

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Tratamento de águas contaminadas com cobre
por biossorção em cascas de crustáceos***

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Académico

Cristiana Sofia dos Santos Ferreira Ramos



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: Professora Cidália Botelho

Fevereiro de 2008

Agradecimentos

Gostaria de agradecer em primeiro lugar à minha orientadora, Doutora Cidália Botelho a possibilidade de ter realizado este trabalho, todo o apoio, toda a disponibilidade e simpatia que sempre teve para comigo. Também gostaria de agradecer ao meu co-orientador, Doutor Vítor Vilar, pela amizade, apoio, simpatia e paciência que me demonstrou ao longo destes meses de trabalho.

À minha família, especialmente aos meus pais que sempre me deram todo o apoio, amor, carinho e encorajamento nesta fase.

Ao Pedro pela infinita paciência e amor, e por me acompanhar sempre em todos os momentos.

Às minhas colegas de laboratório, Eng.^a Sílvia Santos e Eng.^a Joana Costa, cuja alegria e camaradagem permitiram que o trabalho corresse sempre pelo melhor.

Resumo

A bioadsorção é uma propriedade de certos materiais de origem biológica se ligarem às moléculas ou iões presentes em solução aquosa, é um processo passivo e depende principalmente da afinidade entre o bioadsorvente e o adsorvato.

Os objectivos deste trabalho consistiram no estudo da cinética e do equilíbrio de bioadsorção do cobre (II) em cascas de crustáceos, para diferentes concentrações iniciais de metal em solução, diferentes dosagens de bioadsorvente e diferentes valores de pH.

A análise do bioadsorvente por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) evidenciou a existência de dois grupos químicos predominantes: grupo carboxilo e carbonato.

A cinética do processo de bioadsorção foi estudada em adsorvedor fechado. A capacidade máxima de bioadsorção e a percentagem máxima de remoção foram obtidas para uma concentração inicial de ião metálico de $27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, uma massa de bioadsorvente de $2,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e a um valor de $\text{pH}=6$. Nestas condições, sendo o equilíbrio atingido ao fim de 24 horas.

Os dados cinéticos foram melhor ajustados ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, obtendo-se como constante cinética $(4,9 \pm 1,6) \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

O equilíbrio de adsorção foi estudado em reactor fechado e o modelo de Langmuir-Freundlich é o que melhor descreve os resultados obtidos. Os valores obtidos para os parâmetros de equilíbrio foram: $q_M = 8,80 \pm 0,73 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and $K_{LF} = 0,25 \pm 0,19 \text{ L}^{1/n_{LF}}\cdot\text{mg}^{-1/n_{LF}}$.

A elevada afinidade do bioadsorvente para o ião metálico, a baixas concentrações de metal é evidenciada por um declive inicial elevado da isotérmica de adsorção.

No processo de dessorção, a dessorção máxima obtida foi de 80%, para valores de $\text{pH} \leq 2$. A dessorção ocorre por permuta iónica entre os protões da solução e os iões metálicos ligados à superfície do bioadsorvente numa razão de 1:1.

Ao longo da bioadsorção, ocorre a libertação de matéria orgânica da superfície do bioadsorvente para a solução. O teor de carbono orgânico dissolvido na solução de metal após a bioadsorção é superior para valores de pH baixos.

Palavras chave: bioadsorção; cascas de crustáceos; cobre (II); metais pesados.

Abstract

Bioadsorption is a property that certain materials of biological origin have of bonding to the molecules or the ions in aqueous solution, it's a passive process and it depends mainly on the affinity between the bioadsorbent and the metal.

This project's objectives consisted in the study of the bioadsorption kinetics and equilibrium of copper (II) in crab shells, at different initial metal concentrations, different bioadsorbent dosages and different pH values.

The bioadsorbent infrared spectroscopy (FTIR) analysis has proved the existence of two predominant chemical groups: carboxylic and carbonate groups.

The bioadsorption process kinetics was studied in a batch reactor. The maximum bioadsorption uptake and the maximum removal percentage were obtained for an initial metal concentration of 27 mg.L⁻¹, a bioadsorbent concentration of 2,5 g.L⁻¹ and at a pH value of 6. Under these conditions the equilibrium was achieved after 24 hours of reaction.

The kinetics data were best adjusted to the kinetics pseudo-second order model. The kinetics constant obtained was $(4,9 \pm 1,6) \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

The bioadsorption equilibrium was studied in batch reactor and the Langmuir-Freundlich model was the model that best described the obtained results. The parameters of the Langmuir-Freundlich were: $q_M = 8,80 \pm 0,73 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $K_{LF} = 0,25 \pm 0,19 \text{ L}^{1/n_{LF}} \cdot \text{mg}^{-1/n_{LF}}$.

The high affinity between the bioadsorbent and the metallic ion, at low metal concentrations is showed by the adsorption isotherm's high initial slope.

In the desorption process, the maximum desorption obtained was 80%, to pH values under 2. The desorption occurs by ionic exchange between the protons of the solution and the metallic ions binded to the bioadsorbent surface in a ratio of 1:1.

During the bioadsorption process, organic matter of the surface of the sorbent is released to the solution. The level of dissolved organic carbon in the solution after the bioadsorption process is higher at low pH values.

Key words: Bioadsorption; crab shells; copper (II); heavy metals.

Índice

1	INTRODUÇÃO.....	8
1.1	Enquadramento e objectivos do trabalho	8
1.2	Metais pesados.....	9
1.2.1	Metais pesados na saúde e no ambiente	10
1.2.2	Cobre	10
1.3	Tratamento de águas contaminados com metais pesados: Tecnologias convencionais	11
1.4	Princípios teóricos da bioissorção	11
1.4.1	Isotérmica de Langmuir	12
1.4.2	Isotérmica de Langmuir-Freundlich	13
1.4.3	Cinética de Bioissorção.....	13
2	ESTADO DA ARTE.....	17
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
3.1	Adsorvente	20
3.2	Caracterização Química do bioissorvente - Espectroscopia FTIR.....	20
3.3	Preparação das Soluções e do Material utilizado	21
3.4	Medição da concentração do metal.....	21
3.5	Medição do Carbono Orgânico Total.....	22
3.6	Medição do pH.....	22
3.7	Estudo do processo de bioissorção e de dessorção.....	23
3.7.1	Cinética	23
3.8	Equilíbrio	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1	Caracterização Química do Adsorvente	27
4.2	Estudo da Cinética de Bioissorção.....	29
4.2.1	Influência da concentração inicial de Cu(II).....	30
4.2.2	Influência da concentração de bioissorvente	33

4.2.3	Influência do pH da solução	36
4.2.4	Estudo cinético a pH 6.....	39
4.3	Estudo do Equilíbrio de Bioissorção	41
4.4	Estudo do Equilíbrio de Dessorção.....	42
4.5	Estudo da Cinética de Dessorção.....	45
4.6	Carbono Total.....	46
5	CONCLUSÕES.....	48
6	AVALIAÇÃO DO TRABALHO REALIZADO	50
6.1	Objectivos Realizados.....	50
6.2	Outros Trabalhos Realizados.....	50
6.3	Limitações e Trabalho Futuro	51
6.4	Apreciação final.....	52
Anexo 1	Tabelas	56

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 Resumo das características de remoção do cobre por outros tipos de biomassa. Adaptado de Ferraz, 2007.	19
Tabela 3.1 Condições operatórias do EAA utilizadas nas determinações da concentração do metal.	22
Tabela 4.1 Principais bandas presentes nos espectros FTIR para o bioissorvente. Adaptado de http://www.spectroscopynow.com/FCKeditor/UserFiles/File/specNOW/eac10815.pdf	27
Tabela 4.2 Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para a bioissorção do Cu(II), para diferentes concentrações iniciais (valor \pm incerteza).	32
Tabela 4.3 Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para a bioissorção do Cu(II), para diferentes concentrações de bioissorvente (valor \pm incerteza).	34
Tabela 4.4 Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para a bioissorção do Cu(II), para diferentes valores de pH (valor \pm incerteza).	37
Tabela 4.5 Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para a bioissorção do Cu(II), para diferentes concentrações iniciais de íon metálico a pH 6 (valor \pm incerteza).	40
Tabela 4.6 Parâmetros dos modelos de Langmuir e de Langmuir-Freundlich, para a bioissorção do Cu(II) (valor \pm incerteza).	42
Tabela 4.7 Carbono total, carbono inorgânico dissolvido e carbono orgânico dissolvido, para soluções a diferentes valores de pH (3, 5 e 6).	46

Índice de Figuras

Figura 3.1 Material utilizado como adsorvente.	20
Figura 3.2 Espectrofotômetro de absorção atômica com chama.	22
Figura 3.3 Imagem da instalação experimental utilizada no estudo da cinética de adsorção.	23
Figura 3.4 Imagem do material adsorvente após a saturação.	24
Figura 3.5 Conjunto de matrizes sob uma placa de agitação Velp científica Multi15 Stirrer.	26
Figura 4.1 Espectro de Infravermelho do bioadsorvente em estudo antes (vermelho) e depois (azul) do contacto com a solução de metal.....	28
Figura 4.2 Capacidade de bioadsorção ao longo do tempo para as concentrações em estudo: a) 102 mg.L ⁻¹ , b) 49 mg.L ⁻¹ , c) 27 mg.L ⁻¹ . Pontos experimentais (•), ajustes pelos modelos de pseudo-primeira ordem (vermelho) e de pseudo-segunda ordem de Lagergren (azul).	30
Figura 4.3 Capacidade de bioadsorção ao longo do tempo para as concentrações de biomassa em estudo: a) 2,5 g.L ⁻¹ , b) 1 g.L ⁻¹ , c) 0,5 g.L ⁻¹ . Pontos experimentais (•), ajustes pelos modelos de pseudo-primeira ordem (vermelho) e de pseudo-segunda ordem de Lagergren (azul).	33
Figura 4.4 Comparação das três dosagens de bioadsorvente utilizadas no estudo da influência da massa de bioadsorvente na cinética de bioadsorção.	35
Figura 4.5 Capacidade de bioadsorção ao longo do tempo para os valores de pH em estudo: a) pH=6, b) pH=5, c) pH=3. Pontos experimentais (•), ajustes pelos modelos de pseudo-primeira ordem (vermelho) e de pseudo-segunda ordem de Lagergren (azul).	36
Figura 4.6 Capacidade de bioadsorção das CS para diferentes valores de pH da solução, utilizando uma concentração de íão metálico de 27 mg.L ⁻¹ e uma massa de bioadsorvente de 2,5 g.	38
Figura 4.7 Capacidade de bioadsorção ao longo do tempo para as concentrações de metal em estudo: a) 50 mg.L ⁻¹ , b) 41 mg.L ⁻¹ , c) 17 mg.L ⁻¹ , d) 6 mg.L ⁻¹ . Pontos experimentais (•), ajustes pelos modelos de pseudo-primeira ordem (vermelho) e de pseudo-segunda ordem de Lagergren (azul).	39
Figura 4.8 Isotérmica de equilíbrio das CS: capacidade de bioadsorção, pontos experimentais e ajustes pelos modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich.	41

Figura 4.9 Isotérmica de equilíbrio de dessorção das CS: quantidade de íon metálico retido no material adsorvente (mg) por unidade de massa de adsorvente (g) no equilíbrio.43

Figura 4.10 Percentagem de íons de Cu(II) dessorvida em função do pH final.43

Figura 4.11 Representação de log (D) em função de pH e ajuste linear para valores de $\text{pH} \geq 2$.
.....44

Figura 4.12 Dessorção do cobre pelas CS, a pH 2.46

Figura 4.13 Evolução do carbono orgânico total, do carbono orgânico dissolvido e do carbono inorgânico dissolvido ao longo do tempo.47

Notação e Glossário

q_t	Capacidade de bioissorção no instante t	mg.g^{-1}
q_{M0}	Quantidade de íão metálico adsorvido inicialmente	mg.g^{-1}
C_{ini}	Concentração inicial de íão metálico em solução	mg.L^{-1}
C_t	Concentração de íão metálico em solução no instante t	mg.L^{-1}
V	Volume de solução	L
W	Massa de bioissorvente seco	g
C_M	Concentração de metal em solução no equilíbrio do metal na solução	mg.L^{-1}
K_L	Constante de equilíbrio do modelo de Langmuir	L.mg^{-1}
q_L	Quantidade máxima de íão metálico adsorvido por unidade de massa de adsorvente, para o Modelo de Langmuir	mg.g^{-1}
q_M	Quantidade de íão metálico adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, para o Modelo de Langmuir e Langmuir-Freundlich	mg.g^{-1}
K_{LF}	Constante de equilíbrio de Langmuir-Freundlich	$\text{L}^{1/n_{LF}}.\text{mg}^{-1/n_{LF}}$
q_{LF}	Quantidade máxima de íão metálico adsorvido por unidade de massa do adsorvente	mg.g^{-1}
n_{LF}	Parâmetro empírico adimensional	-
q_t	Quantidade de íão metálico por unidade de massa de bioissorvente no instante t, para os Modelos de Lagergren	mg.g^{-1}
q_M	Quantidade de íão metálico por unidade de massa de bioissorvente no equilíbrio, para o Modelos de Lagergren	mg.g^{-1}
t	Tempo de experiência	min

$k_{1,ads}$	Constante de bioissorção de pseudo-primeira ordem de Lagergren	min^{-1}
$k_{2,ads}$	Constante de bioissorção de pseudo-segunda ordem de Lagergren	$\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
q_{retida}	Capacidade retida nas CS após dessorção	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

Lista de Siglas

CS	Cascas de crustáceos, “crab shells”
TC	Carbono Total
IC	Carbono Inorgânico
TOC	Carbono Orgânico Total

1 INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento e objectivos do trabalho

Actualmente a preservação do ambiente é um assunto amplamente discutido, quer pelos seus aspectos sociais como económicos. O impacto das actividades industriais, e não só, no ambiente é preocupante devido a todo um conjunto de consequências que já se fazem sentir como o aquecimento global e a contaminação crescente de águas e solos. Assim, a necessidade de protecção e preservação ambiental deu origem a um enquadramento legal que preconiza a gestão de efluentes e resíduos assente em medidas cujo objectivo é a redução, a valorização e a reciclagem dos mesmos.

O cumprimento das metas legais impulsiona as indústrias ao investimento em novas tecnologias com melhor desempenho ambiental, mais eficientes e de mais baixo custo quer no seu processo de produção como no tratamento dos seus resíduos.

Um dos problemas, a nível de tratamento de resíduos e efluentes, de difícil resolução é a contaminação das águas com metais pesados. Embora seja possível a redução da quantidade de águas residuais contaminadas com metais, não é possível a sua total eliminação pelo que se tornou necessário desenvolver novas tecnologias mais eficazes e económicas para o seu tratamento.

É no seguimento desta tendência que surge o presente trabalho, cuja base assenta num novo processo de remoção de metais pesados de efluentes: a bioissorção.

A bioissorção foi definida como a propriedade de certos tipos de biomassa de se fixarem a iões ou outras moléculas a partir de soluções aquosas. Ao contrário do processo muito mais complexo de bioacumulação que se baseia no transporte metabólico activo, a bioissorção através de biomassa morta é passiva e baseia-se principalmente na afinidade entre a superfície do bioissorvente e o adsorbato (Volesky, 2007).

Vários materiais naturais de baixo custo foram estudados como adsorventes não só de metais como de outros poluentes, como corantes da indústria têxtil e pesticidas. Entre estes materiais encontram-se as algas, casca de amêndoa e de noz ou materiais constituídos por quitina. Os materiais que contém na sua composição quitina são bons adsorventes para a

remoção de metais, uma vez que a quitina forma complexos com os íons metálicos. A quitina pode ser encontrada em insectos, fungos, cefalópodes ou crustáceos. A presença de grupos amina primária na quitina e quitosana permite a quelatação de íons metálicos (Agboh e Qin, 1997). Segundo Yoshinari e Subramanian a ordem de afinidades dos íons metálicos para a quitina é: Ni > Zn > Co > Cu > Pb > Fe = Mn > Mg > Ca.

O material seleccionado para este estudo é denominado “crab shells” e é constituído pelas carapaças de crustáceos como caranguejo e outros similares, uma vez que a quitina encontra-se no exoesqueleto destes animais. Este material é obtido a custo nulo pois são resíduos provenientes das indústrias de processamento de marisco ou da restauração.

Os objectivos deste trabalho consistiram no estudo da cinética e do equilíbrio da adsorção de Cu(II) pelo bioadsorvente. Estudou-se o efeito da concentração de metal em solução, da concentração de adsorvente e do pH, no processo de bioadsorção em reactor fechado.

O presente trabalho encontra-se dividido em 7 capítulos. No primeiro capítulo é feita uma apresentação do tema em estudo e refere-se à importância dos processos de eliminação de metais de soluções aquosas e comparam-se os métodos tradicionais com novas tecnologias economicamente mais vantajosas. No capítulo de introdução são ainda apresentados modelos matemáticos usados no tratamento e análise dos dados experimentais. No segundo capítulo descreve-se o estado actual dos conhecimentos sobre o tema em estudo. No terceiro capítulo, apresentam-se os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento experimental do trabalho e no quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais. Por fim apresentam-se as conclusões gerais do trabalho, no quinto capítulo e a avaliação do trabalho realizado, no sexto capítulo. O último capítulo é a lista das referências bibliográficas consultadas e citadas ao longo do trabalho.

1.2 Metais pesados

Como já foi referido anteriormente, a poluição do ambiente por metais pesados é uma realidade preocupante. Actividades como a extracção e processamento de minérios (Vilar, 2006), produção de produtos químicos ou farmacêuticos, a indústria de galvanoplastia (Bosco *et al.*, 2003), a indústria de electrónica, a aplicação de efluentes de suiniculturas como fertilizantes na agricultura (Amaro, 2005), a indústria têxtil e de tintas (Vilar, 2006) geram águas contaminadas com metais pesados cuja descarga afecta não só as águas superficiais mas também as subterrâneas, os solos e as plantas.

1.2.1 Metais pesados na saúde e no ambiente

A grande preocupação relativamente aos metais pesados é não só pela sua elevada toxicidade para os animais e plantas, mas também pelo facto de serem poluentes que não se degradam, ou seja, permanecem no ambiente acumulando-se nos organismos e ao longo cadeia alimentar. Um grave problema ambiental surge da contaminação de ecossistemas aquáticos com metais pesados, uma vez que estes ecossistemas potenciam a circulação e acumulação dos metais ao longo da cadeia alimentar (Bishnoi *et al.*, 2007).

Os metais pesados que estão, mais vulgarmente, associados a problemas de poluição são o antimónio, arsénio, cádmio, crómio, cobalto, cobre, ferro, chumbo, mercúrio, níquel, prata, tálio, estanho, vanádio e zinco. (Sze et al. 1996)

1.2.2 Cobre

O cobre é um elemento vital e aparece naturalmente nas águas superficiais em quantidades vestigiais. Valores superiores a 0,05 mg/L resultam de descargas poluentes (Boaventura, 1996).

O cobre metálico é utilizado maioritariamente na indústria de componentes e aparelhos eléctricos, sendo também usado na indústria de galvanoplastia e no fabrico de ligas e de catalisadores. Os sais de cobre são usados na indústria têxtil, em fotografia, cerâmica, no fabrico de insecticidas (Boaventura, 1996), em tintas e preservantes. Compostos de cobre, como o sulfato de cobre, são utilizados na agricultura como fertilizantes (Vilar, 2006).

As concentrações de cobre normalmente presentes nas águas naturais parecem não ter efeitos adversos para o homem, no entanto a administração oral prolongada de quantidades excessivas de sais de cobre, mais frequentemente sulfato de cobre, pode ocasionar a morte. A absorção de excesso de cobre pelo homem pode resultar na “doença de Wilson”, motivada pela deposição de excesso de cobre no cérebro, pele, fígado, pâncreas e miocárdio (Volesky, 1990).

A toxicidade do cobre para os organismos aquáticos varia com a espécie, as características físico-químicas da água (temperatura, oxigénio dissolvido, dureza, turvação, CO₂ livre) e a presença de outros metais. O pH também influencia a toxicidade do cobre para a vida

aquática na medida em que este é geralmente mais tóxico em águas com baixa alcalinidade. Metais como o Cd, Hg e Zn exercem uma acção sinérgica sobre a toxicidade do Cu, sendo este mais tóxico na forma iónica do que nos complexos ou precipitados (Boaventura, 1996).

1.3 Tratamento de águas contaminados com metais pesados: Tecnologias convencionais

A remoção de iões metálicos de águas residuais é importante tanto do ponto de vista ambiental como para a reutilização da água. Segundo Eccles (1999), o método mais simples e barato para a remoção de metais de soluções aquosas consiste na adição de reagentes que aumentem o pH provocando a precipitação dos metais na forma de hidróxidos.

Os tratamentos físico-químicos mais aplicados na remoção de metais de águas residuais são: a precipitação com hidróxidos, carbonatos ou sulfuretos; a oxidação-redução química; adsorção (troca iónica); processos de membranas (ultrafiltração ou osmose inversa); evaporação; extracção líquido-líquido; electrodeposição (Goyal *et al.*, 2003; Kalyani *et al.*, 2004; Kapoor e Viraraghavan, 1995; Lazaridis *et al.*, 2003). Todos estes tratamentos têm vantagens e limitações e, entre todos, o mais comum é a precipitação. No entanto, a precipitação não é um método selectivo, ou seja, qualquer ião férrico em solução precipitará em primeiro lugar, seguindo-se os restantes metais pesados. Outra desvantagem deste processo é a produção de grandes quantidades de lamas sólidas.

1.4 Princípios teóricos da bioissorção

O processo de bioissorção ocorre devido à afinidade do bioissorvente para os iões metálicos, que se ligam às superfícies por diferentes mecanismos. A bioissorção ocorre até ser estabelecido o equilíbrio entre a concentração de metal adsorvido e a concentração de metal na solução. O grau de afinidade do bioissorvente para as espécies metálicas determina o equilíbrio entre a fase sólida e a fase gasosa e pode variar com a influência de factores como a temperatura, a força iónica ou o pH da solução. A qualidade do bioissorvente é definida de acordo com a quantidade de iões metálicos que consegue fixar (Vilar, 2006).

Com o objectivo de descrever os fenómenos que ocorrem na interface sólido/líquido, no processo de adsorção, foram desenvolvidos diferentes modelos de equilíbrio, sendo os

modelos clássicos de equilíbrio os de Langmuir (Langmuir, 1918) e Freundlich (Freundlich, 1907).

Estas relações podem não reflectir os pressupostos físico-químicos do processo de bioadsorção, os quais, na maioria dos casos, podem não ser bem conhecidos. Em termos práticos, são modelos matemáticos do fenómeno que permitem descrever a relação entre as concentrações de equilíbrio na fase sólida e na fase líquida, observadas experimentalmente. Deste modo, o simples facto dos pontos experimentais serem ajustados pelo modelo não dá uma indicação segura sobre o mecanismo da bioadsorção (Vilar, 2006).

1.4.1 Isotérmica de Langmuir

O modelo de Langmuir assenta no pressuposto de existirem sítios livres onde ocorre a bioadsorção do ião metálico e é traduzido pela equação:

$$q_M = \frac{q_L K_L C_M}{1 + K_L C_M} \quad (1.1)$$

onde,

- C_M concentração de equilíbrio do metal na solução, mg.l^{-1} ;
- K_L constante de equilíbrio de Langmuir, l.mg^{-1} ;
- q_L quantidade máxima de ião metálico adsorvido por unidade de massa de adsorvente, mg.g^{-1} ;
- q_M quantidade de ião metálico adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, mg.g^{-1} .

Este modelo foi desenvolvido para adsorção em monocamada e baseia-se nos seguintes pressupostos:

- a) cada centro activo da superfície só pode acomodar uma entidade adsorvida;
- b) as entidades adsorvidas estão ligadas à superfície em locais fixos, isto é, não têm mobilidade;
- c) a adsorção máxima corresponde à saturação da monocamada de moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente;
- d) a adsorção é energeticamente idêntica em todos os centros activos e independente da presença ou ausência de espécies adsorvidas na sua vizinhança (equivale a considerar

o mesmo calor de adsorção para todos os centros activos da superfície e a mesma constante de equilíbrio K_L).

Embora os pressupostos considerados no desenvolvimento do modelo de Langmuir para a adsorção não se encontrem na maior parte dos sistemas de adsorção em tratamento de águas contaminadas, este modelo tem sido particularmente útil na descrição dos dados de equilíbrio nesses sistemas. Sendo assim, a equação torna-se apenas uma relação matemática capaz de correlacionar os pontos experimentais (Vilar, 2006).

1.4.2 Isotérmica de Langmuir-Freundlich

A equação de Langmuir-Freundlich é uma relação empírica (Chu e Hashim, 2003), que resulta da combinação da equação de Langmuir com a equação de Freundlich, sendo representada pela equação seguinte:

$$q_M = \frac{q_{LF} K_{LF} (C_M)^{\left(\frac{1}{n_{LF}}\right)}}{1 + K_{LF} (C_M)^{\left(\frac{1}{n_{LF}}\right)}} \quad (1.2)$$

onde,

K_{LF} constante de equilíbrio de Langmuir-Freundlich, $l^{1/n_{LF}} \text{ mg}^{-1/n_{LF}}$;

q_{LF} quantidade máxima de ião metálico adsorvido por unidade de massa do adsorvente, mg.g^{-1} ;

n_{LF} parâmetro empírico adimensional.

No caso de $n_{LF} = 1$, a equação simplifica-se, tornando-se na equação de Langmuir.

1.4.3 Cinética de Bioadsorção

O ajuste dos modelos cinéticos aos resultados experimentais permite o estudo da influência de diversos factores na cinética de bioadsorção. No entanto, é preciso ter em conta, que estes modelos podem ser apenas expressões capazes de descrever os resultados experimentais, não baseadas nos mecanismos de bioadsorção.

1.4.3.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem

O desenvolvimento deste modelo partiu do proposto por Ritchie (1977) para a adsorção de gases em sólidos. O autor assumiu que θ_{ca} era a fracção de centros activos ocupados pelo gás adsorvido, n o número de centros activos ocupados por cada molécula adsorvida de gás e k_n a constante cinética de adsorção e estabelece que:

$$\frac{d\theta_{ca}}{dt} = k_n (1 - \theta_{ca})^n \quad \text{em que} \quad \theta_{ca} = \frac{q_t}{q_M} \quad (1.3)$$

em que,

- q_t capacidade de bioadsorção no instante t , mg.g^{-1} ;
- k_n constante cinética de adsorção;
- t tempo de experiência.

Ou

$$\frac{dq_t}{dt} = k_n q_M^{(1-n)} (q_M - q_t)^n \quad (1.4)$$

Assumindo que a bioadsorção de uma espécie metálica (M) ocorre num único centro activo da superfície do bioadsorvente (L) e que a superfície é homogénea, ou seja, todos os sítios têm igual afinidade para o ião metálico, pode-se escrever a seguinte equação química:



Sendo $n = 1$, a equação (1.4) escreve-se como:

$$r_{ads} = \frac{dq_t}{dt} = k_{1,ads} (q_M - q_t) \quad (1.5)$$

em que r_{ads} é a velocidade de bioadsorção, $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$, e $k_{1,ads}$ é a constante de bioadsorção de pseudo-primeira-ordem de Lagergren, min^{-1} .

Considerando a cobertura inicial da superfície do bioissorvente nula ($t = 0$; $q_t = 0$) e integrando a equação (1.5), obtém-se a equação de pseudo-primeira-ordem proposta por Lagergren (1898):

$$q_t = q_M (1 - \exp(-k_{1,ads} t)) \quad (1.6)$$

Este modelo tem sido utilizado de forma satisfatória por diversos autores (McKay *et al.*, 1999; Arica *et al.*, 2001; Cheung *et al.*, 2001), para descrever a cinética de bioissorção em diversos materiais naturais (quitosana, musgo, fungos imobilizados em esferas de alginato de cálcio, resíduo carbonizado).

Os dois parâmetros cinéticos podem ser determinados por ajuste não-linear dos pontos experimentais.

De forma a comparar a cinética de bioissorção de um determinado ião metálico num dado bioissorvente, é útil calcular a velocidade inicial de bioissorção ($r_{ads(i)}$) a partir da equação (1.5):

$$\left. \frac{dq_t}{dt} \right|_{t=0} = r_{ads(i)} = k_{1,ads} q_M \quad (\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}) \quad (1.7)$$

1.4.3.2 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

Assumindo que uma espécie metálica (M) se liga a dois centros activos da superfície do bioissorvente (L) e a superfície é homogénea, correspondendo a sítios iguais com igual afinidade para o ião metálico, pode-se escrever a seguinte equação química:



Sendo $n = 2$, a equação (1.4) escreve-se como:

$$r_{ads} = \frac{dq_t}{dt} = k_{2,ads} (q_M - q_t)^2 \quad (1.9)$$

em que $k_{2,ads}$ é a constante de bioissorção de pseudo-segunda-ordem, $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

Considerando a cobertura inicial da superfície do bioissorvente nula ($t = 0$; $q_t = 0$) e integrando a equação (1.9), obtém-se a equação de pseudo-segunda-ordem proposta por Ho (1995):

$$q_t = \frac{k_{2,ads} q_M^2 t}{1 + k_{2,ads} q_M t} \quad (1.10)$$

Este modelo também tem sido usado de forma satisfatória por diversos autores (Ho e McKay, 2000; Chiron *et al.*, 2003; Lazaridis e Asouhidou, 2003), para descrever a cinética de bioissorção.

2 ESTADO DA ARTE

Existem poucos trabalhos publicados sobre a utilização das cascas de crustáceos na remoção de metais pesados, nomeadamente do cobre. São a seguir apresentados os trabalhos publicados desde o ano de 2000.

DAHIYA *et al.* (2007) trabalharam com “crab shells” e “arca shells” sem qualquer tratamento ácido, apenas lavadas com água destilada e estudaram a adsorção do cobre e do chumbo variando o pH, o tempo de contacto, a dosagem de adsorvente e a concentração inicial de metal em reactor fechado. No equilíbrio, a capacidade máxima obtida para o chumbo e o cobre foi, respectivamente, de $19,8 \pm 0,3 \text{ mg.g}^{-1}$ e $38,6 \pm 1,3 \text{ mg.g}^{-1}$ para as “crab shells”. Para o material “arca shells”, a capacidade máxima de bioadsorção foi de $18,3 \pm 0,4 \text{ mg.g}^{-1}$ e $17,64 \pm 0,31 \text{ mg.g}^{-1}$, para o chumbo e o cobre respectivamente. Para explicar os mecanismos de adsorção dos dois iões, fizeram o ajuste dos dados experimentais aos modelos de Lagergren, Freundlich e Langmuir.

VIJAYARAGHAVAN *et al.* (2006) estudaram as capacidades de bioadsorção das cascas de crustáceos para o cobre e para o cobalto, para diferentes tamanhos das partículas (0,456-1,117 mm), diferentes dosagens de bioadsorvente ($1-10 \text{ g.L}^{-1}$), diferentes concentrações iniciais de ião metálico ($500 \text{ mg.L}^{-1} - 2000 \text{ mg.L}^{-1}$) e diferentes valores de pH da solução (3.5 - 6) em reactor batch. O material adsorvente foi lavado com solução 0,1 M de HCl para remover o CaCO_3 e, posteriormente, com água destilada e seco naturalmente, observando-se uma perda de massa de 50%. Com as condições óptimas obtidas: tamanho das partículas 0,767 mm; dosagem de bioadsorvente 5 g.L^{-1} ; a pH da solução 6, a capacidade máxima obtida para a bioadsorção de cobre e cobalto foi de, respectivamente, $243,9 \text{ mg.g}^{-1}$ e $322,6 \text{ mg.g}^{-1}$, de acordo com o modelo de Langmuir. Os dados cinéticos obtidos a diferentes concentrações iniciais de ião metálico indicaram que a reacção de bioadsorção foi rápida numa primeira fase, tendo a maior parte do processo sido completado em 2 horas, seguido de uma segunda fase na qual o equilíbrio foi atingido mais gradualmente. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o melhor ajuste encontrado pelos autores, com coeficientes de correlação elevados ($>0,998$).

AN *et al.* (2001), avaliaram a capacidade das cascas de crustáceos removerem metais pesados de soluções aquosas comparando este material com outros adsorventes como uma resina de permuta catiónica, um zeólito, carvão activado granulado e carbono activado em pó. Todas as experiências foram efectuadas para soluções de vários metais pesados (Pb, Cd, Cu, Cr). A ordem crescente de capacidade de bioadsorção e velocidade de remoção inicial foi: cascas de

crustáceos > resina de permuta catiónica > zeólito > carvão activado em pó \geq carbono activado granulado. Assim, concluíram que este material é satisfatório como um bom bioissorvente para a remoção de metais pesados. Este estudo indica que a remoção destes metais pesados é selectiva, com o chumbo e o crómio a serem removidos preferencialmente em relação ao cádmio e ao cobre. Os dados do equilíbrio de bioissorção dos iões metálicos com os bioissorventes estudados foram ajustados pelo modelo de Langmuir-Freundlich.

Na tabela da página seguinte apresenta-se um resumo das características de remoção do cobre por outros tipos de biomassa.

Tabela 2.1 Resumo das características de remoção do cobre por outros tipos de biomassa. Adaptado de Ferraz, 2007.

Biomassa	Origem	Pré-tratamento	pH	q_{\max} (mg.g^{-1})	Referência
Resíduo de extracção do agar da alga <i>Gelidium</i>	Resíduo da indústria de extracção do agar	Secagem a 50°C, moagem e peneiração	5,3	16,7	VILAR et al. (2007)
Grânulos resultantes da imobilização do resíduo em poliacrinonitrilo	--	Secagem a 50°C, moagem e peneiração	5,3	10,3	VILAR et al. (2007)
<i>Alga Gelidium</i>	Praias	Secagem a 50°C, moagem e peneiração	5,3	33,0	VILAR et al. (2007)
<i>Cladophora crispata</i>	Canais de irrigação de água (não viável)	Secagem a 90°C	4,5	57,5	OZER et al. (2004)
Pó de cortiça	Indústria	Secagem a 70°C, moagem e peneiração	4,9	20	CHUBAR et al. (2003)
Resíduos de laranja	Resíduo de indústria de processamento	Secagem a 70°C, moagem e peneiração	4,5	23,47	KHORMAEI et al. (2007)
Resíduos de laranja	Resíduo de indústria de processamento	Secagem a 70°C, moagem e peneiração, 25 h em NaOH 0,1 M	4,5	52,08	KHORMAEI et al. (2007)
<i>S. cerevisiae</i>	Levedura de padeiro (não viável)	Ligações cruzadas com glutaraldeído 0,5 % 24 h, secagem por congelação	4	20	YU et al. (2007)
<i>S. cerevisiae</i>	Levedura de padeiro (não viável)	Ligações cruzadas com glutaraldeído 0,5 % 24 h, secagem por congelação, modificação com EDTA	4	192,3	YU et al. (2007)
<i>S. cerevisiae</i>	Indústria de cerveja	Biomassa desidratada, moagem	4	10,21	CHENG E WANG (2007b)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Adsorvente

Os materiais seleccionados para serem estudados como adsorventes neste TRABALHO foram a carapaça de sapateira ou caranguejola (*Cancer pagurus*), a carapaça de lagosta (*Palinurus elephas*), carapaça de lagostim (*Nephrops norvegicus*) e carapaça de lavagante (*Homarus gammarus*).



Figura 3.1 Material utilizado como adsorvente.

O material adsorvente foi lavado em água a ferver para separar os restos de matéria orgânica. Em seguida foi seco ao sol, durante cinco dias, triturado num moinho (Retsch KG), lavado com água destilada, para remover possíveis sais solúveis da superfície, e seco numa estufa a 50°. Foi então efectuada a sua separação granulométrica por peneiração utilizando um vibrador de peneiros AS200 digit Retsch durante 10 minutos, com peneiros de abertura 1,0 mm (nº 18) e 2,0 mm (nº 10).

A fracção granulométrica escolhida para o estudo foi de 1 mm - 2 mm.

3.2 Caracterização Química do bioadsorvente - Espectroscopia FTIR

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier funciona fazendo incidir na amostra radiação com comprimentos de onda do infravermelho. Os resultados são analisados usando a análise de Fourier.

O espectro do infravermelho é usado para identificar as vibrações de ligações específicas nas moléculas através da medição da energia absorvida a cada comprimento de onda. É necessário utilizar materiais especiais como suporte para a amostra a analisar para evitar a distorção do espectro de absorção. O KBr é o material mais utilizado, pois é transparente no comprimento de onda do infravermelho.

Foi feita a análise FTIR de uma amostra de adsorvente lavado com água destilada e de uma amostra saturada com o metal. Cada amostra foi triturada num almofariz de forma a obter um pó fino e homogêneo que foi misturado com KBr (Merck) até se obter uma mistura homogênea. A mistura foi introduzida no pastilhador e posteriormente prensada sob a forma de pastilha. Esta foi colocada no respectivo suporte e inserida na câmara do espectrofotómetro FTIR BOMEM.

3.3 Preparação das Soluções e do Material utilizado

As soluções de metal foram preparadas a partir do sal de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ da Merck por dissolução em água destilada.

Todo o material de vidro utilizado foi lavado com solução de HNO_3 a 20% segundo o seguinte procedimento descrito por Vilar (2006).

Foram usadas soluções de HCl e NaOH (1 M, 0,1 M e 0,01 M) para acertar o pH das soluções durante as cinéticas e as isotérmicas.

3.4 Medição da concentração do metal

A concentração do ião metálico em estudo foi determinada por espectroscopia de absorção atômica-chama (EAA-chama) utilizando o espectrofotómetro *GBC Scientific Equipment PTY, modelo 932*.

Para a determinação das concentrações de cobre foram preparados vários padrões a partir de uma solução mãe de concentração $1001 \pm 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Merck).



Figura 3.2 Espectrofotómetro de absorção atómica com chama.

Todas as determinações foram efectuadas nas condições operatórias apresentadas na tabela seguinte:

Tabela 3.1 Condições operatórias do EAA utilizadas nas determinações da concentração do metal.

Intensidade de corrente (mA)	Comprimento de onda (nm)	Tipo de chama	Gama utilizada ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	Sensibilidade ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)
3,0	324,7	Ar-Acetileno	1 - 5	0,025
3,0	327,4	Ar-Acetileno	2,5 - 10	0,050

3.5 Medição do Carbono Orgânico Total

Mediu-se o carbono orgânico total nas soluções em contacto com o bio sorvente durante o tempo necessário ao equilíbrio.

A determinação do carbono orgânico total foi realizada utilizando o equipamento SHIMADZU TOC-5000 A.

3.6 Medição do pH

O pH foi medido utilizando o eléctrodo de pH symphony Series pH Electrodes acoplado a um medidor.

3.7 Estudo do processo de bioadsorção e de dessorção

3.7.1 Cinética

Adsorção

O estudo da cinética de bioadsorção do cobre foi realizado num reactor fechado de 1 litro de capacidade com camisa de aquecimento e arrefecimento, onde circulava água proveniente de um banho termostático (*Grant type VFP*), que permitia manter a temperatura no interior do reactor constante a 25 ± 1 °C. A evolução do pH foi registada utilizando o eléctrodo de pH *sympHony Series pH Electrodes*.

Inicialmente adicionou-se ao reactor a massa previamente pesada de bioadsorvente seco e metade do volume do reactor de água destilada. A mistura foi mantida em agitação através de um agitador *VWR VOS power control* com velocidade de agitação de 300 rpm para evitar a formação de zonas estagnadas no reactor. A mistura de água destilada com bioadsorvente foi mantida em agitação até o pH estabilizar, sendo depois acertado para o valor pretendido através da adição de HCl ou NaOH. Após o acerto do pH, adicionou-se a solução de metal. O pH foi controlado ao longo da experiência por adição de HCl ou NaOH. Uma vez que a solução de metal foi adicionada a metade do volume de água no reactor, esta foi preparada com o dobro da concentração pretendida.

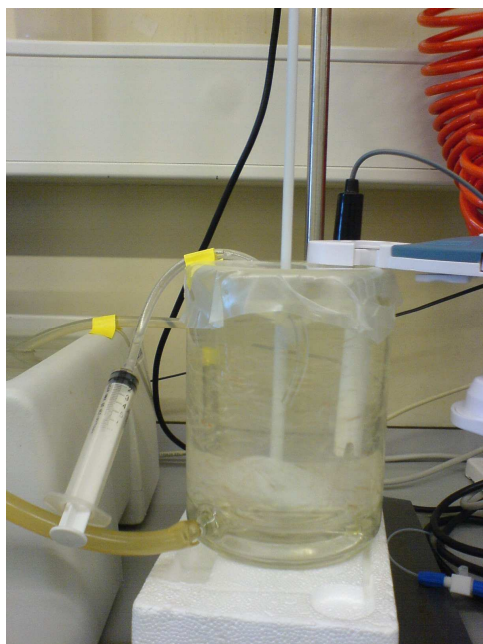


Figura 3.3 Imagem da instalação experimental utilizada no estudo da cinética de adsorção.

As amostras foram retiradas através de uma seringa colocada no topo do reactor e filtradas com membranas de acetato de celulose com 45 μm de porosidade e 25 mm de diâmetro colocadas em porta-filtros, em intervalos de tempo previamente definidos.

A concentração de metal foi lida no EAA, sendo efectuadas diluições sempre que necessário.



Figura 3.4 Imagem do material adsorvente após a saturação.

Para definir as condições operatórias que conduzem a um máximo de retenção de metal na biomassa, realizaram-se estudos cinéticos nas seguintes condições: a) variando a concentração da solução de cobre para concentração de biomassa e pH constantes; b) mantendo a concentração de metal seleccionada em a) e o pH constantes; c) estudou-se o efeito do pH na cinética mantendo constantes os parâmetros seleccionados em a) e b).

Dessorção

O estudo da dessorção foi realizado segundo o mesmo procedimento utilizado para o estudo da adsorção no mesmo reactor fechado.

Adicionou-se ao reactor a massa previamente pesada de biomassa saturada com metal obtida no processo de adsorção, seca e 0,9 L de água destilada acidificada. A mistura foi agitada com um agitador *VWR VOS power control* com velocidade de agitação de 300 rpm.

As amostras foram retiradas ao longo do tempo, com uma seringa colocada no topo do reactor e filtradas com membranas de acetato de celulose com 45 μm de porosidade e 25 mm de diâmetro colocadas em porta-filtros, em intervalos de tempo previamente definidos.

A concentração de metal nas amostras foi medida por EAA. Sempre que necessário, as amostras foram diluídas de acordo com a gama de concentração da curva de calibração.

3.8 Equilíbrio

Estudo do pH

Um factor importante no estudo da bioadsorção é o valor de pH ao qual se encontra a solução de metal. Para estudar a influência do pH na adsorção e dessorção do cobre, foi realizado um estudo a diferentes valores de pH, com o objectivo de encontrar o valor de pH óptimo para a adsorção e dessorção do cobre.

Adsorção

As experiências foram realizadas em duplicado, em matrizes de 100 mL, para valores de pH entre 1 e 6. O pH foi controlado ao longo da experiência e a temperatura foi mantida constante ao longo do processo.

O procedimento experimental foi o seguinte:

1. Adicionou-se a cada matraz uma massa previamente pesada de bioadsorvente;
2. Pipetou-se 50 mL de água destilada para cada matraz e acertou-se o pH para cada valor pretendido, com soluções diluídas de HCl e NaOH, sob agitação magnética;
3. Pipetou-se 50 mL de uma solução do ião metálico de concentração conhecida para cada matraz e verificou-se o pH;
4. Colocaram-se os matrizes a agitar numa placa de agitação *Velp scientifica Multi15 Stirrer* colocada numa estufa *Hotcold-M* a temperatura constante, acertando-se o pH ao longo do tempo;
5. Depois de atingido o equilíbrio, retiraram-se amostras da solução e filtraram-se utilizando filtros de membrana de acetato de celulose com diâmetro de 25 mm e porosidade de 0,45 µm;
6. Determinou-se a concentração residual de metal em solução por EAA.



Figura 3.5 Conjunto de matrizes sob uma placa de agitação Velp científica Multi15 Stirrer.

Dessorção

Tal como o realizado para a adsorção, as experiências foram efectuadas em duplicados, em matrizes de 100 mL e para valores de pH entre 1 e 6. O pH foi controlado ao longo da experiência e a temperatura foi mantida constante ao longo do processo.

O procedimento experimental seguido foi o seguinte:

1. Adicionou-se a cada matriz uma massa previamente pesada de biossorvente saturada com metal e seca a 50°C;
2. Encheu-se um gobelé de 5 litros com água destilada e acertou-se o pH do valor mais alto para o mais baixo, utilizando soluções diluídas de HCl e NaOH. Sempre que se atingia o valor de pH pretendido, retirava-se 100 mL de água destilada para o respectivo matriz;
3. Colocaram-se os matrizes a agitar numa placa de agitação *Velp científica Multi15 Stirrer* colocada numa estufa *Hotcold-M* a temperatura constante, acertando-se o pH ao longo do tempo;
4. Após ter-se atingido o equilíbrio, retiram-se os matrizes da agitação e leu-se o pH final de cada um;
5. De seguida retiraram-se amostras de cada solução e filtraram-se utilizando filtros de membrana de acetato de celulose com diâmetro de 25 mm e porosidade de 0,45 μm ;
6. Determinou-se a concentração residual de metal em solução no EAA.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização Química do Adsorvente

A espectroscopia do infravermelho é utilizada frequentemente para detectar alterações na frequência de vibrações moleculares, oferecendo deste modo informações sobre a natureza das ligações presentes no material a analisar. Estas informações permitem a identificação de diferentes grupos funcionais da superfície celular (Murphy *et al.*, 2007). A análise destes espectros permite a caracterização qualitativa da superfície do bioissorvente, dando informação sobre grupos funcionais presentes que podem ser relacionados com as propriedades de ligação a metais pesados.

Na tabela 4.1 são apresentados alguns dos grupos funcionais que podem fazer parte do bioissorvente em estudo, bem como o número de onda do pico que lhe corresponde.

Tabela 4.1 Principais bandas presentes nos espectros FTIR para o bioissorvente. Adaptado de <http://www.spectroscopynow.com/FCKeditor/UserFiles/File/specNOW/eac10815.pdf>.

Origem	Número de onda (cm ⁻¹)	Correspondência
O-H	3570-3200 (largo)	Grupo -OH, distensão da ligação -H
C-H	2970-2950/2880-2860	Ligação C-H de alcanos saturados, distensão C-H
O-H	2500-3000	Ácido carboxílico, distensão -H
C=O	1725-1700	Ácido carboxílico, distensão C=O
C=O	1680-1630	Amida
C=O	1490-1410/880-860	Ião Carbonato
C-N	1020-1090	Amina primária, distensão C-N
O-H	590-720	Álcool, ligação -OH

A figura 4.1 mostra o espectro de infravermelho obtido para o adsorvente antes e depois do contacto com a solução de metal. A heterogeneidade dos materiais é evidenciada pela presença de diferentes picos de absorvância, indicando uma natureza complexa da biomassa. Observando-se os espectros, verifica-se a existência de uma banda larga de absorção entre 3000 a 3600 cm⁻¹ que indica a existência do grupo O-H (distensão -H). Os picos de absorção a

2900 cm^{-1} e a 2950 cm^{-1} podem ser interpretados como devidos à banda de distensão C-H. O pico de absorção a 2520 cm^{-1} pode ser associado à banda da ligação -H do grupo dos ácidos carboxílicos. O espectro evidencia um pico de absorvância a 1795 cm^{-1} que poderá corresponder à banda de distensão da dupla ligação do carbonilo do grupo funcional do ácido carboxílico (C=O). A banda de absorção observada a 1660 cm^{-1} pode ser associada à distensão do grupo carbonilo (C=O) da banda I da amida conjugada com a deformação N-H. Observam-se dois picos de absorção a 1414 cm^{-1} e a 871 cm^{-1} que indicam a presença do ião carbonato no adsorvente em estudo. A banda de absorção observada a 1068 cm^{-1} pode ser associada à distensão da ligação C-N do grupo das amins. Por último verifica-se a existência de um pico de absorvância a 714 cm^{-1} , que pode ser associado à presença do grupo dos álcoois, nomeadamente à ligação -OH.

Não se verificou alteração significativa do espectro obtido para o bioadsorvente não saturado e saturado com cobre, o que sugere que a ligação do metal não provoca alteração nos grupos funcionais da superfície do bioadsorvente.

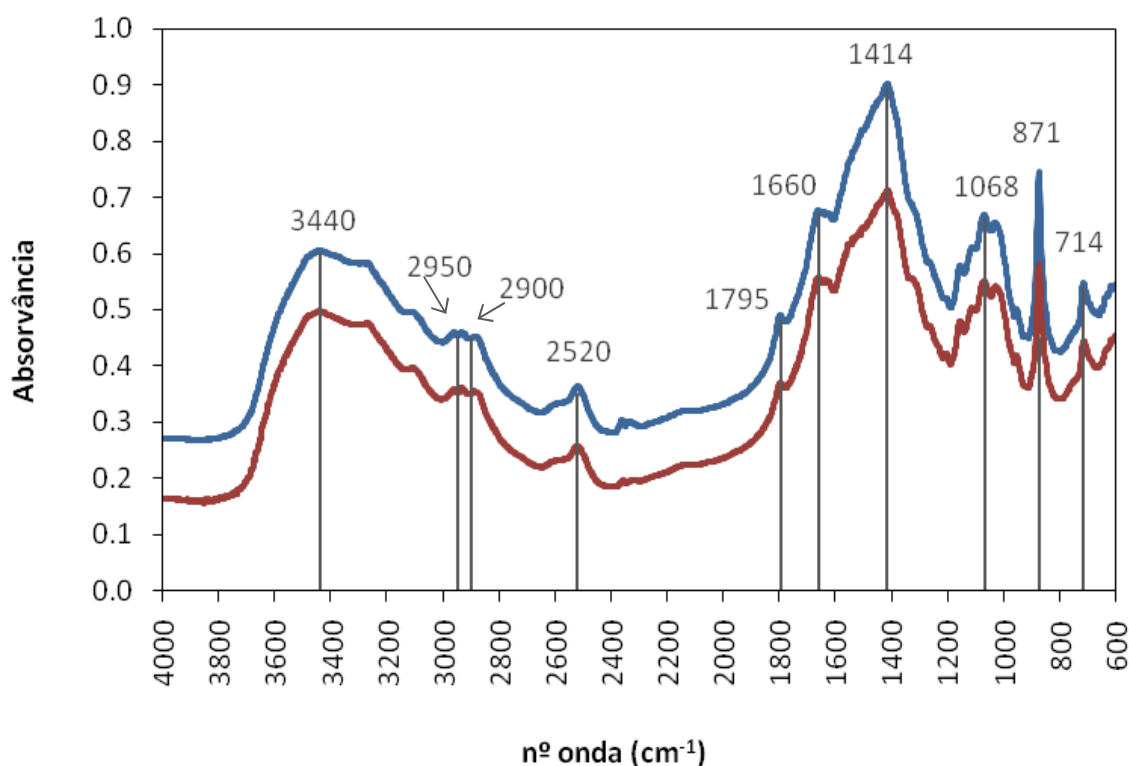


Figura 4.1 Espectro de Infravermelho do bioadsorvente em estudo antes (vermelho) e depois (azul) do contacto com a solução de metal.

4.2 Estudo da Cinética de Bioissorção

Neste capítulo são apresentados os resultados do estudo da cinética de bioissorção do metal Cu(II) nas cascas de crustáceos, CS (“crab shells”). O estudo inclui a avaliação da influência da concentração de metal, da concentração de bioissorvente e do pH da solução.

Os resultados experimentais foram ajustados a modelos cinéticos, no sentido de obter informação sobre o mecanismo do processo de bioissorção.

A capacidade de bioissorção, q_t (mg de ião metálico/g de bioissorvente), na etapa de adsorção, foi calculada por balanço material ao reactor fechado o que pressupõe que a massa de ião metálico que desaparece da fase líquida é igual à massa de ião metálico transferida para a fase sólida. Para o instante t obtém-se a seguinte equação:

$$q_t = \frac{V}{W} (C_{ini} - C_t) \quad (4.1)$$

em que,

- C_{ini} concentração inicial de metal em solução, mg.L^{-1} ;
- C_t concentração de metal em solução no instante t , mg.L^{-1} ;
- V volume de solução, L;
- W massa de bioissorvente seco, g.

Na etapa de dessorção no instante t , foi calculada pelo balanço material ao reactor fechado a capacidade de bioissorção, q_t (mg ião metálico/g de bioissorvente):

$$q_t = q_{M_0} - \frac{V}{W} C_t \quad (4.2)$$

em que,

- q_{M_0} quantidade de ião metálico bioissorvido inicialmente no material, mg/g .

O termo $V C_t / W$ representa a quantidade dessorvida até ao instante t . (Vilar, 2006)

4.2.1 Influência da concentração inicial de Cu(II)

A influência da concentração inicial de Cu(II) foi estudada para concentrações de ião metálico em solução de 102 mg.L^{-1} , 49 mg.L^{-1} e 27 mg.L^{-1} . O estudo foi efectuado para uma concentração de bioissorvente de 5 g.L^{-1} a pH 5.

Na figura seguinte são apresentados os resultados obtidos para o estudo da influência da concentração inicial de Cu(II), para uma concentração de bioissorvente de 5 g.L^{-1} a pH 5.

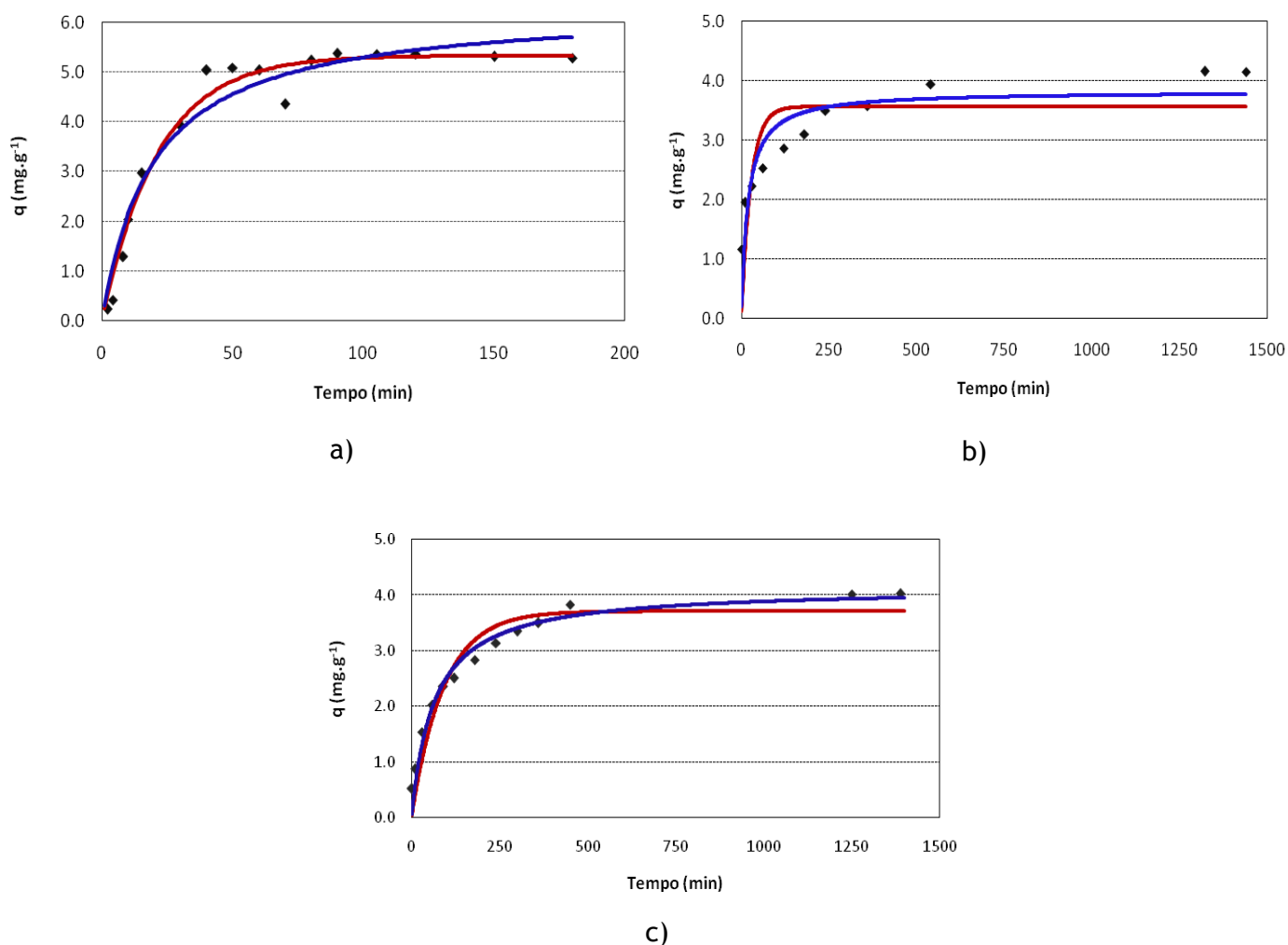


Figura 4.2 Capacidade de bioissorção ao longo do tempo para as concentrações em estudo: a) 102 mg.L^{-1} , b) 49 mg.L^{-1} , c) 27 mg.L^{-1} . Pontos experimentais (\bullet), ajustes pelos modelos de pseudo-primeira ordem (vermelho) e de pseudo-segunda ordem de Lagergren (azul).

Na figura 4.2, pode -se observar a variação da capacidade de bioissorção ao longo do tempo para as diferentes concentrações iniciais de metal estudadas.

Analisando os resultados obtidos pelo estudo da influência da concentração inicial de Cu(II), observa-se que para uma concentração de 102 mg.L^{-1} , a), o adsorvente satura rapidamente, atingindo o equilíbrio 80 minutos após o início da reação e adsorvendo apenas 31% de Cu(II) em solução, com uma capacidade de bioadsorção máxima de $5,3 \text{ mg.g}^{-1}$. Para as concentrações iniciais de 49 mg.L^{-1} , b), e de 27 mg.L^{-1} , c), o equilíbrio é muito mais lento, a remoção de Cu(II) aumenta mas a capacidade de bioadsorção diminui.

O tempo de saturação para a concentração de Cu(II) de 49 mg.L^{-1} foi de 1250 minutos (aproximadamente 21 horas). A capacidade de bioadsorção é inferior à obtida para uma concentração de Cu(II) de 102 mg.L^{-1} , $4,0 \text{ mg.g}^{-1}$, no entanto a capacidade de remoção é superior pois 49% de ião metálico foi removido da solução.

Para a concentração de 27 mg.L^{-1} , o tempo de saturação é de 1200 minutos. Este tempo de saturação é aproximadamente igual ao tempo de saturação obtido para uma concentração de Cu(II) de 49 mg.g^{-1} , sendo a capacidade de bioadsorção obtida de $4,0 \text{ mg.g}^{-1}$ e a percentagem de remoção do Cu(II) de 84%.

Nas figuras anteriores, também se encontram representadas as curvas de ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem aos resultados experimentais.

Para todas as reações observou-se que a adsorção é rápida numa primeira fase e diminui gradualmente até atingir a saturação, pois numa primeira fase são ocupados os sítios activos com maior afinidade para o metal e mais acessíveis fisicamente. Numa segunda fase mais lenta, são ocupados gradualmente os sítios com menor afinidade para o ião metálico e que estão menos acessíveis.

Na tabela 4.2, são apresentados os resultados obtidos para as diferentes concentrações iniciais de cobre.

Tabela 4.2 Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para a bioissorção do Cu(II), para diferentes concentrações iniciais (valor \pm incerteza).

Modelo	C _{ini} (mg.L ⁻¹)	% remoção	Tempo de equilíbrio (min)	Parâmetros		
				q _M (mg.g ⁻¹)	k _{1,ads} (min ⁻¹)	k _{2,ads} (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
Pseudo- primeira ordem	102	31	80	5,3 \pm 0,1	(4,7 \pm 0,5) $\times 10^{-2}$	0,980
	49	49	1250	3,2 \pm 0,2	(3,7 \pm 1,4) $\times 10^{-2}$	0,839
	27	84	1200	3,7 \pm 0,2	(1,1 \pm 0,2) $\times 10^{-2}$	0,962
Pseudo- segunda ordem	102	31	80	6,3 \pm 0,1	(8,2 \pm 1,9) $\times 10^{-3}$	0,965
	49	49	1250	3,8 \pm 0,2	(1,4 \pm 0,6) $\times 10^{-2}$	0,905
	27	84	1200	4,1 \pm 0,1	(3,8 \pm 0,6) $\times 10^{-3}$	0,984

Os parâmetros apresentados foram obtidos para um nível de confiança de 95%.

Analisando os resultados obtidos experimentalmente e os resultados obtidos pelos ajustes cinéticos aos dados experimentais, verifica-se uma proximidade entre os valores de capacidade de bioissorção calculados a partir dos resultados experimentais, pela equação 4.1, e os valores obtidos pelos ajustes dos modelos cinéticos. Para a concentração inicial de 102 mg.L⁻¹, o valor experimental é igual ao valor obtido por ajuste do modelo. Para a concentração de 41 mg.L⁻¹ o valor experimental é ligeiramente superior ao valor obtido pelo melhor ajuste cinético aos dados experimentais, enquanto que para a concentração de 27 mg.L⁻¹, o valor obtido experimentalmente é um pouco inferior ao valor obtido pelo ajuste. No entanto, os valores experimentais encontram-se dentro dos intervalos de confiança dos valores obtidos pelos ajustes dos modelos cinéticos.

4.2.2 Influência da concentração de bioissorvente

A influência da concentração de bioissorvente na cinética de bioissorção foi estudada para uma concentração de Cu(II) de 27 mg.L^{-1} , uma vez que se obteve uma maior remoção para esta concentração. Diminuiu-se a concentração de bioissorvente para que a capacidade de bioissorção aumentasse sem diminuir a percentagem de remoção de Cu(II).

Realizou-se o estudo da influência da concentração de bioissorvente para as seguintes concentrações: $2,5 \text{ g.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1} e $0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

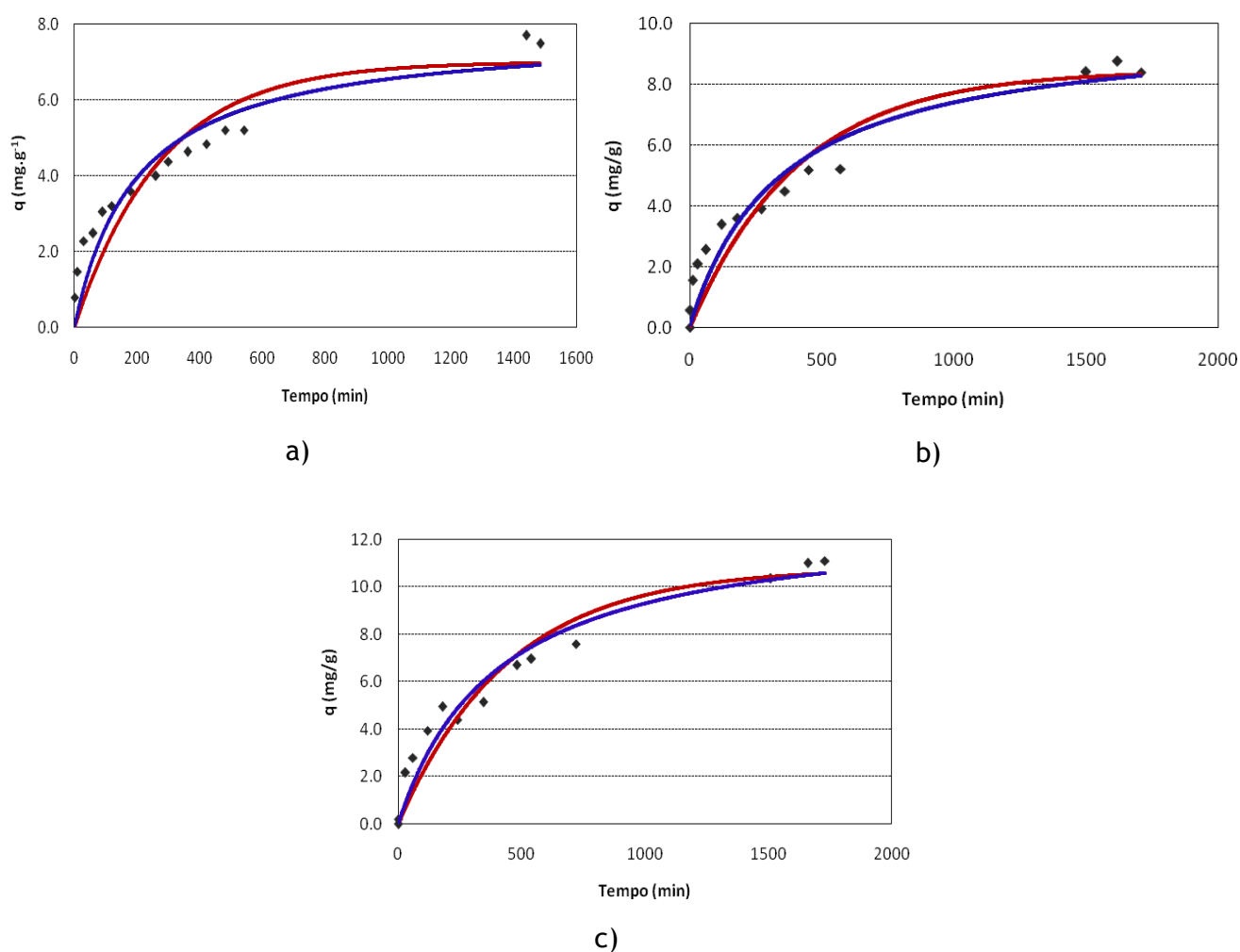


Figura 4.3 Capacidade de bioissorção ao longo do tempo para as concentrações de biomassa em estudo: a) $2,5 \text{ g.L}^{-1}$, b) 1 g.L^{-1} , c) $0,5 \text{ g.L}^{-1}$. Pontos experimentais (\bullet), ajustes pelos modelos de pseudo-primeira ordem (vermelho) e de pseudo-segunda ordem de Lagergren (azul).

Observando-se a figura 4.3, verifica-se que os tempos de equilíbrio para as várias concentrações de biomassa em estudo não apresentam muita variação entre si. Para a concentração de biomassa de 2,5 g.L⁻¹ obteve-se uma capacidade máxima de bioadsorção de 7,5 g.L⁻¹ e uma percentagem de remoção de 83%.

A capacidade de bioadsorção observada para uma concentração de biomassa de 1 g.L⁻¹ foi superior à anterior, sendo de 8,4 mg.g⁻¹. No entanto a remoção de íon metálico da solução foi apenas de 36%, ou seja muito inferior à obtida anteriormente para uma massa de bioadsorvente de 2,5 g.L⁻¹.

Para a concentração de biomassa de 0,5 g.L⁻¹, a capacidade de bioadsorção observada foi superior à obtida com a concentração de biomassa de 1 g.L⁻¹ e foi de 11,1 mg.g⁻¹. A remoção de íon metálico da solução foi apenas de 22%, ou seja muito inferior ao obtido anteriormente para massas de bioadsorvente de 2,5 g.L⁻¹ e de 1 g.L⁻¹.

Nas figuras anteriores, também se encontram apresentados os ajustes cinéticos para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Os resultados obtidos para o estudo da influência da concentração da biomassa na cinética de adsorção encontram-se na tabela 4.3.

Tabela 4.3 Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para a bioadsorção do Cu(II), para diferentes concentrações de bioadsorvente (valor ± incerteza).

Modelo	C _{bioadsorvente} (g.L ⁻¹)	% remoção	Tempo de equilíbrio (min)	Parâmetros		
				q _M (mg.g ⁻¹)	k _{1,ads} (min ⁻¹)	k _{2,ads} (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
Pseudo- primeira ordem	2,5	83	1440	6,1 ± 0,6	(3,6±0,8)×10 ⁻³	0,921
	1	36	1500	8,5 ± 0,7	(2,5±0,5)×10 ⁻³	0,946
	0,5	22	1660	10,8 ± 0,7	(2,3±0,4)×10 ⁻³	0,957
Pseudo- segunda ordem	2,5	83	1440	7,8 ± 0,6	(6,5±2,1)×10 ⁻⁴	0,937
	1	36	1500	9,9 ± 0,9	(2,9±1,0)×10 ⁻⁴	0,951
	0,5	22	1660	13,0 ± 1,0	(1,9±0,5)×10 ⁻⁴	0,967

Analisando os resultados experimentais e os resultados obtidos pelos ajustes cinéticos aos dados experimentais, verifica-se que, para todas as concentrações de bioissorvente em estudo a capacidade de bioissorção obtida experimentalmente é ligeiramente inferior à capacidade obtida pelo melhor ajuste cinético. Também se observa que, apenas para a concentração de bioissorvente de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ o resultado experimental encontra-se dentro do intervalo de confiança do valor obtido pelo ajuste do modelo cinético aos resultados experimentais.

A figura 4.4 compara os resultados cinéticos obtidos para as diferentes concentrações de bioissorvente.

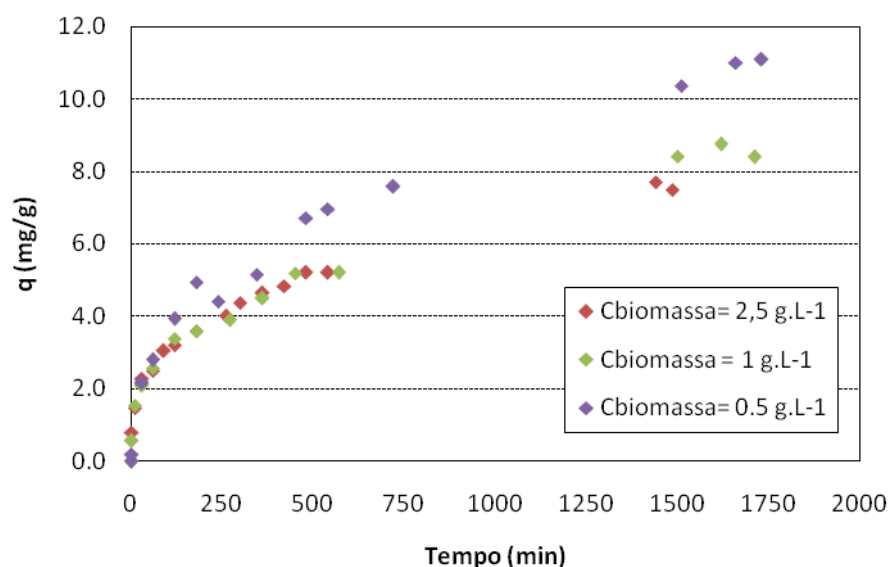


Figura 4.4 Comparação das três dosagens de bioissorvente utilizadas no estudo da influência da massa de bioissorvente na cinética de bioissorção.

Comparando os resultados obtidos nas experiências anteriores para o estudo da influência da massa de bioissorvente na cinética de bioissorção, observa-se que o equilíbrio de bioissorção não é influenciado pela dosagem de bioissorvente uma vez que as reações realizadas para as diferentes massas têm sensivelmente o mesmo tempo de saturação. No entanto, a capacidade de bioissorção aumenta com a diminuição da massa de bioissorvente apesar da percentagem de remoção diminuir significativamente. Assim, para o restante estudo escolheu-se a concentração de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ de bioissorvente como ótima para a bioissorção do Cu(II) .

4.2.3 Influência do pH da solução

Uma vez escolhida a concentração de metal e a massa de bioadsorvente para os quais a capacidade de remoção é máxima, estudou-se o efeito do pH na cinética de bioadsorção. Os estudos foram realizados com concentração de íon metálico de 27 mg.L^{-1} e concentração de bioadsorvente de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$.

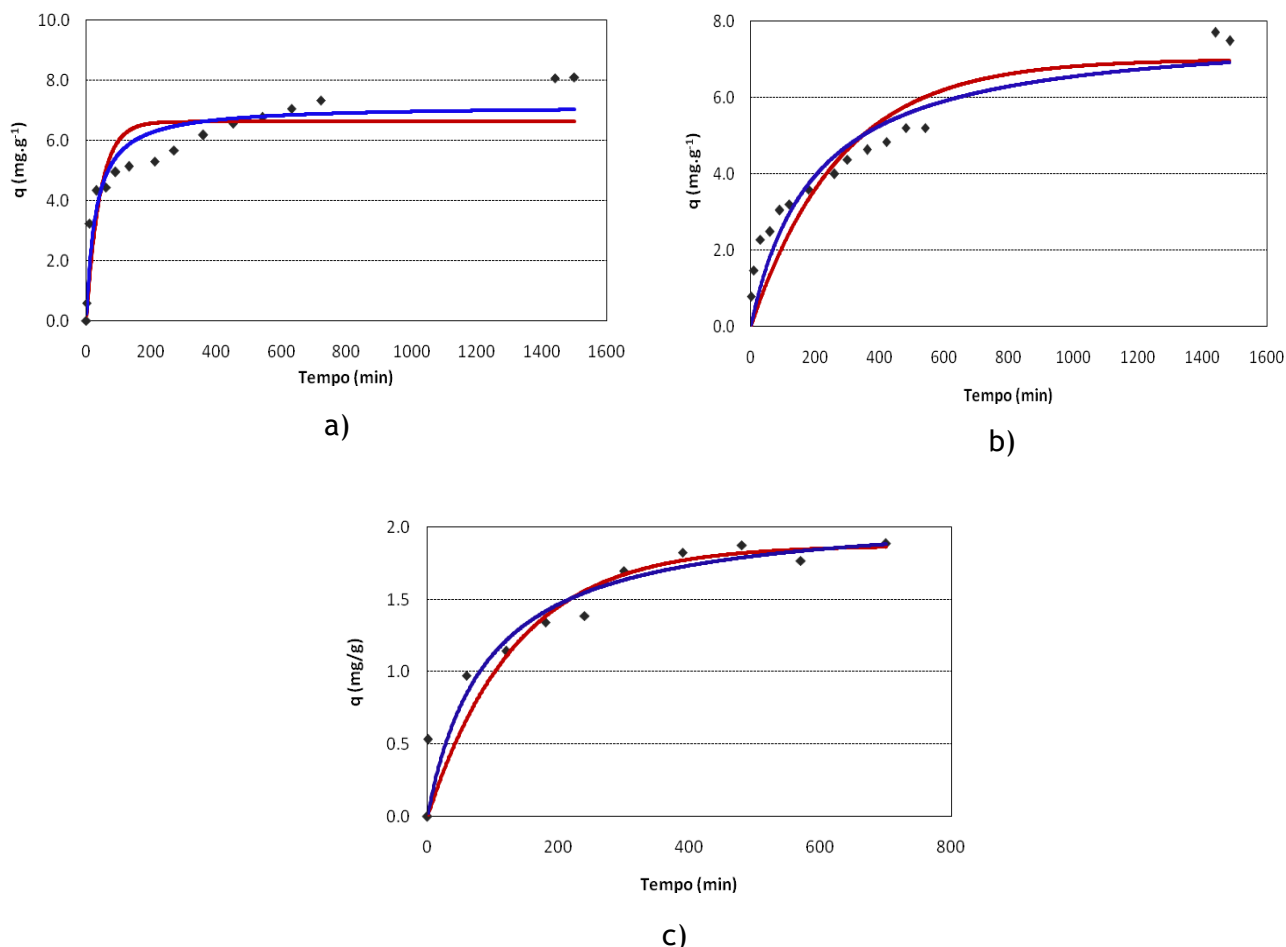


Figura 4.5 Capacidade de bioadsorção ao longo do tempo para os valores de pH em estudo: a) pH=6, b) pH=5, c) pH=3. Pontos experimentais (\bullet), ajustes pelos modelos de pseudo-primeira ordem (vermelho) e de pseudo-segunda ordem de Lagergren (azul).

Observando-se a figura 4.5, verifica-se que, para um valor de pH=6, o equilíbrio foi atingido aos 1440 minutos, ou seja, o tempo de saturação para uma concentração inicial de íon metálico de 27 mg.L^{-1} a pH 6 com uma concentração de bioadsorvente de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ é o mesmo que para uma solução a pH=5. A capacidade de bioadsorção obtida para pH=6 foi de $8,1 \text{ mg.g}^{-1}$,

enquanto que a capacidade de bioissorção obtida para pH=5 foi de $7,5 \text{ mg.g}^{-1}$. A percentagem de remoção para pH=6 também foi superior à percentagem de remoção obtida para pH=5.

Para a cinética obtida a pH=3, observa-se que o o tempo de equilíbrio da reacção foi mais rápido que o obtido para valores de pH mais elevados. No entanto, a capacidade de bioissorção e a percentagem de remoção diminuíram consideravelmente em relação aos valores obtidos para os valores de pH mais elevados.

Nas figuras anteriores, também se encontram apresentados os ajustes cinéticos para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren.

Os resultados obtidos para o estudo da influência do pH na cinética de adsorção encontram-se na tabela 4.4.

Tabela 4.4 Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para a bioissorção do Cu(II), para diferentes valores de pH (valor \pm incerteza).

Modelo	pH _{solução}	% remoção	Tempo de equilíbrio (min)	Parâmetros		
				q _M (mg.g ⁻¹)	k _{1,ads} (min ⁻¹)	k _{2,ads} (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
Pseudo-primeira ordem	6	85	1440	6,6 \pm 0,4	(2,4 \pm 0,69) $\times 10^{-2}$	0,840
	5	83	1440	6,1 \pm 0,6	(3,6 \pm 0,75) $\times 10^{-3}$	0,921
	3	19	700	1,9 \pm 0,1	(7,5 \pm 1,6) $\times 10^{-3}$	0,980
Pseudo-segunda ordem	6	85	1440	7,2 \pm 0,3	(4,9 \pm 1,6) $\times 10^{-3}$	0,912
	5	83	1440	7,8 \pm 0,6	(6,5 \pm 2,1) $\times 10^{-4}$	0,937
	3	19	700	2,1 \pm 0,2	(5,3 \pm 2,5) $\times 10^{-3}$	0,927

Analisando os resultados experimentais e os resultados obtidos pelos ajustes cinéticos aos dados experimentais, verifica-se que, para pH=6, o valor de capacidade de bioissorção obtido experimentalmente é superior ao obtido pelo melhor ajuste cinético aos dados experimentais. Contrariamente, o valor da capacidade de bioissorção obtido experimentalmente para pH=5 é inferior ao valor dado pelo ajuste do modelo cinético. Para pH=3, o valor experimental é igual ao obtido pelo ajuste dos modelos cinético aos dados experimentais.

Os resultados obtidos nesta experiência foram confirmados pelo estudo da influência do pH na adsorção efectuado para vários valores de pH, apresentado na figura seguinte.

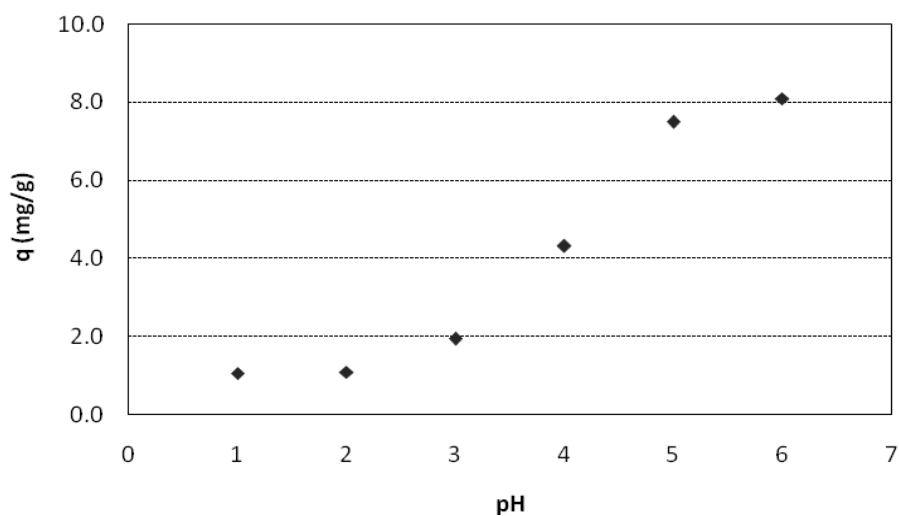


Figura 4.6 Capacidade de bioadsorção das CS para diferentes valores de pH da solução, utilizando uma concentração de íon metálico de 27 mg.L^{-1} e uma massa de bioadsorvente de 2,5 g.

4.2.4 Estudo cinético a pH 6

Para estudar o efeito da concentração inicial do ião metálico na cinética de bioissorção a pH=6, realizaram-se experiências para diferentes concentrações de metal em solução.

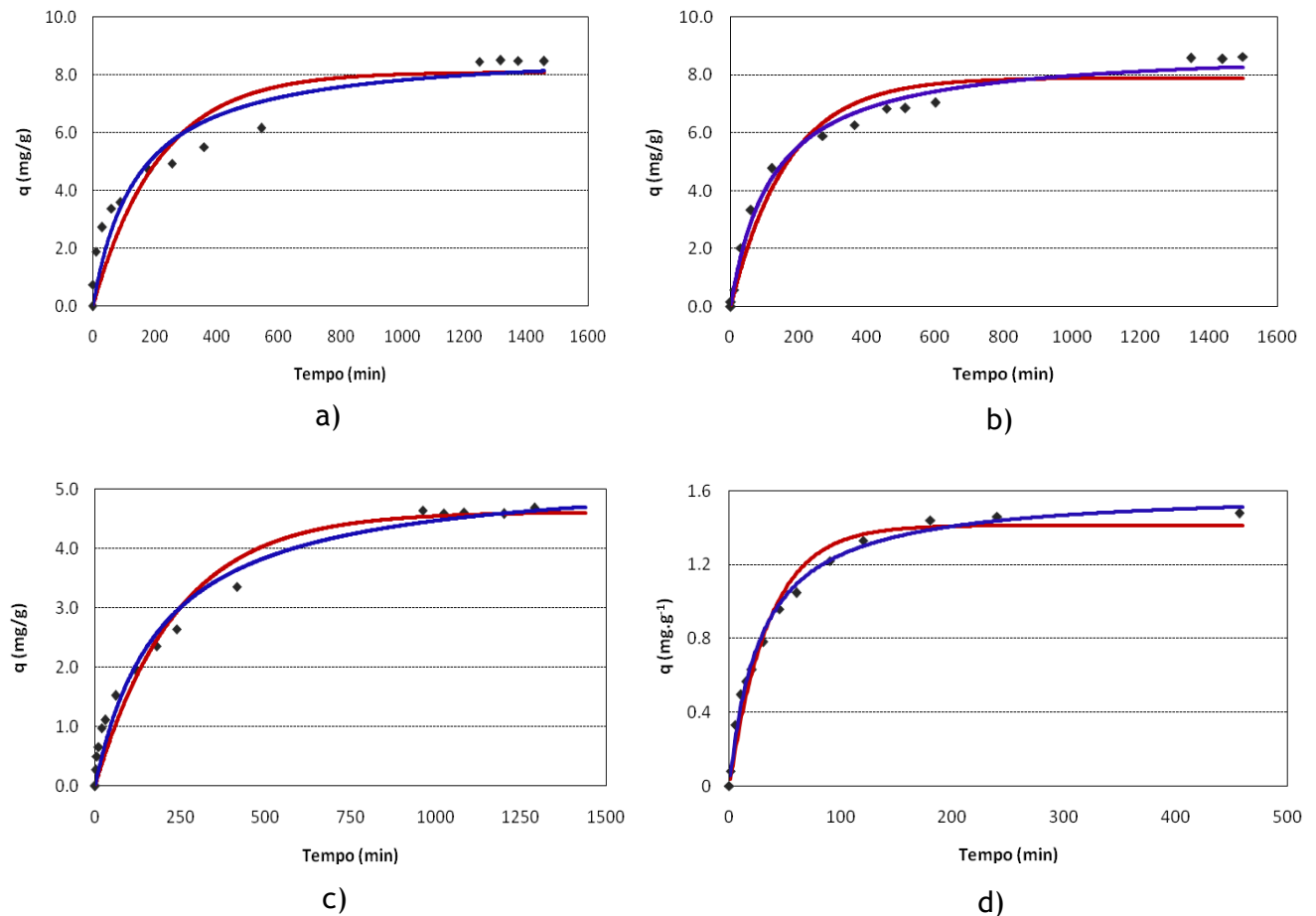


Figura 4.7 Capacidade de bioissorção ao longo do tempo para as concentrações de metal em estudo: a) 50 mg.L^{-1} , b) 41 mg.L^{-1} , c) 17 mg.L^{-1} , d) 6 mg.L^{-1} . Pontos experimentais (\bullet), ajustes pelos modelos de pseudo-primeira ordem (vermelho) e de pseudo-segunda ordem de Lagergren (azul).

Observando a figura 4.5, verifica-se, para uma concentração de metal de 50 mg.L^{-1} , que o equilíbrio foi atingido aos 1249 minutos, a capacidade de bioissorção obtida foi de $8,5 \text{ mg.g}^{-1}$ e que a percentagem de remoção foi de 50%. Para a concentração de 41 mg.L^{-1} , o tempo de equilíbrio foi de 1348 minutos. A capacidade de bioissorção obtida para esta concentração foi de $8,6 \text{ mg.g}^{-1}$, sendo a percentagem de remoção de 62%. Para a concentração de 17 mg.L^{-1} , equilíbrio é mais rápido demorando 1024 minutos até atingir a saturação. A capacidade de bioissorção obtida foi de $4,7 \text{ mg.g}^{-1}$ e a percentagem de remoção do ião metálico da solução

foi de 85%. Para a concentração de 6 mg.L⁻¹, o equilíbrio é muito rápido, atingindo-se a saturação do material aos 200 minutos. A capacidade de bioissorção obtida nesta experiência foi de 1,5 mg.g⁻¹ e a percentagem de remoção foi de 82%.

Encontram-se também representadas, na figura 4.7, as curvas de ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem de Lagergren aos resultados experimentais.

Os resultados obtidos para o estudo da influência da concentração de metal na cinética de adsorção, para pH=6, encontram-se na tabela 4.5.

Tabela 4.5 Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para a bioissorção do Cu(II), para diferentes concentrações iniciais de íon metálico a pH 6 (valor ± incerteza).

Modelo	C _{ini} (mg.L ⁻¹)	% remoção	Tempo de equilíbrio (min)	Parâmetros		
				q _m (mg.g ⁻¹)	k _{1ª} ordem (min ⁻¹)	k _{2ª} ordem (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
Pseudo- primeira ordem	50	50	1249	8,1 ± 0,5	(4,7±1,0)×10 ⁻³	0,933
	41	62	1348	7,9 ± 0,3	(6,0±1,0)×10 ⁻³	0,964
	27	85,3	1440	6,6 ± 0,4	(2,4±0,7)×10 ⁻²	0,840
	17	84,9	1024	4,6 ± 0,2	(4,2±0,5)×10 ⁻³	0,992
	6	82,2	200	1,4 ± 0,1	(2,8±0,3)×10 ⁻²	0,980
Pseudo- segunda ordem	50	49,6	1249	8,9 ± 0,6	(7,8±2,4)×10 ⁻⁴	0,953
	41	61,6	1348	8,9 ± 0,2	(9,1±1,2)×10 ⁻⁴	0,990
	27	85,3	1440	8,0 ± 0,3	(4,9±1,6)×10 ⁻³	0,912
	17	84,9	1024	5,3 ± 0,2	(9,7±1,7)×10 ⁻⁴	0,987
	6	82,2	200	1,6 ± 0,1	(2,2± 0,2)×10 ⁻²	0,992

Analisando os resultados experimentais e os resultados obtidos pelos ajustes cinéticos aos dados experimentais, verifica-se que para as concentrações de 50 mg.L⁻¹ e 41 mg.L⁻¹ os resultados experimentais são inferiores aos obtidos por ajuste dos modelos cinéticos. Para as restantes concentrações os valores experimentais são superiores aos obtidos pelos ajustes dos modelos cinéticos aos mesmos.

4.3 Estudo do Equilíbrio de Bioissorção

Com os dados de equilíbrio obtidos através do estudo da cinética de bioissorção a pH 6, para várias concentrações de íon metálico, obteve-se a isotérmica de equilíbrio.

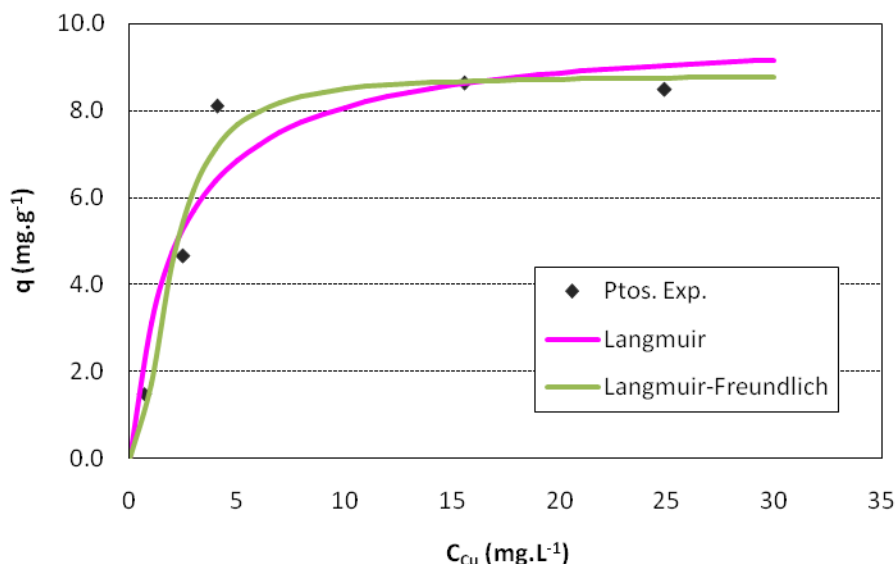


Figura 4.8 Isotérmica de equilíbrio das CS: capacidade de bioissorção, pontos experimentais e ajustes pelos modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich.

Analisando a figura 4.16, verifica-se que a capacidade de bioissorção máxima obtida para o material em estudo a pH 6 é atingido a partir da concentração inicial de 27 mg.L⁻¹.

Os dados do equilíbrio de bioissorção foram descritos matematicamente usando modelos de interpretação do mecanismo do processo de bioissorção, nomeadamente as equações simples de equilíbrio de Langmuir e de Langmuir-Freundlich.

Na tabela 4.6, encontram-se apresentados os parâmetros dos modelos de Langmuir e de Langmuir-Freundlich, assim como o coeficiente de correlação dos ajustes.

Tabela 4.6 Parâmetros dos modelos de Langmuir e de Langmuir-Freundlich, para a bioadsorção do Cu(II) (valor \pm incerteza).

Parâmetros	Modelos						
	Langmuir			Langmuir-Freundlich			
	q_M (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2	q_M (mg.g ⁻¹)	K_{LF} (L ^{1/nLF} .mg ^{-1/nLF})	n	R^2
	9,8 \pm 1,2	0,5 \pm 0,2	0,896	8,8 \pm 0,7	0,3 \pm 0,2	0,5 \pm 0,2	0,957

Analisando a tabela anterior, verifica-se, pelo coeficiente de correlação, que os resultados experimentais são melhor ajustados pelo modelo de Langmuir-Freundlich.

Comparando os dados de equilíbrio obtidos com os obtidos por Vijayaraghavan *et al.*, verifica-se que estes autores obtiveram um melhor ajuste para os seus dados experimentais através do modelo de Langmuir. A capacidade máxima obtida por estes autores foi de 243,9 mg.g⁻¹, para um valor de pH=6. Esta diferença de resultados pode ser explicada pelo pré-tratamento aplicado ao bioadsorvente, uma vez que a lavagem com HCl permite a remoção de impurezas presentes na superfície do material e que dificultam a ligação dos iões metálicos.

Dahiya *et al.*, conseguiram uma capacidade de bioadsorção máxima de 38,62 mg.g⁻¹. Estes autores apenas lavaram o material bioadsorvente com água destilada, tal como o realizado neste trabalho. No entanto, o termo cascas de crustáceos é muito geral e é possível que o material utilizado pelos autores fosse mais leve e fino, como casca de camarão, permitindo a utilização de maior quantidade de material com mais sítios disponíveis para a ligação ao metal, sem necessariamente aumentar a concentração de bioadsorvente.

4.4 Estudo do Equilíbrio de Dessorção

Para que o processo de bioadsorção possa ser usado no tratamento de efluentes industriais, deverá estudar-se o processo de dessorção dos metais ligados, para a subsequente regeneração do bioadsorvente. O processo de dessorção pode originar uma poluição secundária produzida pela biomassa contaminada com metal, mas também melhora a rentabilidade económica, reutilizando o bioadsorvente em múltiplos ciclos de adsorção-dessorção (Vilar, 2006).

Têm sido utilizados diferentes eluentes na dessorção dos íons metálicos, destacando-se os ácidos minerais (HNO_3 , HCl , H_2SO_4). Os complexantes também são usados como eluentes, como é o caso do quelante Na_2EDTA .

Na figura 4.9, observa-se a quantidade de metal retido no bioissorvente para diferentes valores de pH.

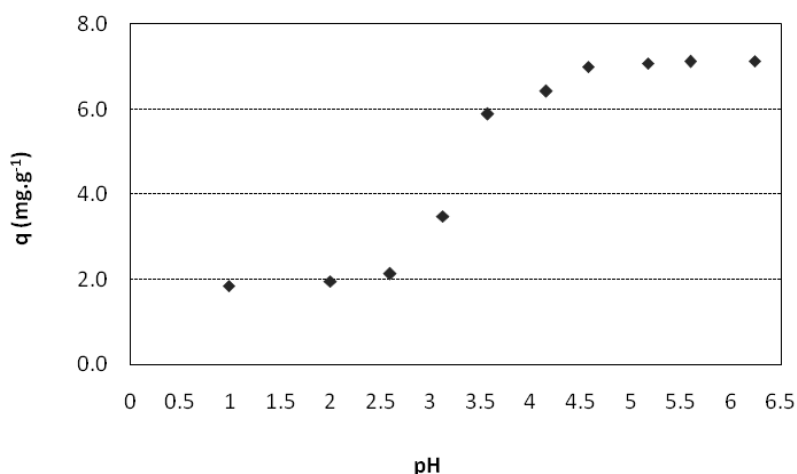


Figura 4.9 Isotérmica de equilíbrio de dessorção das CS: quantidade de íon metálico retido no material adsorvente (mg) por unidade de massa de adsorvente (g) no equilíbrio.

Pode-se observar que a máxima dessorção ocorre para valores de $\text{pH} \leq 2$.

A dessorção dos íons metálicos por eluição com HCl é, essencialmente, um processo de permuta iônica entre os prótons da solução e os íons metálicos adsorvidos.

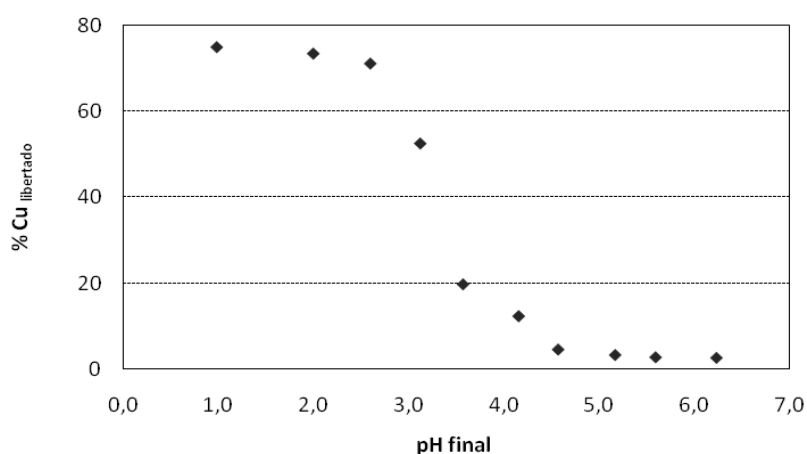
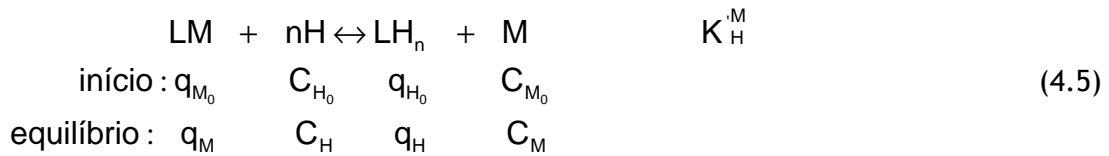


Figura 4.10 Percentagem de íons de Cu(II) dessorvida em função do pH final.

A figura 4.10 representa a percentagem de iões cobre desorvida em função do pH. A curva em forma de S descreve a titulação ácida dum complexo por permuta iónica (Aldor et al., 1995) e indica que os iões cobre são permutados com os protões. O equilíbrio de permuta iónica pode ser descrito da seguinte forma:



A constante de equilíbrio pode ser descrita como:

$$K_H^M = \frac{q_H C_M}{q_M C_H^n} \quad (4.6)$$

Manipulando a equação anterior pode-se obter:

$$\frac{q_M}{C_M} = q_H \frac{1}{K_H^M} \frac{1}{C_H^n} \quad (4.7)$$

Ou

$$\log\left(\frac{q_M}{C_M}\right) = \log(D) = n \text{ pH} + pK_H^M + \log(q_H) \quad (4.8)$$

onde n é o coeficiente estequiométrico e D o coeficiente de distribuição (Vilar, 2006).

Representando graficamente log (D) em função do pH, obtém-se:

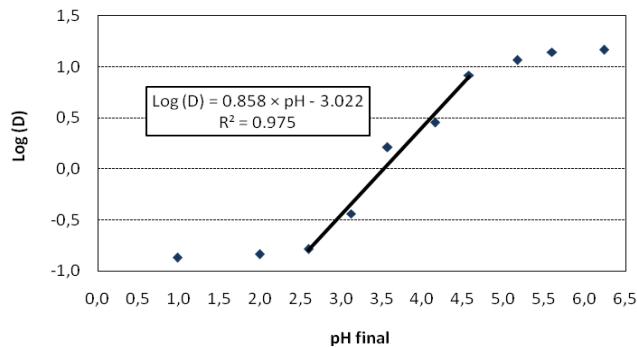


Figura 4.11 Representação de log (D) em função de pH e ajuste linear para valores de pH ≥ 2.

A representação de Log (D) vs. pH é uma relação linear para valores de pH superiores a cerca de 2. Através do ajuste linear obtém-se o valor do coeficiente estequiométrico, n, sendo este próximo de 1.

4.5 Estudo da Cinética de Dessorção

Para a realização do estudo da cinética de dessorção foi considerado relevante não só a capacidade de bioissorção como a percentagem de remoção do ião metálico da solução. Assim, realizou-se o estudo da cinética de dessorção para uma concentração inicial de 27 mg.L⁻¹, uma vez que com este valor de concentração inicial se obteve uma capacidade de bioissorção de 7,2 mg.g⁻¹ e uma percentagem de remoção de 80%.

O eluente utilizado na dessorção foi água destilada a pH 2, acertada com solução de HCl (12 mol.L⁻¹, 1 mol.L⁻¹ e 0,1 mol.L⁻¹). A cinética de dessorção foi realizada a este valor de pH, com base nos resultados obtidos anteriormente.

Para obter a capacidade máxima retida nas CS após a saturação, fez uma digestão de uma determinada massa de CS saturada com HCl e HNO₃. Após a digestão determinou-se a concentração de Cu(II) em solução e calculou-se a capacidade máxima retida nas CS através da equação:

$$q_{M0} = \frac{C_{Cu} \times 0,05}{m_{CS \text{ digerida}}} \quad (4.3)$$

onde,

- q_{M0} quantidade de ião metálico presente nas CS após a saturação por unidade de massa de bioissorvente, mg.g⁻¹;
- C_{Cu} concentração de cobre na solução após a digestão, mg.g⁻¹;
- $m_{CS \text{ digerida}}$ massa de CS digerida, g.

A capacidade de dessorção do eluente, em percentagem, pode ser calculada da seguinte forma:

$$\% \text{ dessorção} = \frac{q_{M0} - q_t}{q_{M0}} \times 100 = \frac{V C_t}{W q_{M0}} \times 100 \quad (4.4)$$

Os resultados da digestão encontram-se na tabela A.1 do Anexo 1.

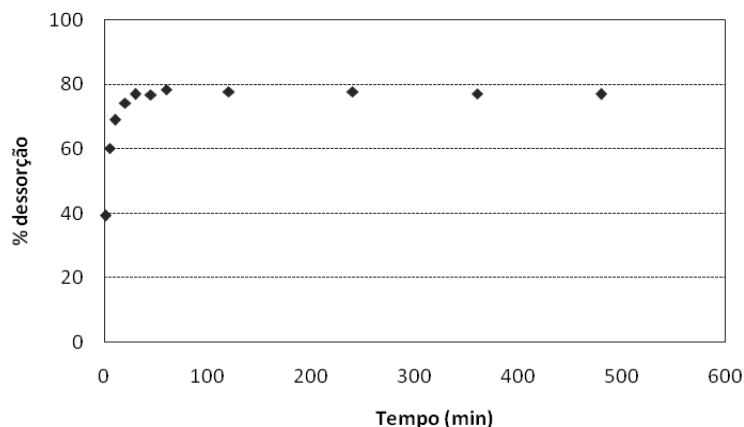


Figura 4.12 Dessorção do cobre pelas CS, a pH 2.

Analisando a figura 4.12, verifica-se que o equilíbrio foi atingido rapidamente, ao fim de 60 minutos de reacção. Também se pode observar que mesmo a um valor de pH muito baixo, a percentagem de dessorção do material não ultrapassa os 80%.

4.6 Carbono Total

Uma vez que o material adsorvente sofre uma redução de massa ao longo do processo da bioissorção, conclui-se que ocorre libertação de matéria orgânica para a solução. Determinou-se o teor de carbono inorgânico e de carbono orgânico dissolvido das soluções finais das cinéticas de bioissorção para os diferentes valores de pH estudados (3, 5 e 6). Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.7:

Tabela 4.7 Carbono total, carbono inorgânico dissolvido e carbono orgânico dissolvido, para soluções a diferentes valores de pH (3, 5 e 6).

pH	TC (mg.L ⁻¹)	IC (mg.L ⁻¹)	TOC (mg.L ⁻¹)
3	20,47	1,084	19,38
5	13,09	0,653	12,43
6	4,335	0,432	3,903

Pode-se observar pelos resultados da tabela 4.7, que, para um valor baixo de pH, ocorre uma maior dissolução da matéria orgânica presente na superfície do bioadsorvente.

Também se determinou a evolução do teor de carbono inorgânico e de carbono orgânico dissolvido ao longo da cinética de bioadsorção com uma concentração inicial de 27 mg.L^{-1} e massa de bioadsorvente de $2,5 \text{ g}$, que se encontra representada na figura 4.13.

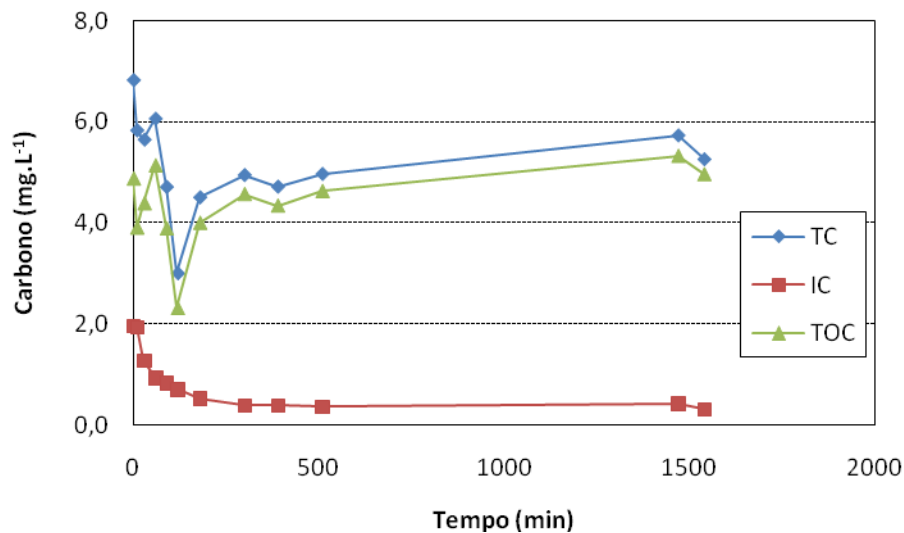


Figura 4.13 Evolução do carbono orgânico total, do carbono orgânico dissolvido e do carbono inorgânico dissolvido ao longo do tempo.

5 CONCLUSÕES

O objectivo principal deste trabalho foi avaliar a capacidade de bioadsorção de Cu(II) por um material natural de baixo custo que contém na sua composição quitina e estudar a influência de vários factores físico-químicos na capacidade de adsorção e dessorção.

A análise dos espectros do FTIR do material natural e saturado mostra diferentes picos de absorvância, indicando a complexa composição do material. Foram identificados dois picos de absorvância atribuídos à presença do ião carbonato, que é o componente que se encontra em maior quantidade no material adsorvente em estudo. Também se identificaram dois picos correspondentes ao grupo carboxilo (O-H e C=O) e um pico que poderá corresponder à presença do grupo de amidas.

A remoção do ião metálico, na grande maioria das reacções de bioadsorção realizadas, divide-se em duas fases. A primeira fase é mais rápida, pois corresponde à ocupação dos sítios activos com maior afinidade para o metal e mais acessíveis fisicamente, enquanto que a segunda fase é mais lenta, sendo nesta fase ocupados os sítios de mais difícil acesso aos iões metálicos e com menor afinidade com os mesmos, até à saturação. Este comportamento é típico de um processo de bioadsorção envolvendo forças de ligação fracas entre a biomassa e os iões metálicos (Vilar, 2006).

Para concentrações muito elevadas de ião metálico o equilíbrio é atingido rapidamente, mas a capacidade de bioadsorção é baixa. Para concentrações de metal mais baixas o equilíbrio é muito lento, no entanto a remoção do ião metálico da solução é elevada.

O tempo de equilíbrio necessário para atingir a saturação do adsorvente mantém-se constante para diferentes razões massa de adsorvente/volume de solução. No entanto, com a diminuição da massa de bioadsorvente, verificou-se um aumento da capacidade de bioadsorção e uma diminuição da percentagem de remoção.

O aumento do pH da solução, conduziu a um aumento na capacidade de bioadsorção e na percentagem de remoção no bioadsorvente, pois, quando ocorre um aumento de pH da solução o número de sítios desprotonados com carga negativa também aumenta, favorecendo a capacidade de fixação do Cu(II) aos sítios activos carregados negativamente. No entanto, para

valores muito elevados de pH, a distinção entre adsorção e precipitação, na remoção dos metais, torna-se difícil.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem descreve melhor os resultados obtidos para as reacções de bioadsorção com uma concentração inicial de 102 mg.L⁻¹ e concentração de bioadsorvente de 5 g.L⁻¹ a pH 5; uma concentração inicial de 27 mg.L⁻¹ e concentração de bioadsorvente de 2,5 g.L⁻¹ a pH 3; e uma concentração inicial de 17 mg.L⁻¹ e concentração de bioadsorvente de 2,5 g.L⁻¹ a pH 6. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é o melhor ajuste para todos os restantes resultados.

O equilíbrio de adsorção é bem descrito pelo modelo de equilíbrio de Langmuir-Freundlich.

Uma característica importante das isotérmicas de bioadsorção é o declive inicial, pois uma curva com um declive inicial alto indica que o bioadsorvente apresenta elevada afinidade para as espécies metálicas a baixas concentrações (Volesky, 2003).

No equilíbrio de dessorção verificou-se que, à medida que o pH diminui, a eficiência da dessorção aumenta atingindo um valor próximo de 80% para pH ≤ 2. A dessorção ocorre essencialmente por permuta iónica entre os protões da solução e os iões metálicos ligados aos grupos activos do bioadsorvente, numa razão metal-protão de 1:1.

O carbono dissolvido em solução após a reacção de bioadsorção, é superior para valores de pH mais baixos pois a estes valores de pH ocorre uma dissolução acentuada dos carbonatos que fazem parte da constituição do bioadsorvente.

6 AVALIAÇÃO DO TRABALHO REALIZADO

6.1 Objectivos Realizados

Os objectivos deste trabalho consistiram no estudo da cinética de bioadsorção e do equilíbrio da acumulação do metal Cu(II) para diferentes concentrações de metal em solução, diferentes dosagens de adsorvente e diferentes valores de pH, para o tratamento de soluções aquosas contaminadas com este metal pesado. Também foi objectivo deste trabalho o estudo da regeneração do material, visando a sua valorização. Estes objectivos foram todos atingidos, tendo-se estudado as cinéticas de bioadsorção para as concentrações iniciais de ião metálico de 102 mg.L⁻¹, 49 mg.L⁻¹ e 27 mg.L⁻¹; para as massas de bioadsorvente de 0,5 g, 1 g e 2,5 g; para diferentes valores de pH de 3, 5 e 6. O equilíbrio da acumulação do metal foi estudado para uma massa de bioadsorvente de 2,5 g e para um valor de pH de 6. O estudo da regeneração do metal foi realizado através da realização de cinéticas de desadsorção e de isotérmicas de equilíbrio.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Inicialmente, o objectivo deste trabalho seria o tratamento de águas contaminadas com estanho por bioadsorção em algas marinhas, nomeadamente a alga *Pelvetia*. Recolheu-se a alga e lavou-se com água da torneira para retirar as impurezas, secou-se ao sol durante 5 dias e procedeu-se à moagem da mesma num moinho (Retsch KG). De seguida, efectuou-se a sua separação granulométrica por peneiração utilizando um vibrador de peneiros *AS200 digit Retsch* durante 10 minutos, com peneiros de abertura 1,0 mm (nº 18) e 2,0 mm (nº 10). A fracção granulométrica escolhida para o estudo foi de 1 mm - 2 mm.

Após a separação granulométrica, seguiu-se o tratamento da biomassa: protonação do material seguido da conversão da protonação com solução de Ca²⁺.

O procedimento seguido para a protonação do material foi o seguinte:

1. Por cada grama de adsorvente a tratar, utilizou-se 100 mL de HNO₃ a 0,2 mol.L⁻¹;
2. Para tratar 40 g de alga, encheu-se um gobelé de 5 L com 4 L de solução de HNO₃ a 0,2 mol.L⁻¹ e colocou-se sob agitação durante 3 horas;
3. Após 3 horas, decantou-se o ácido e adicionou-se mais 4 L de solução de HNO₃ a 0,2 mol.L⁻¹ e colocou-se a agitar mais 3 horas.

4. De seguida decantou-se e lavou-se o material com a mesma quantidade de água destilada até subir o pH para valores próximos de 5;
5. Secou-se o material na estufa a 50°C.

O procedimento para a conversão da protonação foi o seguinte:

1. A razão massa de adsorvente/volume de solução de Ca^{2+} foi igual à anterior;
2. Tratou-se 20 g de alga, logo utilizou-se 2 L de solução de Ca^{2+} a $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
3. Colocou-se a alga e a solução a agitar durante 24 horas, tendo o cuidado de manter o pH a 5, uma vez que este vai baixar muito;
4. Assim que o pH se mantiver constante, a troca dos iões H^+ pelos iões Ca^{2+} está completa;
5. Após o término da reacção, lavou-se o material com água destilada até a condutividade baixar;
6. Colocou-se na estufa a 50°C até secar e depois colocar no excicador.

Não foi dado seguimento a este trabalho, uma vez que após a realização das primeira cinéticas se observou, através das determinações no EAA, que a concentração da solução inicial de estanho lida no dia das experiências não correspondia à concentração lida no momento em que a solução era preparada. Após alguma consulta bibliográfica chegou-se à conclusão que o estanho forma complexos com a água, logo seria necessário mais tempo para realizar este estudo correctamente.

Assim, com o objectivo de estudar um material menos comum, alterou-se o material adsorvente assim como o metal em estudo.

6.3 Limitações e Trabalho Futuro

Ao longo da realização deste estudo surgiram dificuldades ao nível do trabalho experimental, nomeadamente no controlo do pH das soluções de ião metálico ao longo das experiências (cinéticas e isotérmicas), devido à libertação de matéria orgânica (carbonatos) do material adsorvente para a solução metálica.

Uma outra limitação deste trabalho prendeu-se com a necessidade de utilizar uma massa considerável de adsorvente para remover o ião metálico da solução, o que conduziu a valores de capacidade de bioissorção muito baixos.

De forma a ultrapassar estas limitações, seria interessante dar continuidade a este trabalho, tendo em vista uma possível implementação de um pré-tratamento do material para a remoção da matéria orgânica e a consequente eliminação destas interferências no controlo do pH. Também seria interessante o estudo deste processo em contínuo, em coluna de leito fixo, e a validação dos resultados obtidos utilizando efluentes reais recolhidos das indústrias já mencionadas anteriormente no trabalho.

6.4 Apreciação final

O trabalho desenvolvido, apesar das limitações apresentadas a nível do controlo de pH, forneceu importantes informações sobre o potencial das CS como bioissorvente para o tratamento de soluções contaminadas com metais pesados. Através dos resultados obtidos, será possível refinar o método de remoção de iões metálicos de soluções contaminadas através de um possível tratamento do material e também de um estudo sobre a influência do tamanho das partículas na bioissorção. Apesar dos resultados referentes à capacidade de bioissorção do material não serem muito satisfatórios, uma vez que a capacidade máxima obtida é baixa, considera-se que foi aberto caminho para o desenvolvimento de melhoramentos na técnica, que parece ser viável.

REFERÊNCIAS

An, H. K., Park, B. Y., Kim, D. S. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water resources*, **35**, 3551-3556 (2001).

Abgoh, O. C., Quin, Y. Chitin and chitosan fibres. *Polym. Adv. Tech.*, **8**, 335-365 (1997).

Aldor, I., Fourest, E., Volesky, B. Desorption of Cadmium from Algal Biosorbent. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **73**, 516-522 (1995).

Amaro, S., Ribeiro, L., Paralta, E., Pinto, F. C.; *Aplicação de efluentes de suiniculturas como fertilizantes na agricultura: impacto na qualidade dos meios hídricos*; 2005.

Arica, M. Y., Kaçar, Y., Genç, Ö. Entrapment of White-Rot Fungus *Trametes Versicolor* in Ca-Alginate Beads: Preparation and Biosorption Kinetic Analysis for Cadmium Removal from an Aqueous Solution. *Bioresource Technology*, **80**, 121-129 (2001).

Bishnoi, N. R., Kumar, R., Kumar, S., Rani, S. Biosorption of Cr(III) from aqueous solution using algal biomass *spirogyra* spp. *Journal of Hazardous Materials*, **145**, 142-147 (2007).

Boaventura R.; *Mestrado e Especialização em Engenharia Humana: Indicadores da qualidade da água*; Abril de 1996.

Bosco, A. A., Camusi, J. M., Silva, R., Lopes, T.; *Efluentes derivados dos processos de galvanoplastia*; 2003.

Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemistry Society*, **60**, 309-319 (1938).

Cheung, C. W., Porter, J. F., McKay, G. Sorption Kinetic Analysis for the Removal of Cadmium Ions from Effluents Using Bone Char. *Water Research*, **35**, 605-612 (2001).

Chiron, N., Guilet, R., Deyder, E. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a Grafted Silica: Isotherms and Kinetic Models. *Water Research*, **37**, 3079-3086 (2003).

Chu, K. H., Hashim, M. A. Modeling Batch Equilibrium and Kinetic of Copper Removal by Crab Shell. *Separation Science and Technology*, **38**, 3927-3950 (2003).

Dahiya, S., Tripathi, R. M., Hedge, A. G. Biosorption of lead and copper from aqueous solutions by pre-treated crab and arca shell biomass. *Bioresource Technology*, **99**, 179-187 (2007).

Eccles, H. Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process?. *Trends in Biotechnology*, **17**, 462-465; (1999).

Ferraz A. I.; *Utilização de sub-produtos da indústria cervejeira na remoção de crômio trivalente de soluções aquosas*; 2006.

Figueiredo, S.; *Remoção de corantes têxteis em solução aquosa usando materiais naturais contendo quitina*; 2002.

Freundlich, H. Über Die Adsorption in Lösungen. *Journal Physikal Chemie*, **57**, 385-470 (1907).

Goyal, N.; Jain, S. C.; Banerjee, U. C. Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals. *Advances in Environmental Research*, **7**, 311-319 (2003).

Kapoor, A., Viraraghavan, T. Fungal biosorption – an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review. *Bioresource Technology*, **53**, 195-206 (1995).

Kalyani, P., Srinivasa, R., Krishnaiah, A. Removal of nickel (II) from aqueous solutions using marine macroalgae as the sorbing biomass. *Chemosphere*, **57**, 1225-1229 (2004).

Langmuir, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal American Chemical Society*, **40**, 1361-1403 (1918).

Malik, A. Metal bioremediation through growing cells. *Environment International*, **30**, 261-278 (2004).

McKay, G., Ho, Y. S., Ng, J. C. Y. *Biosorption of Copper from Waste Waters: a Review*; *Separation Science and Technology*, **28**, 87-125; 1999.

Murphy, V., Hughes, H., McLoughlin Cu(II) binding by dried biomass of red, green and brown macroalgae. *Water Research*, **41**, 731-740 (2007).

Ritchie, A. G. Alternative to the Elovich Equation for the Kinetics of Adsorption of Gases on Solids. *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*, **73**, 1650-1653 (1977).

Sze, K. F., Lu, Y. J., Wong, P. K. Removal and recovery of copper ion (Cu^{2+}) from electroplating effluent by a bioreactor containing magnetite-immobilized cells of *Pseudomonas putida* 5X. *Resources, Conservation and Recycling*, **18**, 175-193 (1996).

Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K., Velan, M. Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles. *Bioresource Technology*, **97**, 1411-1419 (2006).

Vilar, V., Botelho, C., Boaventura, R. Copper removal by algae *Gelidium*, agar extraction algal waste and granulated algal waste: kinetics and equilibrium. *Bioresource Technology*, **99**, 750-762 (2007).

Vilar, V.; *Remoção de Iões Metálicos em Solução Aquosa por Resíduos da Indústria de Extração de Agar*; Abril de 2006.

Volesky, B. Biosorption and me. *Water Res.* (2007).

Volesky, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, **59**, 203-216 (2001).

Volesky, B. Biosorption of heavy metals. *CRC Press*; 1990.

Anexo 1 Tabelas

Tabela A.1 Resultados da digestão com HCl e HNO₃: massa de CS saturada digerida, concentração de Cu(II) na solução após a digestão e quantidade de íon metálico presente nas CS saturadas.

m_{CS} digerida (g)	C_{Cu} (mg.L ⁻¹)	q_{Mo} (mg.g ⁻¹)
0,21	30,71	7,324