0,91 ± 0,05</u>	0,992	0,73

Os valores de R_L indicam que a bioissorção pela *P. canaliculata* é favorável para todos os sistemas estudados (Figura 3.43). À semelhança do observado para a *A. nodosum*, também neste caso a bioissorção é mais favorável para elevadas concentrações.

**Figura 3.43** Valores de R_L para a bioissorção de Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II) e Zn(II) pela *P. canaliculata* a pH 3,0, 4,0 e 5,0

Também é o modelo de Langmuir o que representa de forma mais adequada os valores experimentais obtidos com a *P. canaliculata* (Tabela 3.49).

Tabela 3.49 Comparação dos modelos pelo teste-F para a *P. canaliculata* (nível de confiança de 95 %)

		F _{cal}		V	F _{c(0,05)}	Melhor modelo
		L/F	F/L			
Cu(II)	3,0		2,38	12	2,69	L ou F
	4,0		2,34	6	4,28	L ou F
	5,0		5,00	14	2,48	L
Cd(II)	3,0		2,84	10	2,98	L ou F
	4,0		2,86	7	3,98	L ou F
	5,0		5,37	10	2,98	L
Pb(II)	3,0		10,0	7	3,98	L
	5,0		1,14	8	3,44	L ou F
Ni(II)	3,0		1,90	11	2,82	L ou F
	4,0	2,22		8	3,44	L ou F
	5,0		8,81	9	3,18	L
Zn(II)	3,0		8,46	8	3,44	L
	4,0		3,33	8	3,44	L ou F
	5,0		4,44	8	3,44	L

^aL- modelo de Langmuir; F- modelo de Freundlich

3.5.1.3 Comparação das capacidades de bio sorção com outros estudos

As Tabela 1.12 (pág. 30) a 1.16 (pág. 34) mostram alguns valores de q_L e K_L referentes à bio sorção de cobre, cádmio, chumbo, níquel e zinco por diferentes espécies de algas castanhas. Em geral, as algas testadas neste trabalho exibem valores de q_L comparáveis às obtidas noutros estudos. No que diz respeito ao parâmetro K_L , os valores apresentam uma elevada diversidade não permitindo uma comparação.

Os valores de q_L para a bio sorção do cobre (pH 5,0) pela *A. nodosum* e *P. canaliculata* são 1,23 e 1,24 mmol L⁻¹, respectivamente. Estes valores são superiores aos referidos para algas sem tratamento e comparáveis aos obtidos com algas que sofreram um pré-tratamento. As capacidades máximas observadas para o cádmio são de 0,62 mmol L⁻¹ (*A. nodosum*) e 0,79 mmol L⁻¹ (*P. canaliculata*) e estão dentro dos valores citados. O mesmo acontece na bio sorção do níquel pela *P. canaliculata* (0,71 mmol L⁻¹). O chumbo com q_L de

1,0 mmol L⁻¹ a pH 5,0, situa-se na gama mais baixa dos valores registados. Apenas existem alguns estudos de bio sorção de zinco por algas castanhas com valores inferiores aos determinados para a *P. canaliculata* (0,91 mmol L⁻¹).

3.5.2 Sistema bi-componente

A maioria dos efluentes industriais contém mais do que uma espécie de metal, por conseguinte é necessário estudar sistemas multi-componente com vista a uma aplicação industrial dos processos de bio sorção. Desta forma, é essencial estudar os efeitos da presença de outras espécies metálicas em solução, pois podem competir pelos centros activos do bio sorvente e interferir na capacidade de bio sorção dos catiões metálicos com interesse. Geralmente, os resultados obtidos para um sistema mono-componente não podem ser usados para prever o comportamento em sistemas bi-componente.

A acumulação de apenas uma espécie de iões por algas tem vindo a ser amplamente estudada. No entanto, pouca atenção tem sido dada a estudos de sistemas multi-componente (Aksu e Acikel, 2000; Aksu e Açikel, 1999; Aksu e Dönmez, 2006; Carvalho *et al.*, 1995; Chong e Volesky, 1995; Chong e Volesky, 1996; Fagundes-Klen *et al.*, 2007; Figueira *et al.*, 1997; Figueira *et al.*, 2000b; Lee *et al.*, 2004; Park *et al.*, 2006; Saeed e Iqbal, 2003; Silva *et al.*, 2003).

Nos sistemas multi-componente a bio sorção dos iões não depende apenas das propriedades da superfície das partículas de biomassa e dos parâmetros físico-químicos da solução (pH, temperatura, concentração inicial do metal e concentração da biomassa), depende também do número de metais presentes na solução, da combinação dos metais, níveis de concentração, etc. (Aksu e Dönmez, 2006).

Os efeitos interactivos entre as diferentes espécies metálicas em solução e a superfície da alga podem manifestar-se de três formas: (i) o efeito da mistura é superior à soma dos efeitos dos componentes da mistura (sinergia); (ii) o efeito da mistura é inferior à soma dos efeitos dos componentes da mistura (antagonismo) e (iii) o efeito da mistura é igual à soma dos efeitos dos componentes na mistura (não competitividade) (Aksu *et al.*, 2002; Benguella e Benaissa, 2002; Pagnanelli *et al.*, 2001; Qingbiao *et al.*, 2004).

3.5.2.1 Modelos de equilíbrio

Os resultados experimentais obtidos para os diferentes sistemas binários utilizando a *P. canaliculata* como bioissorvente, a pH 5,0 à temperatura de 25 °C, foram ajustados por quatro tipos de modelos de Langmuir para sistemas bi-componente (1.6.2.2, pág. 51) - LA (equação 1.23, pág. 51), LB (equação 1.29, pág. 52), LC (equação 1.30, pág. 52) e L-F (equação 1.31, pág. 52). Nas Tabela 3.50 a Tabela 3.53 são apresentados os parâmetros dos modelos obtidos por minimização da função objectivo (F_{obj}), a média absoluta dos desvios relativos (AAD) e a variância (s^2) (Anexo C.3).

Tabela 3.50 Parâmetros do modelo de Langmuir (LA) para a *P. canaliculata*

M_1-M_2	pH	$q_{L(LA)}$ (mmol g ⁻¹)	$K_{1(LA)}$ (L mmol ⁻¹)	$K_{2(LA)}$ (L mmol ⁻¹)	F_{obj}	AAD (%)		$s^2 \times 10^3$	
						M_1	M_2	M_1	M_2
Cu(II)-Cd(II)	3,0	0,809	0,378	0,971	0,75	0,5	2,6	0,6	0,9
	5,0	0,839	0,132	0,222	3,39	6,8	6,7	11,2	5,4
Cu(II)-Pb(II)	3,0	0,902	0,612	0,100	2,05	2,2	6,3	0,8	3,7
	5,0	1,223	0,366	0,084	4,94	6,3	1,4	0,4	15,7
Cu(II)-Ni(II)	3,0	0,804	0,266	0,646	1,85	2,5	5,2	1,4	1,3
	5,0	0,969	0,095	0,318	1,56	1,9	4,6	4,0	2,0
Cu(II)-Zn(II)	3,0	0,973	0,320	0,767	0,73	1,6	1,2	1,3	0,5
	5,0	1,022	0,109	0,265	2,78	5,0	6,2	11,9	2,8
Cd(II)-Pb(II)	3,0	0,649	0,795	0,056	3,28	10,5	4,4	1,8	2,2
	5,0	1,022	0,543	0,082	7,10	15,5	14,1	4,4	17,8
Ni(II)-Zn(II)	3,0	0,507	0,383	0,370	2,92	7,3	0,02	5,3	1,6
	5,0	0,768	0,315	0,481	4,37	2,8	18,2	1,1	19,3

M_1 - metal 1; M_2 - metal 2

Tabela 3.51 Parâmetros do modelo de Langmuir (LB) para a *P. canaliculata*

M ₁ -M ₂	pH	q _{L(LB)} (mmol g ⁻¹)	K _{1(LB)} (L mmol ⁻¹)	K _{2(LB)} (L mmol ⁻¹)	K _(LB) ((L mmol ⁻¹) ²)	F _{obj}	AAD (%)		s ² ×10 ³	
							M ₁	M ₂	M ₁	M ₂
Cu(II)-Cd(II)	3,0	0,808	0,378	0,970	316	0,76	0,5	2,6	0,7	0,9
	5,0	0,839	0,132	0,223	256	3,39	6,8	6,8	11,7	5,6
Cu(II)-Pb(II)	3,0	0,855	0,603	0,087	0,720	1,80	1,5	6,0	0,5	2,6
	5,0	1,221	0,366	0,084	18,67	4,93	6,3	29,0	3,8	17,1
Cu(II)-Ni(II)	3,0	0,800	0,264	0,644	25,87	1,85	2,6	5,2	1,5	1,3
	5,0	0,970	0,095	0,318	329,35	1,56	1,9	4,6	4,5	2,0
Cu(II)-Zn(II)	3,0	0,945	0,308	0,753	4,27	0,71	1,5	1,2	1,2	0,4
	5,0	1,021	0,109	0,265	52,34	2,78	4,9	6,2	12,6	2,9
Cd(II)-Pb(II)	3,0	0,649	0,795	0,056	541138	3,28	10,5	4,4	1,9	2,3
	5,0	1,021	0,541	0,082	377,72	7,10	15,1	14,1	7,6	18,8
Ni(II)-Zn(II)	3,0	0,492	0,367	0,353	4,61	2,98	7,5	0,02	5,6	1,8
	5,0	0,764	0,312	0,479	25,96	4,37	2,8	18,2	1,1	20,3

M₁- metal 1; M₂ - metal 2**Tabela 3.52** Parâmetros do modelo de Langmuir (LC) para a *P. canaliculata*

M ₁ -M ₂	pH	q _{L(LC)} (mmol g ⁻¹)	K _{1(LC)} (L mmol ⁻¹)	K _{2(LC)} (L mmol ⁻¹)	β _{1(LC)}	β _{2(LC)}	F _{obj}	AAD (%)		s ² ×10 ³	
								M ₁	M ₂	M ₁	M ₂
Cu(II)-Cd(II)	3,0	0,812	0,339	1,045	1,012	1,151	0,73	0,6	3,0	0,8	0,8
	5,0	0,891	0,00005	0,0002	0,452	1,569	1,62	3,5	3,0	5,1	4,0
Cu(II)-Pb(II)	3,0	0,932	0,570	0,091	0,904	0,956	2,03	2,1	6,4	0,8	4,7
	5,0	1,360	0,107	0,015	0,543	1,044	4,34	4,2	1,4	4,9	26,9
Cu(II)-Ni(II)	3,0	0,770	0,285	0,677	1,208	1,074	1,80	2,4	5,1	1,9	1,3
	5,0	1,089	0,050	0,283	0,605	1,350	1,48	2,0	4,1	2,6	3,0
Cu(II)-Zn(II)	3,0	0,958	0,306	0,667	1,230	0,742	0,66	1,4	1,1	1,2	0,4
	5,0	1,260	0,002	0,013	0,416	1,338	0,69	1,6	1,2	6,1	2,1
Cd(II)-Pb(II)	3,0	0,660	0,980	0,055	0,934	1,260	2,89	9,0	4,1	2,6	2,4
	5,0	1,071	0,641	0,085	0,942	1,085	7,11	16,7	12,9	8,9	17,4
Ni(II)-Zn(II)	3,0	0,501	0,214	0,205	0,488	1,183	2,37	6,1	1,8	5,2	1,1
	5,0	0,770	0,113	0,164	0,907	0,447	4,26	2,3	17,7	1,3	22,3

M₁- metal 1; M₂ - metal 2

Tabela 3.53 Parâmetros do modelo de Langmuir-Freudlich (L-F) para a *P. canaliculata*

M_1 - M_2	pH	$q_{L(L-F)}$ (mmol g ⁻¹)	$K_{1(L-F)}$ (L mmol ⁻¹)	$K_{2(L-F)}$ (L mmol ⁻¹)	$\beta_{1(L-F)}$	$\beta_{2(L-F)}$	F_{obj}	AAD (%)		$s^2 \times 10^3$	
								M_1	M_2	M_1	M_2
Cu(II)-Cd(II)	3,0	0,820	0,369	1,010	1,036	0,976	0,71	0,4	2,4	0,4	0,9
	5,0	0,925	0,093	0,278	1,276	0,842	1,37	3,4	2,1	2,3	2,5
Cu(II)-Pb(II)	3,0	1,027	1,210	0,241	0,787	0,782	1,61	1,3	5,4	0,4	3,5
	5,0	1,510	1,127	0,239	0,623	0,816	3,54	2,4	12,4	2,2	18,4
Cu(II)-Ni(II)	3,0	1,035	0,508	1,598	0,931	0,696	1,02	2,2	2,1	1,4	0,7
	5,0	1,177	0,171	0,779	0,953	0,737	0,669	0,6	2,2	0,1	0,8
Cu(II)-Zn(II)	3,0	1,047	0,84	1,032	0,991	0,892	0,63	1,4	0,8	1,3	0,5
	5,0	1,148	0,128	0,504	1,049	0,733	1,00	1,8	2,2	2,8	3,6
Cd(II)-Pb(II)	3,0	0,648	0,452	0,023	1,142	1,245	2,13	6,0	3,8	1,4	2,6
	5,0	1,129	0,933	0,074	0,635	1,082	4,04	5,5	11,4	6,2	12,3
Ni(II)-Zn(II)	3,0	0,556	0,610	0,520	0,857	0,940	2,68	7,1	0,02	6,2	1,4
	5,0	0,677	0,177	0,180	1,043	1,352	3,62	2,2	15,1	1,8	14,3

 M_1 - metal 1; M_2 - metal 2

Os valores dos parâmetros $q_{L(j)}$ ($j = LA, LB, LC$ e $L-F$) referem-se às capacidades de bioadsorção máximas. Para cada sistema, em alguns casos, os valores de $q_{L(j)}$ são similares para os quatro modelos.

As constantes K_i ($i = 1,2$) estão relacionadas com a razão das velocidades de dessorção e adsorção (1.6.2.2, pág. 51). Por conseguinte, baixos valores destas constantes indicam uma elevada afinidade pelos centros activos da alga. Analisando as constantes K_i para os quatro modelos, pode-se concluir que para os dois sistemas contendo chumbo [Cu(II)-Pb(II) e Cd(II)-Pb(II)], este metal apresenta uma elevada afinidade para a *P. canaliculata*; para os restantes sistemas que contêm cobre [Cu(II)-Cd(II), Cu(II)-Ni(II), Cu(II)-Zn(II)], o cobre apresenta para todos os casos maior afinidade; para o caso do sistema Ni(II)-Zn(II) as afinidades são bastante próximas, apresentando o zinco uma afinidade pela biomassa ligeiramente superior à do níquel para pH 3,0, invertendo-se a tendência para pH 5,0.

O modelo de Langmuir LB considera que os centros activos podem ser ocupados de três formas, pelo metal 1 (LM_1), pelo metal 2 (LM_2) e simultaneamente pelo metal 1 e 2 (LM_1M_2) (1.6.2.2, pág. 51). A constante K_{LB} está relacionada com a razão das velocidades de dessorção e adsorção para o complexo LM_1M_2 . A partir da Tabela 3.51 (pág. 162), pode ser observado que o valor de K_{LB} é sempre superior aos valores de $K_{1(LB)}$ e $K_{2(LB)}$,

registando-se valores bastante elevados. Isto significa que a formação do complexo LM_1M_2 não é favorável quando comparado com os complexos LM_1 e LM_2 (Sánchez *et al.*, 1999).

3.5.2.2 Comparação estatística dos modelos

A comparação dos modelos foi efectuada pela média absoluta dos desvios relativos (AAD) e pela variância (s^2) (Anexo C.3).

Com o objectivo de avaliar a dispersão dos valores previstos pelos modelos, traçaram-se gráficos dos valores das capacidades de equilíbrio teóricas em função dos valores experimentais, para todos os sistemas estudados (Figura D.1 a D.6, Anexo D). A maior dispersão dos dados é observada para os sistemas Cu(II)-Cd(II) e Cd(II)-Pb(II) a pH 5,0 e Ni(II)-Zn(II) para os dois valores de pH. Para os restantes sistemas a maioria dos pontos situam-se dentro da área limitada, correspondente a $\pm 20\%$ de desvio

A selecção dos modelos que melhor ajustam os resultados experimentais foi realizada recorrendo ao teste-F (Tabela D.1, Anexo D). Dos modelos que não apresentam diferença estatística, considerou-se o que se ajustava aos dois metais e aos dois valores de pH para cada um dos sistemas. Desta forma, o modelo de Langmuir LA descreve os sistemas Cu(II)-Pb(II) e Ni(II)-Zn(II). Já os sistemas Cu(II)-Cd(II), Cu(II)-Ni(II), Cu(II)-Zn(II) e Cd(II)-Pb(II) são representados adequadamente pelo modelo de Langmuir-Freundlich L-F.

Chong e Volesky (1995) estudaram a bioadsorção de sistemas bi-componente [Cu(II)-Cd(II), Cu(II)-Zn(II) e Zn(II)-Cd(II)] usando a biomassa FCAN2 (manufacturada a partir da alga marinha *Ascophyllum nodosum*) usando três tipos de modelos de Langmuir. Verificaram que os três modelos se ajustavam de forma similar, seleccionando para descrever os sistemas o modelo com menor número de parâmetros.

Sánchez *et al.* (1999) investigaram a bioadsorção de Cu(II) e Zn(II) em sistemas mono e bi-componente usando a alga castanha *Cymodocea nodosa*. Usaram três tipos de equações de Langmuir para o sistema bi-componente, que representaram os valores experimentais de forma similar.

3.5.2.3 Análise dos resultados

Na Tabela 3.54 são referidas as capacidades máximas para cada um dos sistemas mono e bi-componente, obtidas através dos modelos seleccionados. A adição de um co-catião, em

geral, diminui a capacidade de bio sorção que é conseguida no sistema mono-componente (Kuyucak e Volesky, 1989a; Zhou *et al.*, 1998). Na situação presente, observou-se que as capacidades de bio sorção nos sistemas bi-componente são inferiores ou similares à capacidade correspondente ao catião que apresenta melhor desempenho no sistema mono-componente.

Tabela 3.54 Comparação das capacidades máximas nos sistemas mono e bi-componente para a *P. canaliculata*

Modelo		Sistema	Capacidade máxima de bio sorção (mmol g ⁻¹)	
			pH	
			3,0	5,0
Mono-componente	Langmuir	Cu(II)	1,05	1,24
		Cd(II)	0,44	0,79
		Pb(II)	0,78	0,96
		Ni(II)	0,43	0,71
		Zn(II)	0,64	0,91
Bi-componente	Langmuir L-F	Cu(II)-Cd(II)	0,82	0,93
	Langmuir LA	Cu(II)-Pb(II)	0,90	1,22
	Langmuir L-F	Cu(II)-Ni(II)	1,04	1,18
	Langmuir L-F	Cu(II)-Zn(II)	1,05	1,15
	Langmuir L-F	Cd(II)-Pb(II)	0,65	1,13
	Langmuir LA	Ni(II)-Zn(II)	0,51	0,77

3.5.2.3.1 Sistema *P. canaliculata*/Cu(II)-Cd(II)

Nos sistemas mono-componente o cobre apresenta uma capacidade de bio sorção muito superior à do cádmio, independentemente do pH (Tabela 3.54, pág. 165). Quando os dois metais estão presentes em solução a capacidade máxima total de bio sorção, determinada pelo modelo de Langmuir (L-F), passa a ser inferior à capacidade máxima do cobre no sistema mono-componente (Tabela 3.54, 165). Regista-se um decréscimo de 25% e 35% para pH 5,0 e pH 3,0, respectivamente. A diminuição indica a existência de competição e inibição entre os metais pelos centros activos do bio sorvente (Fagundes-Klen *et al.*, 2007).

A Figura 3.44 ((a₁), (b₁), (a₂) e (b₂), pág.167) revela que o cádmio é mais sensível à presença do cobre do que o inverso. Carvalho *et al.* (1995) também observaram a preferência do cobre pela biomassa FCAN em toda a gama de concentração.

Tal como foi observado por Pagnanelli *et al.* (2001), que trabalharam com os microorganismos *Arthrobacter sp.*, registou-se uma menor interferência do cobre quando o pH baixa de 5,0 para 3,0.

A menor interferência observada para valores de pH mais baixos é justificada por Schiewer (1996) pela possível existência de uma competição entre o cádmio e os iões H⁺ que ocupam os centros ou por ocupação adicional de centros activos livres a baixas concentrações de metal. A elevados valores de pH e concentração de metal, isto não é possível porque a maioria dos centros activos já estão ocupados e não restam centros protonados nem livres.

Para baixas concentrações dos dois metais, a capacidade total Cu(II)-Cd(II) aumenta com a concentração de um deles. A partir de determinadas concentrações a capacidade total não apresenta alterações substanciais com a concentração, atingindo um valor de patamar. Ainda que a proporção de ligação de cada um dos metais varie com a concentração, a ligação total permanece praticamente constante (Figura 3.44 (a₃), pág. 167).

A ocorrência de um valor de patamar para elevadas concentrações de metal quando a capacidade total do metal é independente da concentração dos dois metais, indica que ambos os iões competem pelo mesmo número (limitado) de centros activos: com o aumento da concentração de um deles, o aumento da capacidade total é acompanhada pela correspondente diminuição na capacidade do outro, permanecendo a capacidade total constante (quando está no seu valor máximo).

3.5.2.3.2 Sistema *P. canaliculata*/Cu(II)-Pb(II)

A capacidade de biossorção do cobre é altamente influenciada pelo aumento da concentração do chumbo, diminuindo cerca de 60% e 70 % a pH 5,0 e pH 3,0, respectivamente (Figura 3.45, pág. 168). As constantes do modelo de Langmuir LA confirmam a maior afinidade da alga para o chumbo (Tabela 3.50, pág. 161).

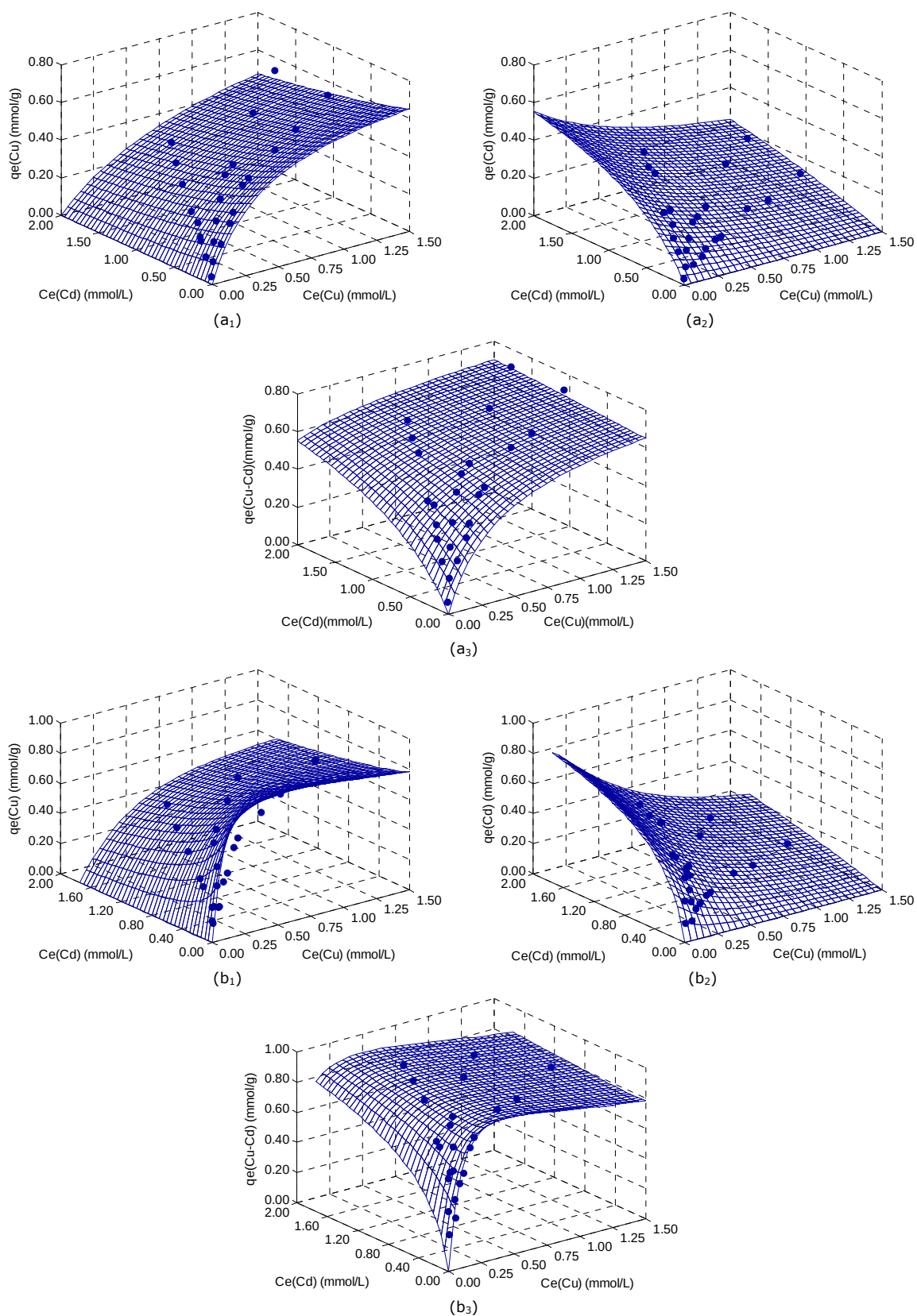


Figura 3.44 Superfície de equilíbrio de biossorção para o sistema *P. canaliculata*/Cu(II)-Cd(II) referente ao modelo L-F a (a) pH 3,0 e (b) pH 5,0; (1) Cu(II) (2) Cd(II) e (3) Cu(II)-Cd(II)

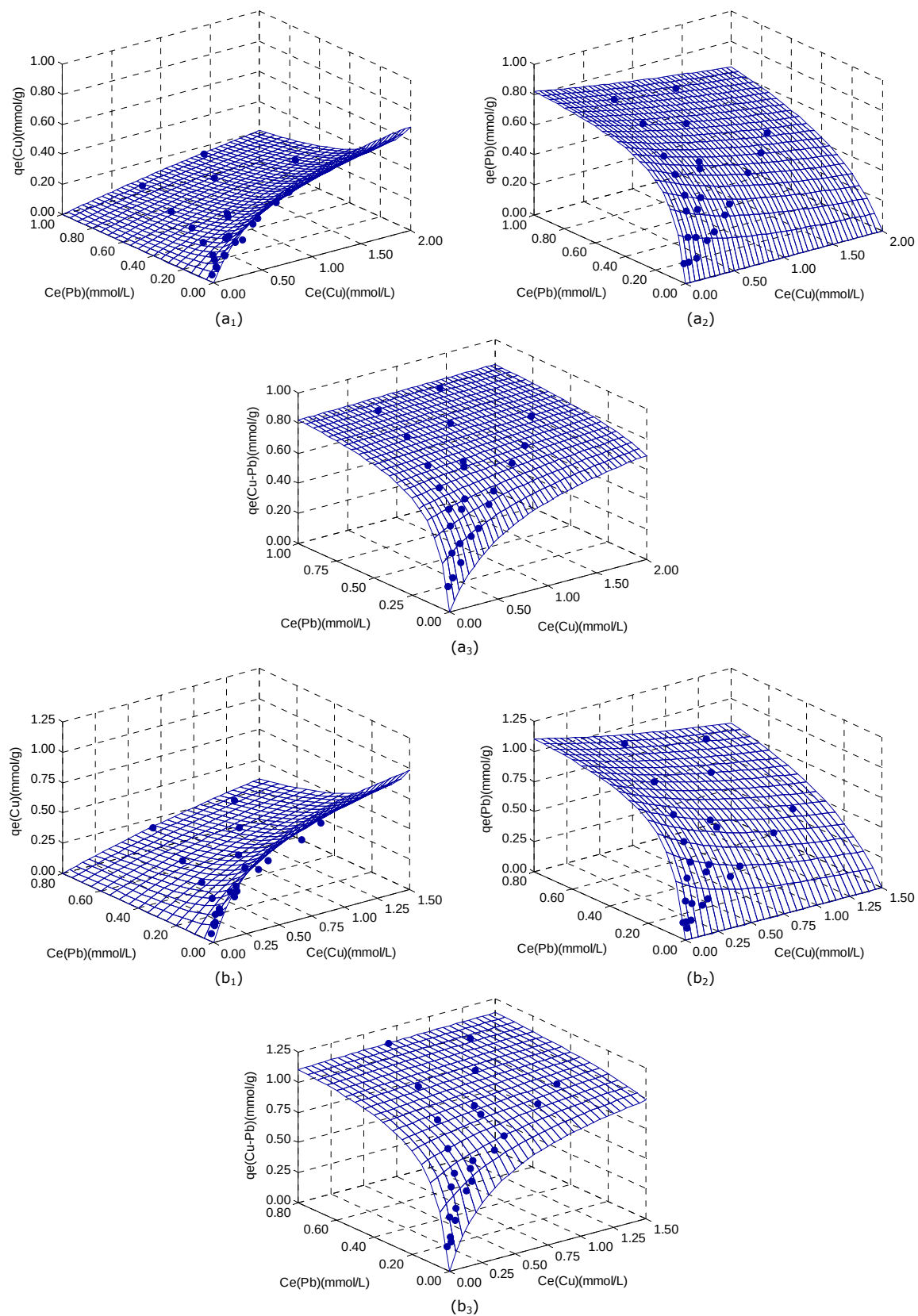


Figura 3.45 Superfície de equilíbrio de biosorção para o sistema *P. canaliculata*/Cu(II)-Pb(II) referente ao modelo LA a (a) pH 3,0 e (b) pH 5,0; (1) Cu(II) (2) Pb(II) e (3) Cu(II)-Pb(II)

A capacidade máxima total para o sistema binário a pH 5,0 é aproximadamente igual à do cobre no sistema mono-componente (Tabela 3.54, pág. 165). Para pH 3,0 existe uma ligeira diminuição no valor de saturação ($0,15 \text{ mmol L}^{-1}$). A capacidade máxima total no sistema bi-componente diminui 26% quando se baixa o pH de 5,0 para 3,0.

As curvas correspondentes à capacidade total de bioissorção do Cu(II)-Pb(II) mostram claramente que, para baixas concentrações dos dois metais em solução, o bioissorvente facilmente atinge o nível de saturação, demonstrado pela extensa superfície de patamar.

3.5.2.3.3 Sistema *P. canaliculata*/Cu(II)-Ni(II)

A capacidade máxima de bioissorção referente ao sistema Cu(II)-Ni(II) mantém-se igual à do cobre no sistema mono-componente para pH 3,0 (Tabela 3.54, pág. 165). É visível pela Figura 3.46 (a_2) e (b_2) (pág. 170) a forte inibição na bioissorção do níquel causada pela presença do cobre. A presença de níquel na solução praticamente não influencia a bioissorção do cobre (Figura 3.46 (a_1) e (b_1), pág. 170). Resultados semelhantes foram observados por Mehta e Gaur (2001a) para a alga *Chlorella vulgaris*.

A bioissorção total aumenta com o aumento da concentração dos dois metais em solução (Figura 3.46 (a_3) e (b_3), pág. 170).

3.5.2.3.4 Sistema *P. canaliculata*/Cu(II)-Zn(II)

Para a representação gráfica do sistema Cu(II)-Zn(II) foi utilizado o modelo de Langmuir L-F (Figura 3.47, pág. 171).

A Figura 3.41 (pág. 154) e a Tabela 3.45 (pág. 156) indicam que o cobre é removido mais $0,33 \text{ mmol g}^{-1}$ do que o zinco, quando apenas está presente um metal em solução a pH 5,0. Supondo que na bioissorção dos dois metais estão envolvidos os mesmos centros activos da alga, seria de esperar que o cobre fosse preferido e menos susceptível à interferência do zinco.

A capacidade máxima total no sistema bi-componente a pH 5,0 não atinge a capacidade do cobre no sistema mono-componente. Isto é consequência do efeito de inibição de um metal na ligação do outro metal. Para pH 3,0 a capacidade total para a mistura dos metais não se altera. Contudo, a capacidade do sistema Cu(II)-Zn(II) é superior à do zinco e igual à do cobre nos respectivos sistemas mono-componente. Isto significa que os centros activos para o cobre e o zinco não são os mesmos (Mehta e Gaur, 2005).

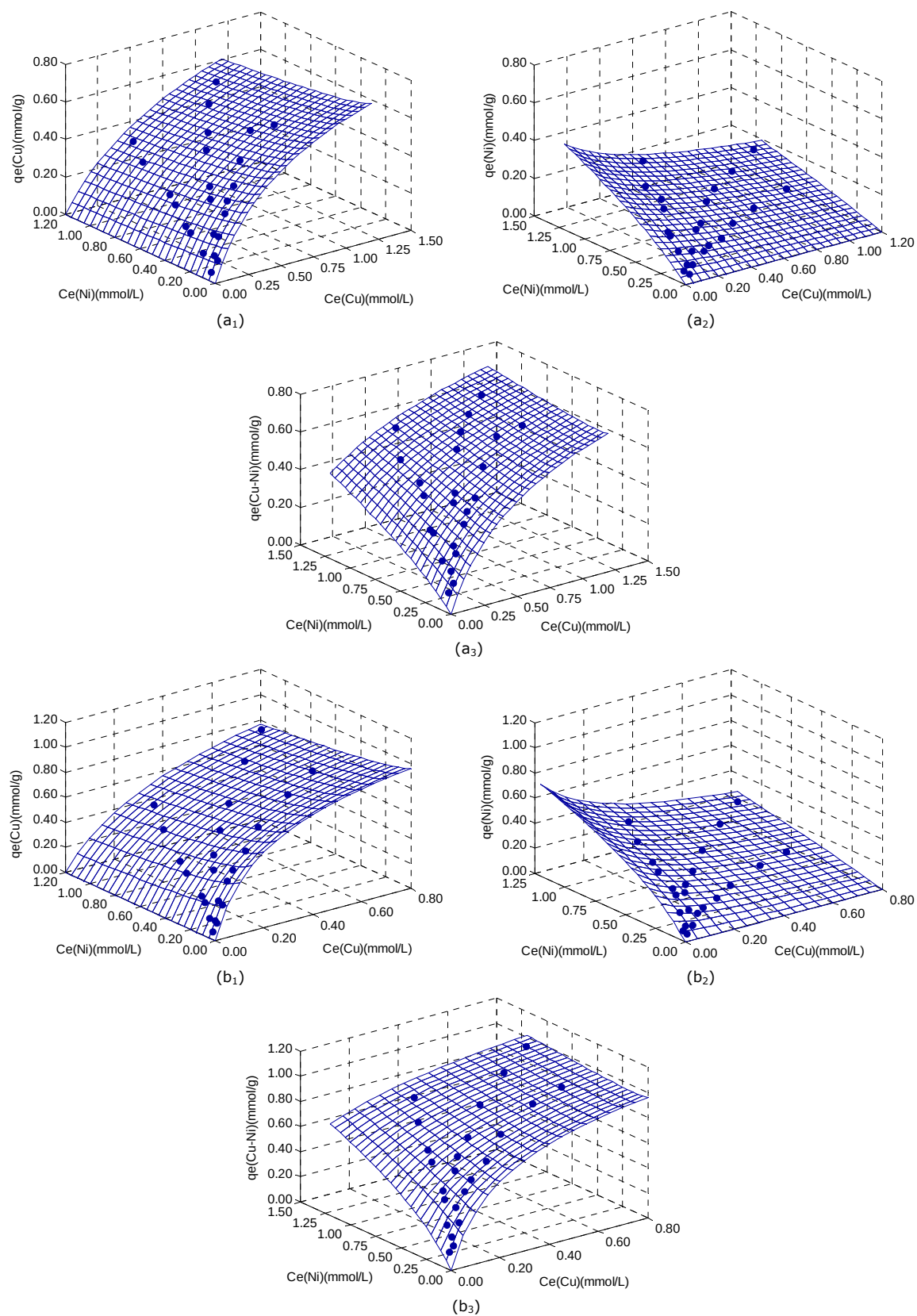


Figura 3.46 Superfície de equilíbrio de biossorção para o sistema *P. canaliculata*/Cu(II)-Ni(II) referente ao modelo L-F a (a) pH 3,0 e (b) pH 5,0; (1) Cu(II) (2) Ni(II) e (3) Cu(II)-Ni(II)

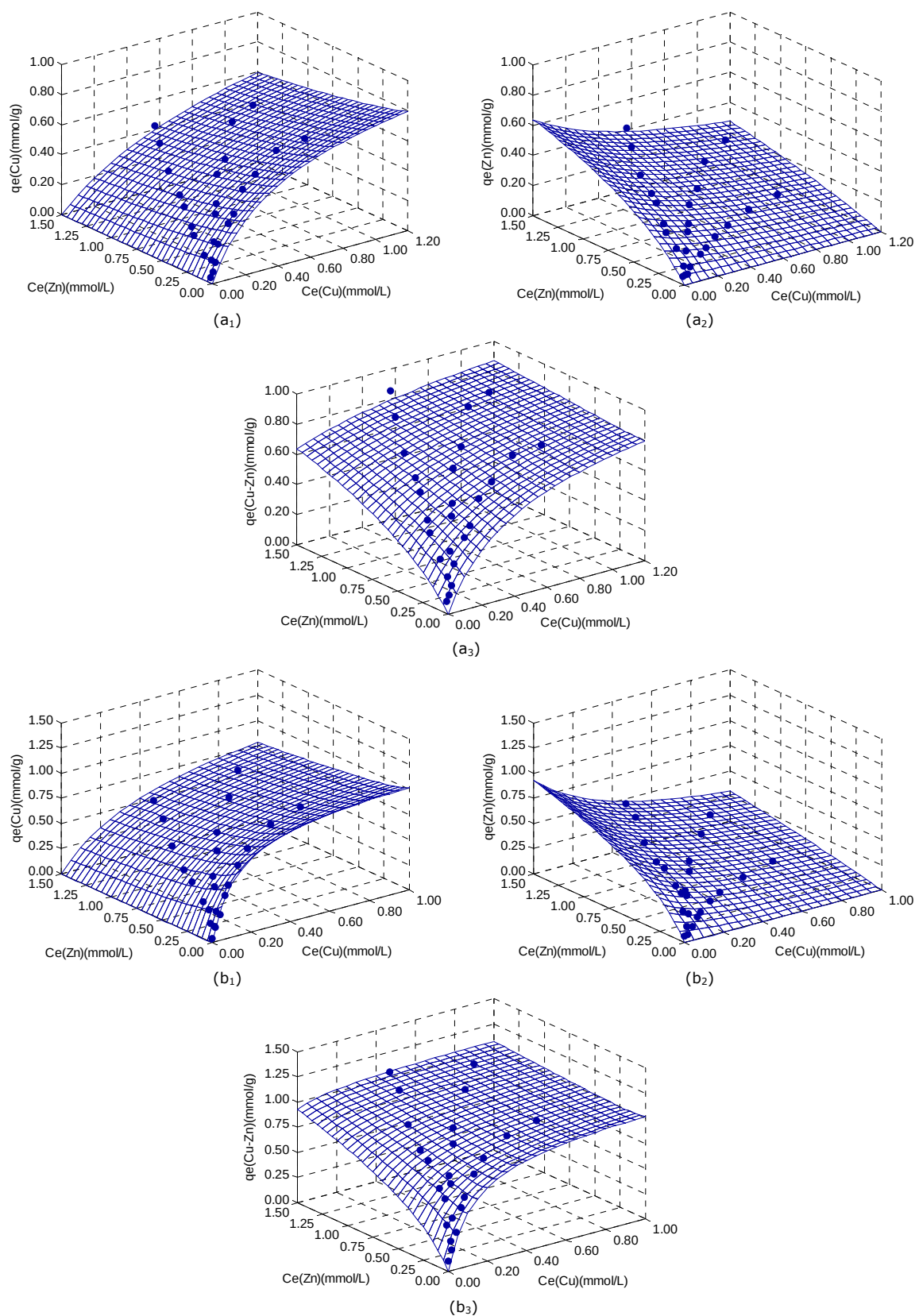


Figura 3.47 Superfície de equilíbrio de biossorção para o sistema *P. canaliculata*/Cu(II)-Zn(II) referente ao modelo L-F a (a) pH 3,0 e (b) pH 5,0; (1) Cu(II) (2) Zn(II) e (3) Cu(II)-Zn(II)

A Figura 3.47 (a₁) e (b₁) (pág. 171) mostra que a capacidade de bio sorção do cobre apresenta uma ligeira diminuição com o aumento da concentração de zinco. No entanto, a capacidade de bio sorção do zinco é altamente dependente da concentração do cobre em equilíbrio (Figura 3.47 (a₂) e (b₂), pág. 171). O bio sorvente exibe maior preferência pelo cobre do que pelo zinco, como também se verifica pela análise dos parâmetros do modelo (Tabela 3.53, pág. 163).

Competição idêntica é descrita para a bio sorção em algas e biomassa preparada a partir de algas (Carvalho *et al.*, 1995; Chong e Volesky, 1995; Sánchez *et al.*, 1999).

A capacidade máxima de bio sorção da mistura Cu(II)-Zn(II) diminui cerca de 0,23 mmol g⁻¹ quando o pH baixa em duas unidades.

3.5.2.3.5 Sistema *P. canaliculata*/Cd(II)-Pb(II)

O sistema Cd(II)-Pb(II) (Figura 3.48, pág. 173) assemelha-se ao sistema Cu(II)-Pb(II). Contudo, neste caso, a inibição da fixação do cádmio é muito mais pronunciada.

Lao *et al.* (2005) referem também para um bio sorvente de baixo custo contendo baixa composição de carvão, a forte influência do chumbo na remoção do cádmio.

Para baixas concentrações de cádmio, a pH 3,0, obtêm-se isotérmicas com uma configuração diferente da obtida para o sistema mono-componente devido à dificuldade de acerto do pH durante a execução experimental.

3.5.2.3.6 Sistema *P. canaliculata*/Ni(II)-Zn(II)

Quanto à coexistência do níquel e do zinco em solução não é possível tirar conclusões fiáveis, visto o que o modelo LA, apesar de comparativamente ser mais adequado do que os outros, não representa convenientemente os resultados experimentais (Figura 3.49, pág. 174).

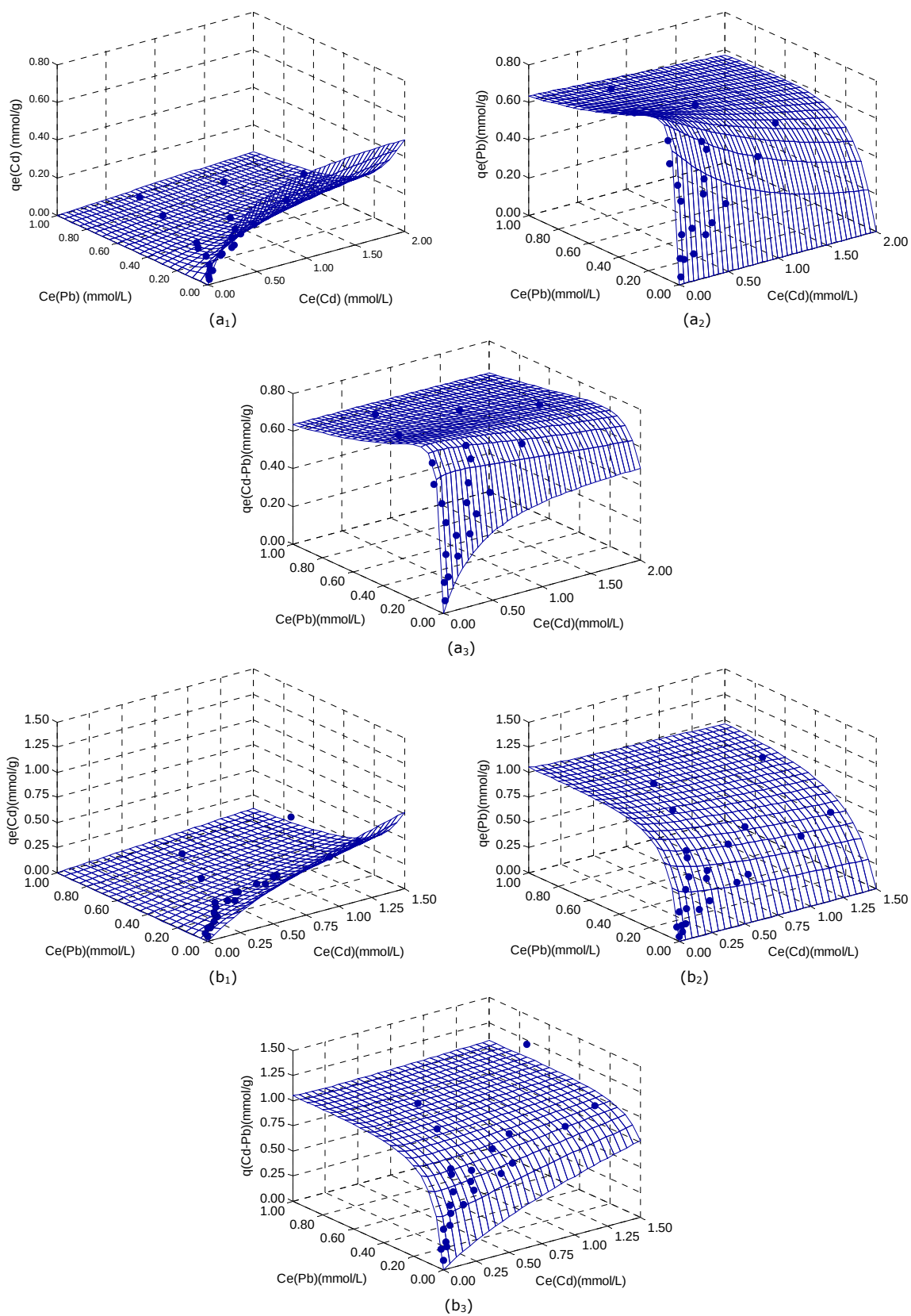


Figura 3.48 Superfície de equilíbrio de biossorção para o sistema *P. canaliculata*/Cd(II)-Pb(II) referente ao modelo L-F a (a) pH 3,0 e (b) pH 5; (1) Cd(II) (2) Pb(II) e (3) Cd(II)-Pb(II)

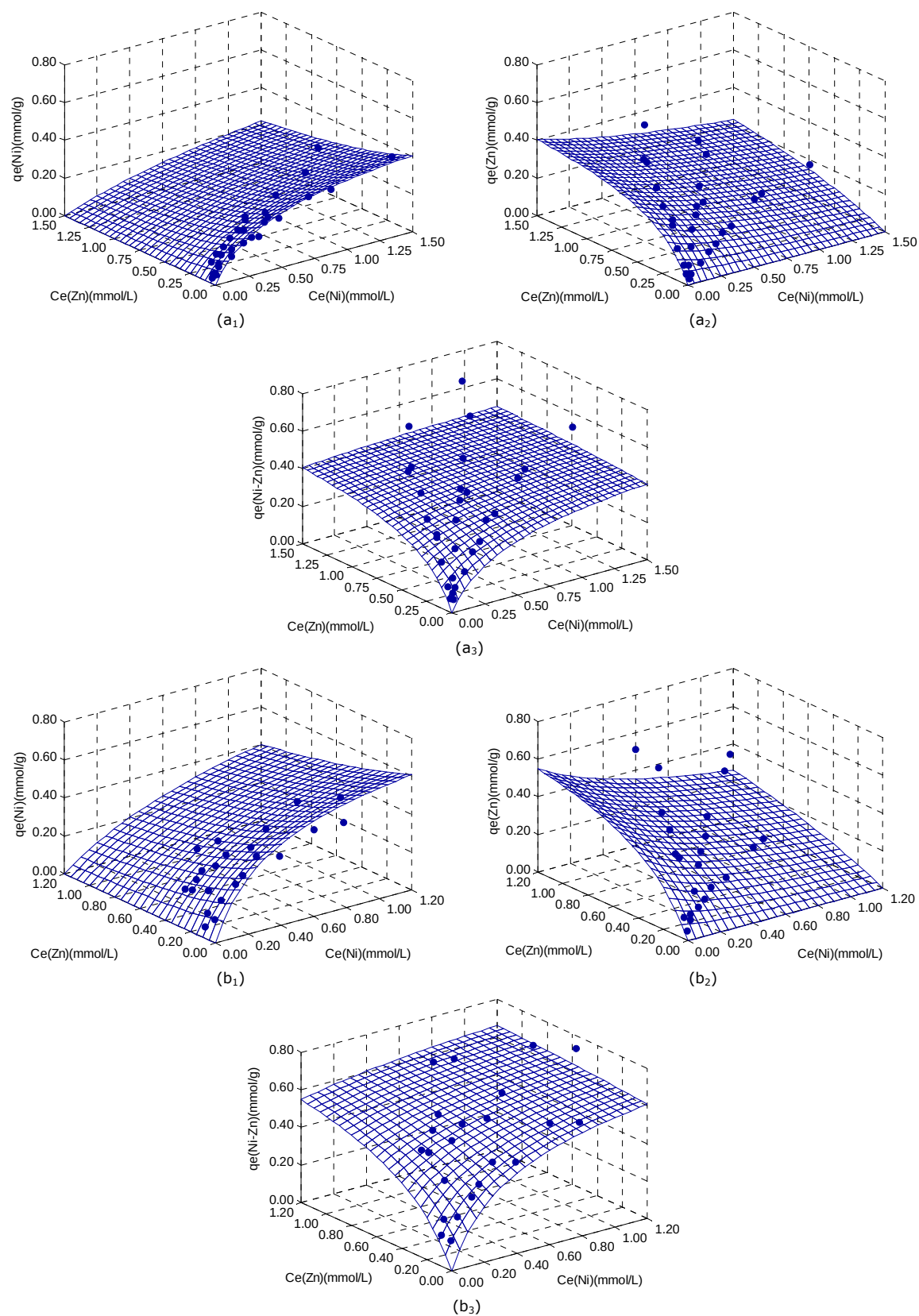


Figura 3.49 Superfície de equilíbrio de biossorção para o sistema *P. canaliculata*/Ni(II)-Zn(II) referente ao modelo LA a (a) pH 3,0 e (b) pH 5,0; (1) Ni(II) (2) Zn(II) e (3) Ni(II)-Zn(II)

3.5.2.4 Selectividade na bioissorção dos metais

A *P. canaliculata* apresenta uma maior selectividade para o cobre nos sistemas Cu(II)-Cd(II) e Cu(II)-Zn(II). Segundo Chong e Volesky (1996) existe uma relação linear entre a capacidade máxima de bioissorção do metal e o raio iónico. De facto, o cobre apresenta menor raio iónico que o cádmio. O cobre possui um electrão desemparelhado (paramagnético), podendo ser atraído por um campo magnético do bioissorvente. O cádmio e o zinco são bastante estáveis (diamagnéticos) podendo ser levemente repelidos por um campo magnético. Além disso, existem dois números de coordenação possíveis para o cobre (2, 4) e apenas um para o zinco (4) e cádmio (4). Uma outra explicação poderá estar relacionada com a electronegatividade: à medida que a electronegatividade aumenta, o catião parece ser mais facilmente bioissorvido.

Para a remoção de Cu(II)-Zn(II) através de *Rhizopus arrhizius* (fungo), Sag *et al.* (1998) adicionam às propriedades já citadas o maior valor de potencial padrão de redução do cobre para justificar a sua maior remoção no sistema.

Fagundes-Klen *et al.* (2007) explicam a maior afinidade do *Sargassum filipendula* pelo zinco, no sistema Zn(II)-Cd(II), por possuir menor raio e maior potencial de ionização que o cádmio. Comportamento similar foi observado por Yan e Viraraghavan (2003) para o fungo *Mucor rouxii* a pH 5,0. Contudo outros autores verificaram uma afinidade contrária [Cd(II) > Zn(II)] para a *Sargassum* a pH 4,5 (Figueira *et al.*, 2000a) e para a *Ascophyllum nodosum* a pH 4,5 (Chong e Volesky, 1995).

Chong e Volesky (1995) e Schiewer (1996) determinaram a sequência de afinidade, Cu(II) > Cd(II) > Zn(II) para todos os valores de pH estudados, usando algas marinhas como bioissorvente.

Pagnanelli *et al.* (2002a), para o sistema Cu(II)-Pb(II), relacionam a constante de hidrólise dos metais com a selectividade. Consideram que o metal mais ácido (chumbo) (com valores de Log K mais elevados) é o menos afectado pela presença de outros iões, provocando uma maior alteração nas capacidades dos restantes metais.

Aksu e Dönmez (2006) apuraram que no sistema Cd(II)-Ni(II) os iões de cádmio são preferencialmente removidos pela alga *Chlorella vulgaris*. A maior afinidade do cádmio em relação ao níquel, de acordo com os investigadores, deve-se aos menores valores de electronegatividade e do potencial de redução, maior raio iónico e menor dureza do cádmio. Estas conclusões não estão de acordo com as dos estudos atrás descritos (Chong e Volesky, 1996; Sag *et al.*, 1998).

Haug (1961) ordena de forma decrescente a afinidade do alginato (extraído da alga castanha *Laminaria digitata*) para os metais: Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ba(II), Sr(II), Ca(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) e Mg(II). O autor explica os resultados em termos de afinidade relativa da competição dos metais com os prótons pelos pontos de ligação orgânicos.

Poucos estudos têm sido efectuados sobre a afinidade dos metais pela fucoidina (Davis *et al.*, 2003b). A sequência decrescente de afinidade é reportada como sendo: Pb(II), Ba(II), Cd(II), Sr(II), Cu(II), Fe(II), Co(II), Zn(II), Mg(II), Cr(III), Ni(II), Hg(II) e Ca(II) (Paskins-Hurlburt *et al.*, 1976).

3.5.2.5 Efeito da razão molar inicial no equilíbrio

O efeito do aumento da concentração molar inicial na capacidade de remoção no equilíbrio para os sistemas binários pode ser esboçado calculando a capacidade máxima para cada metal através da equação de Langmuir (equação 1.16, pág. 49) para sistemas mono-componente (Pagnanelli *et al.*, 2002a).

A Figura 3.50 (pág. 177) mostra o comportamento característico de competição entre os metais. A capacidade máxima de um metal no sistema binário diminui com o aumento da razão molar em favor do outro. Este comportamento foi observado para os sistemas Cu(II)-Cd(II), Cu(II)-Pb(II) e Cd(II)-Pb(II), a pH 3,0 e 5,0, embora para os casos Cu(II)-Zn(II) e Cd(II)-Pb(II) apenas se tenha observado a relação para o catião zinco e cádmio, respectivamente. Para o sistema Ni(II)-Zn(II) não se encontrou uma relação evidente nos valores das capacidades máximas em função da relação molar inicial.

No caso do Ni(II)-Zn(II) o efeito da razão molar parece desaparecer para pH 3,0 devido ao aumento de competição entre os metais e os iões de hidrogénio em solução o que torna menos evidente o efeito das diferentes concentrações dos metais antagónicos (Pagnanelli *et al.*, 2002a). De qualquer forma, o efeito menos evidente pode ser causado pela existência de maiores erros experimentais relativos, afectando as baixas capacidades a baixos valores de pH.

Em geral, a presença de um segundo catião tende a baixar a capacidade total nos sistemas bi-componente, quando comparada com a capacidade máxima registada para o metal com melhores resultados no sistema mono-componente. É de salientar que, a pH 5,0, para os sistemas Cu(II)-Zn(II) (razão 1:1 e 2:1), Cd(II)-Pb(II) (razão 1:1 e 2:1) e Ni(II)-Zn(II) (razão 1:1 e 1:2) as capacidades máximas totais ultrapassaram o valor da capacidade máxima do catião que apresentou maior afinidade com a alga. É possível verificar a forte

influência na capacidade do cobre com o aumento da concentração do chumbo, sendo menos afectada pela presença de cádmio, níquel ou zinco.

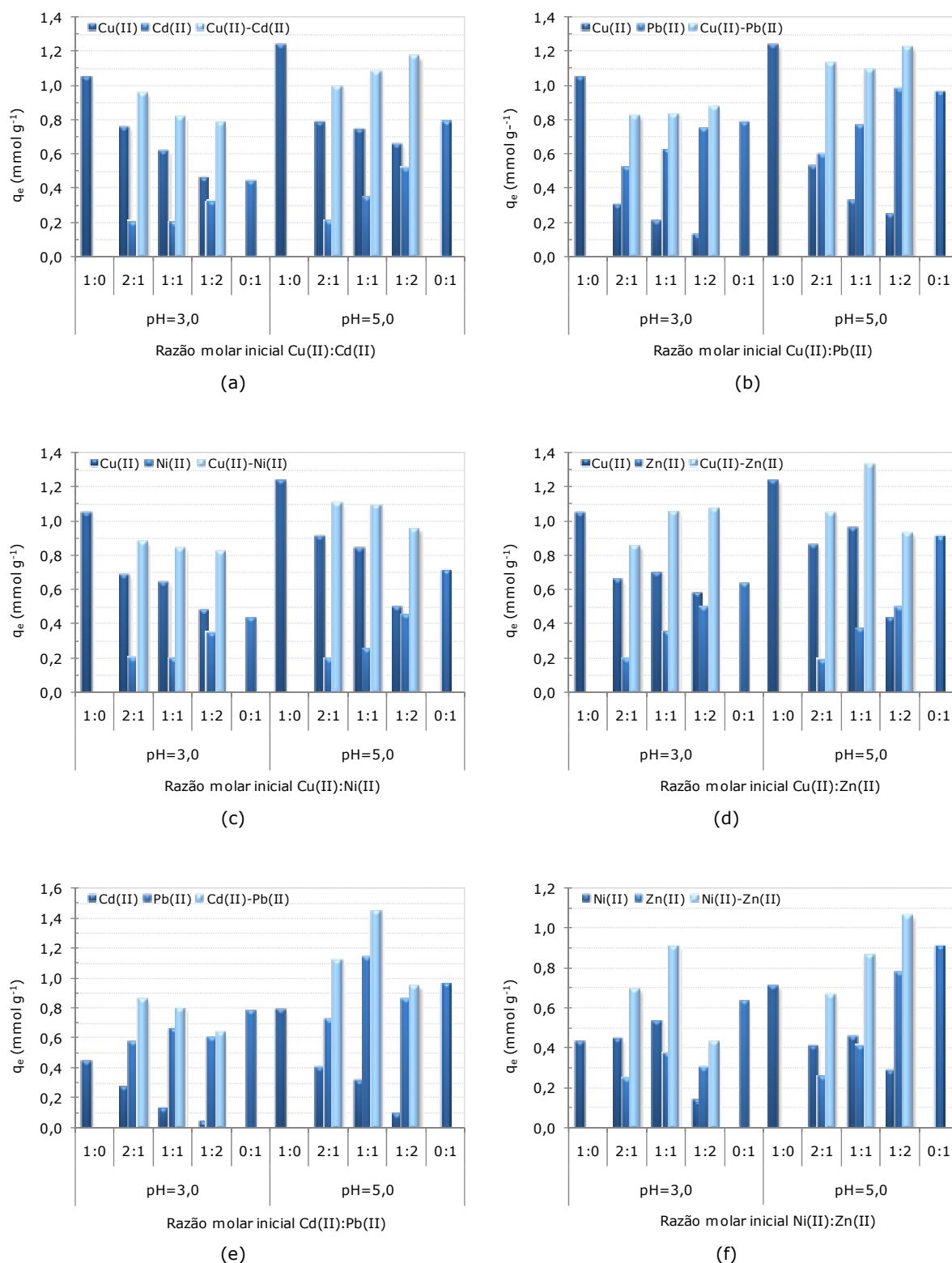


Figura 3.50 Capacidades máximas de bioadsorção para os sistemas mono-componente (teóricas) e bi-componente (experimentais) (a) Cu(II)-Cd(II) (b) Cu(II)-Pb(II) (c) Cu(II)-Ni(II) (d) Cu(II)-Zn(II) (e) Cd(II)-Pb(II) e (f) Ni(II)-Zn(II)

3.5.3 Conclusões

Os dados experimentais referentes à *A. nodosum* e *P. canaliculata*, para os sistemas mono-componente, ajustaram-se adequadamente ao modelo de Langmuir. As capacidades para os sistemas mono-componente decrescem de acordo com a seguinte ordem: Cu(II), Pb(II) e Cd(II) para a *A. nodosum* e Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) e Ni(II) para a *P. canaliculata*.

Para os sistemas binários usaram-se quatro tipos de modelos de Langmuir para descrever a biossorção. O teste F mostrou que Langmuir LA e Langmuir-Freundlich L-F são os que melhor representam o equilíbrio para os dois valores de pH estudados. Os parâmetros foram usados para avaliar a afinidade, mostrando que o Pb(II) é o metal que apresenta maior afinidade para a *P. canaliculata*. A dominância da inibição observada para os diferentes sistemas binários foi Cu(II) > Cd(II), Pb(II) > Cu(II), Cu(II) > Ni(II), Cu(II) > Zn(II), Pb(II) > Cd(II) e Ni(II) ~ Zn(II).

3.6 COLUNA DE LEITO FIXO

Um elevado número de estudos sobre biossorção é efectuado em sistema fechado. No entanto, a separação da biomassa geralmente efectuada por centrifugação ou filtração, não é um processo prático a nível industrial. Pelo contrário, é um dos maiores problemas associados ao sistema fechado, principalmente devido aos elevados volumes de efluentes a tratar.

A operação em contínuo é frequentemente considerada mais eficiente e económica do que a operação em sistema descontínuo. A escolha de colunas de adsorção de leito fixo, a operar em contínuo, apresenta como principal vantagem a combinação de uma óptima exploração da capacidade de biossorção com a obtenção de concentrações muito baixas à saída da coluna (Figueira *et al.*, 2000a). Em coluna de leito fixo o adsorbato está continuamente em contacto com uma determinada quantidade de adsorvente fresco, proporcionando um gradiente de concentração que permite a ocorrência de adsorção. Os adsorvedores em coluna de leito fixo devem ser optimizados tendo em consideração os seguintes parâmetros operacionais: caudal, altura do leito, tipo de matriz, quantidade de biomassa, concentração de metal, pH, força iónica e tamanho das partículas (Mehta e Gaur, 2005) .

O objectivo deste capítulo é estudar o potencial de aplicação da *P. canaliculata* na remoção de cobre, zinco e o níquel em coluna de leito fixo. Investigou-se o efeito do caudal, pH, concentração inicial do afluente e força iónica do efluente e da altura da coluna (massa de bioissorvente) para sistemas mono-componente. Após cada ensaio de bioissorção foi realizada a regeneração do bioissorvente. Analisaram-se também, sistemas contendo dois e três metais em solução aquosa. Finalizou-se o estudo com a aplicação do processo a dois efluentes reais (A e B).

Os modelos empíricos de Thomas (equação 1.32, pág. 53), Yoon-Nelson (equação 1.33, pág. 54) e Yan (equação 1.34, pág. 54) foram aplicados aos sistemas mono-componente com o objectivo de averiguar o seu ajuste aos valores experimentais (1.6.3, pág. 53).

Os modelos para sistemas mono-componente, de acordo com vários autores (Han *et al.*, 2006; Keinath e Weber, 1968; Yan e Viraraghavan, 2001), podem ser estendidos para prever o perfil de concentrações de cada um dos componentes numa mistura de solutos, se os parâmetros para cada soluto forem medidos de forma idêntica à realizada nos sistemas simples. Assim, a bioissorção para os sistemas multi-componente foi analisada recorrendo aos modelos acima referidos para os sistemas simples.

3.6.1 Sistema mono-componente

3.6.1.1 Influência do caudal

O efeito do caudal foi estudado variando o valor entre 4,6 e 16,2 mL min⁻¹ com uma massa de bioissorvente fixa de 4,00 g (Figura 3.51, pág. 180).

Na Tabela 3.55 (pág. 181) são mencionados os seguintes parâmetros determinados experimentalmente: capacidade de bioissorção (q), tempo de ruptura (t_r), tempo de exaustão (t_e), tempo de dessorção (t_{des}), eficiência de bioissorção (E_B), eficiência de recuperação (R_{ec}), volume de efluente (V_{ef}) e volume de eluente (V_{el}). O tempo de ruptura corresponde ao ponto em que o sorbato aparece na corrente de saída da coluna com uma concentração pré-determinada. Adoptaram-se para concentração de ruptura os valores estipulados na Portaria nº 1030/93 relativa aos limites de descarga das águas residuais de tratamento de superfícies, 2,0, 5,0 e 0,2 mg L⁻¹ para o cobre, zinco e níquel, respectivamente. O tempo de exaustão refere-se ao tempo necessário para a coluna ficar totalmente saturada. O intervalo entre t_r e t_e corresponde à zona de transferência de massa na coluna (MTZ) na qual a bioissorção ocorre (Taty-Costodes *et al.*, 2005).

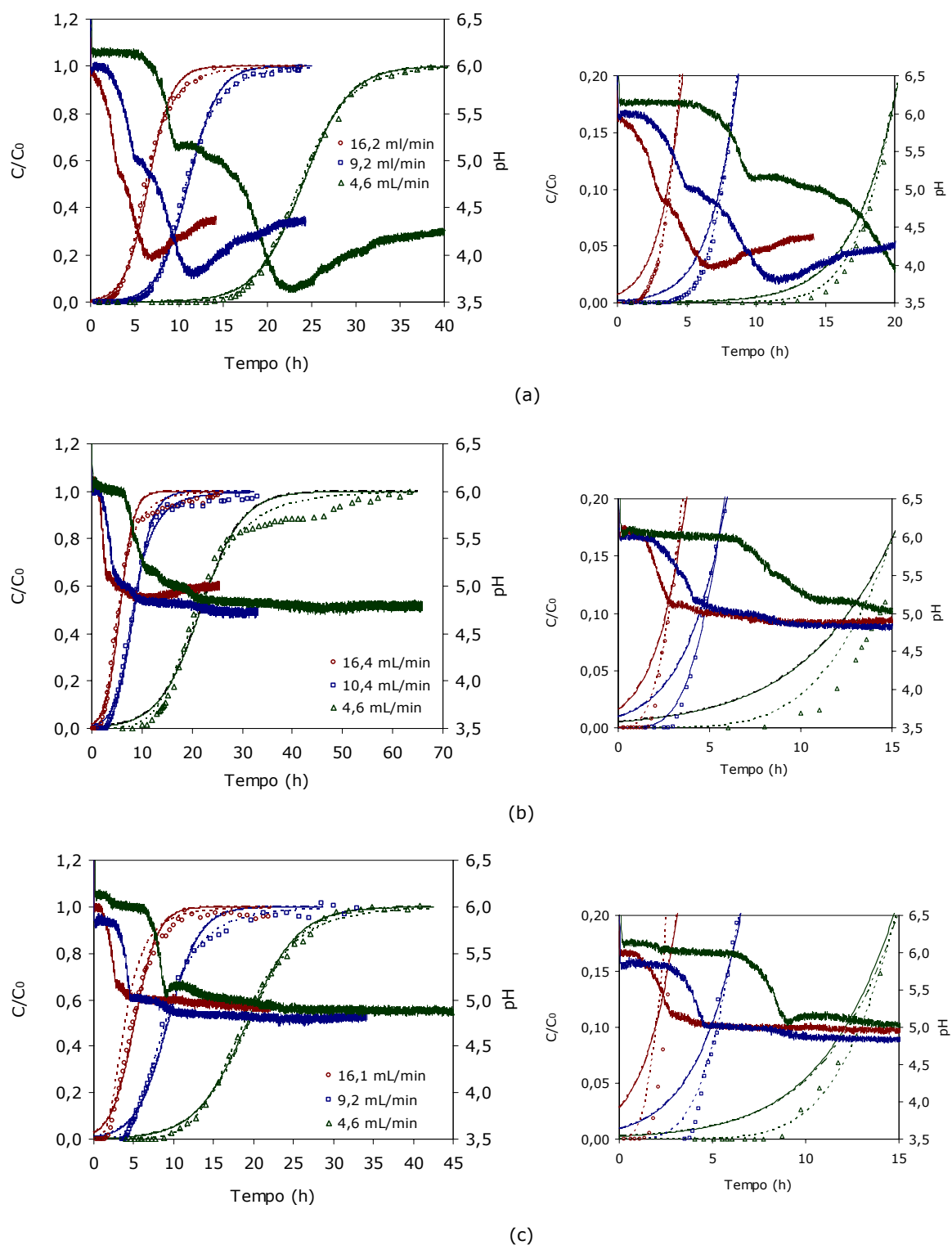


Figura 3.51 Curvas de ruptura para a biossorção de (a) Cu(II) (b) Zn(II) e (c) Ni(II) pela *P. canaliculata* a diferentes caudais; ajuste dos modelos de Thomas (---), Yoon-Nelson (—) e Yan (.....)

Tabela 3.55 Parâmetros obtidos experimentalmente para *P. canaliculata* a diferentes caudais

	Ciclo de biossorção					Ciclo de dessorção			
	F (mL min ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	t _r (h)	t _e (h)	V _{ef} (L)	E _B (%)	t _{des} (h)	V _{el} (L)	R _{ec} (%)
Cu(II)	4,6	84,2	16,8	38,5	10,7	63,7	4,1	2,3	102,7
	9,2	80,8	6,5	23,3	12,8	66,1	4,0	2,2	94,5
	16,2	81,7	3,0	14,0	13,6	52,4	3,0	2,9	102,3
Zn(II)	4,6	83,8	14,4	63,3	17,6	51,6	2,3	1,3	99,5
	10,6	70,4	4,6	> 33,1	21,0	28,4	2,1	1,24	99,7
	16,3	76,7	2,8	25,3	24,8	25,3	1,7	0,9	100,2
Ni(II)	4,6	63,2	8,8	40,9	11,2	48,0	2,5	1,4	100,8
	9,2	67,4	3,9	28,5	15,7	36,3	2,3	1,2	101,5
	16,1 ^(a)	54,9	1,5	> 22,0	21,2	23,1	1,7	1,6	102,6

Condições experimentais: m = 4,00 g, C₀ = 50 mg L⁻¹, pH=5,0 e T=25 °C; ^(a)A dessorção foi efectuada com o caudal de 16,1 mL min⁻¹ (as restantes a ~ 9,2 mL min⁻¹)

O tempo de residência é um dos parâmetros mais importantes nos sistemas de operação em coluna. Se por um lado, para baixos caudais o processo é controlado pela difusão no filme, por outro lado, para elevados caudais, o tempo de residência na coluna pode ser insuficiente.

Neste estudo, com o aumento do caudal, as curvas de ruptura tornaram-se íngremes e o tempo de ruptura diminuiu (Figura 3.51, pág. 180). Este comportamento poderá ser explicado por um insuficiente tempo de residência do soluto na coluna e por limitações difusionais do soluto nos poros do biossorvente a elevados caudais (Taty-Costodes *et al.*, 2005). Embora se observe uma zona de transferência de massa mais curta (usualmente preferível) para o caudal mais elevado, a percentagem de remoção (que reflecte o desempenho do sistema) e a capacidade de biossorção foram superiores para os caudais mais baixos (Tabela 3.55, pág. 181). Esta diferença é mais acentuada no caso do níquel, com uma redução de 13 % na capacidade de biossorção experimental quando se aumentou o caudal de 4,6 para 16,1 mL min⁻¹. A longa cauda da curva referente ao zinco para o caudal de 4,6 mL min⁻¹ na fase final da experiência está relacionada com a ligação do metal a centros activos com menor afinidade pelos iões metálicos (Vílar, 2006).

O uso de baixos caudais resultou em experiências muito longas, o que não é desejável na prática quando se trabalha com elevados volumes de efluentes. Assim, dado que a capacidade de biossorção varia pouco com o caudal, decidiu-se seleccionar o caudal de 9,2 mL min⁻¹ para as experiências posteriores.

O perfil de pH para a biossorção do cobre, de acordo com a Figura 3.51 (a) (pág. 180), pode ser dividido em quatro fases. Na primeira fase o pH vai descendo ligeiramente a partir do pH inicial no interior da coluna (cerca de 6,0) devido à libertação de H^+ resultante da troca com o metal biossorvido. Na segunda fase registou-se uma descida abrupta no pH, que antecedeu a detecção de metal à saída da coluna. Na terceira fase ainda se observou uma descida relevante no pH, apresentando um valor mínimo que coincidiu com o tempo de remoção de 50% do metal (τ_{YN}). Após este valor, na quarta fase, o pH subiu até atingir um valor de 4,3 para o caudal de $4,6 \text{ mL min}^{-1}$ e de 4,4 para os caudais de $9,2$ e $16,2 \text{ mL min}^{-1}$. Salienta-se o facto de na experiência realizada a $4,6 \text{ mL min}^{-1}$ o pH inicial ser superior às restantes experiências. No que se refere à biossorção do zinco e do níquel [Figura 3.51 (b) e (c), pág. 180], apenas se observou a existência de três fases no perfil de pH, sendo a primeira e a segunda semelhantes às descritas para o caso do cobre. A terceira fase caracterizou-se por uma descida lenta de pH até um determinado valor, que se manteve constante até à exaustão da coluna.

Vijayaraghavan *et al.* (2006) observaram que o pH subia na fase inicial da experiência até ao ponto de ruptura, diminuindo de seguida até atingir o pH do afluente. A subida inicial do pH foi provocada pela libertação dos iões de sódio, potássio, cálcio e magnésio. Esta subida não foi observada neste estudo, visto a alga ser sujeita a uma lavagem prévia, permitindo a saída de uma grande parte destes componentes.

O perfil de pH observado por Senthilkumar *et al.* (2007) para a biossorção de chumbo com a alga castanha protonada *Turbinaria conoides* mostrou que o valor mais baixo de pH foi alcançado quando a coluna removeu 50% do metal.

Uma vez saturada, a coluna deverá ser regenerada para um novo ciclo de biossorção. É importante utilizar um eluente que proporcione uma elevada concentração de metal num pequeno volume de solução, sem pôr em causa o tempo de vida útil da biomassa.

Um dos métodos mais eficientes para recuperar iões é a dessorção ácida, como foi demonstrado no ponto 3.4 (pág. 126). Embora se tenha concluído que em sistema descontínuo (3.4.2, pág. 133) a dessorção foi mais eficiente para a concentração de HCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, verificou-se através de ensaios prévios que, para o sistema em contínuo, a concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ é suficiente para recuperar todo o metal. Esta concentração provoca menores danos na biomassa e é preferível do ponto de vista económico. Vários autores usaram HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para a regeneração (Kratochvil e Volesky, 1998b; Kratochvil *et al.*, 1997; Senthilkumar *et al.*, 2007; Vijayaraghavana *et al.*, 2005; Zhou *et al.*, 2004).

A Figura 3.52 (pág. 183) mostra as curvas de eluição referentes às experiências de bioadsorção da Figura 3.51 (pág. 180), a usando o HCl 0,1 mol L⁻¹ como dessorvente.

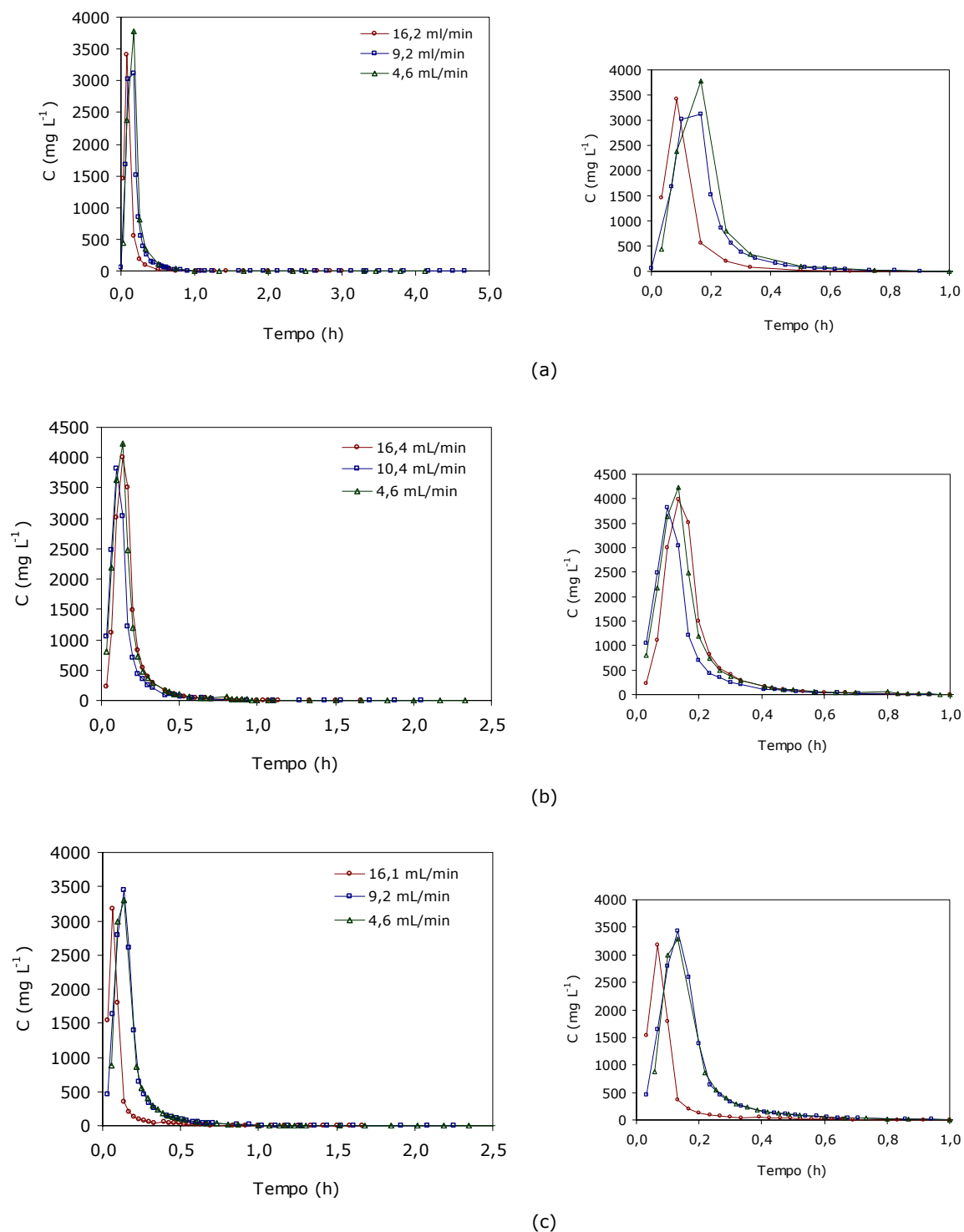


Figura 3.52 Curvas de dessorção correspondentes aos ensaios da Figura 3.51, para o (a) Cu(II) (b) Zn(II) e (c) Ni(II)

A dessorção processou-se de forma quase completa na primeira hora para os três metais. O valor do pH durante a regeneração desceu atingindo um valor próximo do pH inicial da solução de regeneração, após a saída da quase totalidade do metal. Como se pode ver pela Tabela 3.55 (pág. 181), conseguiu-se recuperar o metal com eficiências próximas de 100%.

Os parâmetros referentes aos modelos de Thomas, Yoon-Nelson e Yan estão sumariados nas Tabela 3.56 (pág. 184) a Tabela 3.58 (pág. 185). Os três modelos apresentam bom ajuste, como se pode verificar pelos coeficientes de determinação. No entanto, os modelos de Thomas e Yoon-Nelson que descrevem os resultados experimentais de forma semelhante, sobrestimam os valores da concentração (C/C_0) nos tempos iniciais e finais. Yan *et al.* (2001) refere que o modelo Thomas sobrestimou os valores das capacidades bissorção do cobre, cobalto e níquel usando a alga *Ulva reticulata*. O mesmo é referido por Vijayaraghavan *et al.* (2005a) na remoção de cádmio, chumbo e zinco usando *Mucor rouxii* imobilizada.

O modelo de Yan é o mais adequado pois, além de possuir os coeficientes de determinação mais elevados e as variâncias mais baixas, prevê com elevada exactidão os tempos iniciais de operação que são sem dúvida os mais importantes nos processos de tratamento. Para os outros modelos, $C/C_0 > 0$ para $t = 0$, o que pode ser explicado pelo erro associado à ordenada na origem e a todos os valores previstos.

Tabela 3.56 Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson para *P. canaliculata* a diferentes caudais

	F (mL min ⁻¹)	$K_{YN} \times 10^2$ (h ⁻¹)	τ_{YN} (h)	R ²	$s^2 \times 10^3$
Cu(II)	4,6	38,1 ± 0,9	24,00 ± 0,08	0,998	0,28
	9,2	60 ± 2	11,06 ± 0,05	0,998	0,43
	16,2	75 ± 3	6,54 ± 0,07	0,995	1,0
Zn(II)	4,6	24 ± 2	21,7 ± 0,3	0,983	4,1
	9,2	55 ± 3	8,5 ± 0,3	0,996	1,4
	16,3	73 ± 4	5,63 ± 0,09	0,994	2,1
Ni(II)	4,6	31,1 ± 0,9	19,2 ± 0,2	0,998	0,51
	9,2	51 ± 3	9,3 ± 0,2	0,996	1,2
	16,1	70 ± 4	5,10 ± 0,07	0,991	1,8

Tabela 3.57 Parâmetros do modelo de Thomas para *P. canaliculata* a diferentes caudais

	F (mL min ⁻¹)	k _{Th} × 10 ² (L h ⁻¹ mg ⁻¹)	q _{Th} (mg g ⁻¹)	R ²	s ² × 10 ³
Cu(II)	4,6	12,8 ± 0,3	82,7 ± 0,3	0,998	0,28
	9,2	18,8 ± 0,5	80,7 ± 0,4	0,998	0,43
	16,2	24,7 ± 0,9	80,9 ± 0,8	0,995	1,0
Zn(II)	4,6	8,0 ± 0,6	76 ± 2	0,983	4,1
	9,2	18,1 ± 0,9	67,5 ± 0,9	0,996	1,4
	16,3	24 ± 2	69 ± 2	0,994	2,1
Ni(II)	4,6	10,9 ± 0,4	62,3 ± 0,4	0,998	5,1
	9,2	18,0 ± 0,9	59,5 ± 0,9	0,996	1,9
	16,1	25 ± 2	57,7 ± 0,8	0,991	1,8

Tabela 3.58 Parâmetros do modelo de Yan para *P. canaliculata* a diferentes caudais

	F (mL min ⁻¹)	a _{Ya}	q _{Ya} (mg g ⁻¹)	R ²	s ² × 10 ³
Cu(II)	4,6	8,9 ± 0,2	81,8 ± 0,2	0,999	0,088
	9,2	6,00 ± 0,04	79,5 ± 0,1	0,999	0,034
	16,2	4,33 ± 0,04	77,8 ± 0,2	0,999	0,034
Zn(II)	4,6	4,7 ± 0,2	74,6 ± 0,8	0,991	1,8
	9,2	4,1 ± 0,1	65,2 ± 0,5	0,998	0,41
	16,3	3,3 ± 0,1	65,7 ± 0,6	0,998	0,53
Ni(II)	4,6	5,9 ± 0,1	60,2 ± 0,3	0,999	0,18
	9,2	4,1 ± 0,1	57,6 ± 0,4	0,998	0,36
	16,1	3,20 ± 0,06	55,4 ± 0,3	0,998	0,27

O modelo de Yan foi, segundo Lodeiro *et al.* (2006b), o que se ajustou melhor às curvas de ruptura de remoção de cádmio pelo *Sargassum muticum* protonado. A capacidade máxima, 11,4 mg g⁻¹, foi obtida para um caudal de 20 mL min⁻¹ e uma altura de leito de 16,6 cm.

Vijayaraghavan e Prabu (2006) demonstraram que os modelos Thomas, Yoon-Nelson e Yan prevêm as curvas de biossorção de cobre pelo *Sargassum wightii* de forma bastante satisfatória.

3.6.1.2 Influência do pH

Na Figura 3.53 (pág. 187) estão representadas as curvas de ruptura para a bio sorção de cobre, zinco e níquel para diferentes valores de pH inicial (3,0, 4,0 e 5,0).

Na Tabela 3.59 (pág. 188) são referidas as capacidades de bio sorção obtidas a partir da equação de Langmuir em sistema descontínuo (calculadas com uma concentração de equilíbrio igual à utilizada na alimentação da coluna, 50 mg L^{-1}), as capacidades obtidas nos ensaios em coluna e os correspondentes desvios percentuais. Como seria de esperar, um aumento no pH do afluente provocou um aumento da capacidade de bio sorção e no tempo de saturação da coluna.

As capacidades calculadas através das curvas de ruptura foram sempre superiores às determinadas a partir da isotérmica de equilíbrio, aumentando as diferenças entre ambas com a diminuição do pH do ensaio. Isto significa que a alga foi capaz de bio sorver uma maior quantidade de metal em sistema contínuo do que em sistema fechado, indicando que o equilíbrio foi atingido de forma diferente. O níquel apresenta as variações mais elevadas para os três valores de pH estudados.

Tendo presente que a permuta iónica é um importante mecanismo envolvido na bio sorção dos metais, então, a bio sorção de um catião provocará a libertação de outros iões originalmente presentes na biomassa. Nos ensaios em sistema fechado estes iões (tal como os componentes citoplasmáticos dissolvidos durante a experiência) permaneciam em solução interferindo negativamente na bio sorção, como foi mencionado no ponto 3.5.1.1.5 (pág. 151138). No sistema fechado, o pH foi mantido constante adicionando NaOH e/ou HCl, alterando a força iónica do meio e, por conseguinte, as interações entre o fluido e o bio sorvente (Silva *et al.*, 2002). Nos sistemas em contínuo estes iões e componentes são arrastados no início da operação da coluna não interferindo no processo. Desta forma, resultam capacidades de bio sorção superiores comparativamente às do sistema fechado. Além disso, a variação do pH no interior da coluna pode favorecer a bio sorção.

Volesky *et al.* (2003) obtiveram para o primeiro ciclo de bio sorção de cobre usando *Sargassum*, uma capacidade de bio sorção igual à determinada a partir da isotérmica de equilíbrio. Seguramente, a concordância dos valores está relacionada com uma série de lavagens realizadas durante o processo de preparação da biomassa.

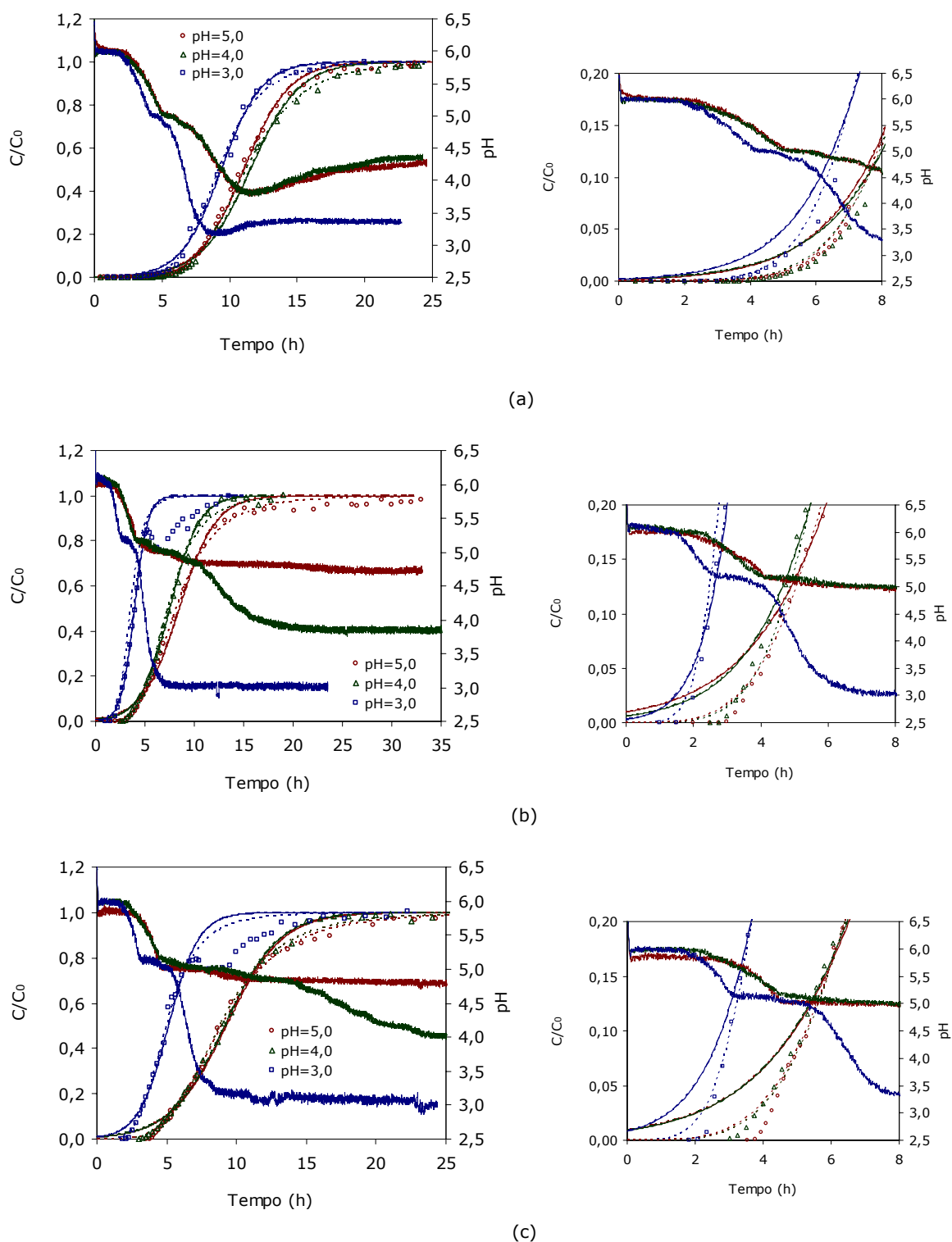


Figura 3.53 Curvas de ruptura para a biossorção de (a) Cu(II) (b) Zn(II) e (c) Ni(II) pela *P. canaliculata* a diferentes valores de pH; ajuste dos modelos de Thomas (---), Yoon-Nelson (—) e Yan (.....)

Tabela 3.59 Parâmetros obtidos experimentalmente para *P. canaliculata* a diferentes valores de pH

	pH	Ciclo de bioissorção					Ciclo de dessorção			Equilíbrio	
		q (mg g ⁻¹)	t _r (h)	t _e (h)	V _{ef} (L)	E _B (%)	t _{des} (h)	V _{el} (L)	R _{ec} %	q _L (mg g ⁻¹)	Δq (%)
Cu(II)	3,00	66,9	5,6	20,0	11,0	47,9	3,3	1,84	97,7	36,1	46,0
	4,00	80,5	6,7	24,0	13,3	48,7	4,0	2,21	93,3	50,2	37,7
	5,00	80,8	6,5	23,3	12,8	66,1	4,0	2,21	94,5	60,2	25,6
Zn(II)	3,00	44,2	2,5	13,5	9,2	40,2	1,9	1,02	86,4	17,2	61,1
	4,00	64,0	4,4	19,0	12,6	40,7	2,1	1,44	101,2	29,4	54,0
	5,00	70,4	4,6	> 33,1	21,0	28,4	2,1	1,24	99,7	35,0	50,2
Ni(II)	3,00 ^(a)	42,8	2,2	22,3	12,2	28,9	2,2	1,19	84,3	24,2	43,4
	4,00 ^(b)	59,7	3,2	25,1	13,8	37,5	2,3	1,28	98,6	44,8	25,0
	5,00 ^(c)	67,4	3,9	28,5	15,7	36,3	2,3	1,23	101,5	47,9	28,9

Condições experimentais: m = 4,00 g, C₀ = 50 mg L⁻¹ e T = 25 °C; A bioissorção foi efectuada com o caudal de: ^(a)11,3 mL min⁻¹, ^(b)11,1 e ^(c)10,6 mL min⁻¹

A capacidade determinada em coluna para o cobre a pH inicial 4,0 atingiu o mesmo valor de capacidade para o pH inicial 5,0, de 81 mg g⁻¹. Poder-se-á justificar esta igualdade pela semelhante variação do pH durante a realização das duas experiências [Figura 3.53 (a)]. Já em sistema fechado o pH foi controlado de forma a obter-se no equilíbrio o mesmo valor do pH inicial.

Nas experiências de bioissorção de zinco e níquel a pH 3,0 detectou-se um pico na curva de ruptura. O valor de C/C₀ aumentou até 0,88 baixando de seguida para 0,77. Após o pico, C/C₀ continuou a subir normalmente até atingir o valor de 1. Este comportamento poderá ser justificado com base nas alterações de pH: a segunda descida abrupta de pH promoveu uma elevada concentração de H⁺ na coluna que causou uma dessorção momentânea do metal; após a estabilização do pH a curva prosseguiu o seu comportamento normal. Daqui se destaca o importante papel da variação do pH no interior da coluna. O mesmo facto foi descrito por Zhou *et al.* (2004) na bioissorção de chumbo num leito de celulose/quitina.

Realçam-se as menores eficiências de regeneração, 86 % e 84 % (Figura 3.54, pág. 189 e Tabela 3.59, pág. 188), para as experiências a pH 3,0, com biomassa carregada de zinco e níquel, respectivamente.

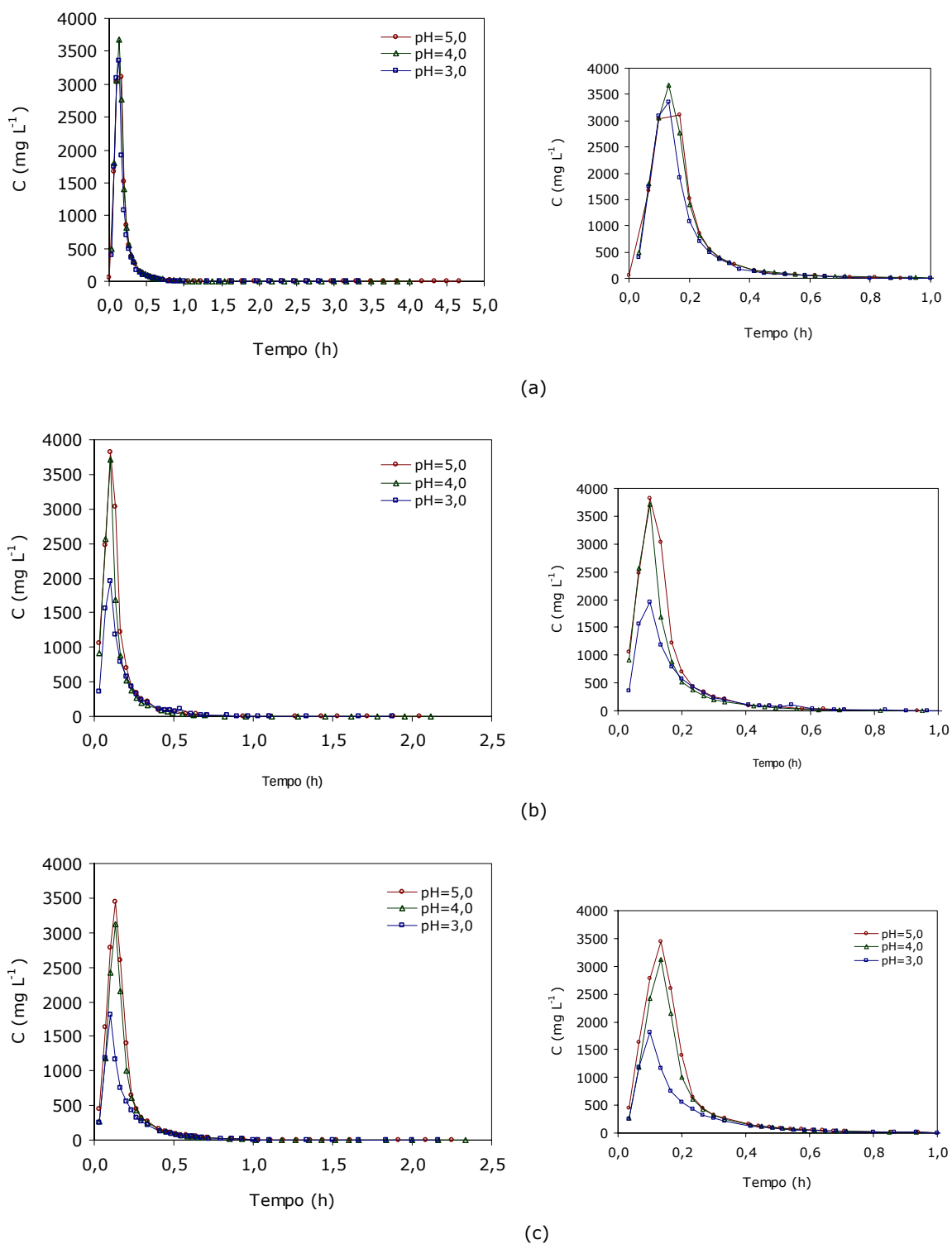


Figura 3.54 Curvas de dessorção correspondentes aos ensaios da Figura 3.53, para o (a) Cu(II) (b) Zn(II) e (c) Ni(II)

As Tabela 3.60 a Tabela 3.62 apresentam os parâmetros dos modelos para os ensaios realizados a pH 3,0, 4,0 e 5,0. Para os ensaios realizados a pH 3,0 apenas se usaram para ajuste dos modelos, os valores experimentais até ao valor máximo do pico.

Os resultados mostram que os modelos utilizados para descrever a biossorção em sistema contínuo se ajustaram bem aos valores experimentais. Embora os valores das capacidades obtidos pelo modelo de Thomas (q_{Th}) sejam as mais próximas das determinadas pela curva de ruptura (q), para o tempo inicial o modelo de Yan revela-se o mais adequado. Desta análise exclui-se a experiência a pH 3,0, pelas razões já referidas.

Tabela 3.60 Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson para *P. canaliculata* a diferentes valores de pH

	pH	$K_{YN} \times 10^2$ (h^{-1})	ζ_{YN} (h)	R^2	$s^2 \times 10^3$
Cu(II)	3,0	68 ± 3	$9,38 \pm 0,08$	0,996	0,85
	4,0	55 ± 3	$11,5 \pm 0,2$	0,997	0,79
	5,0	60 ± 2	$11,1 \pm 0,05$	0,998	0,43
Zn(II)	3,0	149 ± 5	$3,95 \pm 0,03$	0,996	0,43
	4,0	68 ± 2	$7,52 \pm 0,05$	0,997	0,49
	5,0	55 ± 3	$8,5 \pm 0,3$	0,996	1,4
Ni(II)	3,0	94 ± 5	$5,12 \pm 0,06$	0,981	2,0
	4,0	52 ± 2	$9,16 \pm 0,08$	0,997	0,63
	5,0	51 ± 3	$9,3 \pm 0,2$	0,996	1,2

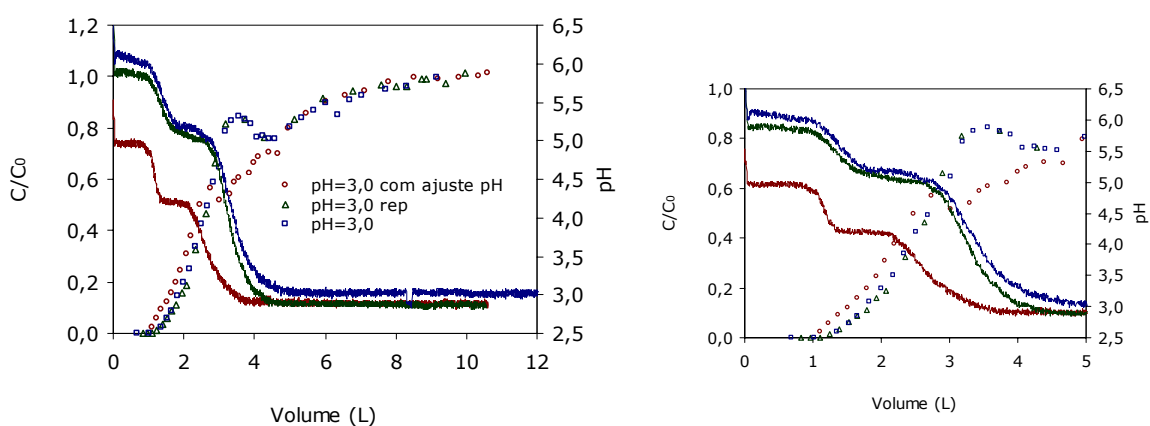
Tabela 3.61 Parâmetros do modelo de Thomas para *P. canaliculata* a diferentes valores de pH

	pH	$k_{Th} \times 10^2$ ($L h^{-1} mg^{-1}$)	q_{Th} ($mg g^{-1}$)	R^2	$s^2 \times 10^3$
Cu(II)	3,0	$22,2 \pm 0,9$	$65,5 \pm 0,6$	0,996	0,55
	4,0	$18,1 \pm 0,8$	$80,7 \pm 0,8$	0,997	0,79
	5,0	$18,8 \pm 0,5$	$80,7 \pm 0,4$	0,998	0,43
Zn(II)	3,0	51 ± 2	$32,3 \pm 0,2$	0,996	0,43
	4,0	$22,8 \pm 0,7$	$61,9 \pm 0,4$	0,997	0,49
	5,0	$18,1 \pm 0,9$	$67,5 \pm 0,9$	0,996	1,4
Ni(II)	3,0	32 ± 2	$34,0 \pm 0,4$	0,981	2,0
	4,0	$18,5 \pm 0,6$	$58,3 \pm 0,5$	0,997	0,63
	5,0	$18,0 \pm 0,9$	$59,5 \pm 0,9$	0,996	1,9

Tabela 3.62 Parâmetros do modelo de Yan para *P. canaliculata* a diferentes valores de pH

	pH	a_{Ya}	q_{Ya} (mg g ⁻¹)	R^2	$s^2 \times 10^3$
Cu(II)	3,0	5,9 ± 0,2	64,3 ± 0,5	0,997	0,59
	4,0	5,59 ± 0,09	78,7 ± 0,3	0,999	0,10
	5,0	6,00 ± 0,04	79,5 ± 0,1	0,999	0,034
Zn(II)	3,0	5,5 ± 0,2	29,2 ± 0,2	0,995	0,52
	4,0	4,7 ± 0,2	60,5 ± 0,4	0,997	0,51
	5,0	4,1 ± 0,1	65,2 ± 0,5	0,998	0,41
Ni(II)	3,0	4,5 ± 0,2	33,0 ± 0,3	0,993	0,67
	4,0	4,3 ± 0,1	56,2 ± 0,4	0,997	0,48
	5,0	4,11 ± 0,09	57,6 ± 0,4	0,998	0,36

A experiência a pH 3,0 para o zinco foi repetida para se confirmarem os valores experimentais na zona do pico. A Figura 3.55 representa C/C_0 em função do volume de afluente, para eliminar as diferenças entre os caudais. Verificou-se que as curvas de ruptura coincidiram e os perfis de pH apresentaram um ligeiro afastamento, que poderá ser consequência dos diferentes valores iniciais de pH. Realizou-se também uma experiência ajustando o pH inicial no interior da coluna a 5,0 (Figura 3.55), com o objectivo de esclarecer a relação entre o perfil do pH e a ocorrência do pico. Nesta experiência o pico manifestou-se mais cedo e com menor intensidade, como resultado da menor queda no valor do pH (de 4,2 para 2,9).

**Figura 3.55** Curvas de ruptura para a biossorção de Zn(II) pela *P. canaliculata* a pH 3,0

As divergências na percentagem de remoção e nos tempos de ruptura mencionadas na Tabela 3.63 poderão ser, em grande parte, explicadas pelas diferenças nos caudais das experiências, $11,3 \text{ mL min}^{-1}$ para a primeira e $9,2 \text{ mL min}^{-1}$ para as restantes. Destaca-se o aumento na eficiência de recuperação do metal para 93 %, talvez resultado da menor dessorção observada durante o ciclo de bioissorção.

Tabela 3.63 Parâmetros obtidos experimentalmente para *P. canaliculata* no estudo a pH 3,0

	pH	Ciclo de bioissorção					Ciclo de dessorção		
		q (mg g^{-1})	t_r (h)	t_e (h)	V_{ef} (L)	E_B (%)	t_{des} (h)	V_{el} (L)	R_{ec} (%)
Zn(II)	3,00 ^(a)	44,2	2,5	13,5	9,2	40,2	1,9	1,02	86,4
	3,00 rep ^(b)	39,2	3,1	18,1	10,0	32,8			
	3,00 ajuste ^(b)	44,2	2,6	19,5	10,6	34,0	2,2	1,21	92,8

Condições experimentais: $m = 4,00 \text{ g}$; $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,0$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; caudal de bioissorção:

^(a) $11,3 \text{ mL min}^{-1}$; ^(b) $9,2 \text{ mL min}^{-1}$

3.6.1.3 Influência da concentração da alimentação

A Figura 3.56 descreve as curvas de bioissorção para diferentes concentrações de metal à entrada da coluna (10 a 50 mg L^{-1}).

Aumentando a concentração de entrada assinalam-se acentuadas diminuições no tempo de ruptura e entre o tempo de ruptura e o de saturação. Por exemplo, para a concentração de 10 mg L^{-1} de cobre são necessárias cerca de 45,6 horas para se atingir o ponto de ruptura, enquanto para a concentração de 50 mg L^{-1} apenas são necessárias 6,5 horas (Tabela 3.64). Para as baixas concentrações o atraso na curva é explicado pelo baixo gradiente de concentração entre o metal existente na alga e na solução, uma vez que o sistema apresenta condições hidrodinâmicas semelhantes em todas as experiências (Quek e Al-Duri, 2007; Vijayaraghavan e Prabu, 2006). Contudo, estas diferenças detectadas no processo de difusão com a variação da concentração não reflectem alterações significativas nos valores da capacidade de bioissorção.

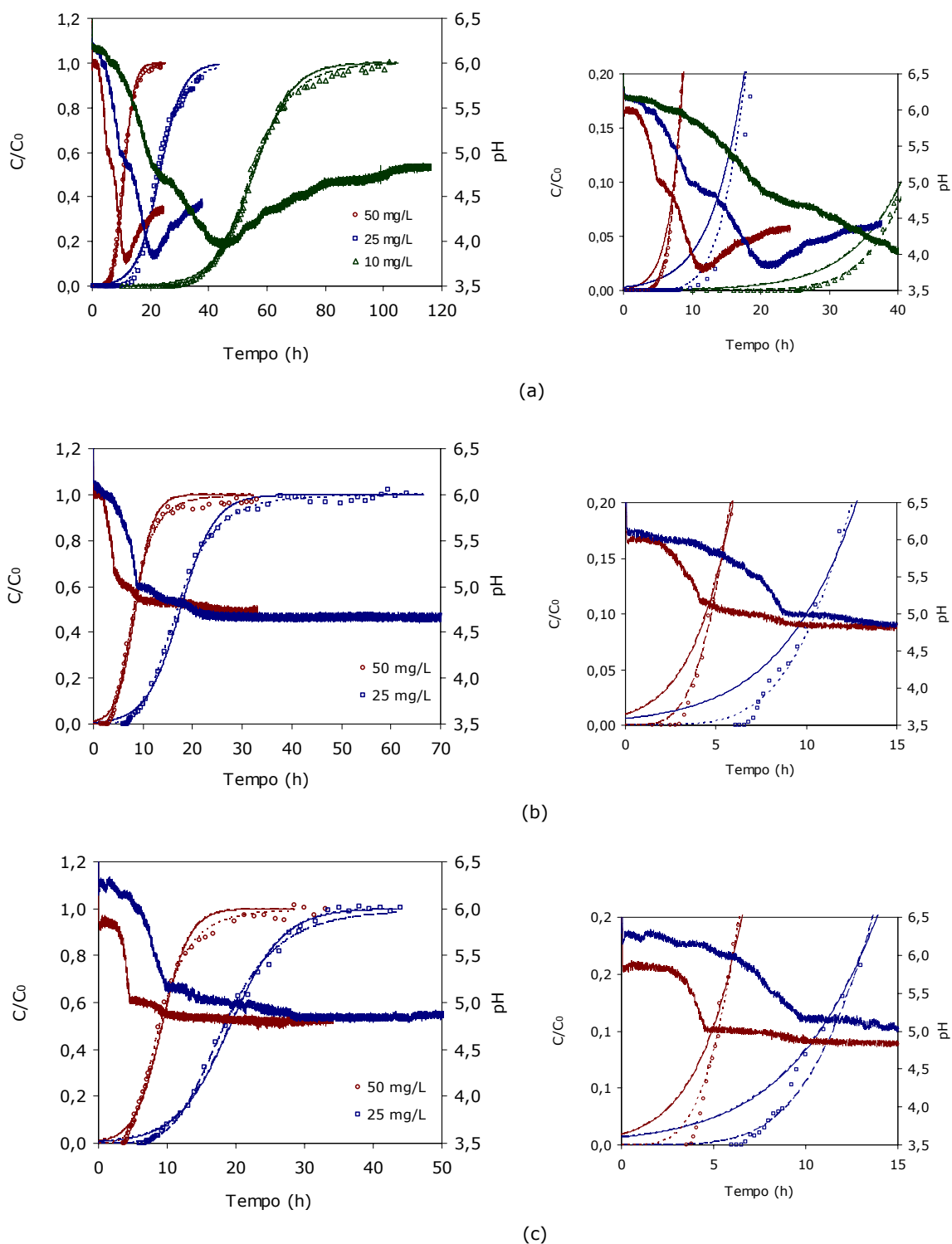


Figura 3.56 Curvas de ruptura para a biossorção de (a) Cu(II) (b) Zn(II) e (c) Ni(II) pela *P. canaliculata* a diferentes concentrações; ajuste dos modelos de Thomas (---), Yoon-Nelson (—) e Yan (.....)

Tabela 3.64 Parâmetros obtidos experimentalmente para *P. canaliculata* a diferentes concentrações

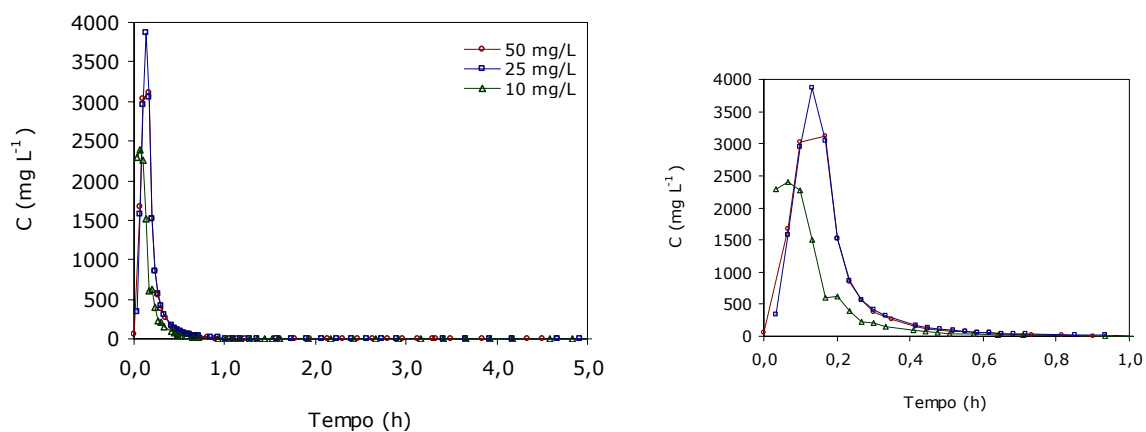
	Ciclo de bioissorção						Ciclo de dessorção			Equilíbrio	
	C_0 (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	t_r (h)	t_e (h)	V_{ef} (L)	E_B (%)	t_{des} (h)	V_{el} (L)	R_{ec} (%)	q_L (mg g ⁻¹)	Δq (%)
Cu(II)	10	79,5	45,6	102	56,3	55,2	5,1	2,81	58,9	30,9	61,1
	25	74,1	16,5	> 37	+21	61,0	4,9	2,72	103,3	48,6	34,4
	50	80,8	6,5	23,3	12,84	66,1	4,0	2,21	94,5	60,2	25,6
Zn(II)	25	65,0	12,8	63,2	34,5	30,0	2,7	1,45	99,1	30,2	53,5
	50	70,4	4,6	> 33,1	21,0	28,4	2,1	1,24	99,7	35,0	50,2
Ni(II)	25	61,4	7,4	41,0	22,6	44,0	2,8	1,6	95,3	40,1	34,7
	50	67,4	3,9	28,5	15,7	36,3	2,3	1,23	101,5	41,9	28,9

Condições experimentais: $m = 4,00$ g, $F = 9,2$ mL min⁻¹, pH=5,0; $T = 25$ °C

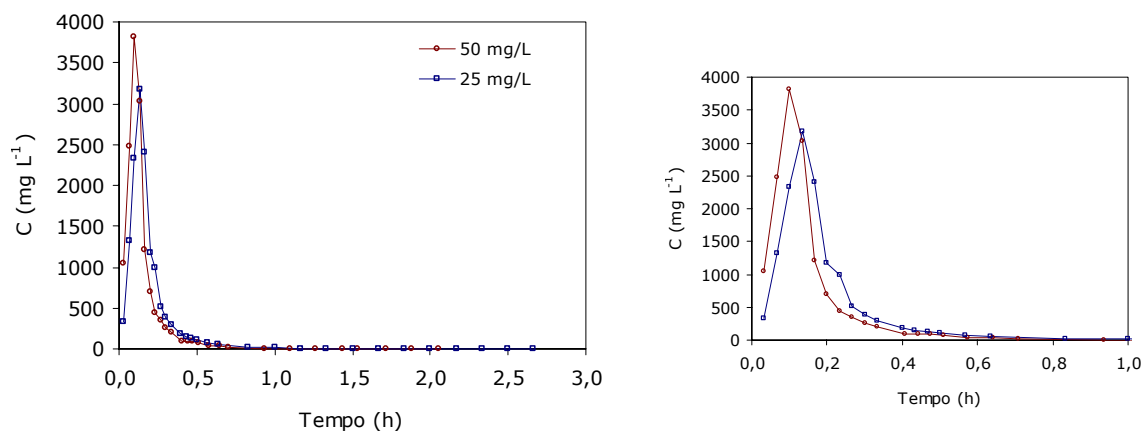
O mesmo foi observado para a alga *Durvillaea potatorum* na remoção de níquel (Yu e Kaewsarn, 2000). As capacidades determinadas encontraram-se na gama de 61 a 66 mg g⁻¹ para concentrações iniciais de 29 a 235 mg L⁻¹.

É importante destacar que na dessorção correspondente ao ensaio do cobre (Figura 3.57), com a concentração de 10 mg L⁻¹ apenas se conseguiu recuperar 59 % do cobre, após 5 h de dessorção com um caudal de 9,2 ml L⁻¹. Esta informação sustenta a hipótese da existência de um processo de bioissorção diferente para concentrações bastantes baixas.

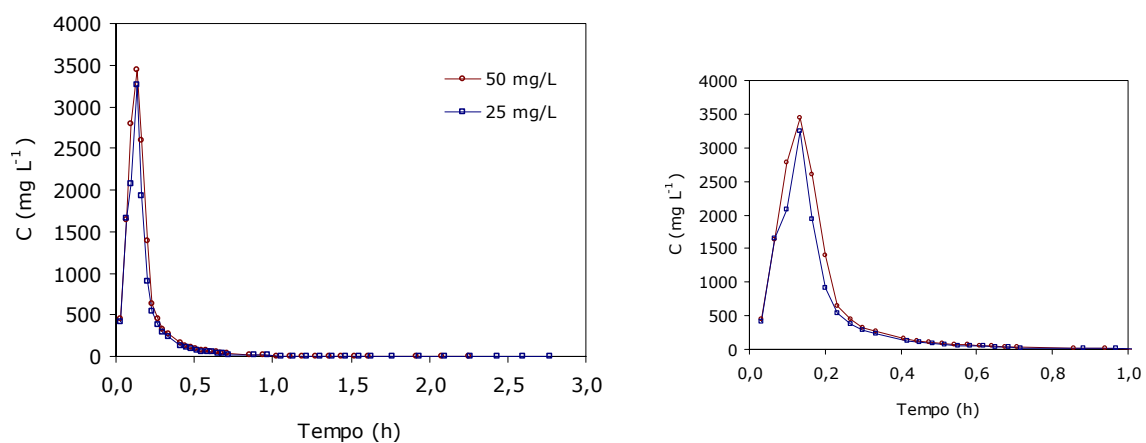
O modelo que melhor representa os valores experimentais para a gama de concentrações estudada é o modelo de Yan (Tabela 3.65 a Tabela 3.67). Os valores das capacidades teóricas são sempre inferiores às experimentais, observando-se a maior diferença (15 %) para a experiência correspondente ao níquel com a concentração de 50 mg L⁻¹.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.57 Curvas de dessorção correspondentes aos ensaios da Figura 3.56, para o (a) Cu(II) (b) Zn(II) e (c) Ni(II)

Tabela 3.65 Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson para *P. canaliculata* a diferentes concentrações

	C_0 (mg L ⁻¹)	$K_{YN} \times 10^2$ (h ⁻¹)	ζ_{YN} (h)	R^2	$s^2 \times 10^3$
Cu(II)	10	14,8 ± 0,3	55,3 ± 0,2	0,998	0,41
	25	25 ± 1	23,1 ± 0,2	0,992	0,14
	50	60 ± 2	11,06 ± 0,05	0,998	0,43
Zn(II)	25	29 ± 1	17,5 ± 0,2	0,997	0,89
	50	55 ± 3	8,5 ± 0,3	0,996	1,4
Ni(II)	25	26,1 ± 0,9	19,2 ± 0,2	0,996	0,92
	50	50 ± 3	9,3 ± 0,2	0,996	1,2

Tabela 3.66 Parâmetros do modelo de Thomas para *P. canaliculata* a diferentes concentrações

	C_0 (mg L ⁻¹)	$k_{Th} \times 10^2$ (L h ⁻¹ mg ⁻¹)	q_{Th} (mg g ⁻¹)	R^2	$s^2 \times 10^3$
Cu(II)	10	24,6 ± 0,4	76,8 ± 0,2	0,998	0,41
	25	16,8 ± 0,7	79,8 ± 0,6	0,992	0,14
	50	18,8 ± 0,5	80,7 ± 0,4	0,998	0,43
Zn(II)	25	19,5 ± 0,7	60 ± 1	0,996	0,89
	50	18,1 ± 0,9	67,5 ± 0,9	0,996	1,4
Ni(II)	25	19,0 ± 0,7	60,7 ± 0,6	0,996	0,92
	50	18,0 ± 0,9	59,5 ± 0,9	0,996	1,9

Tabela 3.67 Parâmetros do modelo de Yan para *P. canaliculata* a diferentes concentrações

	C_0 (mg L ⁻¹)	a_{Ya}	q_{Ya} (mg g ⁻¹)	R^2	$s^2 \times 10^3$
Cu(II)	10	7,85 ± 0,09	76,2 ± 0,2	0,998	0.24
	25	5,8 ± 0,2	78,6 ± 0,3	0,997	0.44
	50	6,00 ± 0,04	79,5 ± 0,1	0,999	0.034
Zn(II)	25	4,57 ± 0,09	57,9 ± 0,3	0,999	0.23
	50	4,1 ± 0,1	65,2 ± 0,5	0,998	0.41
Ni(II)	25	4,7 ± 0,2	58,2 ± 0,5	0,998	0.54
	50	4,11 ± 0,09	57,6 ± 0,4	0,998	0.36

3.6.1.4 Influência da força iónica

A Figura 3.58 apresenta as curvas de ruptura experimentais e as simuladas pelos modelos de Thomas, Yoon-Nelson e Yan para os ensaios com forças iónicas de 0,01 e 0,1 mol L⁻¹ e sem ajuste da força iónica. Foi realizada uma experiência para a força iónica de 0,5 mol L⁻¹ (resultados não apresentados) mas verificou-se que a coluna ficava precocemente saturada, decidindo-se trabalhar até forças iónicas de 0,1 mol L⁻¹. Os perfis de pH não são apresentados por se detectarem interferências nas medições do eléctrodo de pH à saída da coluna.

Com base nas conclusões do estudo da influência da força iónica (0,1, 0,25 e 0,5 mol L⁻¹) no equilíbrio para a alga *A. nodosum* descritas no ponto 3.5.1.1.2 (pág. 145), seria de esperar que para a força de 0,01 mol L⁻¹ a influência fosse menosprezável. Contudo, para os ensaios em sistema contínuo a influência da força iónica já foi visível, principalmente no caso do cobre.

Aumentando dez vezes a força iónica o tempo de ruptura da coluna baixou drasticamente e a capacidade de biossorção diminuiu cerca de 42, 72 e 78 % para o cobre, zinco e níquel, respectivamente (Tabela 3.68, pág. 200).

A recuperação do cobre para a força iónica de 0,01 mol L⁻¹ apresentou um valor excessivo (120%) (Tabela 3.68, pág. 200). Contudo, uma explicação plausível é uma possível alteração no caudal durante o decurso da experiência de dessorção (Figura 3.59).

Os modelos descrevem adequadamente os dados experimentais para o cobre, níquel e zinco (Tabela 3.69 (pág. 200) a Tabela 3.71 (pág. 201)). Tal como no estudo dos factores atrás referidos, o modelo de Yan é o modelo que apresenta menores desvios, com excepção da curva de ruptura com a força iónica 0,1 mol L⁻¹ relativa ao níquel.

As diminuições e os aumentos consideráveis das constantes ζ_{YN} (modelo Yoon-Nelson) e K_{TH} (modelo de Thomas), respectivamente, indicam que a coluna satura mais rapidamente nos ensaios com força iónica 0,1 mol L⁻¹.

Zhou *et al.* (2004) estudaram o efeito da força iónica (0, 0,1, 1,0 e 10 mmol L⁻¹) na remoção de chumbo num leito de celulose-quitina. Os resultados mostraram que a eficiência da coluna decresceu com o aumento da força iónica, especialmente para as soluções com forças iónicas entre 1 e 10 mmol L⁻¹. Para a força iónica de 0,1 mmol L⁻¹ a eficiência não sofreu alterações significativas.

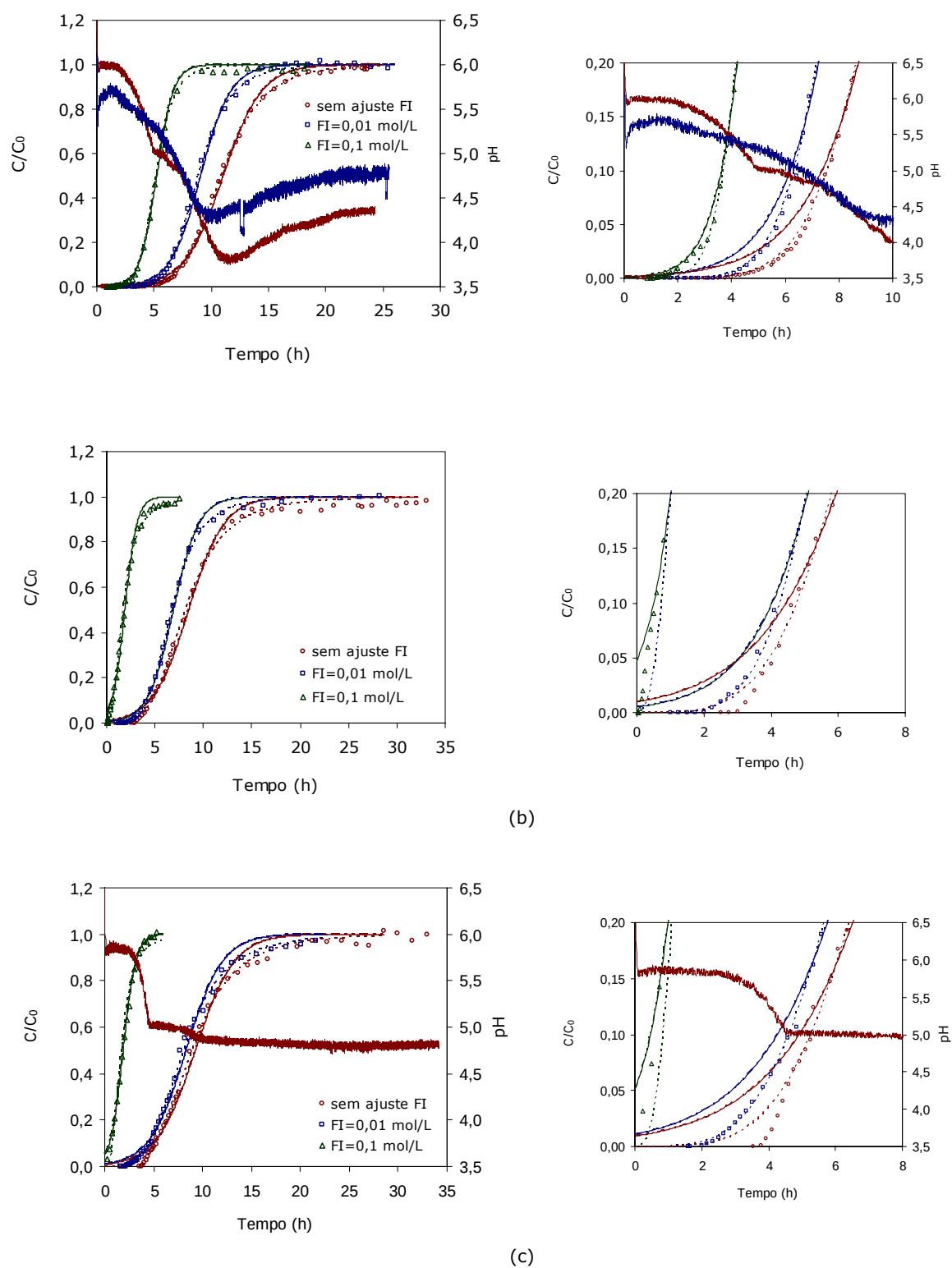


Figura 3.58 Curvas de ruptura para a biossorção de (a) Cu(II) (b) Zn(II) e (c) Ni(II) pela *P. canaliculata* a diferentes forças iônicas; ajuste dos modelos de Thomas (---), Yoon-Nelson (—) e Yan (.....)

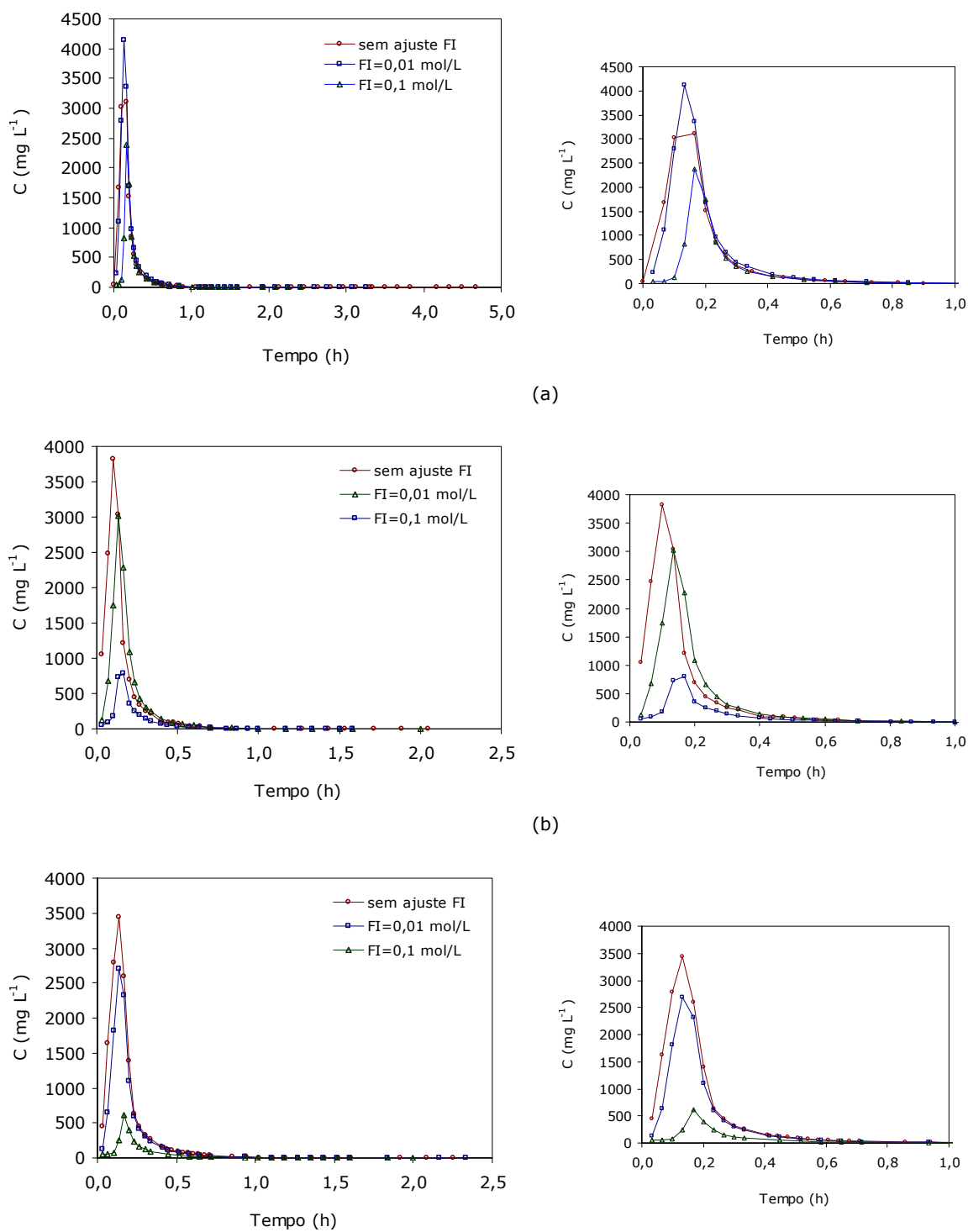


Figura 3.59 Curvas de dessorção correspondentes aos ensaios da Figura 3.58, para o (a) Cu(II) (b) Zn(II) e (c) Ni(II)

Tabela 3.68 Parâmetros obtidos experimentalmente para *P. canaliculata* a diferentes forças iônicas

	Ciclo de biossorção					Ciclo de dessorção			
	FI (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	t _r (h)	t _e (h)	V _{ef} (L)	E _B (%)	t _{des} (h)	V _{el} (L)	R _{ec} (%)
Cu(II)		80,8	6,5	23,3	12,8	66,1	4,0	2,2	94,5
	0,01	66,7	5,6	16,5	9,2	52,7	3,3	1,8	119,5
	0,1	38,8	3,2	> 18	> 10	29,5	2,4	1,4	101,1
Zn(II)		69,1	4,6	> 33,1	20,6	28,4	2,1	1,23	100,6
	0,01	57,1	4,4	28,2	17,9	26,7	2,0	1,24	104,0
	0,1	15,8	0,5	7,5	4,7	26,7	1,6	0,95	105,0
Ni(II)		67,4	3,9	28,5	15,7	36,3	2,3	1,23	101,5
	0,01	58,8	5,2	> 21,6	> 12,1	39,9	2,3	1,3	89,6
	0,1	12,8	0	5,4	2,94	36,9	2,0	1,1	91,6

Condições experimentais: m = 4,00 g, C₀ = 50 mg L⁻¹, pH=5,0; T=25 °C**Tabela 3.69** Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson para *P. canaliculata* a diferentes forças iônicas

	FI (mg L ⁻¹)	K _{YN} × 10 ² (h ⁻¹)	ζ _{YN} (h)	R ²	s ² × 10 ³
Cu(II)		60 ± 2	11,06 ± 0,05	0,998	0,43
	0,01	76 ± 3	9,08 ± 0,06	0,997	0,51
	0,1	136 ± 5	5,23 ± 0,03	1,000	0,26
Zn(II)		55 ± 3	8,5 ± 0,3	0,996	0,14
	0,01	76 ± 3	6,91 ± 0,06	0,998	0,67
	0,1	160 ± 6	1,88 ± 0,03	0,996	0,98
Ni(II)		50 ± 3	9,3 ± 0,2	0,996	1,2
	0,01	54 ± 3	8,3 ± 0,1	0,992	1,5
	0,1	155 ± 4	1,89 ± 0,02	0,998	0,29

Tabela 3.70 Parâmetros do modelo de Thomas para *P. canaliculata* a diferentes forças iônicas

	FI (mg L ⁻¹)	k _{Th} × 10 ² (L h ⁻¹ mg ⁻¹)	q _{Th} (mg g ⁻¹)	R ²	s ² × 10 ³
		18,8 ± 0,5	80,7 ± 0,4	0,998	0,43
Cu(II)	0,01	24,6 ± 0,8	65,4 ± 0,5	0,997	0,51
	0,1	44 ± 2	39 ± 2	1,000	0,26
		18,1 ± 0,9	67,5 ± 0,9	0,996	1,4
Zn(II)	0,01	26 ± 1	52,3 ± 0,5	0,998	0,67
	0,1	53 ± 2	14,9 ± 0,3	0,996	0,98
		18 ± 0,9	59,5 ± 0,9	0,996	1,9
Ni(II)	0,01	18 ± 0,8	58,4 ± 0,7	0,992	1,5
	0,1	55 ± 2	12,1 ± 0,9	0,998	0,29

Tabela 3.71 Parâmetros do modelo de Yan para *P. canaliculata* a diferentes forças iônicas

	FI (mg L ⁻¹)	a _{Ya}	q _{Ya} (mg g ⁻¹)	R ²	s ² × 10 ³
		6,00 ± 0,04	79,5 ± 0,1	0,999	0,034
Cu(II)	0,01	6,4 ± 0,1	64,1 ± 0,2	0,999	0,11
	0,1	6,5 ± 0,2	38,4 ± 0,2	0,999	0,16
		4,1 ± 0,1	65,2 ± 0,5	0,998	0,41
Zn(II)	0,01	4,73 ± 0,09	51,4 ± 0,2	0,999	0,12
	0,1	2,6 ± 0,1	13,8 ± 0,2	0,996	0,77
		4,11 ± 0,09	57,6 ± 0,4	0,998	0,36
Ni(II)	0,01	3,91 ± 0,07	56,7 ± 0,3	0,999	0,20
	0,1	3,03 ± 0,172	11,3 ± 0,25	0,990	1,6

3.6.1.5 Influência da massa de bioissorvente na coluna

Dadas as características do material, não foi possível obter uma relação linear entre a altura do leito e a massa de alga. Por este motivo decidiu-se variar a massa do bioissorvente não se tendo em consideração a sua altura.

As curvas de ruptura para a bioissorção do cobre pela *P. canaliculata*, representadas na Figura 3.60, foram obtidas com um caudal constante de 9,2 mL min⁻¹ para as massas de bioissorvente de 3,00, 3,50 e 4,00 g. Verifica-se que aumentando a massa de bioissorvente o tempo de ruptura aumenta, mantendo-se praticamente constantes a capacidade de

biossorção, o tempo de exaustão e o volume de efluente tratado (Tabela 3.72). Tendo em conta o tempo de ruptura, seria de esperar que as capacidades de biossorção diminuíssem com a diminuição da massa. Tal poderia não acontecer, uma vez que os erros experimentais envolvidos nos ensaios são superiores para as massas de alga de 3,0 e 4,0 g, devido ao menor número de pontos experimentais. Contudo, esta reserva não é perceptível nos parâmetros dos modelos de Yoon-Nelson (k_{YN}), Thomas (q_{Th}) e Yan (q_{Ya}) que, como se pode observar nas Tabela 3.73 a Tabela 3.75, aumentam ligeiramente com o aumento da massa de alga na coluna.

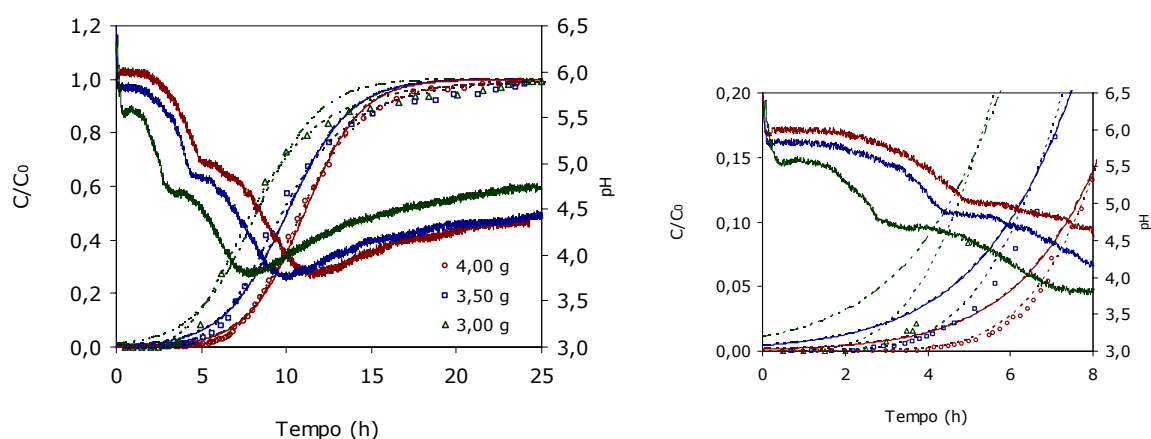


Figura 3.60 Curvas de ruptura para a biossorção de Cu(II) pela *P. canaliculata* a diferentes massas de alga; ajuste dos modelos de Thomas (---), Yoon-Nelson (—) e Yan (.....)

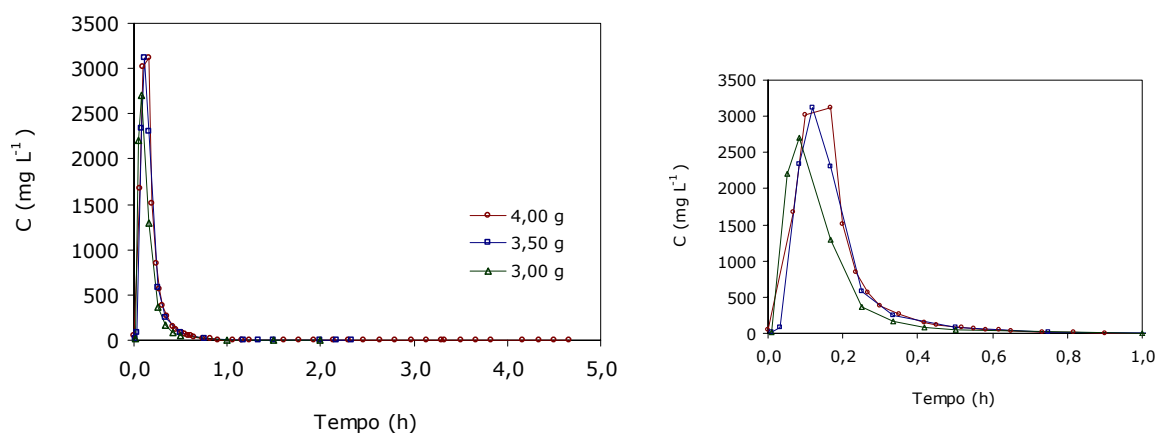


Figura 3.61 Curvas de dessorção correspondentes aos ensaios da Figura 3.60, para Cu(II)

Tabela 3.72 Parâmetros obtidos experimentalmente para *P. canaliculata* a diferentes massas de alga

	Ciclo de biossorção						Ciclo de dessorção			
	massa (g)	q (mg g ⁻¹)	t _r (h)	V _{ef} (L)	t _e (h)	V _{ef} (L)	E _B (%)	t _{des} (h)	V _{el} (L)	R _{ec} (%)
Cu(II)	3,00	82,3	4,3	1,7	25,0	13,8	51,9	3,5	1,93	95,0
	3,50	82,1	5,3	2,1	25,2	13,9	47,8	4,0	2,21	94,0
	4,00	80,8	6,5	2,8	23,3	12,8	66,1	4,0	2,21	94,5

Condições experimentais: F=9,2 mL min⁻¹; C₀= 50 mg L⁻¹; pH=5,0; T=25 °C

Tabela 3.73 Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson para *P. canaliculata* a diferentes massas de alga

	massa (g)	K _{YN} × 10 ² (h ⁻¹)	ζ _{YN} (h)	R ²	s ² × 10 ³
Cu(II)	3,00	54 ± 5	8,31 ± 0,05	0,990	2,7
	3,50	54 ± 3	10,0 ± 0,2	0,995	1,6
	4,00	60 ± 2	11,06 ± 0,05	0,998	0,43

Tabela 3.74 Parâmetros do modelo de Thomas para *P. canaliculata* a diferentes massas de alga

	massa (g)	k _{Th} × 10 ² (L h ⁻¹ mg ⁻¹)	q _{Th} (mg g ⁻¹)	R ²	s ² × 10 ³
Cu(II)	3,00	19 ± 2	77 ± 2	0,990	2,7
	3,50	18 ± 1	78 ± 2	0,995	1,6
	4,00	18,8 ± 0,5	80,7 ± 0,4	0,998	0,43

Tabela 3.75 Parâmetros do modelo de Yan para *P. canaliculata* a diferentes massas de alga

	massa (g)	a _{Ya}	q _{Ya} (mg g ⁻¹)	R ²	s ² × 10 ³
Cu(II)	3,00	3,9 ± 0,2	73,7 ± 0,9	0,998	0,52
	3,50	4,7 ± 0,2	76,2 ± 0,6	0,999	0,32
	4,00	6,00 ± 0,04	79,5 ± 0,1	0,999	0,034

O aumento do tempo de ruptura poderá corresponder a um aumento da área superficial do bioissorvente, originando um maior número de ligações disponíveis (Lodeiro *et al.*, 2006b). Taty-Costodes *et al.* (2005) justificam o facto considerando que, quando a massa é reduzida, o fenómeno de dispersão axial poderá predominar reduzindo a difusão dos iões metálicos, isto é, os iões poderão não ter tempo suficiente para se difundirem na totalidade do bioissorvente. No presente estudo a dispersão axial poderá ser desprezada, já que o volume tratado foi aproximadamente o mesmo para as diferentes massas testadas.

Contrariamente ao observado por Vijayaraghavan e Prabu (2006) e por Lodeiro *et al.* (2006b) a diferença entre t_r e t_e não sofreu alterações significativas, ou seja a zona de transferência de massa manteve-se constante à medida que a massa aumentou.

A pequena cauda na fase final da experiência pode ser uma consequência do passo limitante ser a difusão intrapartícula ou de um escoamento com características não ideais. No entanto, a primeira hipótese poderá ser de excluir, dado que a cauda é semelhante para as três massas usadas. O facto da capacidade de bioissorção ser idêntica para as três massas de alga poderá significar que o tempo de residência não é um factor limitante (Lodeiro *et al.*, 2006b).

3.6.1.6 Estudo da regeneração

Com o objectivo de reduzir os custos inerentes ao processo, é desejável reutilizar o bioissorvente. Os grupos carboxilo possuem uma alta afinidade para os hidrogeniões. Assim, como já foi referido (3.6.1.1, pág.179), pequenos volumes de HCl 0,1 mol L⁻¹ promovem a dessorção completa dos metais do bioissorvente. Contudo, o uso da biomassa regenerada com ácido para o ciclo de bioissorção seguinte apresenta uma desvantagem, uma vez que os metais com menor afinidade para os grupos carboxilo podem não ser capazes de substituir os hidrogeniões fortemente ligados à biomassa.

Os estudos de regeneração foram realizados para três ciclos de bioissorção-dessorção de cobre com uma concentração de 50 mg L⁻¹, a pH 5,0 e caudal de 9,2 mL min⁻¹, para 4,0 g de *P. canaliculata*.

Como mostra a Figura 3.62, o tempo de ruptura e o tempo de exaustão diminuíram com o número de ciclos, reflectindo-se na diminuição das capacidades de bioissorção. A capacidade da coluna diminui cerca de 28 % e 47 %, após o primeiro e segundo ciclo, respectivamente. A capacidade está directamente relacionada com o passo de eluição, uma vez que tempos longos podem destruir os centros activos e uma eluição inadequada

promove a existência de menor número de centros activos disponíveis (Senthilkumar *et al.*, 2006). Assim o processo de regeneração pode provocar uma deterioração gradual da biomassa associada a uma perda de massa de alga, directamente relacionada com a dissolução de alguns constituintes da alga (Vijayaraghavan *et al.*, 2005b).

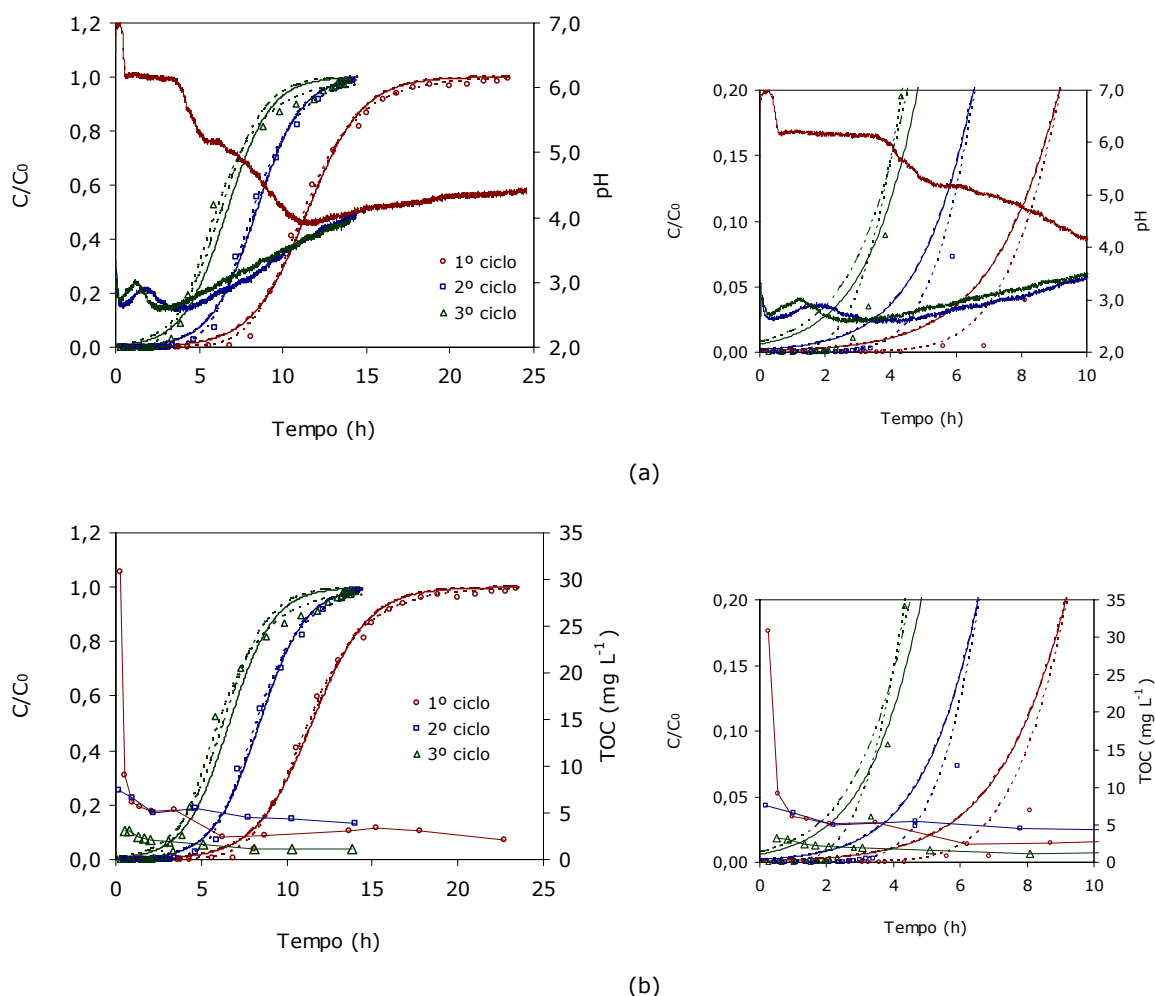


Figura 3.62 Curvas de ruptura para a biossorção de Cu(II) pela *P. canaliculata* para 3 ciclos de biossorção-dessorção (a) perfil de pH e (b) TOC; ajuste dos modelos de Thomas (---), Yoon-Nelson (—) e Yan (·····)

O perfil de pH foi continuamente monitorizado durante os três ciclos. Observa-se que, para o segundo e terceiro ciclos, apesar de se ter efectuado uma lavagem da alga com água destilada entre cada um dos ciclos de biossorção-dessorção, o pH inicial foi de cerca de 2,5. Desta forma, atribuiu-se também a diminuição da eficiência ao baixo valor do pH inicial na coluna para estes ciclos. Uma neutralização mais eficiente da biomassa após a dessorção proporcionaria por um lado uma remoção mais efectiva dos metais, mas por outro seria mais um factor a ter em conta na degradação da estrutura celular da alga.

Examinando os valores do carbono orgânico total (TOC) à saída da coluna, verifica-se que a maior quantidade de compostos orgânicos é arrastada para o exterior nos momentos iniciais de funcionamento da coluna, no primeiro ciclo (Figura 3.62). Comportamento semelhante foi observado no primeiro ciclo de dessorção (Figura 3.63). Porém, estes valores elevados são justificados por danificação e perda de massa provocados pelo eluente ($\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

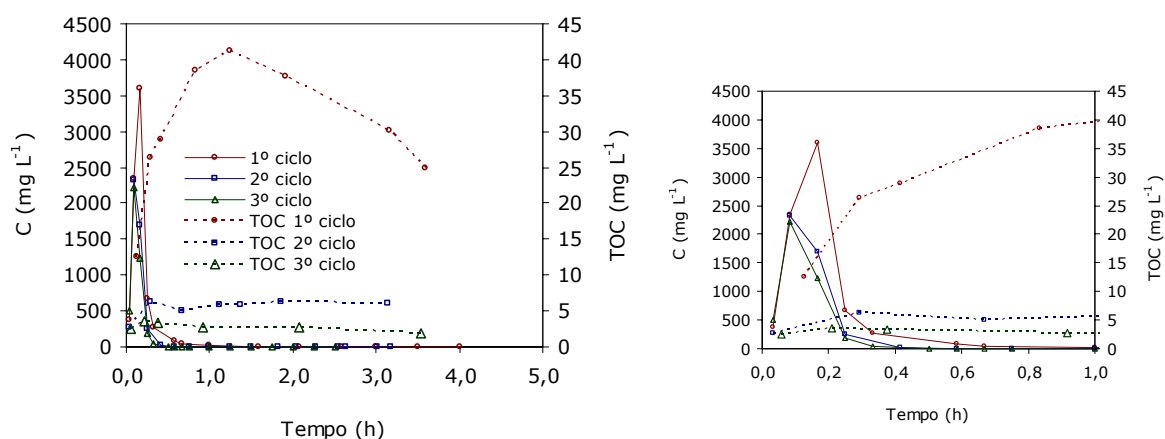


Figura 3.63 Curvas de dessorção e TOC correspondentes aos ensaios da Figura 3.62, para o Cu(II)

As curvas de eluição para os três ciclos são mostradas na Figura 3.63. Os segundo e terceiro ciclos apresentam a mesma tendência, diferente da observada no primeiro ciclo. A baixa eficiência de dessorção obtida para o segundo ciclo (Tabela 3.76) é explicada pela perda de amostra no momento inicial, altura em que se verifica a concentração de metal mais elevada.

Tabela 3.76 Parâmetros obtidos experimentalmente para 3 ciclos de bioadsorção-dessorção do Cu(II) pela *P. canaliculata*

Ciclo	Ciclo de bioadsorção					Ciclo de dessorção		
	q (mg g^{-1})	t_r (h)	t_e (h)	V_{ef} (L)	E_B (%)	t_{des} (h)	V_{el} (L)	R_{ec} (%)
1	81,6	8,1	23,5	12,9	50,1	4,0	2,21	98,5
2	58,6	5,0	14,2	7,8	60,0	3,2	1,76	65,0
3	43,3	3,4	> 14,0	7,7	51,2	2,8	1,52	90,5

Condições experimentais: $m = 4,00 \text{ g}$, $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 5,0$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $F = 9,2 \text{ mL min}^{-1}$

Nas Tabelas 3.77 a 3.79 são apresentados os parâmetros dos modelos de Yoon-Nelson, Thomas e Yan.

Tabela 3.77 Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson para *P. canaliculata* em ciclos consecutivos

	Ciclo	$K_{YN} \times 10^2$ (h ⁻¹)	ζ_{YN} (h)	R ²	s ² × 10 ³
Cu(II)	1	61 ± 3	11,5 ± 0,1	0,997	0,74
	2	74 ± 4	8,40 ± 0,08	0,997	0,59
	3	77 ± 6	6,3 ± 0,2	0,994	2,1

Tabela 3.78 Parâmetros do modelo de Thomas para *P. canaliculata* em ciclos consecutivos

	Ciclo	$k_{Th} \times 10^2$ (L h ⁻¹ mg ⁻¹)	q _{Th} (mg g ⁻¹)	R ²	s ² × 10 ³
Cu(II)	1	20 ± 1	79,0 ± 0,7	0,997	0,74
	2	25 ± 2	58,0 ± 0,6	0,997	0,59
	3	26 ± 2	44 ± 1	0,994	2,1

Tabela 3.79 Parâmetros do modelo de Yan para *P. canaliculata* em ciclos consecutivos

	Ciclo	a _{Ya}	q _{Ya} (mg g ⁻¹)	R ²	s ² × 10 ³
Cu(II)	1	6,9 ± 0,2	77,8 ± 0,4	0,999	0,24
	2	6,2 ± 0,3	56,7 ± 0,4	0,999	0,29
	3	4,3 ± 0,2	41,6 ± 0,5	0,998	0,44

Senthilkumar *et al.* (2006) estudaram a remoção de zinco em coluna de leito fixo usando uma alga verde, *Ulva reticulata*. Os autores realizaram três ciclos de adsorção-dessorção e verificaram uma diminuição no tempo de ruptura e exaustão, o que resultou numa zona de transferência mais longa. Os modelos de Thomas, Yoon-Nelson e Yan ajustaram-se adequadamente aos valores experimentais.

A biossorção de cobre usando *Sargassum* em sistema contínuo foi estudada por Volesky *et al.* (2003) para dez ciclos, usando como dessorvente CaCl_2/HCl a pH 3,0. Atribuíram a perda de eficiência da coluna a mudanças químicas e estruturais no biossorvente (alterações no alginato e nos polissacarídeos) e a mudanças nas condições do escoamento e transporte de massa. Com o mesmo pré-tratamento, o *Sargassum fluitans* perdeu a capacidade em cerca de 30 % após o primeiro ciclo de biossorção-dessorção de cobre, mantendo a capacidade durante o segundo e terceiro ciclos (Kratochvil *et al.*, 1997). A alga castanha protonada *Tubinaria ornata* usada na remoção de cobre, exibiu após sete ciclos de biossorção-dessorção uma capacidade de $63,2 \text{ mg g}^{-1}$ (Vijayaraghavana *et al.*, 2005).

Zhou *et al.* (2004) realizaram quatro ciclos de biossorção-dessorção na remoção de chumbo usando uma mistura de celulose e quitina. A eficiência de biossorção diminuiu menos de 5 %.

Vijayaraghavan *et al.* (2004) avaliaram o desempenho da carapaça de caranguejo em sete ciclos de biossorção-dessorção. Concluíram que a diminuição da eficiência da coluna resultou em grande parte da degradação da biomassa pelo eluente, $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ EDTA ajustado a pH 9,8 com NH_4OH .

3.6.2 Sistema bi-componente

Com a finalidade de investigar o efeito da coexistência de íons na biossorção foram efectuadas experiências para os sistemas binários Cu(II)-Ni(II) , Cu(II)-Zn(II) e Ni(II)-Zn(II) , com concentrações equimolares, massa de biossorvente de 4,00 g, pH 5,0, caudal de $9,5 \text{ mL min}^{-1}$ e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na Figura 3.64 são apresentadas as curvas de ruptura e os ajustes aos modelos de Yoon-Nelson, Thomas e Yan para os sistemas bi-componente. Pode-se conferir pelas Tabela 3.81 a Tabela 3.83 que os coeficientes de determinação apresentam valores superiores a 0,99 para todos os modelos e sistemas. Nos ensaios em que ocorreu o fenómeno de *overshooting*, apenas foram considerados os valores experimentais até ao *overshooting* para ajuste dos modelos.

Como se pode ver pela Figura 3.65, os metais são facilmente dessorvidos na totalidade em uma hora, analogamente ao registado para os sistemas mono-componente.

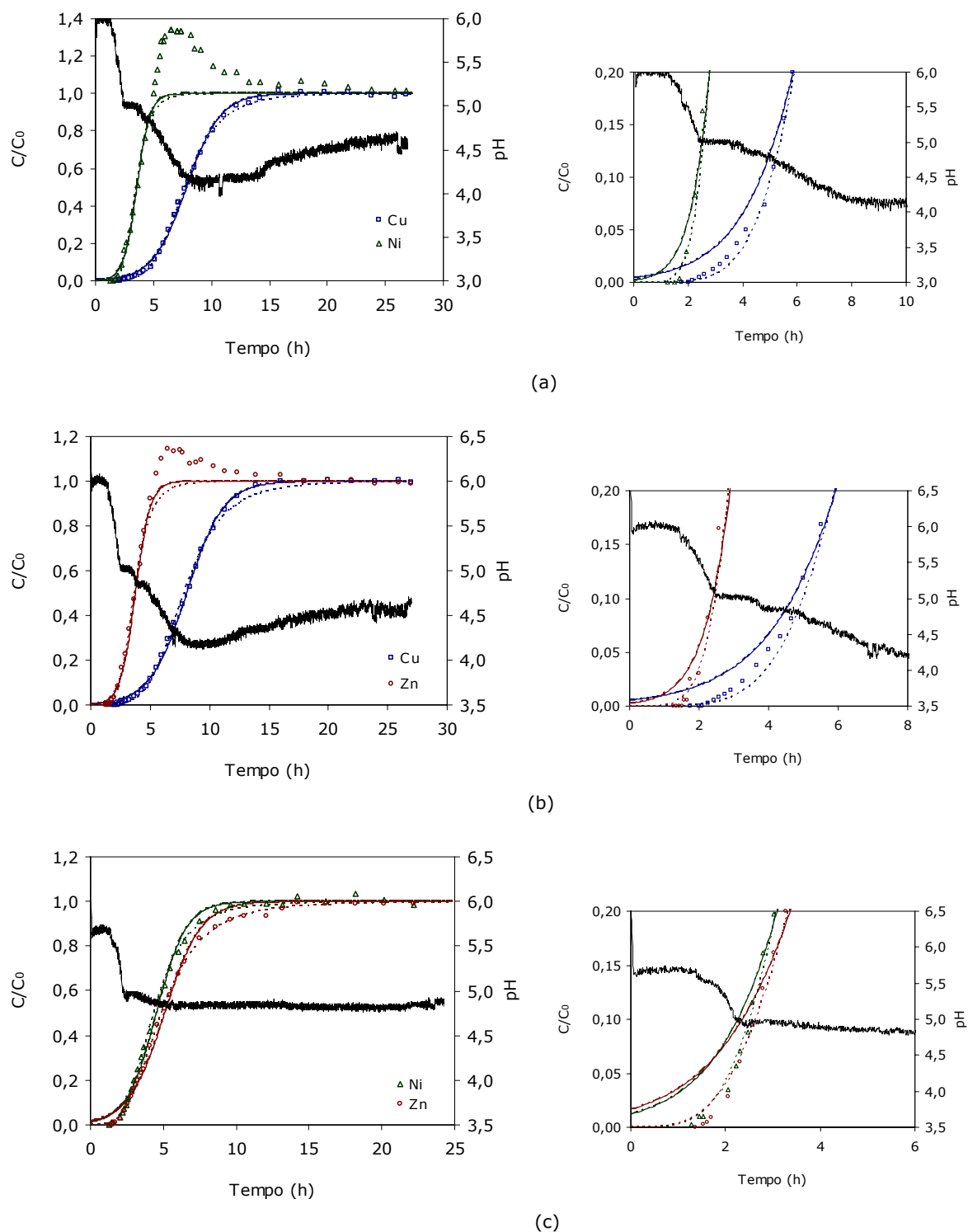


Figura 3.64 Curvas de ruptura para os sistemas (a) Cu(II)-Ni(II) (b) Cu(II)-Zn(II) e (c) Ni(II)-Zn(II) pela *P. canaliculata*; ajuste dos modelos de Thomas (---), Yoon-Nelson (—) e Yan (.....)

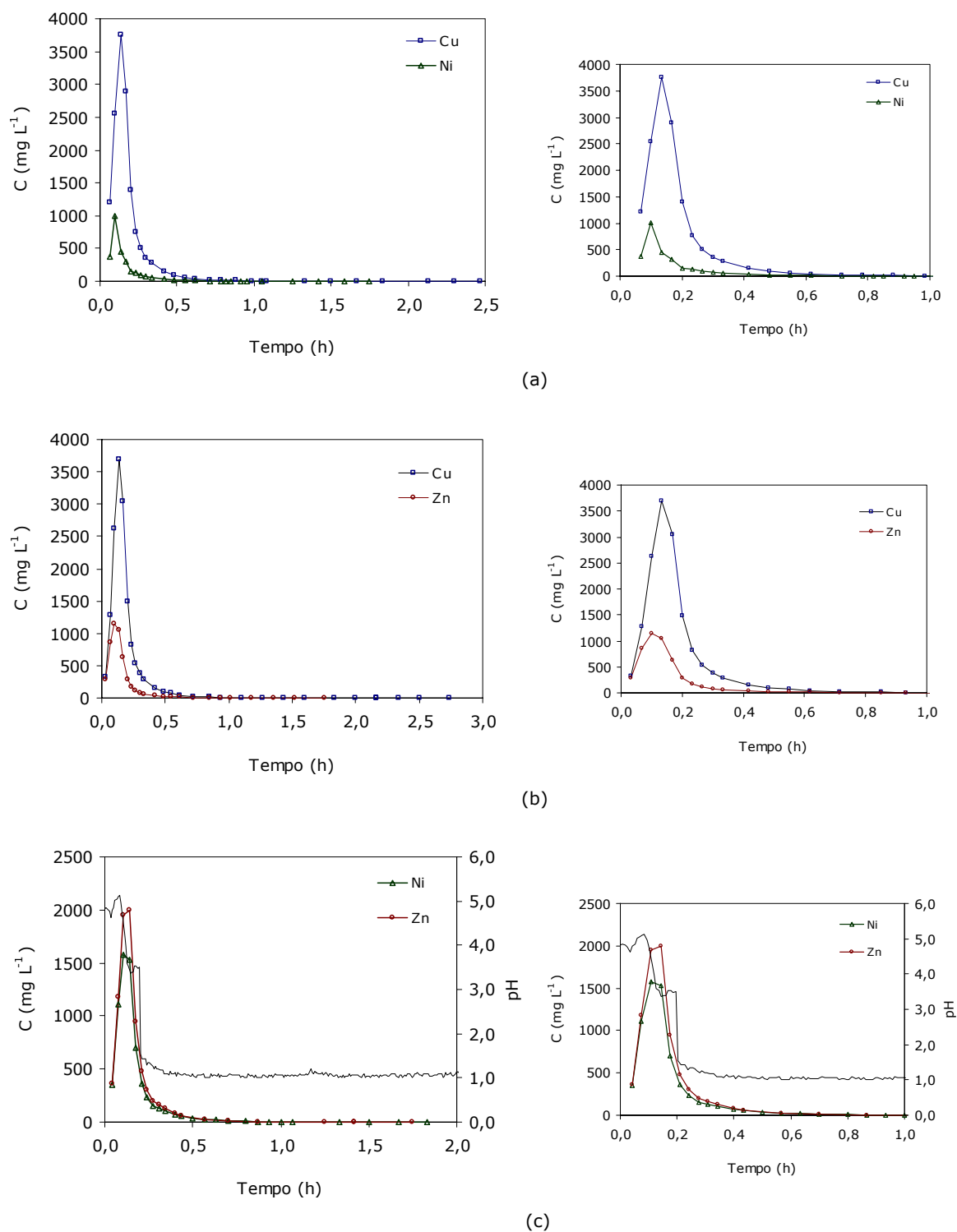


Figura 3.65 Curvas de dessorção correspondentes aos ensaios da Figura 3.64, para os sistemas Cu(II)-Ni(II) (a) Cu(II)-Zn(II) e (c) Ni(II)-Zn(II)

Tabela 3.80 Parâmetros obtidos experimentalmente para *P. canaliculata* em sistemas bi-componente

		Ciclo de biossorção				Ciclo de dessorção				Equilíbrio	
		q (mg g ⁻¹)	t _r (h)	t _e (h)	V _{ef} (L)	E _B (%)	t _{des} (h)	V _{el} (L)	R _{ec} (%)	q _L (mg g ⁻¹)	Δq (%)
Cu(II)-Ni(II) ^(a)	Cu(II)	57,6	3,8	15,8	15,1	29,6	2,5	2,2	103,3	44,1	23,4
	Ni(II)	22,4	1,7	26,8		13,2	1,8	1,4	120,0	11,4	49,2
Cu(II)-Zn(II) ^(b)	Cu(II)	59,1	3,7	16,0	15,4	29,7	2,7	1,23	126,1	42,4	28,2
	Zn(II)	27,2	2,5	18,0		13,7	1,8	0,95	104,1	17,4	36,2
Ni(II)-Zn(II) ^(c)	Ni(II)	28,6	1,5	16,2	14,4	19,5	1,8	1,1	95,9	22,3	22,0
	Zn(II)	38,9	2,6	16,2		24,6	1,8	1,1	98,0	15,6	59,9

Condições experimentais: F ~9,5 mL min⁻¹; m = 4,00 g; T=25 °C; ^(a)C_{0(Cu)} = 51,7 mg L⁻¹ e C_{0(Ni)} = 44,6 mg L⁻¹; ^(b)C_{0(Cu)} = 52,1 mg L⁻¹ e C_{0(Zn)} = 51,8 mg L⁻¹; ^(c)C_{0(Ni)} = 47,0 mg L⁻¹ e C_{0(Zn)} = 50,2 mg L⁻¹

Tabela 3.81 Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson para *P. canaliculata* em sistemas bi-componente

		K _{YN} × 10 ² (h ⁻¹)	ζ _{YN} (h)	R ²	s ² × 10 ³
Cu(II)/Ni(II)	Cu(II)	69 ± 2	7,86 ± 0,04	0,998	0,26
	Ni(II)	176 ± 10	3,58 ± 0,04	0,993	1,1
Cu(II)/Zn(II)	Cu(II)	65 ± 2	8,09 ± 0,04	0,999	0,27
	Zn(II)	160 ± 7	3,76 ± 0,03	0,994	0,77
Ni(II)/Zn(II)	Ni(II)	97 ± 4	4,52 ± 0,05	0,996	0,86
	Zn(II)	85 ± 4	5,09 ± 0,07	0,994	1,4

Tabela 3.82 Parâmetros do modelo de Thomas para *P. canaliculata* em sistemas bi-componente

		k _{Th} × 10 ² (L h ⁻¹ mg ⁻¹)	q _{Th} (mg g ⁻¹)	R ²	s ² × 10 ³
Cu(II)-Ni(II)	Cu(II)	22,2 ± 0,6	57,3 ± 0,3	0,998	0,36
	Ni(II)	66 ± 4	22,5 ± 0,3	0,993	1,1
Cu(II)-Zn(II)	Cu(II)	20,7 ± 0,5	59,9 ± 0,3	0,999	0,27
	Zn(II)	52 ± 3	27,7 ± 0,2	0,994	0,77
Ni(II)-Zn(II)	Ni(II)	35 ± 2	30,4 ± 0,3	0,996	0,86
	Zn(II)	27 ± 2	36,6 ± 0,5	0,994	1,4

Tabela 3.83 Parâmetros do modelo de Yan para *P. canaliculata* em sistemas bi-componente

		a_{Ya}	q_{Ya} (mg g ⁻¹)	R^2	$s^2 \times 10^3$
Cu(II)-Ni(II)	Cu(II)	5,2 ± 0,1	56,3 ± 0,2	0,999	0,2
	Ni(II)	6,0 ± 0,5	22,1 ± 0,3	0,999	1,89
Cu(II)-Zn(II)	Cu(II)	4,8 ± 0,2	58,4 ± 0,4	0,999	0,32
	Zn(II)	5,4 ± 0,3	27,2 ± 0,3	0,992	0,94
Ni(II)-Zn(II)	Ni(II)	4,00 ± 0,08	29,3 ± 0,2	0,999	0,23
	Zn(II)	3,56 ± 0,05	35,2 ± 0,2	0,999	0,12

3.6.2.1 Sistema Cu(II)-Ni(II)

Na bio sorção de uma solução contendo mais do que um metal pode ocorrer *overshoot*, isto é, uma espécie apresenta uma concentração na corrente de saída superior à da corrente de alimentação. A ocorrência de *overshoot* é causada pela existência de diferentes afinidades dos metais pela biomassa; o metal com maior afinidade desorve o de menor afinidade (Kratochvíl e Volesky, 2000; Volesky, 2003). Este facto provoca uma redução do tempo de serviço da coluna.

De acordo com Kratochvíl (1997) a condição para ocorrer *overshoot* pode ser formulada da seguinte forma, no caso da biomassa sofrer previamente uma saturação: as espécies com baixas afinidades podem exceder a concentração da alimentação na saída somente se a espécie com a afinidade mais elevada estiver mais fortemente ligada ao bio sorvente do que a espécie com que a biomassa foi pré-saturada. Consequentemente, para uma espécie pode ou não sofrer *overshoot* dependendo da forma iónica do bio sorvente (Figueira *et al.*, 2000a).

A Figura 3.64 (a) mostra a preferência da biomassa pelo cobre no sistema Cu(II)-Ni(II). Como se concluiu no estudo do equilíbrio (3.5.2, pág 160), o níquel, devido à sua menor afinidade (Tabela 3.50 (pág. 161): $K_{LA}(\text{Ni}) = 0,318 \text{ L mmol}^{-1}$ e $K_{LA}(\text{Cu}) = 0,095 \text{ L mmol}^{-1}$ a pH 5,0) atinge mais cedo do que o cobre o ponto de ruptura (cerca das 1,7 horas).

Observa-se às 5 horas de operação o início do *overshoot* do níquel, quando o cobre apresenta C/C_0 igual a 0,10. A partir desse momento o níquel deixou de ser removido pelo bio sorvente, passando pela coluna como um inerte. O facto de C/C_0 para o níquel continuar a subir acima de 1 é explicado pela troca iónica entre o cobre e o níquel, isto é, o

cobre existente na solução desloca o níquel já ligado ao bioissorvente (Figueira *et al.*, 2000a). Portanto, como o níquel deixou de ser removido, a concentração aumentou acima do nível da concentração de alimentação da coluna. O valor máximo do *overshoot* é atingindo às 6,5 horas, com valores de C/C_0 de 1,34 e 0,30, para o níquel e cobre, respectivamente. Quando as concentrações de níquel e de cobre alcançaram as concentrações de alimentação da coluna (em torno das 27 horas) a biomassa ficou completamente em equilíbrio com os íons de níquel e cobre.

Da análise do perfil de pH (Figura 3.64 (a)) observa-se uma descida no valor de pH quando se inicia o *overshoot* do metal com menor afinidade pela biomassa.

3.6.2.2 Sistema Cu(II)-Zn(II)

As curvas da Figura 3.64 (b) representam a bioissorção do cobre e zinco para concentrações iniciais equimolares. Detectou-se um *overshoot* para o zinco com C/C_0 de 1,14 às 6,5 horas de funcionamento da coluna. Neste sistema o *overshoot* apresentou menor magnitude do que o observado para o caso do Cu(II)-Ni(II), provavelmente devido à menor diferença entre as afinidades apresentadas pelos metais para este sistema (Tabela 3.50 (pág. 161): $K_{LA}(Zn) = 0,265 \text{ L mmol}^{-1}$ e $K_{LA}(Cu) = 0,109 \text{ L mmol}^{-1}$ a pH 5,0).

O perfil de pH, para este sistema, é semelhante ao observado para o sistema Cu(II)-Ni(II).

3.6.2.3 Sistema Ni(II)-Zn(II)

Analisando a Figura 3.64 (c) pode-se concluir que o mecanismo de bioissorção do níquel e do zinco é praticamente idêntico. O zinco apresentou maior capacidade de bioissorção do que o níquel. No entanto, o tempo necessário para se atingir a saturação é superior para o Zn, como se verifica pelo menor valor de K_{Th} para o zinco comparado com o do cobre, nas mesmas condições experimentais. Como a diferença de afinidades para o presente sistema é da mesma ordem da registada para o sistema Cu(II)-Zn(II) (Tabela 3.50, pág. 161): $K_{LA}(Ni) = 0,315 \text{ L mmol}^{-1}$ e $K_{LA}(Zn) = 0,481 \text{ L mmol}^{-1}$ a pH 5,0) poder-se-ia esperar a existência de *overshoot* para o zinco, o que não aconteceu.

Todavia, comparando as constantes do modelo mono e bi-componente, verifica-se que a capacidade de bioissorção total, $1,08 \text{ mmol g}^{-1}$, se situa próxima da soma das capacidades referentes aos sistemas mono-componente (Tabela 3.84). Além disso, as capacidades do níquel e zinco nos sistemas mono-componente são aproximadamente iguais, 0,50 e 0,54 mmol g^{-1} . Isto sugere que a coexistência do níquel e do zinco não afecta a capacidade de

bioadsorção. Observa-se, também, que o valor de K_{Th} é superior para os dois metais no sistema bi-componente.

Tabela 3.84 Comparação dos sistemas Mono, Bi e Tri-componente (dados do modelo de Yan)

	q (mmol g ⁻¹)						
	Mono-componente			Bi-componente		Tri-componente	
	Cu(II)	Zn(II)	Ni(II)	Cu(II)-Ni(II)	Cu(II)-Zn(II)	Ni(II)-Zn(II)	Cu(II)-Ni(II)-Zn(II)
Cu(II)	1,25			0,89	0,92		0,81
Zn(II)		1,00			0,42	0,54	0,31
Ni(II)			0,98	0,38		0,50	0,31
Total				1,26	1,34	1,04	1,43

Quanto ao perfil de pH, no sistema Ni(II)-Zn(II) apenas se verifica uma descida abrupta de pH na altura em que um dos metais surge à saída da coluna, estabilizando para um valor próximo do pH do afluente.

3.6.3 Sistema tri-componente

As curvas do sistema tri-componente Cu(II)-Ni(II)-Zn(II) (Figura 3.66) referentes ao primeiro ciclo apresentam uma analogia com as curvas determinadas para o sistema Cu(II)-Zn(II) [Figura 3.65 (b)]. Ou seja, o valor máximo do *overshoot* para o zinco e o níquel surgiu às 6,5 horas com C/C_0 igual a 1,14. Nesta altura o valor de C/C_0 para o cobre apresentou um valor de 0,39, superior ao do sistema bi-componente (0,28), devido à existência de mais um metal em solução aquosa. Todavia, os tempos de ruptura não sofreram alterações significativas relativamente aos sistemas bi-componente (Tabela 3.80, pág. 211 e Tabela 3.85, pág. 216), tendo em conta que se está perante três metais com concentrações equimolares de cerca de 0,8 mmol L⁻¹. Mais uma vez fica demonstrada a semelhança entre os perfis de concentração para o níquel e zinco.

Para os restantes ciclos registou-se uma diminuição acentuada nos tempos de ruptura, mantendo-se o comportamento acima descrito.

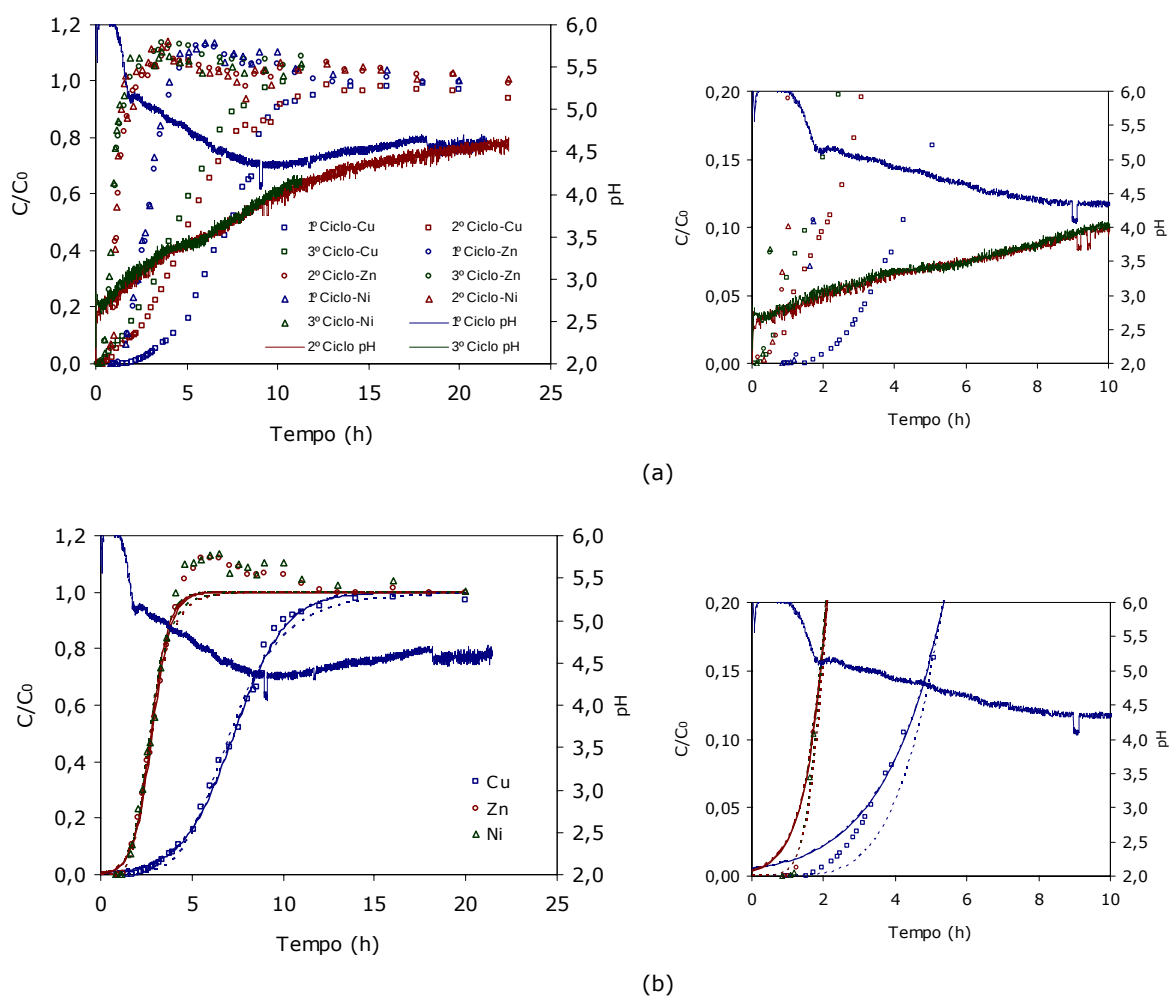


Figura 3.66 Curvas de ruptura (a) para 3 ciclos de biossorção para o sistema *P. canaliculata*/Cu(II)-Ni(II)-Zn(II) e (b) ajuste dos modelos de Thomas (---), Yoon-Nelson (—) e Yan (.....) para o 1º ciclo

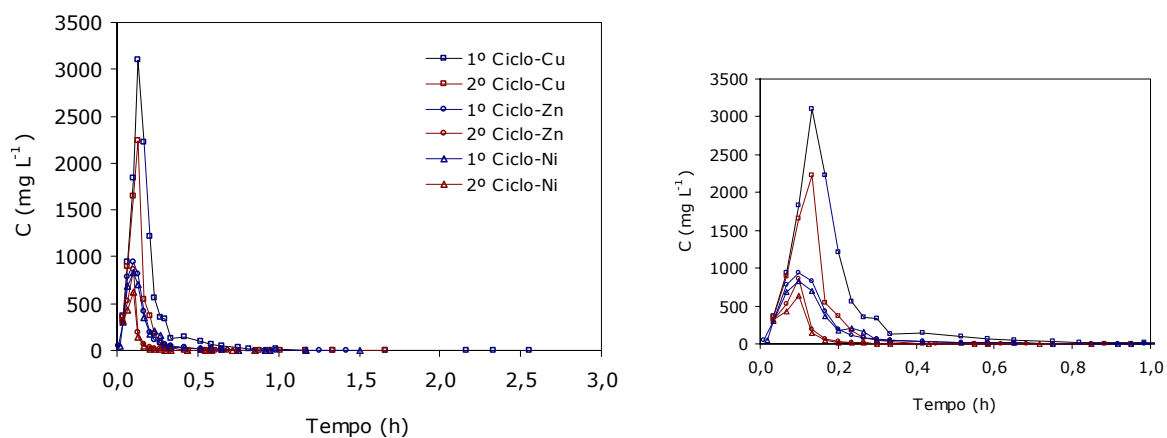


Figura 3.67 Curvas de dessorção correspondentes aos ensaios da Figura 3.66, para o sistema *P. canaliculata*/Cu(II)-Ni(II)-Zn(II)

Tabela 3.85 Parâmetros obtidos experimentalmente para 3 ciclos de biossorção e 2 de dessorção para o sistema o *P. canaliculata*/Cu(II)-Ni(II)-Zn(II)

		Ciclo de biossorção				Ciclo de dessorção			
Ciclo		q (mg g ⁻¹)	t _r (h)	t _e (h)	V _{ef} (L)	E _B (%)	t _{des} (h)	V _{el} (L)	E _B (%)
1º	Cu (II)	53,2	3,1	18,0		36,8	2,6		109,5
	Zn(II)	20,5	1,6	13,0	11,6	14,1	1,8	1,5	94,5
	Ni(II)	18,7	1,2	20,0		13,7	2,0		97,5
2º	Cu(II)	28,0	1,0	23		18,4	1,7		108,3
	Zn(II)	9,13	0,9	22,7	13,2	5,6	0,8	1,0	98,9
	Ni(II)	7,8	0,4	22,7		5,1	0,9		92,1
3º	Cu(II)	36,2	0,8	11,3		43,1			
	Zn(II)	6,9	0,5	> 11,3	6,6	9,2			
	Ni(II)	5,5	0,2	> 11,3		8,7			

Condições experimentais: F = 9,7 mL min⁻¹; m = 4,00 g; pH = 5,0 e T = 25 °C; C_{0(Cu)} = 50,0 mg L⁻¹;
C_{0(Ni)} = 46,5 mg L⁻¹; C_{0(Zn)} = 50,1 mg L⁻¹

Tabela 3.86 Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson para o sistema *P. canaliculata*/Cu(II)-Ni(II)-Zn(II)

		K _{YN} × 10 ² (h ⁻¹)	ζ _{YN} (h)	R ²	s ² × 10 ³
1º ciclo	Cu(II)	71 ± 2	7,32 ± 0,05	0,997	0,54
	Zn(II)	194 ± 10	2,83 ± 0,03	0,995	0,65
	Ni(II)	204 ± 13	2,77 ± 0,03	0,991	1,3

Tabela 3.87 Parâmetros do modelo de Thomas para o sistema *P. canaliculata*/Cu(II)-Ni(II)-Zn(II)

		k _{Th} × 10 ² (L h ⁻¹ mg ⁻¹)	q _{Th} (mg g ⁻¹)	R ²	s ² × 10 ³
1º ciclo	Cu(II)	23,8 ± 0,7	53,0 ± 0,4	0,997	0,54
	Zn(II)	65 ± 3	20,6 ± 0,2	0,995	0,65
	Ni(II)	73 ± 5	18,7 ± 0,3	0,991	1,3

Tabela 3.88 Parâmetros do modelo de Yan para o sistema *P. canaliculata*/Cu(II)-Ni(II)-Zn(II)

		a_{Ya}	q_{Ya} (mg g ⁻¹)	R^2	$s^2 \times 10^3$
1º ciclo	Cu(II)	4,9 ± 0,1	51,6 ± 0,5	0,994	1,0
	Zn(II)	5,2 ± 0,4	20,3 ± 0,3	0,991	1,2
	Ni(II)	5,3 ± 0,5	18,3 ± 0,3	0,985	2,0

Nos sistemas multi-componente poderá ocorrer competição pelos centros activos da biomassa. Contudo, observa-se para o sistema tri-componente no primeiro ciclo que a capacidade total supera a dos outros sistemas (Tabela 3.84, pág. 214).

Yan e Viraraghavan (2001) investigaram a remoção de metais em coluna usando *Mucor rouxii* e uma solução multi-componente contendo cádmio, níquel e zinco. Verificaram que a bio sorção do níquel (metal com menor capacidade) permaneceu constante para os sistemas mono e multi-componente.

3.6.4 Efluentes reais

A aplicabilidade e eficiência de um processo de bio sorção dependem não só das propriedades dos bio sorventes, mas também da composição do efluente. A maioria dos efluentes industriais contém mais do que um metal tóxico, diferentes tipos de aniões e matéria orgânica.

Foram usados dois efluentes industriais para averiguar o desempenho da alga *P. canaliculata* em presença de todos os interferentes existentes nos efluentes reais.

3.6.4.1 Caracterização dos efluentes

Os efluentes usados foram obtidos em duas unidades industriais de galvanoplastia localizadas no distrito do Porto. O efluente foi recolhido entre a estação de tratamento físico-químico e o tanque de sedimentação. Após um ajuste de pH, realizou-se uma pré-caracterização dos efluentes (Tabela 3.89). A preparação dos efluentes prosseguiu com a filtração dos dois efluentes (A e B) e a diluição do efluente B. Posteriormente foram caracterizados para os parâmetros listados na Tabela 3.89.

Tabela 3.89 Pré-caracterização e caracterização dos efluentes A e B

Parâmetros	Pré-caracterização ^(a)		Caracterização ^(b)	
	A	B	A ^(b1)	B ^(b2)
pH	5,5	5,6	5,3	5,3
Condutividade	2574 $\mu\text{s cm}^{-1}$	24,14 ms cm^{-1}		
OD (mg L^{-1})	4,53	0,06		
ORP (mV)	235,1	137,8		
TOC / IC (mg L^{-1})			11,61 / 0,68	5,41 / 0,59
Detergentes (mg L^{-1} SAAM ^(c))			13,8	2,6
Na ⁺ (mg L^{-1})			631	1731
K ⁺ (mg L^{-1})			9,0	19,4
Ni ²⁺ (mg L^{-1})			17,5	2,4
Zn ²⁺ (mg L^{-1})			8,1	0
Cd ²⁺ (mg L^{-1})			0	0
Pb ²⁺ (mg L^{-1})			0	0
Cu ²⁺ (mg L^{-1})			1,1	62,0
Fe ³⁺ (mg L^{-1})			0,38	0,23
Cr ³⁺ (mg L^{-1})			0,28	nd

^(a)após ajuste de pH; ^(b)Efluentes usados nos ensaios: ^(b1) após filtração ^(b2) após filtração e diluição;

^(c)substâncias activas ao azul de metileno

3.6.4.2 Efluente A

Durante a realização deste estudo foram observados alguns problemas que não ocorreram quando se utilizaram soluções sintéticas. Um dos problemas encontrados foi a não completa homogeneidade da solução que alimentava a coluna. Embora se tenha efectuado um ajuste de pH seguido de uma filtração, observou-se ainda uma ligeira turvação no efluente. Apesar de existir na instalação um tanque de homogeneização para permitir uma alimentação com concentração constante, não foi suficiente especialmente para o crómio. As flutuações de concentração de crómio à saída estão directamente relacionadas com a variabilidade da concentração de alimentação.

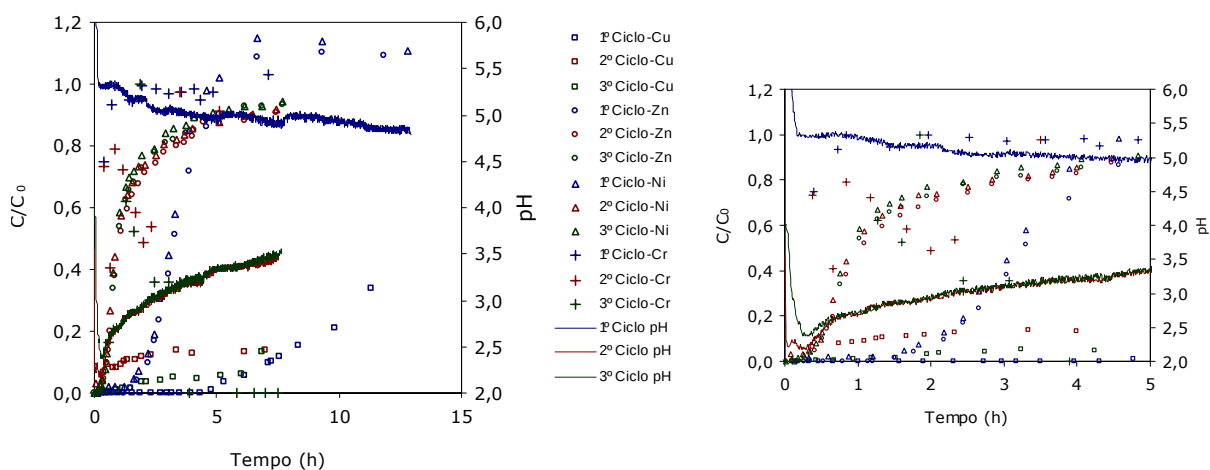
As curvas de ruptura para o efluente A podem ser visualizadas na Figura 3.68. Embora as concentrações dos metais sejam baixas, o efluente continha elevada quantidade de sódio e substâncias activas ao azul de metileno (Tabela 3.89), que interferiram negativamente na biossorção.

Costa *et al.* (1996) avaliaram o desempenho da *Sargassum* em sistema contínuo para tratar um efluente contendo zinco ($88,0 \text{ mg L}^{-1}$), cádmio ($1,4 \text{ mg L}^{-1}$), manganês ($11,7 \text{ mg L}^{-1}$), cálcio (444 mg L^{-1}), magnésio (100 mg L^{-1}) e sódio ($37,0 \text{ mg L}^{-1}$). Verificaram que, dependendo da combinação na solução, o sódio, o cálcio e o magnésio produzem comportamentos distintos, favorecendo ou prejudicando a capacidade de bioissorção.

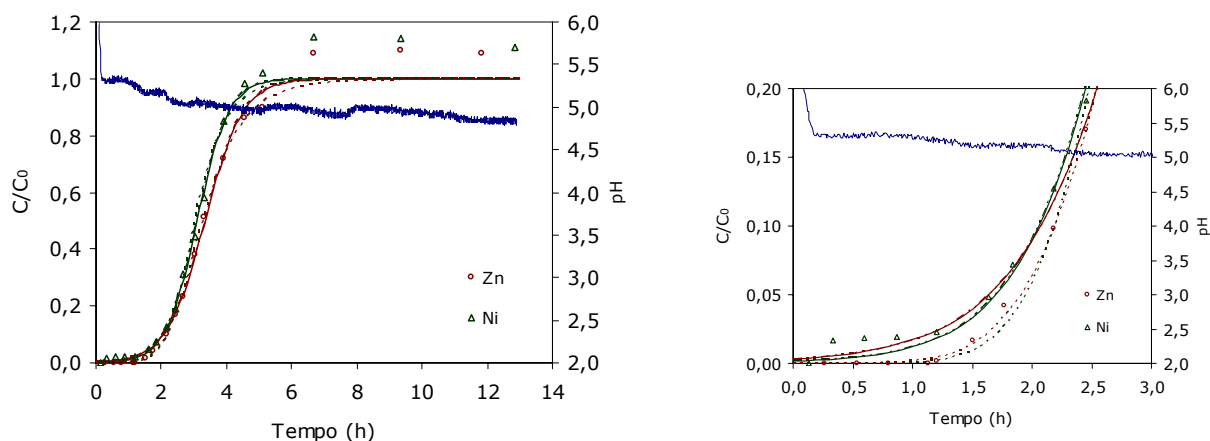
Associando a baixa concentração inicial do cobre à elevada afinidade da biomassa por este metal, para se atingir C/C_0 igual a 1 ter-se-ia de prolongar a experiência por um período bastante longo. Pelo facto da concentração ser inferior à permitida pela legislação, decidiu-se terminar os ciclos de bioissorção quando a coluna se apresentava saturada nos restantes metais (zinco, crómio e níquel).

O tempo de ruptura, parâmetro importante para avaliar o desempenho do bioissorvente, considerando a legislação em vigor para este tipo de efluentes, foi de 2,8 horas (Tabela 3.90). Após este ponto recomenda-se a regeneração da coluna ou troca do material bioissorvente.

O segundo ciclo apresentou pontos de ruptura próximos da origem, mostrando que apenas se conseguiu tratar um volume muito pequeno de efluente ($0,2 \text{ L}$). Portanto, não é aconselhável utilizar bioissorvente regenerado para tratar este tipo de efluentes. Se a corrente de saída no segundo ciclo passar para uma outra coluna colocada em série o processo será bastante mais eficiente, já que o efluente entraria com menor concentração dos diferentes componentes. Outra hipótese para se conseguir detectar com facilidade o ponto de ruptura seria baixar o caudal de alimentação. O ajuste do pH, após o ciclo de dessorção, no interior da coluna, para um valor próximo de 5,0 (através da passagem de uma solução com pH bastante elevado) potencialmente aumentaria a bioissorção. Contudo, este procedimento além de ser moroso e dispendioso, poderia ser agressivo para a biomassa diminuindo o seu tempo de vida útil. O terceiro ciclo é semelhante ao segundo ciclo, mostrando a influência do pH na bioissorção.



(a)



(b)

Figura 3.68 Curvas de ruptura (a) para 3 ciclos para o sistema *P. canaliculata*/efluente A e (b) ajuste dos modelos de Thomas (---), Yoon-Nelson (—) e Yan (.....) para o primeiro ciclo

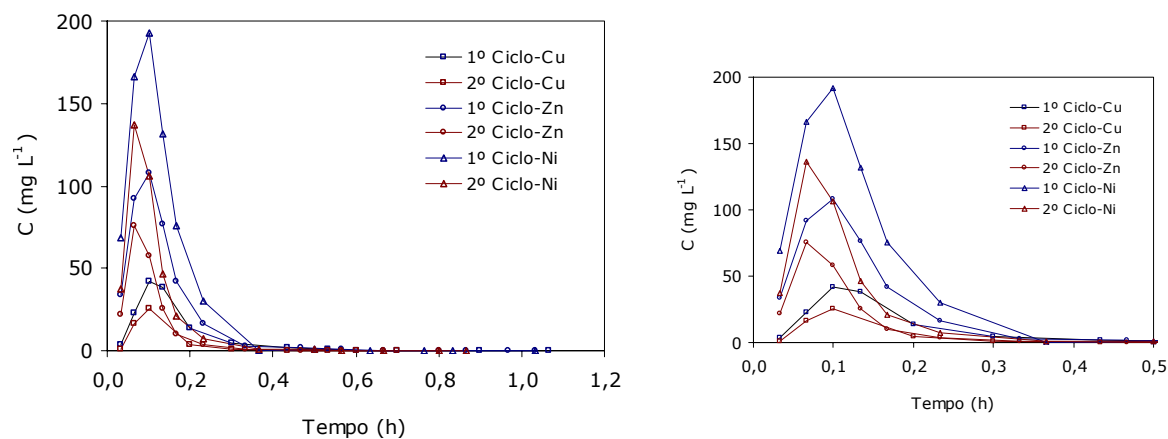


Figura 3.69 Curvas de dessorção correspondentes aos ensaios da Figura 3.68, para o efluente A

Tabela 3.90 Parâmetros obtidos experimentalmente para o sistema *P. canaliculata*/efluente A

Ciclo		Ciclo de bioissorção				Ciclo de dessorção		
		q (mg g ⁻¹)	t _r (h)	t _e (h)	V _{ef} (L)	E _B (%)	t _{des} (h)	R _{rec} (%)
1º	Cu(II)	0,2	(a)			74,7	1,1	
	Zn(II)	2,1	3,6	11,8	3,5	30,7	1,0	94,8
	Ni(II)	4,1	2,8			24,7	1,0	87,7
2º	Cu(II)		(a)					
	Zn(II)		1,5		0,2			
	Ni(II)		0,7					
1º	Cu(II)		(a)					
	Zn(II)		1,3		0,2			
	Ni(II)		0,7					

Condições experimentais: F = 4,5 mL min⁻¹; pH₀ = 5,3; m = 4,00 g; T = 25 °C; C_{0(Cu)} = 1,1 mg L⁻¹;

C_{0(Ni)} = 17,5 mg L⁻¹; C_{0(Zn)} = 8,1 mg L⁻¹; (a) concentração inferior à legislada

De acordo com as limitações acima referidas, apenas se fez o ajuste dos modelos para o primeiro ciclo de bioissorção. Os modelos conseguem prever o comportamento da bioissorção, exceptuando a zona de *overshoot* (Tabela 3.91 a Tabela 3.93). A maior variância é observada para o níquel.

Tabela 3.91 Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson para o sistema *P. canaliculata*/efluente A

		K _{YN} × 10 ² (h ⁻¹)	ζ _{YN} (h)	R ²	s ² × 10 ³
1º Ciclo	Cu(II)	210 ± 26	3,11 ± 0,07	0,993	3,6
	Zn(II) ^(a)	173 ± 8	3,34 ± 0,03	0,997	0,60

(a) Até ao *overshoot*

Tabela 3.92 Parâmetros do modelo de Thomas para o sistema *P. canaliculata*/efluente A

		k _{Th} × 10 ² (L h ⁻¹ mg ⁻¹)	q _{Th} (mg g ⁻¹)	R ²	s ² × 10 ³
1º Ciclo	Ni(II)	199 ± 74	3,64 ± 0,08	0,993	3,6
	Zn(II) ^(a)	314 ± 23	1,03 ± 0,04	0,985	2,1

(a) Até ao *overshoot*

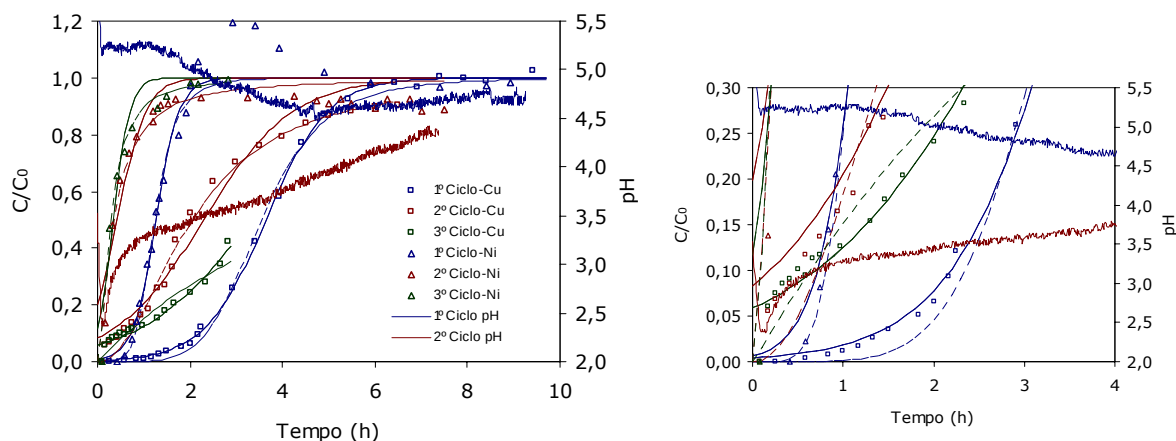
Tabela 3.93 Parâmetros do modelo de Yan para o sistema *P. canaliculata*/efluente A

		a_{Ya}	q_{Ya} (mg g ⁻¹)	R^2	$s^2 \times 10^3$
1º Ciclo	Ni(II)	$6,6 \pm 0,9$	$3,59 \pm 0,08$	0,991	4,40
	Zn(II) ^(a)	$5,43 \pm 0,07$	$1,780 \pm 0,005$	0,999	0,046

^(a) Até ao overshoot

3.6.4.3 Efluente B

As curvas de ruptura obtidas com o caudal de 4,6 mL min⁻¹ para o efluente B estão representadas na Figura 3.70. Verifica-se que as curvas apresentaram um comportamento similar aos ensaios para o sistema bi-componente contendo cobre e níquel. Para o primeiro ciclo de biossorção atingiu-se um tempo de ruptura de 1,4 h (Tabela 3.94), uma vez que a concentração do níquel é inferior à legislada. A partir do 1º ciclo notou-se um aumento progressivo da concentração dos metais à saída da coluna, com o tempo de operação.

**Figura 3.70** Curvas de ruptura para o sistema *P. canaliculata*/efluente B; ajuste dos modelos de Thomas (---), Yoon-Nelson (—) e Yan (.....)

É interessante referir que, apesar das saídas prematuras e semelhantes do cobre no segundo e terceiro ciclos, observou-se, após a primeira hora de operação, uma maior eficiência para o 3º ciclo. O overshoot do níquel detectado no primeiro ciclo não ocorreu nos ciclos seguintes.

Apesar de terem sido efectuados três ciclos de dessorção, apenas foram realizadas recolhas de amostras no primeiro ciclo de dessorção para medição da concentração dos metais (Figura 3.71).

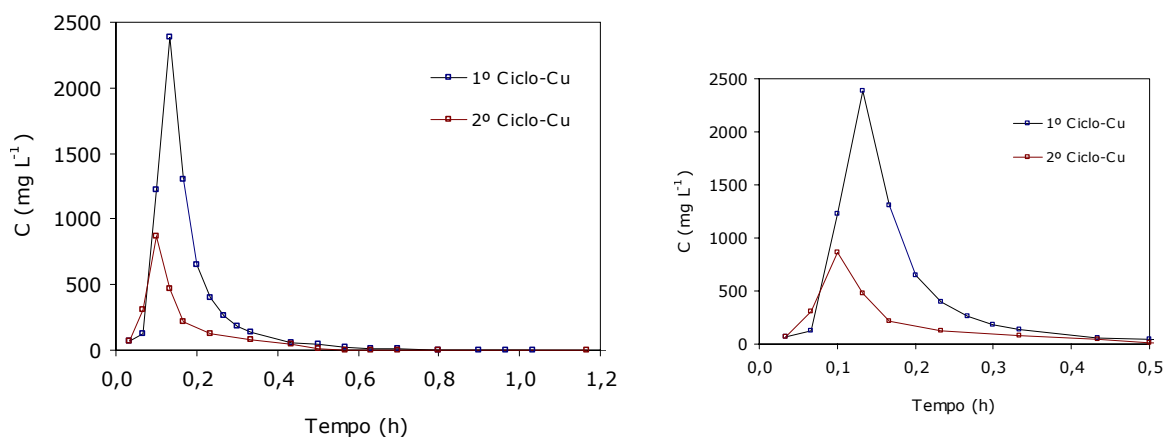


Figura 3.71 Curvas de dessorção correspondentes aos ensaios da Figura 3.70, para o efluente B

Tabela 3.94 Parâmetros obtidos experimentalmente para o sistema *P. canaliculata*/efluente B

Ciclo		Ciclo de biossorção				Ciclo de dessorção			
		q (mg g^{-1})	t_r (h)	t_e (h)	V_{ef} (L)	E_B (%)	t_{des} (h)	V_{el} (L)	R_{ec} (%)
1º	Cu(II)	40,9	1,4	8,0	6,1	40,5	1,9	1,4	98,0
	Ni(II)	0,4	(a)	9,0		10,0	...		...
2º	Cu(II)	19,8	...	...	...	32,3	1,2	0,8	81,7
	Ni(II)	0,07	(a)	...		2,7	...		...
3º	Cu(II)	7,1	...	...	...	56,3	...	...	...
	Ni(II)	0,2	(a)	...		17,1	...		...

Condições experimentais: $F = 11,2 \text{ mL min}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 5,3$; $m = 4,00 \text{ g}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$;

$C_{0(\text{Cu})} = 62,0 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{0(\text{Ni})} = 2,4 \text{ mg L}^{-1}$ (a) concentração inferior à legislada

Tabela 3.95 Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson para o sistema *P. canaliculata*/efluente B

		$K_{YN} \times 10^2$ (h ⁻¹)	ζ_{YN} (h)	R^2	$s^2 \times 10^3$
1º Ciclo	Cu(II)	151 ± 3	3,65 ± 0,02	0,999	0,13
Até overshoot	Ni(II)	401 ± 52	1,27 ± 0,04	0,974	5,4
2º Ciclo	Cu(II)	104 ± 9	2,30 ± 0,09	0,975	3,9
	Ni(II)	325 ± 64	0,43 ± 0,06	0,920	7,4
3º Ciclo	Cu(II)	83 ± 5	3,34 ± 0,09	0,966	0,44
Até 3h	Ni(II)	574 ± 136	0,35 ± 0,05	0,931	9,0

Tabela 3.96 Parâmetros do modelo de Thomas para o sistema *P. canaliculata*/efluente B

		$k_{Th} \times 10^2$ (L h ⁻¹ mg ⁻¹)	q_{Th} (mg g ⁻¹)	R^2	$s^2 \times 10^3$
1º Ciclo	Cu(II)	40,5 ± 0,8	38,1 ± 0,2	0,999	0,13
	Ni(II) ^(a)	2844 ± 366	0,50 ± 0,02	0,974	5,4
2º Ciclo	Cu(II)	28 ± 3	24 ± 1	0,975	3,9
	Ni(II)	2303 ± 451	0,17 ± 0,03	0,920	7,4
3º Ciclo	Cu(II)	22 ± 2	35 ± 1	0,966	0,44
Até 3h	Ni(II)	3687 ± 872	0,15 ± 0,02	0,931	9,0

^(a)Até ao overshoot**Tabela 3.97** Parâmetros do modelo de Yan para o sistema *P. canaliculata*/efluente B

		a_{Ya}	q_{Ya} (mg g ⁻¹)	R^2	$s^2 \times 10^3$
1º Ciclo	Cu(II)	5,3 ± 0,3	37,1 ± 0,4	0,998	0,54
	Ni(II) ^(a)	5,2 ± 0,7	0,49 ± 0,01	0,972	5,7
2º Ciclo	Cu(II)	2,09 ± 0,09	21,5 ± 0,5	0,992	1,1
	Ni(II)	1,5 ± 0,7	0,15 ± 0,02	0,938	3,5
3º Ciclo	Cu(II)	1,0 ± 0,1	55 ± 7	0,922	1,1
Até 3h	Ni(II)	1,8 ± 0,2	0,130 ± 0,008	0,987	1,7

^(a)Até ao overshoot

Vijayaraghavan *et al.* (2006) estudaram a viabilidade da utilização de *Sargassum wightii* para remover metais de dois efluentes da indústria de electrodeposição contendo principalmente níquel. Reutilizaram a biomassa em cinco ciclos, mantendo-se a capacidade de bioissorção entre 26 e 18 mg g⁻¹.

3.6.5 Conclusão

A alga *P. canaliculata* exibiu elevadas capacidades de bioissorção em coluna de leito fixo comparativamente com os valores reportados na bibliografia para o mesmo tipo de biomassa (Tabela 3.98).

Tabela 3.98 Capacidades máximas obtidas em coluna de leito fixo para alguns estudos com algas

Metal	Alga	q (mg g ⁻¹)	Pré-tratada	Referência
Cu	<i>Durvillaea potatorum</i>	86,4	CaCl ₂	(Yu e Kaewsarn, 1999)
	<i>Sargassum wightii</i>	52,6		(Vijayaraghavan e Prabu, 2006)
	<i>Pelvetia canaliculata</i>	84,2	...	Neste estudo
	<i>Sargassum filipendula</i>	38,2	CaCl ₂ e HCl	(Volesky <i>et al.</i> , 2003)
	<i>Sargassum sp.</i>	11,9		(Valdman <i>et al.</i> , 2001)
	<i>Turbinaria ornata</i>	68		(Vijayaraghavana <i>et al.</i> , 2005)
	<i>Ulva reticulata</i>	56,3		(Vijayaraghavan <i>et al.</i> , 2005a)
Zn	<i>Pelvetia canaliculata</i>	83,8	...	Neste estudo
	<i>Sargassum sp.</i>	21,0		(Valdman <i>et al.</i> , 2001)
	<i>Ulva reticulata</i>	77,7		(Senthilkumar <i>et al.</i> , 2006)
Ni	<i>Durvillaea potatorum</i>	66,3	CaCl ₂	(Yu e Kaewsarn, 2000)
	<i>Sargassum filipendula</i>	43,1	CaCl ₂	(Borba <i>et al.</i> , 2006)
	<i>Pelvetia canaliculata</i>	63,2	...	Neste estudo
	<i>Ulva reticulata</i>	46,5		(Vijayaraghavan <i>et al.</i> , 2005a)

A biomassa foi regenerada com HCl 0,1 mol L⁻¹ e reutilizada em três ciclos. As dessorções atingem eficiências próximas de 100%. Contudo, verifica-se com o aumento do número de ciclos uma diminuição na bioissorção, devido à gradual deterioração da alga.

Os resultados obtidos para o tratamento dos efluentes industriais mostraram que a eficiência do tratamento está directamente dependente das combinações e concentrações dos diferentes componentes existentes no efluente. Para se alcançar bons resultados é

essencial otimizar as condições operatórias para cada tipo de efluente. Para isso, é indispensável uma caracterização exaustiva do efluente. O efluente B apresentou no primeiro ciclo uma capacidade de bioissorção para o cobre de 41 mg g^{-1} .

Neste estudo foram usados modelos simples - Thomas, Yoon-Nelson e Yan - que se baseiam em dois parâmetros para modelar as curvas de bioissorção dinâmicas. A proximidade entre os dados experimentais e simulados valida os modelos para os sistemas mono-componente realizados em diferentes condições experimentais, multi-componente e efluentes reais, com exceção dos casos em que se verifica *overshooting*. Contudo, o modelo de Yan revelou ser o mais adequado na fase inicial dos ensaios.

Concluindo, este tipo de operação apresenta-se como uma alternativa viável para o tratamento de soluções contendo metais, considerando as altas eficiências de bioissorção e dessorção e os baixos custos. Os custos estão associados principalmente à recolha e transporte da biomassa.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

4.1 CONCLUSÕES

A análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier revelou a natureza complexa das algas, permitindo identificar os grupos funcionais e dar uma indicação sobre os possíveis grupos envolvidos na bio sorção. Foram identificados os grupos hidroxilo, carboxilo, sulfato, sulfonato, álcool, éter e amida. A comparação dos espectros das algas antes e após bio sorção sugere o envolvimento dos grupos carboxilo, amida, sulfato e sulfonato no processo de bio sorção.

As algas são um material morfologicamente heterogéneo, pouco poroso (porosidade de 2,8 a 5,6 %), com um tamanho médio dos poros na gama dos macroporos e mesoporos. A área superficial específica, com base no método de azul de metileno, segue a ordem: *Pelvetia canaliculata* > *Ascophyllum nodosum* > *Sargassum muticum* > *Fucus spiralis*. As algas possuem um total de grupos ácidos entre 3,4 (*Sargassum muticum*) e 4,5 mmol g⁻¹ (*Pelvetia canaliculata*) e constantes de ionização à volta de 3 e 10, correspondentes aos grupos carboxilo e hidroxilo, respectivamente.

O tempo de equilíbrio de bio sorção situa-se entre 1 e 2 h.

No processo distinguem-se duas fases: uma fase inicial bastante rápida com remoções superiores a 80 %, seguida de uma fase lenta até à saturação do bio sorvente. A cinética de bio sorção é bem descrita pelo modelo de pseudo 2ª ordem, indicando que as interações envolvidas entre os iões metálicos e a superfície das algas resultam de uma reacção química. As elevadas velocidades iniciais de bio sorção sugerem que a bio sorção ocorre preferencialmente na superfície das algas. O modelo de difusão HSDM também descreve de forma adequada a cinética de bio sorção, sugerindo a contribuição da difusão para o processo global. Os valores de difusividade variam entre $2,5 \times 10^{-10}$ (*Ascophyllum nodosum*/cobre) e 35×10^{-10} m² min⁻¹ (*Sargassum muticum*/níquel).

As capacidades de bio sorção mais elevadas foram observadas para a *Pelvetia canaliculata*, seguida da *Ascophyllum nodosum* e *Fucus spiralis* e, por último, a *Sargassum muticum*.

Relativamente aos iões metálicos, as capacidades de bio sorção no equilíbrio podem ser ordenadas da seguinte forma para a *Pelvetia canaliculata* e *Ascophyllum nodosum*: chumbo > cobre ~ cádmio > níquel ~ crómio ~ zinco. No caso do *Sargassum muticum* e da *Fucus spiralis* o crómio apresenta um valor ligeiramente superior ao zinco e ao níquel.

Todas as algas apresentam maior afinidade para o chumbo, com excepção da *Sargassum muticum*, que apresenta a maior afinidade para o níquel.

O planeamento experimental permitiu obter um modelo demonstrativo da influência de cada um dos factores e das suas interacções na eficiência da bio sorção. Nas gamas estudadas (temperatura entre 10 e 40 °C; pH entre 3,00 – 5,00; concentração inicial entre 50 e 150 mg L⁻¹ e entre 50 e 200 mg L⁻¹, para chumbo e cobre, respectivamente) o processo é linearmente afectado por todos os factores. A capacidade de bio sorção é altamente dependente da concentração inicial do metal, fortemente dependente do pH e ligeiramente dependente da temperatura.

As capacidades de bio sorção máximas são de 69,3 mg g⁻¹ e 180 mg g⁻¹ para o cobre e para o chumbo, respectivamente.

O ácido clorídrico é o eluente que em sistema fechado consegue conjugar uma boa eficiência de bio sorção com danos mínimos na biomassa.

No processo de des sorção, a eficiência é fortemente dependente da concentração do eluente, pouco dependente da razão entre a massa de alga a regenerar e o volume de eluente e independente do tempo de des sorção.

O equilíbrio de bio sorção de iões metálicos (cobre, chumbo, cádmio, zinco e níquel) pela *Pelvetia canaliculata* e *Ascomyllum nodosum* é bem representado pelo modelo de Langmuir, nos sistemas mono-componente. Os parâmetros do modelo indicam que a bio sorção é favorável ($0 < R_L < 1$) em todas as condições experimentais estudadas e mostram a elevada afinidade da biomassa para os iões metálicos (K_L varia entre 1,5 e 39 L mmol⁻¹). As capacidades máximas (mmol g⁻¹) a pH 5,0 decrescem de acordo com a seguinte ordem: cobre (1,23), chumbo (1,00) e cádmio (0,62) para a *A. nodosum* e cobre (1,24), chumbo (0,96), zinco (0,91), cádmio (0,79) e níquel (0,71) para a *P. canaliculata*.

De uma forma geral para baixas concentrações de equilíbrio a diferença entre as isotérmicas a pH 4,0 e 5,0 são pouco significativas. A influência da força iónica no equilíbrio é mais evidente para concentrações de equilíbrio elevadas (na zona de saturação), contudo para forças iónicas baixas (inferiores 0,1 mol L⁻¹) a influência da força iónica é pouco significativa. A utilização da alga após lavagem proporciona um aumento na eficiência de bio sorção em cerca de 17 %.

O modelo de Langmuir com inibição competitiva e o Langmuir-Freundlich são os que descrevem de forma mais adequada o equilíbrio de bio sorção de cobre, níquel e zinco pela *Pelvetia canaliculata* a pH 3,0 e pH 5,0, nos sistemas bi-componente.

As capacidades máximas (mmol g^{-1}) a pH 5,0 decrescem de acordo com a seguinte ordem: cobre/chumbo (1,22) e cobre/níquel (1,18), cobre/zinco (1,15), cádmio/chumbo (1,13), cobre/cádmio (0,93) e níquel/zinco (0,77).

O chumbo apresenta uma elevada afinidade para a *P. canaliculata*, em todos os sistemas contendo este metal; para os restantes sistemas que contêm cobre, este metal apresenta a maior afinidade; para o sistema níquel-zinco as afinidades são bastante próximas.

Os modelos de Thomas, Yoon-Nelson e Yan, foram ajustados aos resultados experimentais em coluna de leito fixo, originando um bom ajuste. Embora os valores das capacidades obtidas pelo modelo de Thomas sejam mais próximas dos experimentais, o modelo de Yan é o mais adequado, por prever melhor os tempos iniciais de operação.

As eficiências de remoção em sistema contínuo foram superiores às obtidas em sistema fechado, indicando que o equilíbrio poderá ser atingido de forma diferente.

A variação do caudal de alimentação ($4,6$ a $16,2 \text{ mL min}^{-1}$) provocou ligeiras alterações nas capacidades de biossorção, com excepção do níquel que, com o aumento do caudal, apresentou uma redução de 13 %.

O aumento do pH inicial do efluente provoca um aumento na capacidade de biossorção, embora nos ensaios com cobre não exista diferença entre o pH 4,0 e 5,0.

A influência da força iónica na corrente de alimentação é evidente mesmo para baixas forças iónicas ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$). Um aumento da força iónica de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, baixa de forma acentuada a capacidade de biossorção: 42, 72 e 78 % para o cobre, zinco e níquel, respectivamente.

As capacidades máximas observadas para o cobre, níquel e zinco são de 84,2, 83,8 e 67,4 mg g^{-1} .

Nos sistemas *Pelvetia canaliculata*/cobre-níquel e cobre-zinco ocorre o fenómeno de *overshoot*, provocado pela existência de diferentes afinidades dos metais pela biomassa.

No sistema *Pelvetia canaliculata*/níquel-zinco além de não se verificar *overshoot*, a capacidade total é aproximadamente igual à soma das capacidades registadas nos sistemas mono-componente, sugerindo a não competitividade entre os dois metais pelos centros activos.

No sistema *Pelvetia canaliculata*/cobre-níquel-zinco, os tempos de ruptura são semelhantes aos observados para os sistemas bi-componente, apresentando uma capacidade de bioissorção de $1,43 \text{ mmol L}^{-1}$.

Em geral, a recuperação dos íons metálicos com $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ apresenta eficiências próximas de 100 %. O estudo de regeneração realizado para três ciclos de bioissorção-dessorção mostra a diminuição da eficiência na coluna (em cerca de 28 % e 47 % para o primeiro e segundo ciclo, respectivamente), provocada por perda de massa e danificação da biomassa.

A aplicação do processo ao tratamento de dois efluentes industriais, em contínuo, mostrou a sua possível utilização em situações reais. Contudo, é fundamental otimizar todos os parâmetros operacionais de acordo com a especificidade de cada um dos efluentes, de forma a aumentar o desempenho do sistema.

As algas estudadas exibiram elevadas capacidades de bioissorção tanto em sistema fechado, como em sistema contínuo, comparativamente com os valores reportados na bibliografia para o mesmo tipo de biomassa.

4.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho forneceu informações muito significativas quanto ao processo de bioissorção estudado e à influência de determinadas variáveis. Porém, muitos aspectos importantes continuam ainda por esclarecer.

Sugerem-se os seguintes tópicos para desenvolvimento futuro do trabalho:

- Avaliação do desempenho dos bioissorventes com diferentes tipos de pré-tratamentos.
- Desenvolvimento de um procedimento mais adequado e eficaz para a titulação potenciométrica da biomassa.
- Estudo mais aprofundado do mecanismo de bioissorção.

- Estudo do desempenho do bioissorvente em colunas de leito fixo para baixas concentrações iniciais dos metais ($< 10 \text{ mg L}^{-1}$).
- Desenvolvimento/aplicação de modelos que descrevam melhor a realidade experimental, principalmente para o sistema em contínuo.
- Estudo mais aprofundado da regeneração da biomassa para vários ciclos de bioissorção/dessorção, dando relevo ao compromisso entre a eficiência de dessorção e a deterioração da biomassa.
- Identificação dos principais interferentes presentes nos efluentes reais e avaliação do seu efeito (inibidor ou potenciador) na bioissorção.
- Avaliação da remoção de outros elementos que são usualmente encontrados nos efluentes das indústrias geradoras de efluentes contendo iões metálicos.
- Realização de estudos cinéticos e de equilíbrio com efluentes reais.
- Estudo da aplicabilidade como bioissorventes de outras macroalgas castanhas abundantes em Portugal continental, como por exemplo a *Laminaria hyperborea*, *Bifurcaria bifurcata*, *Himanthalia elongata*, *Stypocaulon scoparium* e *Zonaria tournefortii*.
- Estudo económico que fundamente as perspectivas promissoras da utilização deste bioissorvente à escala industrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akar, T. e Tunalı, S. (2006) Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) ions from an aqueous solution. *Bioresource Technology* 97(15), 1780-1787.
- Aksu, Z. (2001) Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. *Separation and Purification Technology* 21(3), 285-294.
- Aksu, Z. (2002) Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry* 38(1), 89-99.
- Aksu, Z. e Acikel, U. (2000) Modelling of a single-staged bioseparation process for simultaneous removal of iron(III) and chromium(VI) by using *Chlorella vulgaris*. *Biochemical Engineering Journal* 4(3), 229-238.
- Aksu, Z. e Açikel, U. (1999) A single-staged bioseparation process for simultaneous removal of copper (II) and chromium (VI) by using *C. vulgaris*. *Process Biochemistry* 34, 589-599.
- Aksu, Z., Acikel, U., Kabasakal, E. e Tezer, S. (2002) Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium(VI) and nickel(II) onto dried activated sludge. *Water Research* 36(12), 3063-3073.
- Aksu, Z. e Cagatay, S.S. (2006) Investigation of biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye by dried *Rhizopus arrhizus* in batch and continuous systems. *Separation and Purification Technology* 48(1), 24-35.
- Aksu, Z. e Dönmez, G. (2006) Binary biosorption of cadmium (II) and nickel(II) onto dried *Chlorella vulgaris*: Co-ion effect on mono-component isotherm parameters. *Process Biochemistry* 41, 860-868.
- Aksu, Z. e Gönen, F. (2004) Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry* 39(5), 599-613.
- Al-Rub, F.A.A., El-Naas, M.H., Benyahia, F. e Ashour, I. (2004) Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells. *Process Biochemistry* 39(11), 1767-1773.
- Aldor, I., Fourest, E. e Volesky, B. (1995) Desorption of cadmium from algal biosorbent. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 73, 516-522.
- Allen, T. e Yu, L. (2002) Low cost response surface methods for and from simulation optimization. *Quality and Reliability Engineering International* 18(1), 5-17.
- Amorim, W.B., Hayashi, A.M., Pimentel, P.F. e Silva, M.G.C. (2003) A study of the process of desorption of hexavalent chromium. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 20(3), 283-289.
- Andrade, A.D., Rollemberg, M.C.E. e Nobrega, J.A. (2005) Proton and metal binding capacity of the green freshwater alga *Chaetophora elegans*. *Process Biochemistry* 40(5), 1931-1936.
- Annadurai, G. e Sheeja, R.Y. (1998) Use of Box-Behnken design of experiments for adsorption of verofix red using biopolymer. *Bioprocess Engineering* 18, 463-466.
- Antunes, W.M., Luna, A.S., Henriques, C.A. e da Costa, A.C.A. (2003) An evaluation of copper biosorption by a brown seaweed under optimized conditions. *Electronic Journal of Biotechnology* 6(3), 174-184.
- APHA, AWWA e AWWA (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington, DC: American Public Health Association.
- Araujo, R., Barbara, I., Sousa-Pinto, I. e Quintino, V. (2005) Spatial variability of intertidal rocky shore assemblages in the northwest coast of Portugal. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 64(4), 658-670.
- Araujo, R., Sousa-Pinto, I., Barbara, I. e Quintino, V. (2006) Macroalgal communities of intertidal rock pools in the northwest coast of Portugal. *Acta Oecologica* 30(2), 192-202.

- Ardre, F. (1970) Contribution à l'étude des algues marines du Portugal I. La Flore. *Portugalia Acta Biologica* 10(1-423).
- Ardre, F. (1971) Contribution à l'étude des algues marines du Portugal II. Ecologie et Chorologie. *Bulletin du Centre d'Etudes et de Recherches Scientifiques Biarritz* 8(3), 359-574.
- Atkinson, B.W., Bu, F. e Kasan, H.C. (1998) Considerations for application of biosorption technology to remediate meta-contaminated industrial effluents. *Water SA* 24(2), 129-136.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Brickc, R.M. e Adrian, D.D. (1999) A review of potentially low-sorbents for heavy metals. *Water Research* 33(11), 2469-2479.
- Benguella, B. e Benaissa, H. (2002) Effects of competing cations on cadmium biosorption by chitin. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 201(1-3), 143-150.
- Boaventura, D., Ré, P., Fonseca, L.C. e Hawkins, S.J. (2002) Intertidal rocky shore communities of the continebtl Portuguese coast: Analysis of distribution patterns. *Marine Ecology* 23(1), 69-90.
- Bohart, G.S. e Adams, E.Q. (1920) Some aspects of the behaviour of charcoal with respect to chlorine. *Journal American Chemical Society* 42(3), 523-544.
- Bold, H.C. e Wynne, M.J. (1985) *Introduction to the algae*. Prentice-Hall, Inc.
- Borba, C.E., Guirardello, R., Silva, E.A., Veit, M.T. e Tavares, C.R.G. (2006) Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves. *Biochemical Engineering Journal* 30(2), 184-191.
- Box, G.E.P. e Draper, N.R. (1987) *Empirical Model-Building and Response Surfaces*. New York: John Wiley & Sons.
- Box, G.E.P., Hunter, W.G. e Hunter, J.S. (1978) *Statistics for experimenters. An Introduction to Design Data Analysis, and Model Building*. New York: John Wiley & Sons.
- Brady, J.M. e Tobin, J.M. (1995) Binding of hard and soft metal ions to *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzyme and Microbial Technology* 17(9), 791-796.
- Braga, J. e Morgado, E. (2007) *Guia do Ambiente - Empresas, Competitividade e Desenvolvimento Sustentável*. Monitor - Projectos e Edições, Lda.
- Butler, J.A.V. e Ockrent, C. (1930) Studies in Electrocapillarity. III. Vol. 34, pp. 2841-2859.
- Calace, N., Nardi, E., Petronio, B.M., Pietroletti, M. e Tosti, G. (2003) Metal ion removal from water by sorption on paper mill sludge. *Chemosphere* 51(8), 797-803.
- Carmona, M.E.R., da Silva, M.A.P. e Ferreira Leite, S.G. (2005) Biosorption of chromium using factorial experimental design. *Process Biochemistry* 40(2), 779-788.
- Carvalho, L.R. e Roque, N.F. (2000) Halogenated and/or sulfated phenols from marine macroalgae. *Química Nova* 23(6), 757-764.
- Carvalho, R.P., Chong, K.H. e Volesky, B. (1995) Evaluation of the Cd, Cu, and Zn Biosorption in Two-Metal Systems Using an Algal Biosorbent. *Biotechnology Progress* 11(1), 39-44.
- Cetinkaya Donmez, G., Aksu, Z., Ozturk, A. e Kutsal, T. (1999) A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. *Process Biochemistry* 34(9), 885-892.
- Chauhan, B. e Gupta, R. (2004) Application of statistical experimental design for optimization of alkaline protease production from *Bacillus* RGR-14. *Process Biochemistry* 39, 2115-2122.
- Chen, X.C., Wang, Y.P., Lin, Q., Shi, J.Y., Wu, W.X. e Chen, Y.X. (2005) Biosorption of copper(II) and zinc(II) from aqueous solution by *Pseudomonas putida* CZ1. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 46(2), 101-107.
- Chojnacka, K., Chojnacki, A. e Gorecka, H. (2005) Biosorption of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. *Chemosphere* 59(1), 75-84.

- Chong, K.H. e Volesky, B. (1995) Description of two-metal biosorption equilibria by Langmuir-type models. *Biotechnology and Bioengineering* 47(4), 451-460.
- Chong, K.H. e Volesky, B. (1996) Metal biosorption equilibria in a ternary system. *Biotechnology and Bioengineering* 49(6), 629-638.
- Chu, K.H., Hashim, M.A., Phang, S.M. e Samuel, V.B. (1997) Biosorption of cadmium by algal biomass: Adsorption and desorption characteristics. *Water Science and Technology* 35(7), 115-122.
- Cochrane, E.L., Lu, S., Gibb, S.W. e Villaescusa, I. (2006) A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media. *Journal of Hazardous Materials* 137(1), 198-206.
- Cooney, D.O. (1998) *Adsorption design for wastewater treatment*. Boca Raton: Lewis Publishers.
- Cordero, B., Lodeiro, P., Herrero, R. e Sastre de Vicente, M.E. (2004) Biosorption of Cadmium by *Fucus spiralis*. *Environmental Chemistry* 1(3), 180-187.
- Cossich, E.S. (2000) Biossorção de cromo (III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum sp.* Ph.D. thesis, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- Cossich, E.S., Tavares, C.R.G. e Ravagnani, T.M.K. (2002) Biosorption of chromim(III) by *Sargassum sp.* biomass. *Electronic Journal of Biotechnology* 5(2), 133-140.
- Costa, A.C.A., Mesquita, L.M.S. e Tornovsky, J. (1996) Batch and continuous heavy metals biosorption by a brown seaweed from a zinc-producing plant. *Minerals Engineering* 9(8), 811-824.
- Costa, A.C.A., Tavares, A.P.M. e França, F.P. (2001) The release of light from a brown seaweed (*Sargassum sp.*) during zinc biosorption in a continuous system. *Electronic Journal of Biotechnology* 4(3), 3-4.
- Crist, R.H., Oberholser, K., McGarrity, J., Crist, D.R., Johnson, J.K. e Brittsan, J.M. (1992) Interaction of metals and protons with algae. 3. Marine algae, with emphasis on lead and aluminium. *Environmental Science Technology* 26(3), 496-502.
- Cruz, C.C.V., da Costa, A.C.A., Henriques, C.A. e Luna, A.S. (2004) Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum sp.* biomass. *Bioresource Technology* 91(3), 249-257.
- Csikkel-Szolnoki, A., Báthori, M. e Blunden, G. (2000) Determination of elements in algae by different atomic spectroscopic methods. *Microchemical Journal* 67, 39-42.
- Dal Bosco, S.M., Jimenez, R.S. e Carvalho, W.A. (2004) Remoção da zeólita natural esolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre cátions e processo de dessorção. *Eclética Química* 29(1), 47-56.
- Davis, T.A., Llanes, F., Volesky, B. e Mucci, A. (2003a) Metal selectivity of *Sargassum sp.* and their alginates in relation to their L-guluronic acid content and conformation. *Environmental Science Technology* 37(2), 261-267.
- Davis, T.A., Volesky, B. e Mucci, A. (2003b) A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research* 37(18), 4311-4330.
- Davis, T.A., Volesky, B. e Vieira, R.H.S.F. (2000) *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Research* 34(17), 4270-4278.
- Deng, L., Su, Y., Su, H., Wang, X. e Zhu, X. (2006) Biosorption of copper(II) and lead(II) from aqueous solutions by nonliving algae *Cladophora fascicularis*: Equilibrium, kinetics and environmental effects. *Adsorption* 12, 267-277.
- Deng, L., Su, Y., Su, H., Wang, X. e Zhu, X. (2007) Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*. *Journal of Hazardous Materials* 143(1-2), 220-225.
- Deo, N. e Natarajan, K.A. (1998) Biodegradation of Some Organic Flotation Reagents by *Bacillus polymyxa*. *Bioremediation Journal* 2(3), 205-214.

- Dey, G., Mitra, A., Banerjee, R. e Maiti, B.R. (2001) Enhanced production of amylase by optimization of nutritional constituents using response surface methodology. *Biochemical Engineering Journal* 7, 227-231.
- Dias, M.A., Rosa, C.A., Linardi, V.R., Conte, R.A. e Castro, H.F. (2001) Application of factorial design to study of heavy metals biosorption by waste biomass from beverage distillery. *Applied Biochemistry and biotechnology* 92(1-3), 420-432.
- Diniz, F.M. e Martin, A.M. (1996) Use of response surface methodology to describe the combined effects of pH, temperature and E/S ratio on the hydrolysis of dogfish (*Squalus acanthias*) muscle. *International Journal of Food Science & Technology* 35(5), 419-426.
- Donmez, G. e Aksu, Z. (2002) Removal of chromium(VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species. *Process Biochemistry* 38(5), 751-762.
- Dunn, C.E. (1998) Seaweeds as hyperaccumulators. In *Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals*, pp. 119-125. Edited by R. Brooks. New York: CAB International.
- Eccles, H. (1995) Removal of heavy metals from effluent streams - Why select a biological process? *International Biodeterioration & Biodegradation* 35(1-3), 5-16.
- Fagundes-Klen, M.R., Ferri, P., Martins, T.D., Tavares, C.R.G. e Silva, E.A. (2007) Equilibrium study of the binary mixture of cadmium-zinc ions biosorption by the *Sargassum filipendula* species using adsorption isotherms models and neural network. *Biochemical Engineering Journal* 34(2), 136-146.
- Feng, D. e Aldrich, C. (2004) Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxima*. *Hydrometallurgy* 73(1-2), 1-10.
- Ferraz, A.I., Tavares, T. e Teixeira, J.A. (2004) Cr(III) removal and recovery from *Saccharomyces cerevisiae*. *Chemical Engineering Journal* 105(1-2), 11-20.
- Figueira, M.M., Volesky, B., Azarian, K. e Ciminelli, V.S.T. (2000a) Biosorption column performance with a metal mixture. *Environmental Science Technology* 34, 4320-4326.
- Figueira, M.M., Volesky, B. e Ciminelli, V.S.T. (1997) Assessment of interference in biosorption of a heavy metal. *Biotechnology and Bioengineering* 54(4), 344-350.
- Figueira, M.M., Volesky, B., Ciminelli, V.S.T. e Roddick, F.A. (2000b) Biosorption of metals in brown seaweed biomass. *Water Research* 34(1), 196-204.
- Fourest, E., Canal, C. e Roux, J.-C. (1994) Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*): pH control and cationic activation. *FEMS Microbiology Reviews* 14(4), 325-332.
- Fourest, E. e Roux, J.-C. (1992) Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: mechanisms and influence of pH. *Applied Microbiology and Biotechnology* 37(3), 399-403.
- Fourest, E. e Volesky, B. (1996) Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*. *Environmental Science Technology* 30, 277-282.
- Franca, F.P., Tavares, A.P.M. e da Costa, A.C.A. (2002) Calcium interference with continuous biosorption of zinc by *Sargassum* sp. (Phaeophyceae) in tubular laboratory reactors. *Bioresource Technology* 83(2), 159-163.
- Francis, F., Sabu, A., Nampoothiri, K.M., Sumitra, R., Ghosh, S., Szakacs, G. e Pandey, A. (2003) Use response surface methodology for optimizing process parameters for the production of α -amylase by *Aspergillus oryzae*. *Biochemical Engineering Journal* 15, 107-115.
- Freundlich, H.M.F. (1906) Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 57, 385-470.
- Fritz, W. e Schlunder, E.-U. (1974) Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon. *Chemical Engineering Science* 29, 1279-1282.
- Gavrilescu, M. (2004) Removal of heavy metals from the environment by biosorption. *Engineering in Life Sciences* 4(3), 219-232.

- Gopal, M., Pakshirajan, K. e Swaminathan, T. (2002) Heavy Metal Removal by Biosorption Using *Phanerochaete chrysosporium*. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 1-3, 227-238.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A. e Vemeulen, T. (1966) Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 5, 212-223.
- Hamdy, A.A. (2000) Biosorption of Heavy Metals by Marine Algae. *Current Microbiology* 41(4), 232-238.
- Han, R., Zhang, J., Zou, W., Xiao, H., Shi, J. e Liu, H. (2006) Biosorption of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials* 133(1-3), 262-268.
- Hashim, M.A. e Chu, K.H. (2004) Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds. *Chemical Engineering Journal* 97(2-3), 249-255.
- Haug, A. (1961) The affinity of some divalent metals on the properties of alginate solutions II. *Acta Chemica Scandinavica* 15, 1794-1795.
- He, L.M. e Tebo, B.M. (1998) Surface charge properties of and Cu(II) adsorption by spores of the marine *Bacillus* sp. Strain SG-1. *Applied and Environmental Microbiology* 64(3), 1123-1129.
- Helferich, F. (1962) *Ion Exchange*. New York: MacGraw-Hill Book Company.
- Herrero, R., Cordero, B., Lodeiro, P., Rey-Castro, C. e Sastre de Vicente, M.E. (2006) Interactions of cadmium(II) and protons with dead biomass of marine algae *Fucus* sp. *Marine Chemistry* 99(1-4), 106-116.
- Ho, Y.S. (2008) Bibliometric analysis of biosorption technology in water treatment research from 1991 to 2004. *International Journal of Environment and Pollution* 33(1-4), em impressão.
- Ho, Y.S., Ng, J.C.Y. e McKay, G. (2000) Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review. *Separation and Purification Methods* 29 (2), 189-232.
- Ho, Y.S., Wase, D.A.J. e Forster, C.F. (1996) Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by *sphagnum* moss peat. *Environmental Technology* 17 (1), 71-77.
- Holan, Z.R. e Volesky, B. (1994) Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering* 43(11), 1001-1009.
- Holan, Z.R., Volesky, B. e Prasetyo, I. (1993) Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering* 41(8), 819-825.
- Honrado, J., Pereira, R. e Araújo, R. (2002) Classification and mapping of terrestrial and intertidal vegetation in the atlantic coast of northern Portugal. In *Litoral 2002, The changing coast. Eurocoast/EUCC* Porto, Portugal.
- Huang, C.-p., Huang, C.-p. e Morehart, A.L. (1990) The removal of Cu(II) from dilute aqueous solutions by *Saccharomyces cerevisiae*. *Water Research* 24(4), 433-439.
- INE (2006) Estatística do Ambiente 2005. Instituto Nacional de Estatística.
- INPRI (2003) Estudo de Inventariação de Resíduos Industriais, Relatório Síntese. Instituto de Resíduos.
- Itoh, M., Yuasa, M. e Kobayashi, T. (1975) Adsorption of metal ions on yeast cells at varied cell concentrations. *Plant Cell Physiology* 16, 1167-1169.
- Jain, J.S. e Snoeyink, V.L. (1973) Adsorption from bisolute systems on active carbon. *Journal Water Pollution Control Federation* 45, 2463.
- Jalali, R., Ghafourian, H., Asef, Y., Davarpanah, S.J. e Sepehr, S. (2002) Removal and recovery of lead using nonliving biomass of marine algae. *Journal of Hazardous Materials* 92(3), 253-262.
- Jeffers, T.H., Bennett, P.G. e Corwin, R.R. (1993) Biosorption of metal contaminants using immobilized biomass-field studies. Bureau of Mines.
- Kadukova, J. e Vircikova, E. (2005) Comparison of differences between copper bioaccumulation and biosorption. *Environment International* 31(2), 227-232.

- Kaewprasit, C., E. Hequet, E., Abidi, N. e Gurlot, J.P. (1998) Quality measurements. Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement: Part I. Methodology. *The Journal of Cotton Science* 2, 164-173.
- Kaewsarn, P. (2002) Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine algae *Padina sp.* *Chemosphere* 47(10), 1081-1085.
- Kaewsarn, P. e Yu, Q. (2001) Cadmium(II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina sp.* *Environmental Pollution* 112(2), 209-213.
- Kalyani, S., Srinivasa Rao, P. e Krishnaiah, A. (2004) Removal of nickel (II) from aqueous solutions using marine macroalgae as the sorbing biomass. *Chemosphere* 57(9), 1225-1229.
- Kannan, N. e Sundaram, M.M. (2001) Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - a comparative study. *Dyes and Pigments* 51(1), 25-40.
- Karthikeyan, S., Balasubramanian, R. e Iyer, C.S.P. (2007) Evaluation of the marine algae *Ulva fasciata* and *Sargassum sp.* for the biosorption of Cu(II) from aqueous solutions. *Bioresource Technology* 98(2), 452-455.
- Keinath, T.M. e Weber, J.W.J. (1968) A predictive model for the design of fluid-bed adsorbers. *Journal WPCF* 40(5), 741-765.
- Keskinkan, O., Goksu, M.Z.L., Basibuyuk, M. e Forster, C.F. (2004) Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*). *Bioresource Technology* 92(2), 197-200.
- Keskinkan, O., Goksu, M.Z.L., Yuceer, A., Basibuyuk, M. e Forster, C.F. (2003) Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*). *Process Biochemistry* 39(2), 179-183.
- Khezami, L. e Capart, R. (2005) Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials* 123(1-3), 223-231.
- Kiefer, E., Sigg, L. e Schosseler, P. (1997) Chemical and spectroscopic characterization of algae surfaces. *Environmental Science Technology* 31.
- Kim, W.C., Lee, D.Y., Lee, C.H. e Kim, C.W. (2004) Optimization of narirutin extraction during washing step of the pectin production from citrus peels. *Journal of Food Engineering* 63, 191-197.
- Klimmek, S., Stan, H.J., Wilke, A., Bunke, G. e Buhholz, R. (2001) Comparative analysis of the biosorption of cadmium, lead, nickel, and zinc by algae. *Environmental Science Technology* 35, 4283-4288.
- Kratochvíl, D. (1997) A study of the metal biosorption process utilizing *Sargassum* seaweed biomass. Ph.D. thesis, McGill University, Montreal.
- Kratochvil, D. e Volesky, B. (1998a) Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology* 16(7), 291-300.
- Kratochvil, D. e Volesky, B. (1998b) Biosorption of Cu from ferruginous wastewater by algal biomass. *Water Research* 32(9), 2760-2768.
- Kratochvil, D. e Volesky, B. (2000) Multicomponent biosorption in fixed beds. *Water Research* 34(12), 3186-3196.
- Kratochvil, D., Volesky, B. e Demopoulos, G. (1997) Optimizing Cu removal/recovery in a biosorption column. *Water Research* 31(9), 2327-2339.
- Kutsal, T. e Sag, Y. (1995) Biosorption of heavy metals by *Zoogloea ramigera*: Use of adsorption isotherms and a comparison of biosorption characteristics. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal* 60(1-3), 181-188.
- Kuyucak, N. e Volesky, B. (1989a) Accumulation of cobalt by marine alga. *Biotechnology and Bioengineering* 33(7), 809-814.
- Kuyucak, N. e Volesky, B. (1989b) Desorption of cobalt-laden algal biosorbent. *Biotechnology and Bioengineering* 33(7), 815-822.

- Lagergren, S. (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *kungliga svenska vetenskapsakademiens Handlingar* 24(4), 1-39.
- Langmuir, I. (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal American Chemical Society* 40, 1361-1403.
- Lao, C., Zeledon, Z., Gamisans, X. e Sole, M. (2005) Sorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions by a low-rank coal (leonardite). *Separation and Purification Technology* 45(2), 79-85.
- Lee, H.S. e Suh, J.H. (2003) Biosorption and elution of lead by Ca-loaded *Undaria pinnatifida*. In *KORUS 2003. The 17th Russian-Korean International Symposium*, Vol. 4, pp. 136-140. Science and Technology.
- Lee, H.S., Suh, J.H., Kim, I.B. e Yoon, T. (2004) Effect of aluminum in two-metal biosorption by an algal biosorbent. *Minerals Engineering* 17(4), 487-493.
- Lee, H.S. e Volesky, B. (1997) Interaction of light metals and protons with seaweed biosorbent. *Water Research* 31(12), 3082-3088.
- Leusch, A., Holan, Z.R. e Volesky, B. (1995) Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 62(3), 279-288.
- Leusch, A. e Volesky, B. (1995) The influence of film diffusion on cadmium biosorption by marine biomass. *Journal of Biotechnology* 43(1), 1-10.
- Lide, D.R. (1997) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. New York: CRC Press, Boca Raton.
- Lima, E.C. e Masini, J.C. (1999) Caracterização ácido-base da superfície de espécies mistas da alga *Spirulina* através de titulação potenciométrica e modelo de distribuição de sítios discretos. *Química Nova* 22(5), 679-683.
- Liu, Y.-g., Fan, T., Zeng, G.-m., Li, X., Tong, Q., Ye, F., Zhou, M., Xu, W.-h. e Huang, Y.-e. (2006) Removal of cadmium and zinc ions from aqueous solution by living *Aspergillus niger*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 16(3), 681-686.
- Lodeiro, P., Barriada, J.L., Herrero, R. e Sastre de Vicente, M.E. (2006a) The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: Kinetic and equilibrium studies. *Environmental Pollution* 142(2), 264-273.
- Lodeiro, P., Cordero, B., Barriada, J.L., Herrero, R. e Sastre de Vicente, M.E. (2005a) Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae. *Bioresource Technology* 96(16), 1796-1803.
- Lodeiro, P., Cordero, B., Grille, Z., Herrero, R. e Sastre de Vicente, M.E. (2004) Physicochemical studies of cadmium(II) biosorption by the invasive alga in Europe, *Sargassum muticum*. *Biotechnology and Bioengineering* 88(2), 237-247.
- Lodeiro, P., Herrero, R. e Vicente, M.E.S.d. (2006b) The use of protonated *Sargassum muticum* as biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials* 137(1), 244-253.
- Lodeiro, P., Rey-Castro, C., Barriada, J.L., Sastre de Vicente, M.E. e Herrero, R. (2005b) Biosorption of cadmium by the protonated macroalga *Sargassum muticum*: Binding analysis with a nonideal, competitive, and thermodynamically consistent adsorption (NICCA) model. *Journal of Colloid and Interface Science* 289(2), 352-358.
- López, J.L.C., Pérez, J.A.S. e Sevilla, J.M. (2004) Fermentation optimization for the production of lovastatin by *Aspergillus terreus*: use of response surface methodology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79, 1119-1126.
- Loukidou, M.X., Zouboulis, A.I., Karapantsios, T.D. e Matis, K.A. (2004) Equilibrium and kinetic modeling of chromium(VI) biosorption by *Aeromonas caviae*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 242(1-3), 93-104.
- Low, K.S., Lee, C.K. e Leo, A.C. (1995) Removal of metals from electroplating wastes using banana pith. *Bioresource Technology* 51(2-3), 227-231.
- Lu, W.K., Chiu, T.Y., Hung, S.H., Shih, I.L. e Chang, Y.N. (2004) Use of response surface methodology to optimize culture for production of poly-γ-glutamic acid by *Bacillus licheniformis*. *International Journal of Applied Science and Engineering* 2(1), 49-58.

- Luo, F., Liu, Y., Li, X., Xuan, Z. e Ma, J. (2006) Biosorption of lead ion by chemically-modified biomass of marine brown algae *Laminaria japonica*. *Chemosphere* 64(7), 1122-1127.
- Mackie, J.S. e Meares, P. (1955) The Diffusion of Electrolytes in a Cation-Exchange Resin Membrane. I. Theoretical. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* (1934-1990) 232(1191), 498-509.
- Mameri, N., Boudries, N., Addour, L., Belhocine, D., Lounici, H., Grib, H. e Pauss, A. (1999) Batch zinc biosorption by a bacterial nonliving *Streptomyces rimosus* biomass. *Water Research* 33(6), 1347-1354.
- Martinez, M., Miralles, N., Hidalgo, S., Fiol, N., Villaescusa, I. e Poch, J. (2006) Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste. *Journal of Hazardous Materials* 133(1-3), 203-211.
- Martins, B.L., Cruz, C.C.V., Luna, A.S. e Henriques, C.A. (2006) Sorption and desorption of Pb^{2+} ions by dead *Sargassum* sp. biomass. *Biochemical Engineering Journal* 27(3), 310-314.
- Matheickal, J.T. e Yu, Q. (1999) Biosorption of lead(II) and copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of Australian marine algae. *Bioresource Technology* 69(3), 223-229.
- Matheickal, J.T., Yu, Q. e Woodburn, G.M. (1999) Biosorption of cadmium(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea potatorum*. *Water Research* 33(2), 335-342.
- McHugh, D.J. (2003) A guide to the seaweed industry Report 92-5-104958-0. FAO Fisheries Technical.
- Mehta, S.K. e Gaur, J.P. (2001a) Characterization and optimization of Ni and Cu sorption from aqueous solution by *Chlorella vulgaris*. *Ecological Engineering* 18(1), 1-13.
- Mehta, S.K. e Gaur, J.P. (2001b) Characterization and optimization of Ni and Cu sorption from aqueous solution by *Chlorella vulgaris*. *Ecological Engineering* 18, 1-13.
- Mehta, S.K. e Gaur, J.P. (2005) Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: progress and prospects. *Critical Reviews in Biotechnology* 25, 113-152.
- Montgomery, D.C. (1991) *Design and analysis of experiments*. New York: John Wiley & Sons.
- Murphy, V., Hughes, H. e McLoughlin, P. (2007) Cu(II) binding by dried biomass of red, green and brown macroalgae. *Water Research* 41(4), 731-740.
- Nagarajan, G. e Natarajan, K. (1999) The use of Box-Behnken design of experiments to study in vitro salt tolerance by *Pisolithus tinctorius*. *World Journal of Microbiology & Biotechnology* 15, 197-203.
- Neale, G.H. e Nader, W.K. (1973) Prediction of transport processes within porous media: Diffusive flow processes within an homogeneous swarm of spherical particles. *AIChE Journal* 19(1), 112-119.
- Neto, A. (2001) Macroalgal species diversity and biomass of subtidal communities of São Miguel (Azores). *Journal Helgoland Marine Research* 55(2), 101-111.
- Nieboer, E. e Richardson, D.H.S. (1980) The replacement of the nondescript term 'heavy metals' by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environmental Pollution Series B: Chemical and Physical* 1, 3-26.
- Niu, H., Xu, X.S., Wang, J.H. e Volesky, B. (1993) Removal of lead from aqueous solutions by *Penicillium* biomass. *Biotechnology and Bioengineering* 42(6), 785-787.
- Ozdemir, G., Ozturk, T., Ceyhan, N., Isler, R. e Cosar, T. (2003) Heavy metal biosorption by biomass of *Ochrobactrum anthropi* producing exopolysaccharide in activated sludge. *Bioresource Technology* 90(1), 71-74.
- Ozturk, A., Artan, T. e Ayar, A. (2004) Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by *Streptomyces coelicolor* A3(2). *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 34(2), 105-111.
- Pagnanelli, F., Esposito, A., Toro, L. e Veglio, F. (2003) Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model. *Water Research* 37(3), 627-633.

- Pagnanelli, F., Esposito, A. e Veglio, F. (2002a) Multi-metallic modelling for biosorption of binary systems. *Water Research* 36(16), 4095-4105.
- Pagnanelli, F., Toro, L. e Veglio, F. (2002b) Olive mill solid residues as heavy metal sorbent material: a preliminary study. *Waste Management* 22(8), 901-907.
- Pagnanelli, F., Trifoni, M., Beolchini, F., Esposito, A., Toro, L. e Veglio, F. (2001) Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems. *Process Biochemistry* 37(2), 115-124.
- Pagnanelli, F., Veglio, F. e Toro, L. (2004) Modelling of the acid-base properties of natural and synthetic adsorbent materials used for heavy metal removal from aqueous solutions. *Chemosphere* 54(7), 905-915.
- Palminha, F.P. (1951) Contribuição para o estudo das algas marinhas portuguesas I. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Ciências Naturais* 2(3), 226-250.
- Park, D., Yun, Y.-S. e Park, J.M. (2005) Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia sp.* *Chemosphere* 60(10), 1356-1364.
- Park, D., Yun, Y.-S., Yim, K.H. e Park, J.M. (2006) Effect of Ni(II) on the reduction of Cr(VI) by *Ecklonia* biomass. *Bioresource Technology* 97(14), 1592-1598.
- Paskins-Hurlburt, A.J., Tanaka, Y. e Skoryna, S.C. (1976) Carrageenan and the binding of lead. *Botanica Marine* 19, 327-328.
- Pavasant, P., Apiratikul, R., Sungkhum, V., Suthiparinyanont, P., Wattanachira, S. e Marhaba, T.F. (2006) Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology* 97(18), 2321-2329.
- Pearson, R.G. (1963) Hard and soft acids and bases. *Journal of American Chemical Society* 85, 3533-3539.
- PNAPRI (2000) Guia Técnico sectorial - Sector da metalurgia e metalomecânica, Elaborado no âmbito do Plano Nacional de Prevenção dos Resíduos Industriais. Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial.
- PNI (2004) Investigação e desenvolvimento nas tecnologias do mar. Extracto do relatório: "O Oceano, Um Desígnio Nacional para o Século XXI". Comissão Estratégica dos Oceanos, Plano Nacional de Inovação.
- Puranik, P.R. e Paknikar, K.M. (1997) Biosorption of lead and zinc from solutions using *Streptovercillium cinnamoneum* waste biomass. *Journal of Biotechnology* 55(2), 113-124.
- Qingbiao, L., Songtao, W., Gang, L., Xinkai, L., Xu, D., Daohua, S., Hu, Y. e Yili, H. (2004) Simultaneous biosorption of cadmium (II) and lead (II) ions by pretreated biomass of *Phanerochaete chrysosporium*. *Separation and Purification Technology* 34(1-3), 135-142.
- Quek, S.Y. e Al-Duri, B. (2007) Application of film-pore diffusion model for the adsorption of metal ions on coir in a fixed-bed column. *Chemical Engineering and Processing* 46(5), 477-485.
- Raize, O., Argaman, Y. e Yannai, S. (2004) Mechanisms of biosorption of different heavy metals by brown marine macroalgae. *Biotechnology and Bioengineering* 87(4), 451-458.
- Ramírez, J., Gutierrez, H. e Gschaedler, A. (2001) Optimization of astaxanthin production by *Phaffia rhodozyma* through factorial design and response surface methodology. *Journal of Biotechnology* 88, 259-286.
- Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y. e Le Cloirec, P. (2002) Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Science Technology* 36(9), 2067-2073.
- Redlich, O. e Peterson, D.L. (1959) A useful adsorption isotherm. *Journal of Physical Chemistry* 63, 1024.
- Rey-Castro, C., Herrero, R. e Sastre de Vicente, M.E. (2004) Surface charge and permeable gel descriptions of the ionic strength influence on proton binding to seaweed biomass. *Chemical Speciation and Bioavailability* 16(1/2), 61-69.

- Ricordel, S., Taha, S., Cisse, I. e Dorange, G. (2001) Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modelling. *Separation and Purification Technology* 24, 389-401.
- Robens, E., Krebs, K.-F., Meyer, K., Unger, K.K. e Dąbrowski, A. (2002) Progress in the standardisation of particle and surface characterisation. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects* 208, 253-257.
- Romera, E., González, F., Blázquez, M.L. e Muñoz, J. A. (2006) Biosorption with Algae: A Statistical Review. *Critical Reviews in Biotechnology* 26(4), 223-235.
- Rubin, E., Rodriguez, P., Herrero, R., Cremades, J., Barbara, I. e Vicente, M.S. (2005) Removal of methylene blue from aqueous solutions using as biosorbent *Sargassum muticum*: as invasive macrolaga in Europe. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80, 291-298.
- Rupérez, P. (2002) Mineral content of edible marine seaweeds. *Food Chemistry* 79, 23-26.
- Ruthven, D.M. (1984) *Principales of adsorption and desorption processes*. New York: John Wiley & Sons.
- Saeed, A. e Iqbal, M. (2003) Bioremoval of cadmium from aqueous solution by black gram husk (*Cicer arietinum*). *Water Research* 37(14), 3472-3480.
- Sag, Y., Kaya, A. e Kutsal, T. (1998) The simultaneous biosorption of Cu(II) and Zn(II) on *Rhizopus arrhizus*: application of the adsorption models. *Hydrometallurgy* 50(3), 297-314.
- Sanchez-Rodriguez, I., Huerta-Diaz, M.A., Choumiline, E., Holguin-Quinones, O. e Zertuche-Gonzalez, J.A. (2001) Elemental concentrations in different species of seaweeds from Loreto Bay, Baja California Sur, Mexico: implications for the geochemical control of metals in algal tissue. *Environmental Pollution* 114(2), 145-160.
- Sánchez, A., Ballester, A., Blazquez, M.L., Gonzalez, F., Munoz, J. e Hammami, A. (1999) Biosorption of copper and zinc by *Cymodocea nodosa*. *FEMS Microbiology Reviews* 23(5), 527-536.
- Santamarina, J.C., Klein, K.A., Wang, Y.H. e Prencke, E. (2002) Specific surface: determination and relevance. *Canadian Geotechnical Journal* 39, 233-241.
- Sawidis, T., Brown, M.T., Zachariadis, G. e Sratis, I. (2001) Trace metal concentrations in marine macroalgae from different bioopes in the Aegean Sea. *Environmental International* 27, 43-47.
- Schiewer, S. (1996) Multi-Metal ion exchange in biosorption. Ph.D. thesis, McGill University, Montreal.
- Schiewer, S. e Volesky, B. (1995) Modeling of the Proton-Metal Ion Exchange in Biosorption. *Environmental Science Technology* 29(12), 3049-3058.
- Seki, H. e Suzuki, A. (2002) Kinetic study of metal biosorption to a brown alga, *Kjellmaniella crassifolia*. *Journal of Colloid and Interface Science* 246(2), 259-262.
- Selatnia, A., Bakhti, M.Z., Madani, A., Kertous, L. e Mansouri, Y. (2004) Biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. *Hydrometallurgy* 75(1-4), 11-24.
- Senthilkumar, R., Vijayaraghavan, K., Thilakavathi, M., Iyer, P.V.R. e Velan, M. (2006) Seaweeds for the remediation of wastewaters contaminated with zinc(II) ions. *Journal of Hazardous Materials* 136(3), 791-799.
- Senthilkumar, R., Vijayaraghavan, K., Thilakavathi, M., Iyer, P.V.R. e Velan, M. (2007) Application of seaweeds for the removal of lead from aqueous solution. *Biochemical Engineering Journal* (33), 211-216.
- Severini, A., Derossi, A., Falcone, P., Baiano, A. e Massini, R. (2004) The study of acidifying of pickled "Cicorino" leaves using Response surface methodology. *Journal of food engineering* 62, 331-335.
- Sheng, P.X., Ting, Y.-P., Chen, J.P. e Hong, L. (2004) 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* 275(1), 131-141.

- Silva, E.A., Cossich, E.S., Tavares, C.G., Cardozo Filho, L. e Guirardello, R. (2003) Biosorption of binary mixtures of Cr(III) and Cu(II) ions by *Sargassum sp.* *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 20(3), 213-227.
- Silva, E.A., Cossich, E.S., Tavares, C.R.G., Filho, L.C. e Guirardello, R. (2002) Modeling of copper(II) biosorption by marine alga *Sargassum sp.* in fixed-bed column. *Process Biochemistry* 38(5), 791-799.
- Simonson, L., Salovaara, H. e Korhola, M. (2003) Response of wheat sourdough parameters to temperature, NaCl and sucrose variations, *Food Microbiology*, 20, 193-199, 2003. *Food Microbiology* 20(193-199), 2003.
- Sips, R. (1948) On the structure of a catalytic surface. *Journal of Chemical Physics* 16, 490-495.
- Smith, R.M. e Martell, A.E. (1976) *Critical stability constants*. New York: Plenum Press.
- Stirk, W.A. e Staden, J. (2002) Desorption of cadmium and the reuse of brown seaweed derived products as biosorbents. *Botanica Marina* 45, 9-16.
- Sunitha, K., Kim, Y.O., Lee, J.K. e Oh, T.K. (2000) Statistical optimization of seed induction conditions to enhance phytase production by recombinant *Escherichia coli*. *Biochemical Engineering Journal* 5, 51-56.
- Tan, K.F., Chu, K.H., Gupta, B.S. e Hashim, M.A. (2002) Studies on fixed-bed biosorption and elution of copper using polyvinyl alcohol-immobilized seaweed biomass. *Journal of Environmental Science and Health. Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* A37(9), 1621-1636.
- Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C. e Ho, Y.-S. (2005) Removal of lead(II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials* B123, 135-144.
- Teixeira, V.G., Coutinho, F.M.B. e Gomes, A.S. (2001) Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova* 24(6), 808-818.
- Teng, Y. e Timmer, V.R. (1996) Modeling nitrogen and phosphorus interactions in intensively managed nursery soil-plant systems. *Canadian Journal of Soil Science* 76, 523-530.
- Thomas, H.C. (1944) Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of the American Chemical Society* 66, 1664-1666.
- Thomas, W.J. e Crittenden, B. (1998) *Adsorption Technology & Design*. Butterworth-Heinemann.
- Tittley, I. e Neto, A. (2000) A provisional classification of algal-characterised rocky shore biotopes in the Azores. *Journal Hydrobiologia* 440(1-3), 19-25.
- Tsezos, M. (2001) Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development. *Hydrometallurgy* 59(2-3), 241-243.
- Tsezos, M. e Deutschmann, A.A. (1990) An investigation of engineering parameters for the use of immobilized biomass particles in biosorption. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 48(1), 29-39.
- Tsezos, M. e Volesky, B. (1981) Biosorption of uranium and thorium. *Biotechnology and Bioengineering* 23(3), 583-604.
- Tsui, M.T.K., Cheung, K.C., Tam, N.F.Y. e Wong, M.H. (2006) A comparative study on metal sorption by brown seaweed. *Chemosphere* 65(1), 51-57.
- Tunali, S., Cabuk, A. e Akar, T. (2006) Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil. *Chemical Engineering Journal* 115(3), 203-211.
- Valdman, E., Erijman, L., Pessoa, F.L.P. e Leite, S.G.F. (2001) Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum sp.* *Process Biochemistry* 36(8-9), 869-873.
- Valdman, E. e Leite, S.G.F. (2000) Biosorption of Cd, Zn and Cu by *Sargassum sp.* waste biomass. *Bioprocess and Biosystems Engineering* 22(2), 171-173.
- Veglio, F. e Beolchini, F. (1997) Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy* 44(3), 301-316.

- Vieira, R.H.S.F. e Volesky, B. (2000) Biosorption: a solution to pollution? *International Microbiology* 3, 17-24.
- Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanielu, K. e Velan, M. (2005a) Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column. *Chemosphere* 60(3), 419-426.
- Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K. e Velan, M. (2004) Removal of nickel(II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flow column. *Journal of Hazardous Materials* 113(1-3), 223-230.
- Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K. e Velan, M. (2005b) Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column. *Chemosphere* 60(3), 419-426.
- Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K. e Velan, M. (2006) Treatment of nickel containing electroplating effluents with *Sargassum wightii* biomass. *Process Biochemistry* 41(4), 853-859.
- Vijayaraghavan, K. e Prabu, D. (2006) Potential of *Sargassum wightii* biomass for copper(II) removal from aqueous solutions: Application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data. *Journal of Hazardous Materials* 137(1), 558-564.
- Vijayaraghavana, K., Jeganb, J., Palaniveluc, K. e Velan, M. (2005) Batch and column removal of copper from aqueous solution using a brown marine alga *Turbinaria ornata*. *Chemical Engineering Journal* 106, 177-184.
- Vílar, V.J.P. (2006) Remoção de íons metálicos em solução aquosa por resíduos da indústria de extração de agar. Ph.D. thesis, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
- Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.S. e Boaventura, R.A.R. (2006) Equilibrium and kinetic modelling of Cd(II) biosorption by algae *Gelidium* and agar extraction algal waste. *Water Research* 40(2), 291-302.
- Villaescusa, I., Fiol, N., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J. e Serarols, J. (2004) Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Research* 38(4), 992-1002.
- Volesky, B. (1990) *Biosorption of heavy metals*. Florida: CRC Press, Boca Raton.
- Volesky, B. (2001) Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy* 59(2-3), 203-216.
- Volesky, B. (2003) *Sorption and Biosorption*. Montreal: BV Sorbex, Inc.
- Volesky, B., Weber, J. e Park, J.M. (2003) Continuous-flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column. *Water Research* 37(2), 297-306.
- Wang, J. e Chen, C. (2006) Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances* 24(5), 427-451.
- Wang, S., Zhu, Z.H., Coomes, A., Haghseresht, F. e Lu, G.Q. (2005) The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. *Journal Colloid and Interface Science* 284, 440-446.
- Weber, W.J. e Morris, J.C. (1962) Advance in water pollution research: removal of biological resistant pollutions from wastewater by adsorption. In *Proceedings of the Conference on Water Pollution Symposium*, pp. 231-266. Pergamon Press.
- Weber, W.J.J. (1972) *Physicochemical Processes for a water quality control*. Wile-Interscience.
- Wheeler, A. (1951) Reaction and selectivity in catalytic pores. In *Advances in Catalysis*, p. 249. New York: Academic Press.
- Williams, C.J. e Edyvean, R.G.J. (1997) Ion exchange in nickel biosorption by seaweed materials. *Biotechnology Progress* 13(4), 424-428.
- Yan, G. e Viraraghavan, T. (2001) Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass. *Bioresource Technology* 78(3), 243-249.

- Yan, G. e Viraraghavan, T. (2003) Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*. *Water Research* 37(18), 4486-4496.
- Yan, G., Viraraghavan, T. e Chen, M. (2001) A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. *Adsorption Science and Technology* 19, 25-43.
- Yang, J. e Volesky, B. (1996) Intraparticle diffusivity of Cd ions in a new biosorbent material. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 66, 355-364.
- Yang, J. e Volesky, B. (1999) Biosorption of uranium on *Sargassum* biomass. *Water Research* 33(15), 3357-3363.
- Yu, Q. e Kaewsarn, P. (1999) Fixed-bed study for copper(II) removal from aqueous solutions by marine alga *Durvillaea potatorum*. *Environmental Technology* 20, 1005-1008.
- Yu, Q. e Kaewsarn, P. (2000) Adsorption of Ni^{2+} from aqueous solutions by pretreated biomass of marine macroalga *Durvillaea potatorum*. *Separation Science and Technology* 35(5), 689-701.
- Yu, Q., Kaewsarn, P. e Duong, L.R.V. (2000) Electron microscopy study of biosorbents from marine macro alga *Durvillaea potatorum*. *Chemosphere* 41, 589-594.
- Yu, Q., Matheickal, J.T., Yin, P. e Kaewsarn, P. (1999) Heavy metal uptake capacities of common marine macro algal biomass. *Water Research* 33(6), 1534-1537.
- Yun, Y.-S., Park, D., Park, J.M. e Volesky, B. (2001) Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass. *Environmental Science Technology* 35, 4353-4358.
- Zemke-White, W.L. e Ohno, M. (1999) World seaweed utilisation: An end-of-century summary. *Journal of Applied Phycology* 11, 369-376.
- Zhou, D., Zhang, L., Zhou, J. e Guo, S. (2004) Development of a fixed-bed column with cellulose/chitin beads to remove heavy-metal ions. *Journal of Applied Polymer Science* 94, 684-691.
- Zhou, J.L., Huang, P.L. e Lin, R.G. (1998) Sorption and desorption of Cu and Cd by macroalgae and microalgae. *Environmental Pollution* 101(1), 67-75.

ANEXOS

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	254
ÍNDICE DE TABELAS	254
A REAGENTES QUÍMICOS E EQUIPAMENTO	255
A.1 Reagentes químicos	255
A.2 Equipamento	256
B CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE.....	257
B.1 Titulação potenciométrica.....	257
B.2 Determinação da área superficial pelo método de azul de metileno.....	258
B.2.1 <i>Procedimento experimental</i>	258
B.2.2 <i>Cinética de bioissorção</i>	259
B.2.3 <i>Isotérmicas de equilíbrio</i>	261
C ANÁLISE ESTATÍSTICA	265
C.1 Comparação dos modelos.....	265
C.2 Planeamento experimental – Análise estatística	266
C.3 Sistemas de equilíbrio bi-componente – Análise estatística	267
D EQUILÍBRIO DE BIOSSORÇÃO	269
D.1 Comparação dos modelos.....	269

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura B.1 Cinética de bioissorção de azul de metileno na alga <i>P. canaliculata</i> ; ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem	259
Figura B.2 Isotérmicas de equilíbrio de bioissorção de azul de metileno; ajuste do modelo de Langmuir.....	261
Figura B.3 Isotérmica de equilíbrio de bioissorção de azul de metileno pelo <i>S. muticum</i> , para baixas concentrações de equilíbrio; ajuste do modelo de Langmuir	262
Figura B.4 Comparação entre ensaios com suspensões centrifugadas e não centrifugadas para a <i>F. spiralis</i>	263
Figura D.1 Comparação entre as capacidades de equilíbrio experimentais e teóricas referentes aos modelos de Langmuir LA, LB, LC e L-F, para o sistema Cu(II)-Cd(II) a pH 5,0 e 3,0 (incluindo desvio de 20 %)	269
Figura D.2 Comparação entre as capacidades de equilíbrio experimentais e teóricas referentes aos modelos de Langmuir LA, LB, LC e L-F, para o sistema Cu(II)-Pb(II) a pH 5,0 e 3,0 (incluindo desvio de 20 %)	270
Figura D.3 Comparação entre as capacidades de equilíbrio experimentais e teóricas referentes aos modelos de Langmuir LA, LB, LC e L-F, para o sistema Cu(II)-Ni(II) a pH 5,0 e 3,0 (incluindo desvio de 20 %)	271
Figura D.4 Comparação entre as capacidades de equilíbrio experimentais e teóricas referentes aos modelos de Langmuir LA, LB, LC e L-F, para o sistema Cu(II)-Zn(II) a pH 5,0 e 3,0 (incluindo desvio de 20 %)	272
Figura D.5 Comparação entre as capacidades de equilíbrio experimentais e teóricas referentes aos modelos de Langmuir LA, LB, LC e L-F, para o sistema Cd(II)-Pb(II) a pH 5,0 e 3,0 (incluindo desvio de 20 %).....	273
Figura D.6 Comparação entre as capacidades de equilíbrio experimentais e teóricas referentes aos modelos de Langmuir LA, LB, LC e L-F, para o sistema Ni(II)-Zn(II) a pH 5,0 e 3,0 (incluindo desvio de 20 %)	274

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela A.1 Listagem dos reagentes químicos utilizados no decorrer do trabalho	255
Tabela B.1 Parâmetros do modelo cinético de pseudo 1ª ordem na remoção de azul de metileno	260
Tabela B.2 Parâmetros de ajuste do modelo cinético de pseudo 2ª ordem na remoção do azul de metileno.....	260
Tabela B.3 Comparação dos modelos pelo teste-F para a remoção do azul de metileno (para o nível de confiança de 95 %)	260
Tabela B.4 Parâmetros de ajuste ao modelo de Langmuir para a bioissorção de azul de metileno	261
Tabela B.5 Parâmetros de ajuste ao modelo de Langmuir para o <i>S. muticum</i> para baixas concentrações de equilíbrio	262
Tabela B.6 Área superficial específica determinada pelo método de azul de metileno.....	263
Tabela C.1 Análise da Variância – explicação dos parâmetros.....	266
Tabela D.1 Teste-F para o nível de confiança de 95 % para os sistemas bi-componente para a <i>P. canaliculata</i>	275

A Reagentes químicos e equipamento

A.1 Reagentes químicos

Tabela A.1 Listagem dos reagentes químicos utilizados no decorrer do trabalho

Nome	Fórmula	Pureza	Outras caract.	Marca	Utilização
EDTA	$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$			M&B	DB
Ácido clorídrico	HCl	p.a.	37%; d=1,19	Merck	DB, TP
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	p.a.	95-97%; d=1,84		DB
Cloreto de sódio	NaCl	p.a.		Merck	DB
Cloreto de cálcio bi-hidratado	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	p.a.		Merck	DB
Azul de metileno	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	Micr	Ref.1.15943.0025	Merck	AS
Cloreto de cádmio	$CdCl_2$	p.a.	99%	Sigma-Aldrich	CB
Cloreto de cobre bi-hidratado	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	p.a.	99%	Riedel-de Hæn	CB, EF
Cloreto de zinco	$ZnCl_2$	p.a.	98%	Merck	CB
Cloreto de níquel hexa-hidratado	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	p.a.	98%	AnalaR	CB
Cloreto de chumbo	$PbCl_2$	p.a.	98%	Sigma-Aldrich	CB, EF
Nitrato de crômio nano-hidartado	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	p.a.	98%	Merck	CB
Hidróxido de sódio	NaOH	p.a.	99%	Merck	CB, EB, DB, EF, CC
Nitrato de potássio	KNO_3	p.a.	99%	Merck	TP, EB, CC
Ácido nítrico	HNO_3	p.a. ultrapuro	65%; d=1,39 65%; d=1,39	Merck Merck	L TP
Brometo de potássio	KBr			Merck	AF
Hidróxido de potássio	KOH	Titrisol	0,1 mol L ⁻¹	Merck	TP
Hidrogenoftalato de potássio	$C_6H_4COOK \cdot COOH$	p.a.		Merck	TP

Legenda:

CB- ensaios cinéticos em batch
 EB-ensaios de equilíbrio em batch
 AS-determinação da área superficial
 DB-ensaios de dessorção em batch
 EF –ensaios do planeamento experimental
 CC – ensaios de contínuo
 TP- titulação potenciométrica
 L – lavagem de material
 AF – Análise FTIR

A.2 Equipamento

Agitador mecânico de peneiros: *Retsch, AS 200*

Almofariz eléctrico: *Retsch, RM*

Amostrador automático: *Gilson, FC 203B*

Analizador TOC: *Shimadzu Izasa, TOC-500A*

Balança analítica: *Mettler, AE 260*

Banho termostatzado: *Y6, Grant*

Bombas peristálticas: *Ismatec, Ecoline VC380*

Centrifuga *Eppendorf, Mini spin*

Condutivímetro: *WTW, LF 538*; eléctrodo: *Tetracon 325*

Difracrómetro a laser: *Coulter Counter, LS 230*

Espectrofotómetro de Absorção Atómica: *GBC 932 Plus, Austrália*

Espectrofotómetro de Absorção Atómica com forno atomização electrotérmica: *Analytik Jena, Zeenit 650*

Espectrofotómetro UV-VIS: *Unicam, Helios*

Espectrofotómetro de infravermelho: *Bomem, Arid-Zone™ 1540*

Estufa refrigerada: *Selecta, Hotcold-M*

Estufas: *Binder, WT* e *Memmert*

Lupa estereoscópica: *Nikon, SMZ-2T*

Medidor mutiparâmetros pH/ORP/EC/OD: *Hanna, HI 9828*

Medidores de pH e eléctrodos: *538, WTW*; eléctrodo: *C982501043* e *WTW, 730*; eléctrodo: *C982501043*

Microondas: *Anton Paar, Multiwave 300*

Microscópio electrónico de varrimento (SEM): *Jeol, JSM 35 C*

Moinho ultra-centrifugo: *Retsch, ZM 100*

Picnómetro: *Quatachrome, UPY-100*

Placas de agitação: *Heidolph, MR 300* e *Velp, Multi 15 Stirrer*

Porosímetro de mercúrio: *Quantachrome, Poremaster 60*

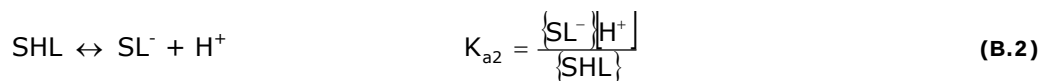
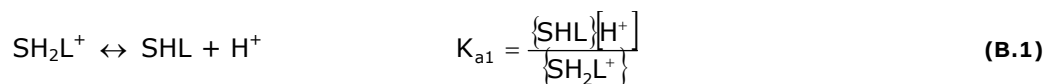
Pulverizador catódico: *Jeol, JFC 1100*

Sistema de titulação automático: *Metrohm, 702 SM Titrino*; agitador: *Metrohm, 728 stirrer*; eléctrodo pH: *Metrohm, 6.0232.100*

B Caracterização do biossorvente

B.1 Titulação potenciométrica

Considerando existência de dois tipos de grupos funcionais ácidos (H_2L^+ e HL) na superfície da alga (S), responsáveis pela biossorção dos cátions metálicos, podem-se escrever as seguintes reacções:



onde K_{a1} e K_{a2} são as constantes de dissociação aparentes. Os parêntesis $\{ \}$ referem-se à concentração da espécie em mmol g^{-1} de adsorvente e $[]$ à concentração em mmol L^{-1} .

Para determinar as constantes foi necessário calcular a carga superficial (Q_H , mmol g^{-1}) para cada ponto da curva de titulação, de acordo com a equação:

$$Q_H = \{SH_2L^+\} - \{SL^-\} = \frac{(C_B - C_A + [HO^-] + [H^+]) \times V_T}{m} \quad (B.3)$$

onde m é a massa de alga; V_T o volume total de solução; C_A é a concentração de ácido adicionado e C_B a concentração da base adicionada em mol L^{-1} .

Os valores experimentais foram ajustados ao modelo de distribuição contínua (Rey-Castro *et al.*, 2004), dado pela seguinte equação:

$$Q_H = \frac{Q_{H1}}{1 + (K_{a1}[H^+])^{\alpha_{H1}}} + \frac{Q_{H2}}{1 + (K_{a2}[H^+])^{\alpha_{H2}}} \quad (B.4)$$

onde Q_{H1} e Q_{H2} são a concentração máxima de grupos carboxilo e hidroxilo, respectivamente; α_H a medida de heterogeneidade global dos centros activos à espécie, que varia entre 0 (elevada) e 1.

B.2 Determinação da área superficial pelo método de azul de metileno

O azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$ com a massa molecular de $319,87 \text{ g mol}^{-1}$) em solução aquosa é um corante catiónico, $C_{16}H_{18}N_3S^+$.

A molécula de azul de metileno tem uma forma rectangular com as seguintes dimensões: $17 \text{ \AA} \times 7,6 \text{ \AA} \times 3,25 \text{ \AA}$. Esta molécula pode-se ligar à superfície do adsorvente em várias orientações, variando a área coberta por uma molécula:

- a) se a molécula se ligar à superfície do adsorvente pela sua maior face, a área coberta é cerca de $130 \text{ \AA}^2$ por molécula;
- b) se a molécula tiver uma inclinação ($65\text{-}70^\circ$) em relação à superfície em estudo, a área coberta é cerca de $66 \text{ \AA}^2$ por molécula;
- c) se a maior superfície da molécula estiver orientada perpendicularmente em relação à superfície do adsorvente, a área coberta é cerca de $24,7 \text{ \AA}^2$ por molécula (Santamarina *et al.*, 2002).

A área superficial específica é obtida de acordo com a seguinte fórmula:

$$A_s = \frac{q_L N_{AV} A_{AM}}{M} \times 10^{-20} \quad (\text{B.5})$$

onde A_s ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) é a área superficial específica, q_L (g soluto g^{-1} sólido) é a capacidade máxima determinada pela isotérmica de Langmuir, N_{AV} ($=6,02 \times 10^{23} \text{ molécula mol}^{-1}$) é o número de Avogadro, A_{AM} ($(\text{\AA})^2$) é a área ocupada por uma molécula de soluto e M_{AM} ($319,87 \text{ g mol}^{-1}$) é a massa molar do azul de metileno.

B.2.1 Procedimento experimental

Determinou-se o comprimento de onda para o qual a absorvância do azul de metileno (*Microscopy, Merck, ref. 1.15493.0025*) é máxima. Traçou-se o espectro de absorvância de uma solução de 10 mg L^{-1} que apresentou um máximo absorvância a 665 nm .

Determinou-se a curva de calibração a 665 nm . O reagente foi seco durante duas horas a 102°C . Partiu-se de uma solução padrão de 100 mg L^{-1} e efectuaram-se as diluições necessárias na gama de 0 a 5 mg L^{-1} .

Fez-se um estudo cinético para determinar o tempo de equilíbrio. Este estudo foi efectuado para as quatro algas. Adicionou-se $1,00 \text{ g}$ alga a $1,00 \text{ L}$ solução com uma concentração de aproximadamente 500 mg L^{-1} e colocou-se em agitação a 500 rpm . Foram retiradas amostras ao longo do tempo, até não haver variação na concentração final do azul de metileno. A alga foi separada por decantação e/ou centrifugação. Mediu-se o pH e ajustou-

se a cerca de 7,0 apenas na isotérmica para o *S. muticum*. Teve-se o cuidado de verificar se o pH era superior a 5, dado que a capacidade de adsorção não é afectada pelo pH na região entre 4 e 10 (Rubin *et al.*, 2005).

Conhecido o tempo de equilíbrio para cada alga passou-se para a realização das isotérmicas de adsorção. Pesou-se 0,10 g alga para um matraz e adicionou-se 100,0 mL de uma determinada concentração de azul de metileno entre 20 a 1000 mg L⁻¹.

B.2.2 Cinética de bioadsorção

Por observação da Figura B.1, conclui-se que ao fim de um tempo de contacto de cerca de 20 horas, o equilíbrio foi atingido, pelo que este foi considerado o tempo de equilíbrio.

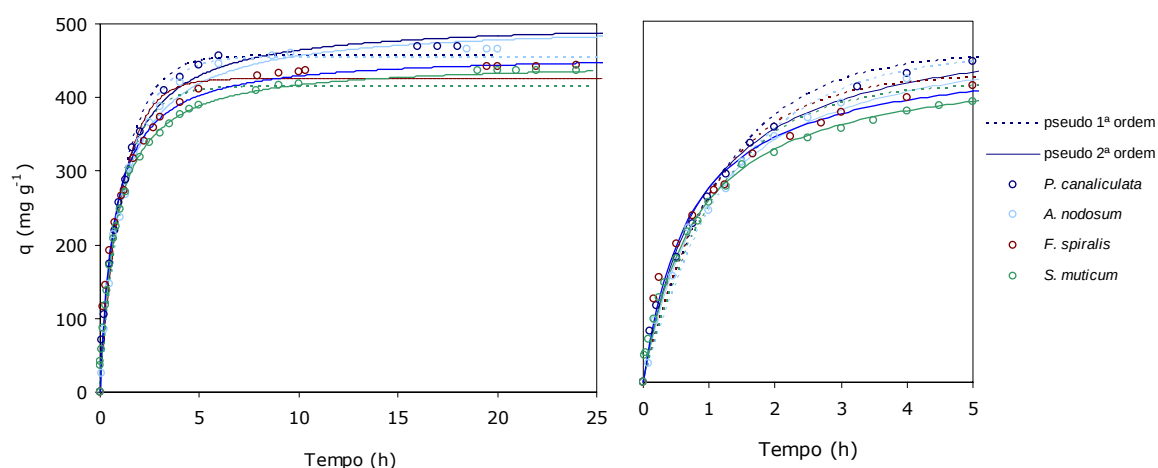


Figura B.1 Cinética de bioadsorção de azul de metileno na alga *P. canaliculata*; ajuste dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem

Os modelos de pseudo 1ª ordem e 2ª ordem ajustam-se de forma satisfatória aos valores experimentais (Tabela B.1 e Tabela B.2). Vários autores utilizaram estes modelos na remoção de azul de metileno por diferentes adsorventes (Kannan e Sundaram, 2001; Kumar e Porkodi, ; Sikaily *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2005).

Tabela B.1 Parâmetros do modelo cinético de pseudo 1ª ordem na remoção de azul de metileno

	q_e (mg g ⁻¹)	$q_{e,T}$ (mg g ⁻¹)	$K_{1,ad} \times 10^1$ (h ⁻¹)	R^2	s^2	h_1 (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	Δq_{e-T} (%)
<i>P. canaliculata</i>	469	457 ± 16	8 ± 1	0,992	304	379 ± 48	2,7
<i>A. nodosum</i>	465	455 ± 12	11 ± 2	0,994	197	502 ± 93	2,1
<i>S. muticum</i>	438	415 ± 14	9 ± 2	0,982	562	375 ± 52	5,3
<i>F. spiralis</i>	443	426 ± 17	9,2 ± 0,2	0,972	679	393 ± 18	3,8

Tabela B.2 Parâmetros de ajuste do modelo cinético de pseudo 2ª ordem na remoção do azul de metileno

	q_e (mg g ⁻¹)	$q_{e,T}$ (mg g ⁻¹)	$K_{2,ad} \times 10^3$ (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	R^2	s^2	h_2 (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	Δq_{e-T} (%)
<i>P. canaliculata</i>	469	505 ± 15	2,3 ± 0,4	0,995	144	576 ± 82	-7,6
<i>A. nodosum</i>	465	502 ± 12	2,0 ± 0,4	0,996	114	509 ± 94	-7,9
<i>S. muticum</i>	438	450 ± 7	2,9 ± 0,3	0,998	71,5	576 ± 45	-2,7
<i>F. spiralis</i>	443	460 ± 10	3,1 ± 0,4	0,998	120	649 ± 77	-3,9

A comparação dos modelos realizada através do teste-F (Tabela B.3) indica que para a *P. canaliculata* e a *A. nodosum* não existe diferença estatística entre o modelo de pseudo 1ª ordem e o de 2ª ordem. No caso do *S. muticum* e da *F. spiralis* o modelo de pseudo 2ª ordem é estatisticamente melhor que o de pseudo 1ª ordem.

Tabela B.3 Comparação dos modelos pelo teste-F para a remoção do azul de metileno (para o nível de confiança de 95 %)

	F_{calc} (A/B)	V	$F_{c(0,05)}$	Melhor modelo
<i>P. canaliculata</i>	2,10	14	2,48	A e B
<i>A. nodosum</i>	1,73	16	2,33	A e B
<i>S. muticum</i>	7,86	28	1,88	B
<i>F. spiralis</i>	5,65	19	2,17	B

A - Modelo de pseudo 1ª ordem; B - modelo de pseudo 2ª ordem

B.2.3 Isotérmicas de equilíbrio

Analisando as isotérmicas (Figura B.2) e os parâmetros obtidos para o modelo de Langmuir (Tabela B.4), verificou-se que o patamar de saturação se situava em valores de capacidades bastante elevados, sugerindo que pudesse existir adsorção em multicamada.

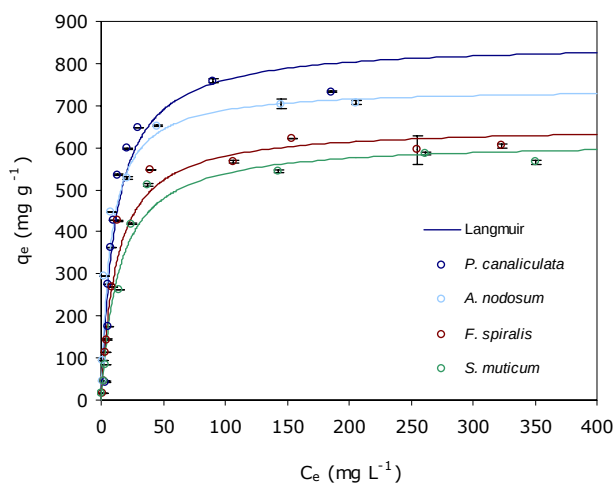


Figura B.2 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de azul de metileno; ajuste do modelo de Langmuir

Tabela B.4 Parâmetros de ajuste ao modelo de Langmuir para a biossorção de azul de metileno

	q_L (mg g^{-1})	K_L (mg g^{-1})	R^2	s^2
<i>P. canaliculata</i>	849 ± 157	$0,09 \pm 0,05$	0,919	6034
<i>A. nodosum</i>	726 ± 92	$0,17 \pm 0,09$	0,963	3072
<i>S. muticum</i>	616 ± 65	$0,07 \pm 0,03$	0,979	1483
<i>F. spiralis</i>	651 ± 65	$0,08 \pm 0,03$	0,972	2269

Para se compreender o processo de biossorção efectuaram-se mais alguns ensaios de forma a obter concentrações de equilíbrio dentro da gama baixa ($0 - 10 \text{ mg L}^{-1}$) (experiências efectuadas para o *Sargassum muticum*). Observou-se que existe uma tendência para se atingir o patamar a um valor de q_e inferior, o que poderá indicar a existência de saturação em monocamada (Tabela B.5 e Figura B.3).

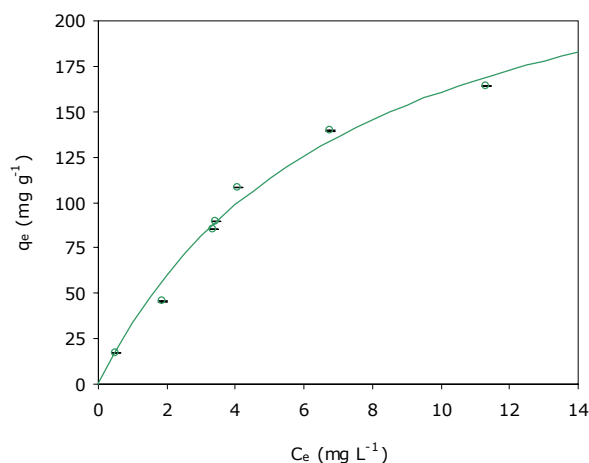


Figura B.3 Isotérmica de equilíbrio de biossorção de azul de metileno pelo *S. muticum*, para baixas concentrações de equilíbrio; ajuste do modelo de Langmuir

Tabela B.5 Parâmetros de ajuste ao modelo de Langmuir para o *S. muticum* para baixas concentrações de equilíbrio

	q_L (mg g^{-1})	K_L (mg g^{-1})	R^2	s^2
<i>S. muticum</i>	276 ± 77	$0,14 \pm 0,07$	0,984	52

Quando se efectuaram experiências idênticas à anterior para a alga *Fucus spiralis* detectou-se o seguinte: as leituras finais de absorvância apresentavam valores diferentes, dependendo se a amostra era ou não centrifugada (Figura B.4). Os valores de absorvância com centrifugação diminuíam, fazendo com que as concentrações de equilíbrio, para todos os ensaios a baixas concentrações, caíssem na mesma zona. Verificou-se, também, através do espectro de varrimento que o comprimento de onda máximo passou a estar situado entre 570-590 nm.

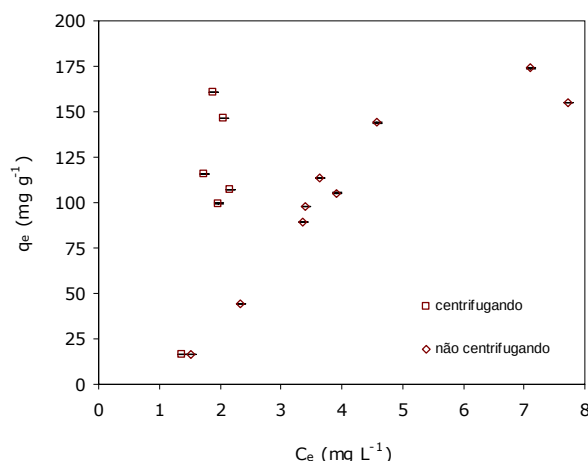


Figura B.4 Comparação entre ensaios com suspensões centrifugadas e não centrifugadas para a *F. spiralis*

Para se tentar compreender se existia algum tipo de interacção entre os componentes libertados pela alga e o corante, decidiu-se efectuar o seguinte ensaio: adicionou-se 0,10 g de alga a 100,0 mL de H₂O e, depois de 25 h em agitação, filtrou-se a suspensão (cadinho filtrante G1). Adicionou-se 25,0 mL de azul de metileno com uma concentração de 921 mg L⁻¹ a 50 mL de sobrenadante. Concluiu-se que o sobrenadante possuía uma capacidade de 220 mg g⁻¹. Efectuou-se este ensaio para uma concentração elevada de azul de metileno (de patamar) para todas as restantes algas.

Na Tabela B.6 estão indicadas as áreas superficiais considerando as duas áreas extremas da molécula de azul de metileno. Denominou-se como área superficial total ($A_{s(\text{total})}$) a área determinada a partir da capacidade de biossorção máxima dada pela isotérmica de Langmuir. A área superficial (A_s) foi calculada considerando a diferença entre a capacidade anterior e a determinada para o sobrenadante.

Tabela B.6 Área superficial específica determinada pelo método de azul de metileno

	$A_{s(\text{total})}$ (m ² g ⁻¹)		A_s (m ² g ⁻¹)	
	130 Å	24,7 Å	130 Å	24,7 Å
<i>P. canaliculata</i>	2078	395	1599	304
<i>A. nodosum</i>	1776	338	1462	277
<i>F. spiralis</i>	1593	303	1068	203
<i>S. muticum</i>	1508	286	1270	241

Realizou-se um ensaio com carvão activado (GAC-10.30). A capacidade do carvão foi de 180 mg g⁻¹.

C Análise estatística

C.1 Comparação dos modelos

O teste-F permite avaliar se o modelo A é mais preciso que o modelo B no ajuste aos resultados experimentais. O teste baseia-se na comparação do quociente das variâncias dos modelos a testar (F_{calc}) com um F crítico ($F_{c(0,05)}$), tabelado para o nível de probabilidade de 95% e para os graus de liberdade do sistema.

$$\text{Hipótese nula} \quad H_0: s_A^2 = s_B^2 \quad (\text{C.1})$$

$$F_{\text{calc}} = \frac{s_A^2}{s_B^2} \quad (\text{C.2})$$

para (n-1) graus de liberdade (n é o número de pontos experimentais).

O modelo com menor s^2 deverá ser colocado em denominador de forma a se obter $F_{\text{calc}} \geq 1$ (Miller e Miller, 2000).

Se a hipótese nula é verdadeira, F_{calc} será próximo de 1. Se $F_{\text{calc}} > F_{c(0,05)}$, o modelo que se encontra em denominador é estatisticamente melhor para o nível de confiança de 95%. Se $F_{\text{calc}} < F_{c(0,05)}$, não existe diferença estatística entre os modelos.

A variância é calculada pela expressão

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (q - q_T)^2}{\nu} \quad (\text{C.3})$$

$$\nu = n - w \quad (\text{C.4})$$

onde ν é o número de graus de liberdade, w é o número de parâmetros a estimar, q e q_T são a capacidade de biofixação determinada experimentalmente e calculada pelo modelo, respectivamente.

C.2 Planeamento experimental – Análise estatística

A análise estatística do modelo foi efectuada através da análise de variância (ANOVA) utilizando a aplicação informática *JMP, The Statistical Software (versão 5)*. A análise incluiu o teste F de Fisher e a probabilidade associada, *p-value* (valor de prova), o coeficiente de determinação (R^2) e falta de ajuste (Tabela C.1).

Tabela C.1 Análise da Variância – explicação dos parâmetros

Fonte de variação	ν	SS	DMQ	Razão F	<i>p-value</i>
Modelo (m)	ν_m	$\sum \hat{y}^2$	SS_m/ν_m	DMQ_m/DMQ_e	$R^2 = SS_m/SS_T$
Erro Total (e)	$\nu_e = \nu_T - \nu_m$	$\sum (y - \hat{y})^2$	SS_e/ν_e		R^2_{adj}
Total (T)	ν_T	$\sum y^2$			q_T médio
Falta de ajuste (F)	$\nu_F = \nu_e - \nu_p$	$SS_e - SS_p$	SS_F/ν_F	DMQ_F/DMQ_p	
Erro Puro (p)	ν_p	$\sum [(y - y_R)^2 / 2]$	SS_p/ν_p		R^2_{max}
Erro Total (e)	ν_e	SS_e			

ν - graus de liberdade; ν_p - graus de liberdade de acordo com o número de réplicas; $\sum y^2$ - somatório dos quadrados dos valores observados; $\sum \hat{y}^2$ - somatório dos quadrados dos valores estimados; $\sum (y - \hat{y})^2$ - somatório dos quadrados da diferença entre o valor observado e estimado

O coeficiente de determinação (R^2) permite avaliar o ajuste do modelo relativamente aos dados experimentais.

A estratégia mais comum para testar a adequabilidade do modelo, teste de falta de ajuste (*lack of fit*), consiste em comparar a variação aleatória nos valores da resposta que é independente do modelo, com a variação nos valores estimados pelo modelo. Para uma estimativa das variações aleatórias independentes do modelo é necessário a existência de réplicas genuínas), isto é, ensaios experimentais que são reproduzidos genuinamente (repetições que estão sujeitas a todas as fontes de erro que afectam as experiências realizadas em condições experimentais diferentes) (Box e Draper, 1987; Box *et al.*, 1978; NIST/SEMATECH, 2005). O erro medido através destas réplicas exactas é chamado erro puro. Esta é a porção do erro das amostras que não pode ser explicado ou não pode ser previsto, independentemente do modelo usado. A diferença entre o erro residual do modelo e o erro puro é chamado erro de falta de ajuste.

A razão F indica se a variação devido à falta de ajuste é suficientemente pequena para ser aceite como uma porção desprezível do erro puro. $\text{Prob}>F$ é a probabilidade de obter um maior valor F por casualidade só se a variação devido a falta de discrepância de ajuste e o puro erro for o mesmo. Isto significa que uma proporção insignificante de erro é explicada por falta de ajuste.

$R_{\text{máx}}$ é o valor de R^2 estatístico máximo que pode ser alcançado usando apenas as variáveis do modelo (Box e Draper, 1987).

Um elevado valor de F para o modelo e uma falta de ajuste (*lack of fit*) sem significado, indicam que os valores experimentais são ajustados pelo modelo (Chauhan e Gupta, 2004).

Para *p-value* menor que 0,05 considera-se que os efeitos são significativamente diferentes de zero com um nível de confiança de 95%.

C.3 Sistemas de equilíbrio bi-componente – Análise estatística

Foi usado o *Solver* da Microsoft Excel para minimizar a função objectivo (Fagundes-Klen *et al.*, 2007),

$$F_{\text{obj}} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{e,1i} - q_{T,1i}}{q_{e,1i}} \right)^2 + \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{e,2i} - q_{T,2i}}{q_{e,2i}} \right)^2 \quad (\text{C.5})$$

onde q_e é a capacidade de equilíbrio experimental para a experiência i ; q_T é a capacidade de equilíbrio teórica, calculada a partir do modelo, para a experiência i ; n é o número de dados experimentais e os índices 1 e 2 dizem respeito aos dois metais do sistema bi-componente.

A média do quadrado dos desvios relativos, AAD (%) (Silva *et al.*, 2003) para o metal 1 é dada por:

$$AAD = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{e,1i} - q_{T,1i}}{q_{e,1i}} \right)^2 \quad (\text{C.6})$$

A variância residual do modelo (s^2 , $\text{mmol}^2 \text{g}^{-2}$) para cada espécie (por exemplo, metal 1) num sistema bi-componente é determinada pela expressão (Vegliò, 2003)

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (q_{e,li} - q_{T,li})^2}{n - w} \quad (\text{C.7})$$

onde n é o número total de pontos experimentais e w é o número de parâmetros estimados.

D Equilíbrio de bio sorção

D.1 Comparação dos modelos

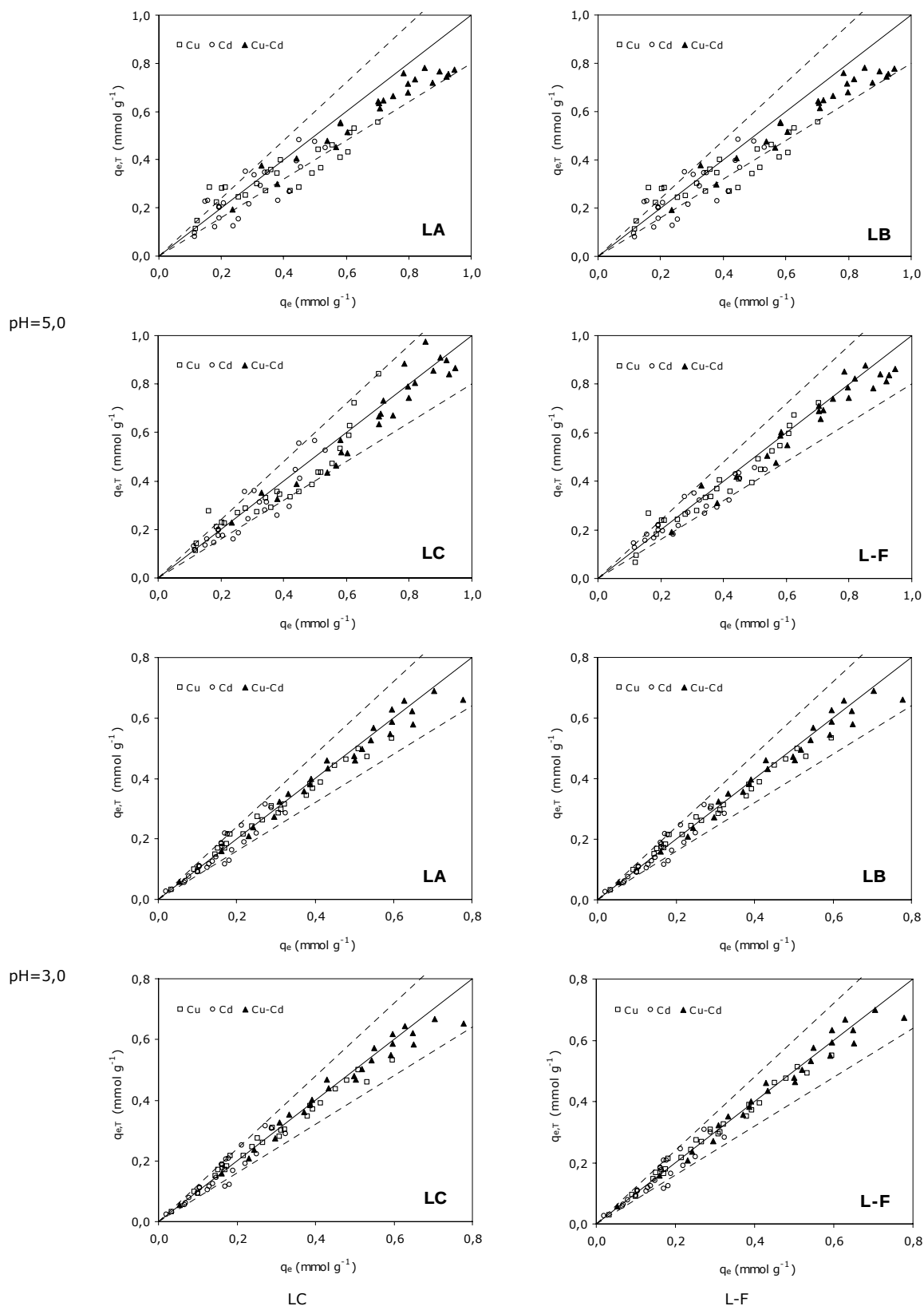


Figura D.1 Comparação entre as capacidades de equilíbrio experimentais e teóricas referentes aos modelos de Langmuir LA, LB, LC e L-F, para o sistema Cu(II)-Cd(II) a pH 5,0 e 3,0 (incluindo desvio de 20 %)

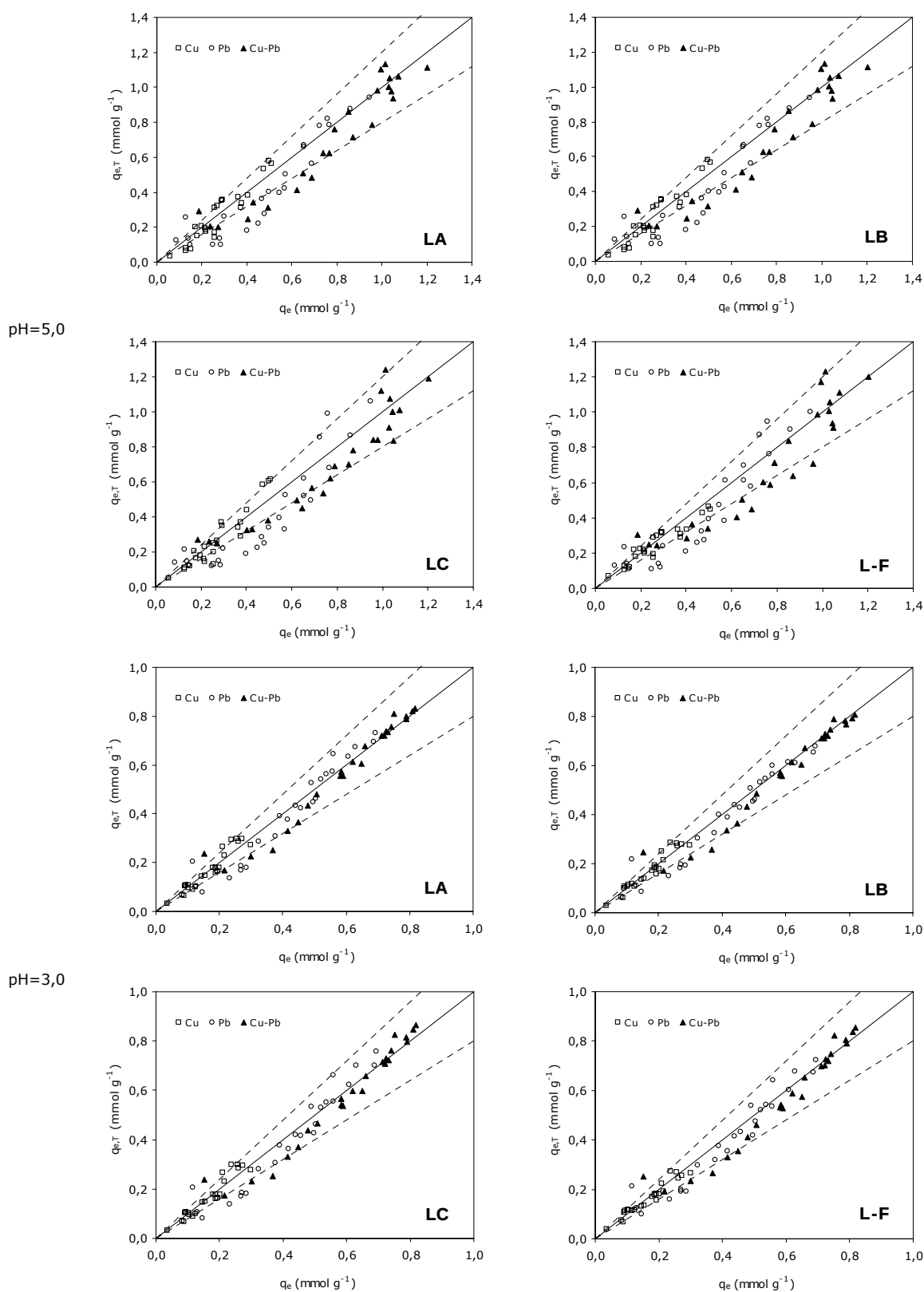


Figura D.2 Comparação entre as capacidades de equilíbrio experimentais e teóricas referentes aos modelos de Langmuir LA, LB, LC e L-F, para o sistema Cu(II)-Pb(II) a pH 5,0 e 3,0 (incluindo desvio de 20 %)

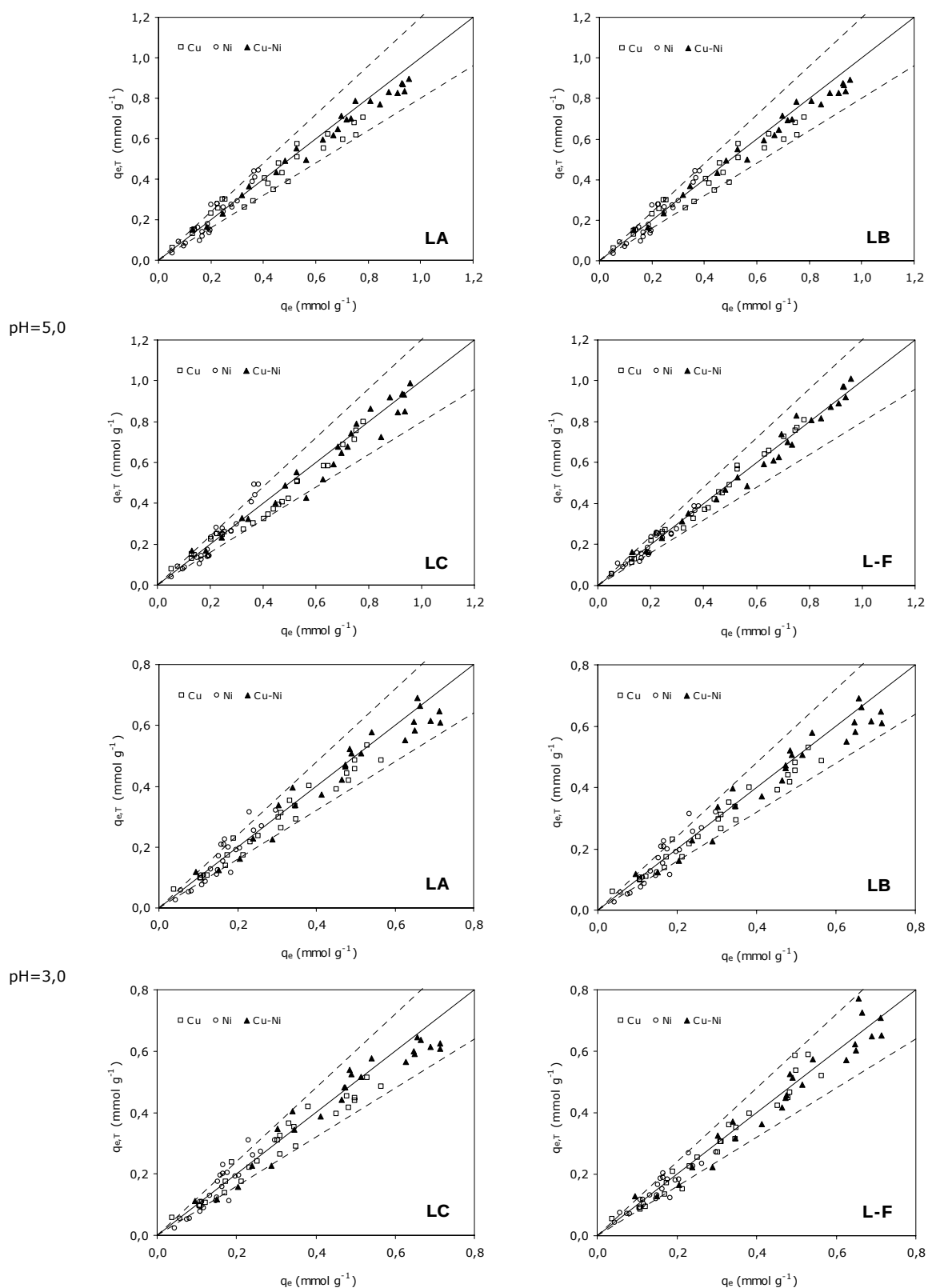
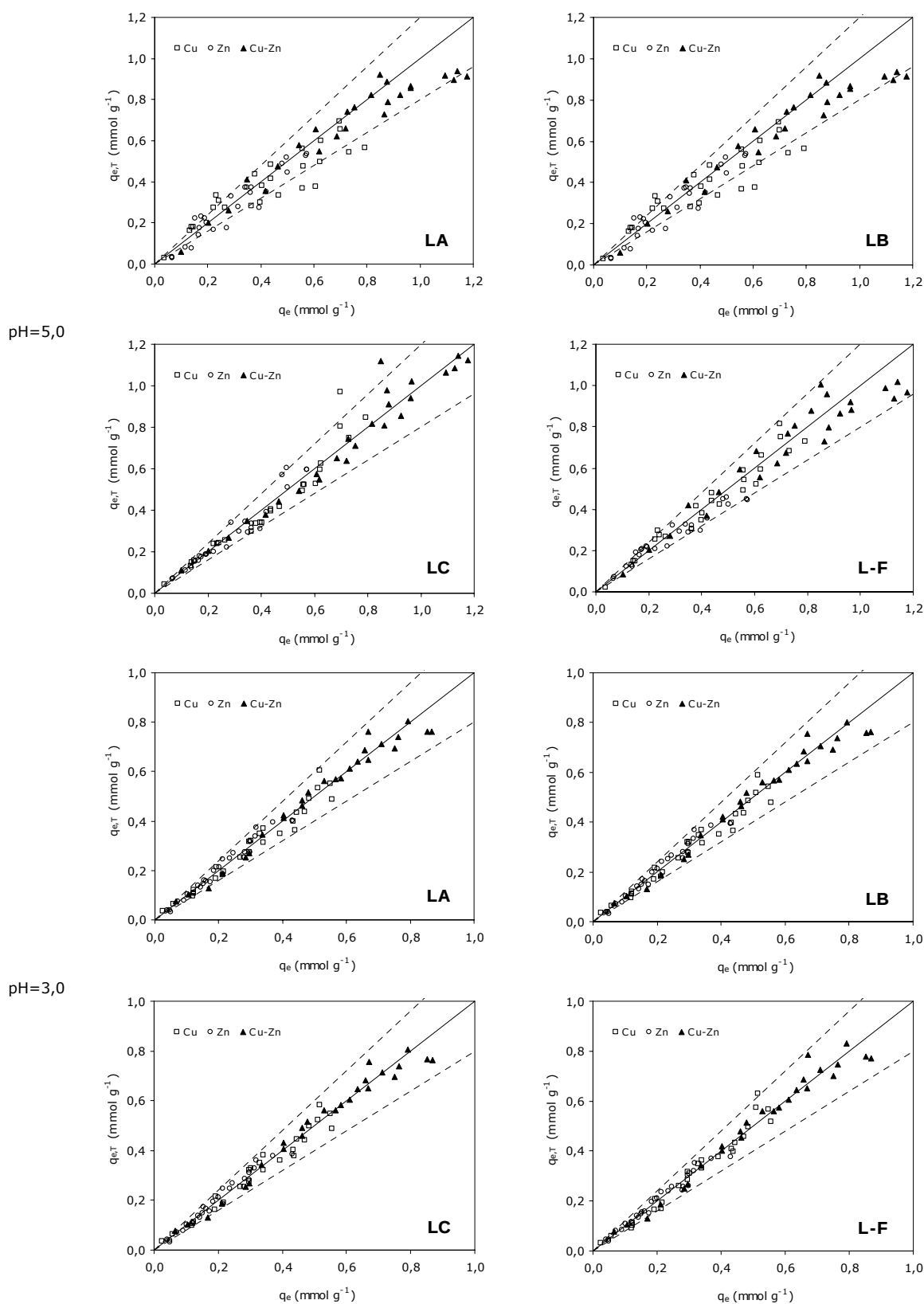


Figura D.3 Comparação entre as capacidades de equilíbrio experimentais e teóricas referentes aos modelos de Langmuir LA, LB, LC e L-F, para o sistema Cu(II)-Ni(II) a pH 5,0 e 3,0 (incluindo desvio de 20 %)



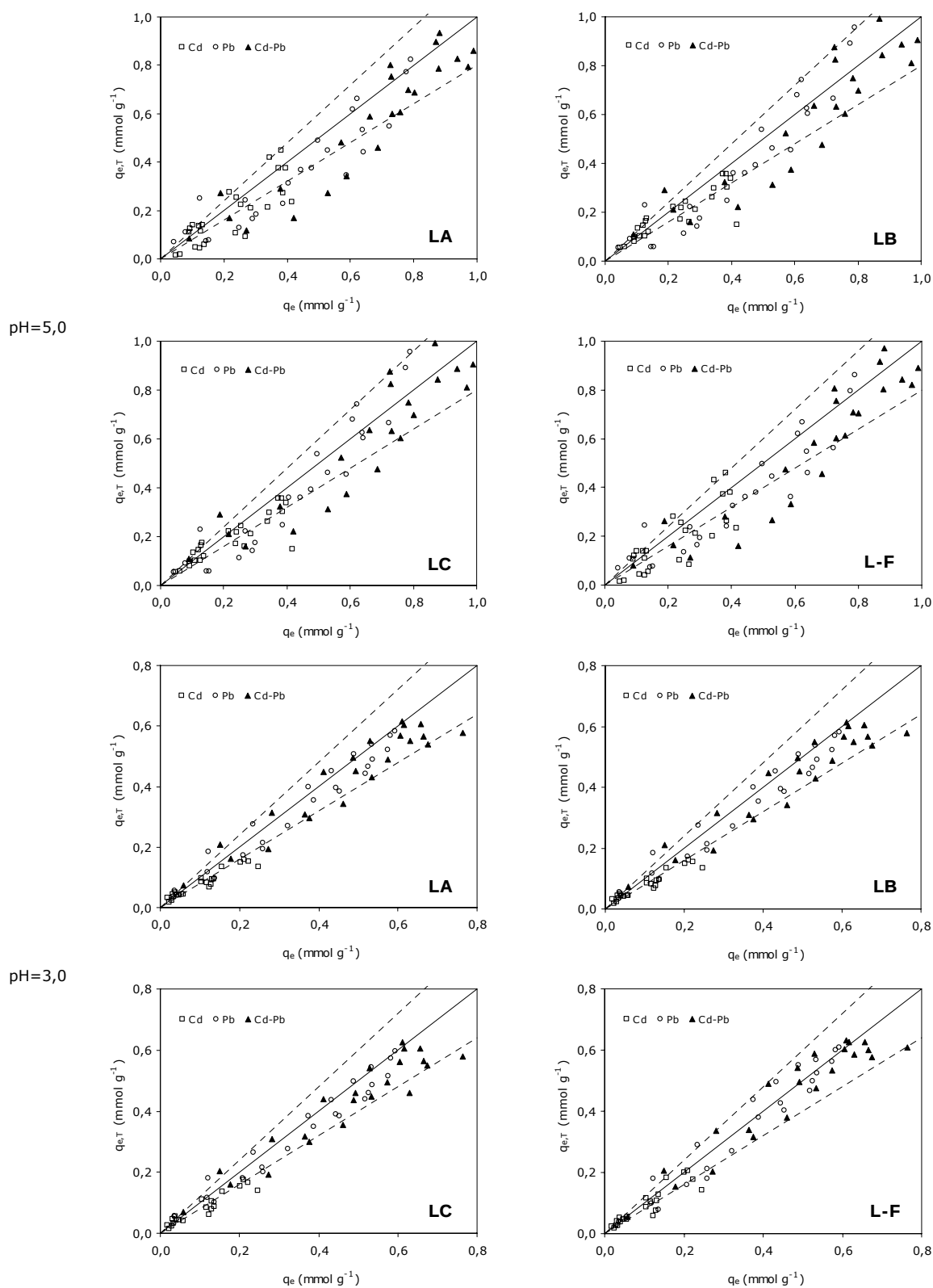


Figura D.5 Comparação entre as capacidades de equilíbrio experimentais e teóricas referentes aos modelos de Langmuir LA, LB, LC e L-F, para o sistema Cd(II)-Pb(II) a pH 5,0 e 3,0 (incluindo desvio de 20 %)

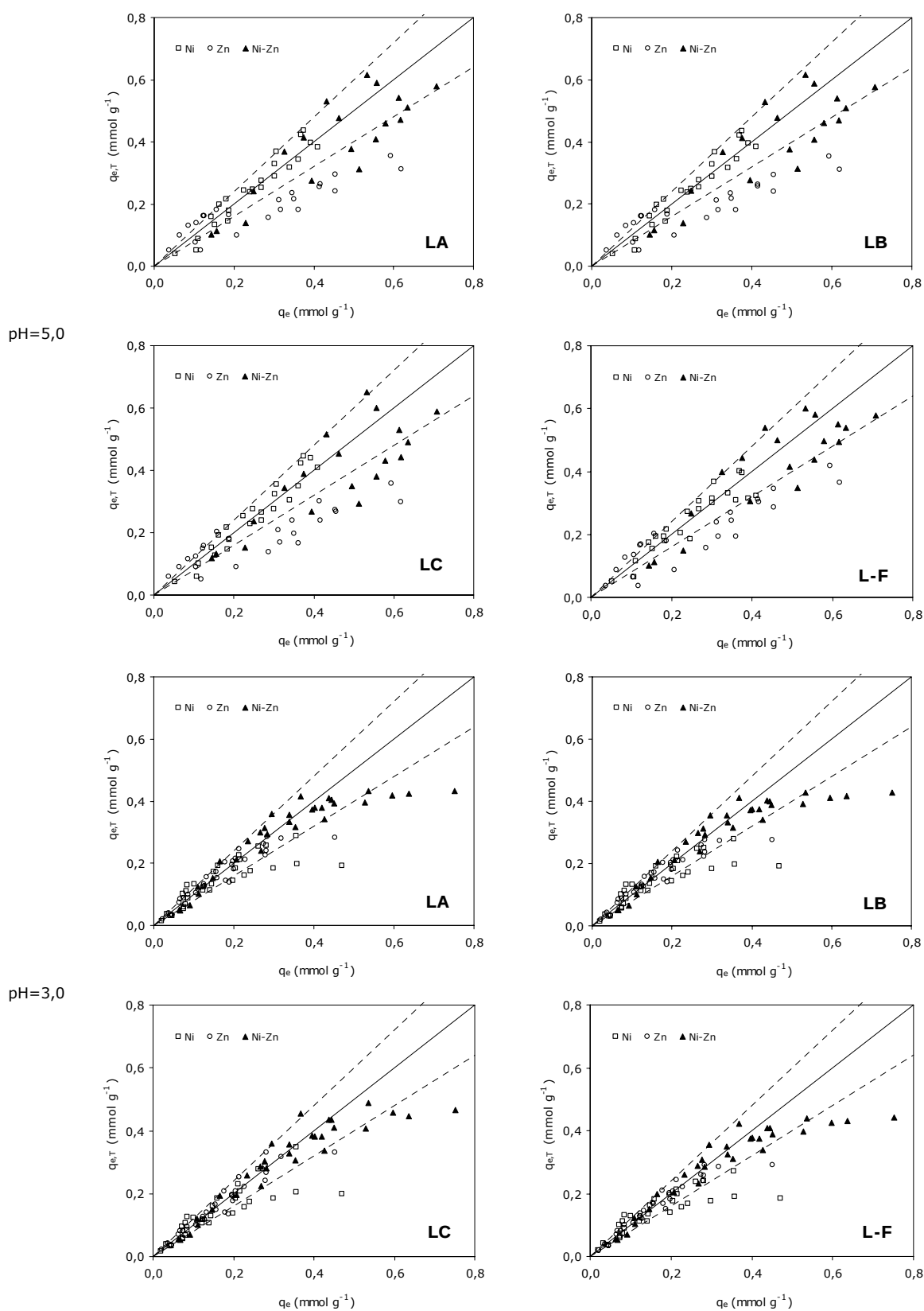


Figura D.6 Comparação entre as capacidades de equilíbrio experimentais e teóricas referentes aos modelos de Langmuir LA, LB, LC e L-F, para o sistema Ni(II)-Zn(II) a pH 5,0 e 3,0 (incluindo desvio de 20 %)

Tabela D.1 Teste-F para o nível de confiança de 95 % para os sistemas bi-componente para a *P. canaliculata*

			F _{cal}											V	F _{c(0,05)}	Melhor modelo	
			LA/LB	LB/LA	LA/LC	LC/LA	LA/L-F	L-F/LA	LB/LC	LC/LB	LB/L-F	L-F/LB	LC/L-F	L-F/LC			
Cu(II)-Cd(II)	3,0	Cu(II)		1,17		1,33	1,50			1,14	1,75		2,00		24	1,98	LA, LB, L-F
		Cd(II)		1,00	1,13		1,00		1,13		1,00		1,13	LA, L-F			
	5,0	Cu(II)		3,50		2,55		1,15	1,37		3,04		2,22		23	2,01	LA, L-F
		Cd(II)		1,04	1,36		2,16		1,41		2,24		1,59				LC, L-F
Cu(II)-Pb(II)	3,0	Cu(II)	1,60		1,00		2,00			1,60	1,25		2,00		23	2,01	LA, LB, LC, L-F
		Pb(II)	1,42			1,27	1,06			1,81		1,35	1,34				LA, LB, LC, L-F
	5,0	Cu(II)		9,50		12,25		5,50		1,29	1,73		2,23		23	2,01	LA
		Pb(II)		2,44		3,84	1,75			1,57	4,28		6,73				LA, L-F
Cu(II)-Ni(II)	3,0	Cu(II)		1,07		1,36	1,00			1,27	1,07		1,36		23	2,01	LA, LB, LC, L-F
		Ni(II)		1,00	1,00		1,86		1,00		1,86		1,86				LA, LB, LC, L-F
	5,0	Cu(II)		1,13	1,54		3,08		1,73		3,46		2,00		23	2,01	LC, L-F
		Ni(II)		1,00		1,50	2,50			1,50	2,50		3,75				L-F
Cu(II)-Zn(II)	3,0	Cu(II)	1,08		1,08			2,15	1,00			2,33		2,33	25	1,96	LA, LB, LC
		Zn(II)	1,25		1,25		1,00		1,00			1,25		1,25			LA, LB, LC, L-F
	5,0	Cu(II)	1,50		1,48		3,21			1,02	2,14		2,18		24	1,98	L-F
		Zn(II)		1,04	1,33			1,29	1,38			1,24		1,71			L-F
Cd(II)-Pb(II)	3,0	Cu(II)		1,06		1,44	1,29			1,37	1,36		1,86		21	2,08	LA, LB, LC, L-F
		Zn(II)		1,05		1,09		1,18		1,04		1,13		1,08			LA, LB, LC, L-F
	5,0	Cu(II)		1,06		1,24	1,16			1,17	1,23		1,44		23	2,01	LA, LB, LC, L-F
		Pb(II)		2,35		2,18	2,67		1,08		6,27		5,80				L-F
Ni(II)-Zn(II)	3,0	Ni(II)		1,06	1,02			1,17	1,08			1,11		1,19	29	1,86	LA, LB, LC, L-F
		Zn(II)		1,13	1,45		1,14		1,64		1,29			1,27			LA, LB, LC, L-F
	5,0	Ni(II)		1,00		1,18		1,64		1,18		1,64		1,38	22	2,05	LA, LB, LC, L-F
		Zn(II)		6,77		7,43		4,77		1,10	1,42		1,56				LA

- Box, G.E.P. e Draper, N.R. (1987) *Empirical Model-Building and Response Surfaces*. New York: John Wiley & Sons.
- Box, G.E.P., Hunter, W.G. e Hunter, J.S. (1978) *Statistics for experimenters. An Introduction to Design Data Analysis, and Model Building*. New York: John Wiley & Sons.
- Chauhan, B. e Gupta, R. (2004) Application of statistical experimental design for optimization of alkaline protease production from *Bacillus* RGR-14. *Process Biochemistry* 39, 2115-2122.
- Fagundes-Klen, M.R., Ferri, P., Martins, T.D., Tavares, C.R.G. e Silva, E.A. (2007) Equilibrium study of the binary mixture of cadmium-zinc ions biosorption by the *Sargassum filipendula* species using adsorption isotherms models and neural network. *Biochemical Engineering Journal* 34(2), 136-146.
- Kannan, N. e Sundaram, M.M. (2001) Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - a comparative study. *Dyes and Pigments* 51(1), 25-40.
- Kumar, K.V. e Porkodi, K. Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*. *Journal of Hazardous Materials* In Press, Corrected Proof.
- Miller, J.N. e Miller, J.C. (2000) *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. London: Pearson Education.
- NIST/SEMATECH (2005) e-Handbook of Statistical Methods.
- Rey-Castro, C., Herrero, R. e Sastre de Vicente, M.E. (2004) Surface charge and permeable gel descriptions of the ionic strength influence on proton binding to seaweed biomass. *Chemical Speciation and Bioavailability* 16(1/2), 61-69.
- Rubin, E., Rodriguez, P., Herrero, R., Cremades, J., Barbara, I. e Vicente, M.S. (2005) Removal of methylene blue from aqueous solutions using as biosorbent *Sargassum muticum*: as invasive macrolaga in Europe. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80, 291-298.
- Santamarina, J.C., Klein, K.A., Wang, Y.H. e Prencke, E. (2002) Specific surface: determination and relevance. *Canadian Geotechnical Journal* 39, 233-241.
- Sikaily, A.E., Khaled, A., Nemr, A.E. e Abdelwahab, O. (2006) Removal of Methylene Blue from aqueous solution by marine green alga *Ulva lactuca*. Vol. 22, pp. 149 - 157. Taylor & Francis.
- Silva, E.A., Cossich, E.S., Tavares, C.G., Cardozo Filho, L. e Guirardello, R. (2003) Biosorption of binary mixtures of Cr(III) and Cu(II) ions by *Sargassum* sp. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 20(3), 213-227.
- Vegliò, F. (2003) Modelling of equilibrium heavy metal biosorption data at different pH: a possible methodological approach. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection* 3(1), 49-57.
- Wang, S., Zhu, Z.H., Coomes, A., Haghseresht, F. e Lu, G.Q. (2005) The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. *Journal Colloid and Interface Science* 284, 440-446.