

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA**

**BIOSSORÇÃO DE CROMO(III) PELA BIOMASSA DA ALGA MARINHA
*SARGASSUM SP.***

Autora: ENEIDA SALA COSSICH
Orientador: Prof^a. Dr^a. TERESA M. KAKUTA RAVAGNANI
Co-Orientador: Prof^a. Dr^a. CÉLIA REGINA GRANHEN TAVARES

**Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.**

200101460

Campinas – São Paulo

Outubro – 2000

**UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE**



UNIDADE Be
 N.º CHAMADA: 1/UNICAMP
C822b
 V. Ex.
 TOMBO BC/ 43512
 PROC. 16-392/01
 C D
 PREC. R\$ 11,00
 DATA 31/01/01
 N.º CPD

CM-00153334-5

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

C822b Cossich, Eneida Sala
 Biossorção de cromo(III) pela biomassa da alga
 marinha *Sargassum* sp. / Eneida Sala Cossich.--
 Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientadoras: Teresa M. Kakuta Ravagnani, Célia
 Regina Granhen Tavares.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Bioacumulação. 2. Alga marinha. 3. Cromo. I.
 Ravagnani, Teresa M. Kakuta. II. Tavares, Célia Regina
 Granhen. III. Universidade Estadual de Campinas.
 Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Tese de Doutorado defendida por Eneida Sala Cossich e aprovada em 5 de outubro de 2000 pela banca examinadora constituída pelos Doutores:

Teresa M. K. Ravagnani

Prof. Dr^a. Teresa M. Kakuta Ravagnani – Orientadora

Ângela Maria Moraes

Prof. Dr^a. Ângela Maria Moraes – Titular

Elizabeth Jordão

Prof. Dr^a. Elizabeth Jordão – Titular

Antônio Carlos Augusto da Costa

Prof. Dr. Antônio Carlos Augusto da Costa – Titular

Pedro Augusto Arroyo

Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo – Titular

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Este exemplar corresponde à redação da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Eneida Sala Cossich e aprovada pela banca examinadora em 5 de outubro de 2000.

Teresa M. Kakuta Ravagnani

Prof. Dr^a. Teresa M. Kakuta Ravagnani – Orientadora

CR Tavares

Prof. Dr^a. Célia Regina Granhen Tavares – Co-orientadora

**UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE**

*Aos meus pais,
pela colaboração
e compreensão.
À Amanda, “meu bebê”,
pela ternura e carinho.*

AGRADECIMENTOS

À professora Teresa Kakuta Ravagnani pela orientação deste trabalho, empenho e confiança.

À Célia, amiga e co-orientadora, pela ajuda, críticas e sugestões em todas as fases da pesquisa, mas principalmente pela amizade sincera, que com certeza se fortaleceu com este trabalho.

Aos amigos Donizete, Fernando e Guerra pela presteza e carinho com que sempre me atenderam na montagem e manutenção de todo o aparato experimental deste trabalho.

Aos amigos Edson e Elenice pelo companheirismo e ajuda inestimáveis em todas as fases do trabalho.

Às amigas Maria Sueli, Nancy, Rosângela e Sueleni pelo apoio e incentivo em todos os momentos.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá por ter permitido o meu afastamento e ter me fornecido toda a estrutura disponível para a realização deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

*O problema não é inventar.
É ser inventado hora após hora
e nunca ficar pronta
nossa edição convincente.*
(Carlos Drummond de Andrade)

RESUMO

O cromo, principal agente utilizado no curtimento do couro, quando liberado em corpos receptores é uma fonte responsável pela degradação do ambiente. Tradicionalmente, a retirada do cromo dos efluentes de curtumes é feita por meio de precipitação. Entretanto, este método não é capaz de reduzir o teor de cromo aos níveis exigidos pela legislação ambiental. A bioissorção, processo no qual sólidos de origem natural ou seus derivados são usados na retenção de metais, apresenta-se como um método alternativo ao tratamento de efluentes de curtumes, pois pode aliar baixo custo com grandes capacidades de retenção de metais. Assim, este trabalho teve por objetivo estudar o processo de bioissorção do cromo pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp., presente em grande quantidade em toda a costa brasileira.

Os ensaios foram realizados com a biomassa inteira e particulada, *in natura* e submetida a tratamentos que modificavam sua forma iônica. Para a simulação do efluente gerado em curtumes foram utilizadas soluções de cromo, preparadas a partir do sal sulfato de cromo e potássio.

O tempo necessário para que o equilíbrio entre as fases fosse atingido, e a influência do tamanho e forma iônica da partícula bioissorvente, pH e temperatura sobre o processo de bioissorção foram determinados em sistema batelada.

Os resultados obtidos mostraram que: o pH exerceu um papel importante no processo de bioissorção, sendo que a maior capacidade de bioissorção foi alcançada em pH 4; o tamanho da partícula bioissorvente não influenciou a taxa nem a capacidade de bioissorção; a biomassa protonada teve sua capacidade de bioissorção reduzida em cerca de 35%, quando comparada com a biomassa *in natura*; os dados de equilíbrio podem ser representados por uma isoterma de Langmuir com $q_{\text{máx}} = 55,4 \text{ mg/L}$ e $b = 0,15 \text{ L/mg}$.

A grande influência do pH, bem como a liberação de íons cálcio e magnésio durante o processo de bioissorção do cromo, indicaram que a troca iônica atuou como um mecanismo importante neste sistema.

Um modelo matemático foi desenvolvido para representar a dinâmica de bioissorção do cromo em uma coluna de leito fixo. O modelo proposto representou adequadamente as curvas de ruptura obtidas experimentalmente.

Palavras-chave: bioissorção, remoção de cromo, *Sargassum*

ABSTRACT

Chromium is the most used substance in tanning process for leather production. It is also present in a lot of different types of industrial wastes, being responsible for environmental degradation. Traditionally, the chromium removal from tannery effluents is made by precipitation. However, this method is not able to reduce the chromium concentration to a low levels as required by environmental legislation. Biosorption process, in which natural origin solids or their derivatives are employed for heavy metals uptake, is a promising alternative method to treat tannery effluents, mainly because it joins low cost process with great metal uptake capacity.

In this work the chromium biosorption process by *Sargassum* sp. seaweed biomass, which is present in abundance on Brazilian coast, has been studied.

The *Sargassum* sp. seaweed has been utilized in natural size and particulate form, *in natura* and submitted to salt or acid solution treatment to change its ionic form. Chromium solutions were prepared from chromium(III) potassium sulfate salt.

The work included the determination of chromium-biomass equilibrium data in batch system. These studies were carried out in order to determine the operation parameters such as the contact time required for sorbent particles to reach equilibrium with metal solution, and also the effects of size and ionic form, pH and temperature on chromium uptake.

The results showed that the pH has an important role on chromium biosorption capacity. The biosorbent size did not influence chromium biosorption rate and uptake capacity, but the hydrochloric acid treated biomass strongly affected the biosorption capacity.

The strong pH dependence of metal uptake, as calcium and magnesium release during the biosorption process, showed that the ion exchange is an important mechanism in this system.

Experimental breakthrough curves were also obtained utilizing continuous system in a fixed-bed column. A model has been proposed to describe the dynamics of chromium biosorption in this column. The model proposed fitted very well the results obtained in continuous system.

Key words: biosorption, chromium removal, *Sargassum*

II.3.3 – Cromo.....	62
II.3.3.1 – A Química do Cromo.....	63
II.3.3.2 - Biossorção do Cromo.....	67
III – MATERIAIS E MÉTODOS.....	75
III.1 – MATERIAIS.....	75
III.1.1 – Biomassa.....	75
III.1.2 – Solução de Cromo.....	75
III.2 – MÉTODOS.....	76
III.2.1 - Teste Cinético.....	76
III.2.2 – Ensaio de Sorção.....	76
III.2.3 - Tratamento da biomassa.....	77
III.2.4 - Preparação e Operação da Coluna de Biossorção.....	78
III.2.5 - Cálculo da Capacidade de Biossorção da Coluna.....	79
III.2.6 – Determinação da Porosidade do Leito.....	80
III.2.7 – Modelo Matemático.....	81
IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
IV.1 – ESTUDO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO DA BIOSSORÇÃO DO CROMO(III) PELA ALGA MARINHA <i>SARGASSUM</i> SP.....	87
IV.1.1 – Avaliação da Cinética da Biossorção do Cromo(III) pela Alga Marinha <i>Sargassum</i> sp.....	88
IV.1.2 - Influência do Tamanho da Partícula Biossorvente na Biossorção do Cromo(III) pela Alga Marinha <i>Sargassum</i> sp.....	91
IV.1.3 – Isotermas de Sorção.....	93
IV.1.3.1 – Influência do pH sobre a Biossorção de Cromo(III) pela Alga Marinha <i>Sargassum</i> sp.....	93
IV.1.3.2 – Influência da Temperatura sobre a Biossorção de Cromo(III) pela Alga Marinha <i>Sargassum</i> sp.....	98
IV.1.3.3 - Influência da Forma Iônica do Biossorvente sobre a Biossorção de Cromo(III) pela Alga Marinha <i>Sargassum</i> sp.....	100

IV.1.3.4 – Tratamento dos Dados de Equilíbrio.....	104
IV.2 – DINÂMICA DA BIODSORÇÃO DO CROMO(III) PELA ALGA	
MARINHA <i>SARGASSUM</i> SP. EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	106
IV.2.1 – Efeito do Tamanho da Partícula Biossorvente sobre Biodsorção de Cromo(III) em Coluna de Leito Fixo pela Biomassa da Alga Marinha <i>Sargassum</i> sp.....	111
IV.2.2 – Efeito da Forma Iônica do Biossorvente sobre Biodsorção de Cromo(III) em Coluna de Leito Fixo pela Biomassa da Alga Marinha <i>Sargassum</i> sp.....	114
IV.2.3 – Avaliação do Coeficiente de Dispersão Axial (D_L).....	120
IV.2.4 – Avaliação do Coeficiente de Transferência de Massa (K).....	122
IV.2.5 – Biodsorção de Cromo de um Efluente Real de Curtume pela Alga Marinha <i>Sargassum</i> sp. em Coluna de Leito Fixo.....	125
V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	129
VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	133

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma do processo de industrialização do couro.....	6
Figura 2 – Fluxograma do tratamento de efluentes de curtumes.....	12
Figura 3 - Curvas de ruptura para coluna de leito fixo.....	51
Figura 4- Diagrama Eh-pH para o Cromo.....	64
Figura 5- Sólidos controladores da solubilidade do Cr(III).....	65
Figura 6 – Módulo experimental.....	79
Figura 7- Cinética da bioissorção do cromo(III) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.....	88
Figura 8- Evolução da fração de remoção do cromo(III) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.....	89
Figura 9 - Bioissorção de cromo(III) e liberação de cálcio e magnésio pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.....	90
Figura 10- Efeito do tamanho da partícula bioissorvente na bioissorção do cromo(III) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.....	92
Figura 11 - Efeito do pH sobre a bioissorção do cromo(III) pela biomassa da alga marinha <i>Sargassum</i> sp.....	94
Figura 12 – Influência da concentração inicial da solução de cromo sobre o comportamento do pH da solução durante a bioissorção do cromo(III) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.....	96
Figura 13 – Efeito da temperatura sobre a bioissorção do cromo(III) pela biomassa da alga marinha <i>Sargassum</i> sp.....	99
Figura 14 – Isotermas de sorção do cromo(III) pela biomassa da alga marinha <i>Sargassum</i> sp. tratada e sem tratamento (pH = 4; temperatura = 30°C).....	101
Figura 15 – Magnésio liberado em função do cromo(III) bioissorvido.....	102
Figura 16 – Influência da forma iônica da biomassa no comportamento do pH da solução durante a bioissorção do cromo(III) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.....	103
Figura 17 – Dados de equilíbrio do sistema da bioissorção do cromo(III) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp. pH = 3,5; temperatura = 30°C.....	105
Figura 18 – Curva de ruptura do ensaio realizado em pH 4.....	107

Figura 19 – Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para $\rho_L = 72,71$ g/L.....	108
Figura 20 – Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para $\rho_L = 42,46$ g/L.....	109
Figura 21 - Efeito da densidade do leito sobre a duração dos ensaios.....	110
Figura 22 - Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para a coluna operando com biomassa inteira.....	111
Figura 23 - Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para a coluna operando com biomassa particulada.....	112
Figura 24 – Efeito do tamanho da partícula bioissorvente sobre a capacidade de bioissorção de cromo(III) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp. em coluna de leito fixo.....	113
Figura 25 – Curvas de ruptura da coluna empacotada com biomassa inteira sem tratamento.....	114
Figura 26 - Curvas de ruptura da coluna empacotada com biomassa inteira tratada com solução de cloreto de cálcio.....	115
Figura 27 - Curvas de ruptura da coluna empacotada com biomassa inteira tratada com solução de ácido clorídrico.....	115
Figura 28 - Concentração de magnésio na saída da coluna.....	118
Figura 29 - Efeito da forma iônica do bioissorvente sobre a capacidade de bioissorção de cromo(III) pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp. em coluna de leito fixo.....	119
Figura 30 – Efeito do coeficiente de dispersão axial sobre as curvas de ruptura.....	121
Figura 31 - Curvas de ruptura da coluna empacotada com biomassa inteira sem tratamento para $Q = 2$ mL/min.....	122
Figura 32 – Efeito do coeficiente de transferência de massa sobre as curvas de ruptura.....	123
Figura 33 – Variação do coeficiente de transferência de massa com a vazão.....	124
Figura 34 - Curvas de ruptura experimental e simuladas pelo modelo (com diferentes valores de K) para a coluna operando com biomassa inteira.....	125
Figura 35 – Curva de ruptura obtida de um efluente real de curtume.....	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características do efluente bruto de curtumes.....	11
Tabela 2 – Biossorbentes com capacidade competitiva de bioadsorção de metais.....	28
Tabela 3 - Mecanismos de ligação metálica e configuração de reatores.....	48
Tabela 4 – Parâmetros do modelo e desvios entre os valores de q_{eq} dos ensaios com diferentes densidades de leito.....	110
Tabela 5 – Parâmetros do modelo e desvios entre os valores de q_{eq} dos ensaios com biomassa inteira e biomassa particulada.....	112
Tabela 6 – Parâmetros do modelo e desvios entre os valores de q_{eq} dos ensaios com biomassa inteira sem tratamento e tratada.....	116
Tabela 7 – Capacidade bioadsorção e perda de massa das biomassas inteiras tratada e sem tratamento.....	119
Tabela 8 – Parâmetros do modelo e desvios entre os valores de q_{eq} dos ensaios com biomassa sem tratamento e $Q = 2,0$ mL/min.....	123
Tabela 9 – Coeficientes de transferência de massa.....	124

NOMENCLATURA

Latinas

- a - área da seção transversal da coluna (cm^2);
- A - constante da isoterma de Freundlich ($\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n/\text{g}$)
- b - constante da isoterma de Langmuir (L/mg)
- B - sítio adsortivo na fase sólida
- BC - complexo sítio adsortivo-íon
- C - concentração do íon na fase líquida (mg/L)
- D - difusividade molecular (cm^2/s)
- D_p - diâmetro equivalente da partícula (cm)
- D_L - coeficiente de dispersão axial (cm^2/min)
- E_h - potencial redox (V)
- f - expressão matemática que descreve a relação de equilíbrio entre as fases
- G - velocidade mássica baseada na área da seção transversal total do reator ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)
- j_D - fator de Chilton- Colburn
- K - coeficiente de transferência de massa (min^{-1})
- K_{ads} - constante de equilíbrio (L/mg)
- L - altura do leito (cm)
- m_s - massa seca do biossorvente (g)
- n - constante da isoterma de Freundlich
- np - número de pontos experimentais
- N_{Re} - Número de Reynolds
- N_{Sc} - Número de Schmidt
- N_{Sh} - Número de Sherwood
- Pe_L - Número de Peclet
- PM - peso molecular (g/gmol)
- Q - vazão volumétrica (cm^3/min)
- q - concentração do íon adsorvido no biossorvente (mg/g)

- q_{eq} - concentração do íon adsorvido no biossorvente no equilíbrio (mg/g)
- $q_{máx}$ - constante da isoterma de Langmuir (mg/g)
- t - tempo (min)
- t_R - tempo de residência (min)
- u - velocidade intersticial (cm/min)
- V - volume de solução (cm³)
- V_L - volume do leito (cm³)
- V_V - volume de vazios (cm³)
- \tilde{Y}_j - concentração adimensional na saída da coluna (C/C_0) experimental
- Y_j - concentração adimensional na saída da coluna (C/C_0) obtida pelo modelo
- z - coordenada espacial na direção da altura do leito (cm)

Gregas

- ε_L - porosidade do leito
- μ - viscosidade do fluido (g/cm.s)
- ρ - densidade do fluido (g/cm³)
- ρ_L - densidade do leito (massa de sólido/volume de leito) (g/cm³)

superescritos

- 0 - referente a $t = 0$

Subscritos

- f - final
- i - inicial; referente à espécie i
- 0 - alimentação
- t - referente ao tempo t

I – INTRODUÇÃO

O aumento da conscientização dos efeitos nocivos provocados pela liberação de metais tóxicos no meio ambiente aliado à implantação de leis ambientais mais severas, tornou o gerenciamento ambiental uma questão fundamental para os curtumes e outras indústrias. Este gerenciamento ambiental envolve vários fatores relacionados ao processo, tais como: técnicas de produção, matérias-primas utilizadas, formas de tratamento dos efluentes, fontes de energia e conservação das mesmas.

A indústria do couro emprega, em média, de 20 a 30 m³ de água potável por tonelada de pele produzida, gerando uma enorme quantidade de efluentes. Dentre as principais características dos efluentes gerados por esta indústria pode-se citar: elevado teor salino, altos teores de matéria orgânica e compostos inorgânicos, especialmente sulfeto e cromo.

Diferentemente das espécies poluidoras orgânicas, que em muitos casos podem ser degradadas, as espécies metálicas liberadas no ambiente tendem a persistir indefinidamente, acumulando-se por toda a cadeia alimentar, colocando em risco a vida de animais e do homem.

O cromo, principal agente utilizado no curtimento do couro e presente em diversos resíduos industriais, quando liberado em corpos receptores é uma fonte potencialmente responsável pela degradação do meio ambiente. Apesar de existir outras substâncias que poderiam ser utilizadas na etapa de curtimento do couro, até hoje não se tem um substituto que confira todas as características positivas que este curtente fornece ao couro.

Para minimizar o impacto ambiental causado pelos efluentes gerados nos curtumes deve-se procurar formas de diminuir o conteúdo de cromo, tanto dos resíduos líquidos como dos resíduos sólidos. Basicamente, tem-se duas formas para se conseguir este efeito: reciclagem dos banhos e otimização dos sistemas de tratamento dos efluentes. O objetivo do presente trabalho está justamente focado neste segundo efeito.

Tradicionalmente, para o tratamento dos efluentes de curtumes são utilizados processos físicos, como o gradeamento e a retirada de gordura, processos químicos e físico-químicos, como a precipitação, oxidação e coagulação e, em menor extensão, processos biológicos, como as lagoas de estabilização e lodos ativados.

O desenvolvimento de métodos alternativos de tratamento de efluentes de curtumes, que aliem índices cada vez menores de substâncias tóxicas e baixo custo, é de extrema importância.

A adsorção já vem sendo empregada no tratamento de resíduos líquidos industriais, principalmente na remoção de compostos traço orgânicos e inorgânicos, e sua eficiência está diretamente relacionada com o tipo de adsorvente utilizado. Assim, o desenvolvimento de adsorventes com alta capacidade de adsorção de cromo, possibilidade de recuperação do cromo adsorvido, aliado a um custo atrativo, é um aspecto fundamental para a implantação de um processo de polimento deste tipo de efluente.

Certos tipos de biomassa microbiana podem reter relativamente grandes quantidades de íons metálicos por sorção passiva e/ou complexação. Este fenômeno é conhecido por BIOSSORÇÃO.

A biossorção é regida por diversos mecanismos físico-químicos, que dependem de fatores ambientais externos, do tipo de metal, sua forma iônica na solução e do tipo de sítio de ligação responsável pela retenção do metal.

Um aspecto importante da biossorção é que ela pode ocorrer mesmo com células metabolicamente inativas. Isto pode ser considerado uma grande vantagem, pois facilita a recuperação do metal e possibilita a reutilização do material biossorvente. Neste sentido, várias pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de selecionar materiais biossorventes facilmente disponíveis e abundantes.

As macroalgas marinhas, encontradas em grandes quantidades nos oceanos e cultivadas como fonte de alimentos, são agora foco de um grande número de trabalhos em biossorção, em função do grande potencial apresentado na retenção de um grande número de íons metálicos.

O potencial industrial da biossorção depende de muitos fatores, tais como capacidade de biossorção, eficiência e seletividade, facilidade de recuperação do metal e equivalência com processos tradicionais em desempenho, economia, imunidade a interferências de outros compostos do efluente ou condições de operação. Deve-se enfatizar, no entanto, que a biossorção não necessariamente substitui metodologias existentes, mas pode atuar como um sistema de “polimento” a processos que não são completamente eficientes.

A bioissorção é uma área que ocupa uma interface entre a biologia, a química e a engenharia. O sucesso desta tecnologia depende da interação entre essas disciplinas, sujeitas a um suporte adequado do governo e da indústria.

Neste sentido, este trabalho teve por objetivo geral estudar a bioissorção do cromo(III), metal pesado presente em efluentes de curtumes, pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp, encontrada em grande quantidade no litoral brasileiro.

Os objetivos específicos deste trabalho foram determinar, em batelada, as melhores condições para este sistema de bioissorção e propor um modelo matemático que simulasse a bioissorção do cromo pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp. em sistema contínuo numa coluna de leito fixo.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

10/10/10

10/10/10

10/10/10

II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1- A INDÚSTRIA DO COURO

II.1.1- O Mercado do Couro

Em 1999 o Brasil abateu mais de 16 milhões e setecentas mil cabeças de gado, o que o tornava um dos maiores produtores do mundo.

Além do fornecimento de carne para o mercado interno e para alguns países, o setor de couro é de indiscutível importância, uma vez que é um grande gerador de empregos e impostos.

O Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística apresenta alguns dados estatísticos que comprovam a importância do setor de couro no Brasil. Estas indústrias empregavam em 1995 cerca de 160.000 pessoas. As exportações de couros salgados e acabados em 1999 atingiram mais de 500 milhões de dólares.

Considerando o valor das transações realizadas no 1^o trimestre de 2000, o quadro das exportações brasileiras de couros indica que a Europa continua sendo o principal cliente, respondendo por mais de 50% dos negócios, sendo a Itália responsável por 38% das exportações brasileiras.

O Brasil possui atualmente mais de 500 indústrias de curtume. A região Sul abriga o maior número delas (44,4%), sendo o Rio Grande do Sul o estado brasileiro possuidor do maior número de indústrias curtidoras do Brasil. A região Sudeste responde por 38,86% dos curtumes brasileiros, seguida pelas regiões Nordeste (10,18%), Centro Oeste (4,26%) e Norte (2,3%) (GUIA BRASILEIRO DO COURO, 1995).

II.1.2- Processo de Industrialização do Couro

O processo de industrialização do couro pode ser resumido pelo esquema apresentado na Figura 1.

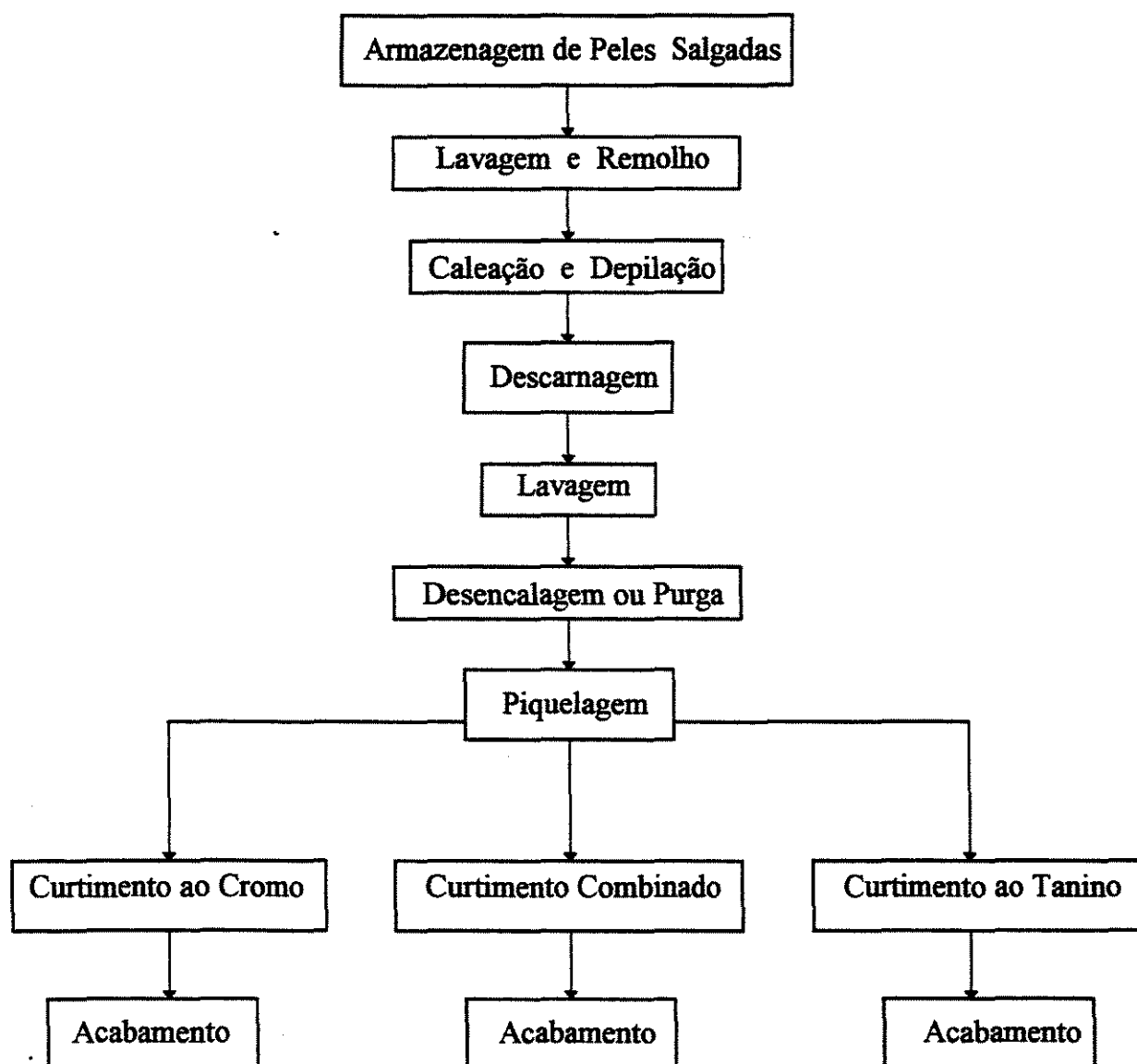


Figura 1 – Fluxograma do processo de industrialização do couro (CLAAS e MAIA, 1994)

Descrição do Processo

Preparação - A preparação da pele inicia-se logo após a esfolação. As peles são lavadas e imersas em salmoura forte (23 - 24°Bé), por até 24 horas. As peles são então empilhadas, intercaladas por camadas de sal, o que provoca a desidratação parcial da pele, e a eliminação de parte das proteínas solúveis.

Lavagem - A lavagem é realizada em tonéis de água fria, e tem a finalidade de remover sangue, sal livre e sujeira. Os despejos desta operação são altamente putrescíveis.

Remolho - O remolho tem por principal finalidade repor, no menor espaço de tempo possível, o teor de água das peles. Ele tem ainda por finalidade limpar as peles eliminando impurezas aderidas aos pêlos, extraíndo proteínas e materiais interfibrilares, facilitar o descarte, eliminar produtos usados na conservação, e controlar o desenvolvimento bacteriano e a atividade enzimática. O remolho é realizado geralmente em tambores giratórios, em pH 7-8. Nesta operação a pele absorve cerca de 65% da água que continha originalmente.

Caleação e Depilação - Esta operação promove a retirada dos pêlos e da epiderme, provoca o entumescimento da pele, preparando as fibras colágenas para serem curtidas, e saponifica as gorduras. Consiste num banho de dezessete horas, com agitação periódica, em solução contendo água, sulfeto de sódio e cal hidratada.

Descarnagem - Consiste na remoção de tecido adiposo e pelancas aderentes à face interna do couro. Esta operação permite a penetração mais fácil e eficiente dos curtentes. O sebo é o subproduto de maior valor, e é utilizado na fabricação de sabão e velas. A pelanca é utilizada na fabricação de cola e gelatina.

Divisão do Couro - Consiste em dividir o couro entumescido e depilado em duas partes. A parte que estava em contato com a carne (raspa ou crosta), e a parte que continha os pêlos (vaqueta ou flor). A parte de maior valor é a flor, cuja espessura depende do tipo de artigo que se deseja fabricar. A partir da raspa podem ser obtidos couros acamurçados e camurças para roupas e calçados.

Purga - É a preparação da pele para o curtimento. Consiste em tratar as peles com enzimas proteolíticas, de diferentes fontes, visando a limpeza da estrutura fibrosa. Esta operação é composta por duas lavagens. A primeira lavagem, em água limpa por 30 minutos, tem por objetivo remover a alcalinidade. A segunda lavagem, em solução aquosa de sais de amônia e enzimas, abaixa o pH e solta matéria epidérmica, restos das raízes dos pêlos e produtos da decomposição de proteínas. Esta lavagem tem duração de uma a cinco horas. A purga geralmente é feita em tambores rotativos.

Piquelagem - Operação realizada somente no caso de curtimento ao cromo. Consiste na acidificação da pele, geralmente com ácido sulfúrico e cloreto de sódio, para evitar o inchamento da pele e a precipitação dos sais de cromo. A piquelagem é realizada em tanques ou tambores, pode durar até doze horas, e também pode ser utilizada como meio de preservar a pele antes do curtimento.

Curtimento - O curtimento consiste na transformação das peles em material estável e imputrescível. Embora muitos reagentes possam ser utilizados, apenas cinco são utilizados expressivamente: tanino vegetal, tanino sintético, cromo, sais de alumínio, e zircônio. O curtimento com sais de cromo é o mais utilizado, pois além de diminuir o tempo de curtimento (menos de um dia), produz um couro com maior resistência ao desgaste e ao calor.

Acabamento - Abrange várias operações, por via úmida ou seca, e destina-se a dar ao couro o aspecto e as propriedades exigidos. Entre essas operações estão: prensagem, lavagem com água limpa, tingimento, engraxamento, secagem e lixamento.

II.1.3- Os Efluentes da Indústria do Couro

A indústria do couro sempre foi conhecida pelo seu elevado potencial poluidor, uma vez que trabalha com matéria-prima de origem orgânica, emprega produtos químicos com características de elevada toxidez, e utiliza grandes volumes de água em seu ciclo produtivo (20 a 30 m³ de água por tonelada de peles produzidas) (LAMPERT *et al*, 1995).

Com o aumento da preocupação de preservação do meio ambiente os curtumes necessitam aliar a produção de artigos de qualidade com a diminuição da carga poluidora. Este gerenciamento ambiental envolve, além de técnicas de produção e produtos utilizados mais adequados, formas de tratamento de efluentes e destinação de resíduos mais eficientes.

Genericamente, os curtumes podem gerar efluentes líquidos, resíduos sólidos e emissões gasosas.

Efluentes Líquidos

Componentes Orgânicos

- (a) proteínas oriundas do colágeno, pêlos e acabamentos à base de caseína e albumina;
- (b) gorduras advindas do remolho e dos óleos de engraxe;
- (c) taninos dos tipos:
 - vegetais: acácia e quebracho;
 - sintéticos: fenólicos e naftalenosulfônicos;
- (d) resinas: acrílicas, poliuretânicas, uréicas e melamínicas;
- (e) tensoativos: aniônicos, não-aniônicos e catiônicos;
- (f) solventes: hidrocarbonetos alifáticos, etilglicol, etanol, isopropanol, acetatos de etila e butila;
- (g) aminas e aminoálcoois;

- (h) corantes: ácidos, básicos e complexados com metais;
- (i) ácidos: oxálico, fórmico, acético, cítrico e láctico;
- (j) fungicidas e/ou bactericidas: fenóis, fenóis halogenados e derivados tiazólicos.

Componentes Minerais

- (a) agente de salga: cloreto de sódio;
- (b) desencalantes: cloreto e sulfato de amônio;
- (c) basificantes: formiato de sódio e de cálcio, bicarbonato e carbonato de sódio, óxidos de cálcio e magnésio;
- (d) alvejantes: clorito, hipoclorito, bissulfito e metassulfito de sódio, peróxido de hidrogênio;
- (e) curtentes e recurtentes: sais de cromo, alumínio e zircônio;
- (f) ácidos sulfúrico e, menos freqüentemente, fosfórico.

Resíduos Sólidos

- (a) lodo da estação de tratamento de efluentes líquidos;
- (b) farelo da rebaixadeira;
- (c) recortes e aparas de couro;
- (d) embalagens diversas;
- (e) lixo administrativo.

Emissões Gasosas

- (a) dióxido de enxofre;
- (b) sulfeto de hidrogênio;
- (c) amônia;
- (d) ácido clorídrico.

A Tabela 1 apresenta as características de um efluente de curtume, após o tanque de homogeneização (ORTIGÃO e QUINTANA, 1995).

Tabela 1- Características do efluente bruto de curtumes

Parâmetro	Composição do Efluente (mg/L, exceto pH)
pH	7,6
DQO	6.200
DBO ₅	3.900
Óleos e Graxas	270
Sólidos Suspensos	4.400
Nitrogênio Total	480
Cloretos	5.600
Sulfetos	40
Sódio	3.600
Cromo Total	35

II.1.4- Tratamento de Efluentes da Indústria do Couro

O tratamento de efluentes de curtumes praticado na atualidade pode ser representado pelo seguinte fluxograma apresentado na Figura 2.

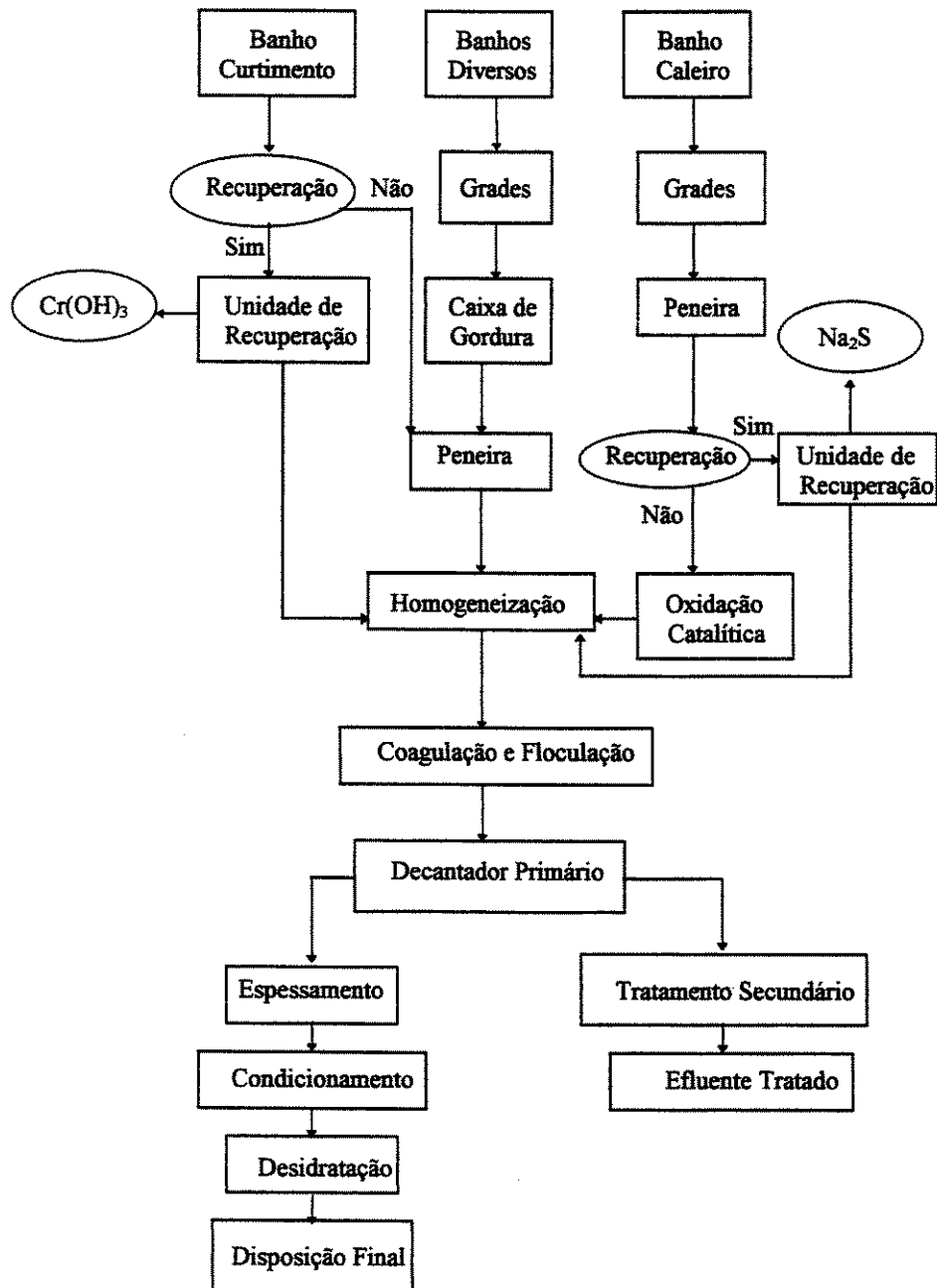


Figura 2 – Fluxograma do tratamento de efluentes de curtumes (CLAAS e MAIA, 1994)

Os efluentes líquidos das diferentes operações do processo de curtimento, após passagem por tratamentos físicos (gradeamento, peneiramento, separação de gorduras) e químicos (oxidação de sulfetos, precipitação química do cromo), em separado, são misturados na operação de homogeneização. Após a homogeneização, o efluente passa por um ajuste de pH, cujo objetivo é prepará-lo para os processos físico-químicos (coagulação, floculação e clarificação).

Na coagulação são adicionados produtos químicos para agregar sólidos em suspensão. Após a coagulação são adicionados mais agentes químicos para aglomerar os coágulos pequenos, decantados na operação de clarificação. O sobrenadante obtido na clarificação é enviado ao tratamento biológico (lagoas de estabilização, lodos ativados, ou leitos percoladores).

O curtimento ao cromo é considerado um dos grandes vilões do meio ambiente. Entretanto, até hoje não se tem um substituto que confira todas as características positivas que este curtente dá ao couro. Os dados fornecidos pelo GUIA BRASILEIRO DO COURO (1995) indicam que mais de 85% do couro curtido no Brasil é obtido pelo método de curtimento com cromo.

Alguns profissionais ligados à indústria do couro argumentam que como o cromo utilizado no processo de curtimento é o Cr^{3+} (adicionado como Cr_2O_3), seus resíduos não trazem grandes problemas de toxidez, uma vez que a forma tóxica do cromo seria o Cr^{6+} . O fato é que, embora o Cr^{3+} seja menos reativo e solúvel, isso não significa que não seja tóxico. Além disso, o cromo forma um ciclo relativamente complexo na natureza, em que a forma Cr^{3+} é oxidada a Cr^{6+} por óxido de manganês presente no solo. Deve-se considerar também a possibilidade de utilização de sais de manganês no tratamento do efluente do caleiro, efluente este que entrará em contato direto com o cromo na operação de homogeneização.

A disposição dos efluentes líquidos de indústrias de curtimento é um problema muito sério. Estes efluentes possuem alto teor de matéria orgânica, sulfitos e cromo trivalente. Para obter-se a diminuição do impacto ambiental do curtimento com cromo deve-se procurar formas de diminuir o conteúdo de cromo, tanto dos resíduos líquidos como dos resíduos sólidos. Várias sugestões têm sido apresentadas, como a reciclagem dos

banhos bem como o emprego de unidades de tratamento de efluentes mais adequadas e desenvolvimento de métodos alternativos de tratamentos de efluentes.

Os tratamentos convencionais podem envolver processos de purificação por métodos biológicos (para eliminação da matéria orgânica), por oxidação (para remoção de sulfitos) e por métodos físico-químicos (para redução simultânea de matéria orgânica e cromo trivalente). Qualquer que seja o tratamento, inevitavelmente ele é incompleto, e assim, no caso do cromo é necessário submeter o efluente a um tratamento adicional, depois do mesmo ter sido submetido à coagulação e precipitação, para que ele possa ser descartado de acordo com a legislação.

A adsorção tem sido empregada no tratamento de resíduos líquidos industriais, principalmente na remoção de compostos traços, orgânicos e inorgânicos. Sua eficiência em atingir padrões de efluentes restritivos em regiões de máxima segurança ambiental tem sido demonstrada. As chances de uso de adsorventes no tratamento de efluentes de curtumes dizem respeito ao controle das emissões de cromo, sulfetos e de tensoativos.

Carvão ativo (obtido a partir de resíduos da indústria coureira) vem sendo utilizado como adsorvente para o pré e pós-tratamento de efluentes de curtume. Os resultados mostraram boa capacidade de adsorção tanto de cromo como de sulfetos, sendo que a capacidade adsorviva é influenciada pelo pH e pela concentração da espécie adsorvida (REVISTA DO COURO, 1991).

ALVES *et al.* (1993) avaliaram a possibilidade de utilização da casca de *Pinus sylvestris*, espécie abundante nas florestas Portuguesas, como material alternativo às resinas de troca iônica e carvão ativado em um tratamento adicional (polimento) de efluentes de curtumes. Os ensaios foram realizados com solução sintética, cujas concentrações (5 e 20 mg/L) eram similares às concentrações encontradas após os tratamentos físico-químicos. A eficiência de remoção atingiu valores superiores a 90% em pH entre 4,5 e 5,0. A presença de outros íons (cálcio e sódio) diminuiu a remoção de cromo, mas este decréscimo nunca foi superior a 20%.

O desenvolvimento de novos adsorventes com alto potencial adsorvivo aliado a um baixo custo para retenção de cromo, possibilitando sua recuperação, seria de grande interesse.

II.2 - BIOSSORÇÃO

Devido ao aumento da consciência sobre os efeitos nocivos causados pela liberação dos metais pesados, muitos estudos sobre a acumulação de metais, do ponto de vista de sua remoção de soluções aquosas, vêm sendo realizados. Diferentemente das espécies poluidoras orgânicas, que em muitos casos podem ser degradadas, as espécies metálicas liberadas no ambiente tendem a persistir indefinidamente, circulando e se acumulando por toda a cadeia alimentar.

O aumento das espécies metálicas liberadas no ambiente é resultado tanto de atividades de mineração como de águas residuárias industriais, usadas diretamente no processamento de metais ou através de outras atividades industriais.

Métodos convencionais para a remoção de metais de soluções aquosas incluem precipitação química, oxidação-redução, troca iônica, osmose reversa, tratamento eletroquímico e evaporação. Enquanto os processos viáveis economicamente estão se tornando inadequados, em função de limites regulamentares mais rigorosos, os métodos mais efetivos são de custo proibitivo.

Métodos alternativos para a remoção e recuperação estão sendo propostos, e a BIOSSORÇÃO vem se tornando uma alternativa potencialmente atrativa para uma grande variedade de efluentes industriais.

II.2.1 – Definição

A capacidade de certos microrganismos concentrar metais pesados é bem conhecida. Entretanto, somente durante as duas últimas décadas é que os microrganismos estão sendo usados como uma alternativa para a remoção e recuperação de metais. O termo “biossorção” é definido como um processo no qual sólidos de origem natural ou seus derivados são usados na retenção de metais pesados de um ambiente aquoso (MURALEEDHARAN *et al.*, 1991).

A biossorção compreende a ligação de metais à biomassa por um processo que não envolva energia metabólica ou transporte, embora tais processos possam ocorrer simultaneamente quando biomassa viva for usada, pois a biossorção pode ocorrer com biomassa viva ou morta (TOBIN *et al.*, 1994).

Apesar de todo material biológico ter uma habilidade biossortiva significativa, a aplicação industrial da biossorção tem sido principalmente direcionada à sistemas microbianos, incluindo bactérias, algas, fungos e leveduras (GADD, 1990).

II.2.2 – Mecanismos de Acumulação de Metais por Microrganismos

Embora altamente promissor, o mecanismo da biossorção não está ainda bem entendido. O termo “biossorção” não é específico com respeito ao mecanismo de retenção.

A biossorção de metais não é baseada num único mecanismo. Ela consiste de vários mecanismos que quantitativa e qualitativamente diferem de acordo com as espécies usadas, a origem da biomassa e seu processamento. A biossorção de metais segue mecanismos complexos, principalmente troca iônica, quelação, adsorção por forças físicas e o aprisionamento de íons em capilares inter e intrafibrilares e espaços da rede de polissacarídeos estruturais, como resultado do gradiente de concentração e difusão através da parede celular e membranas (VOLESKY e HOLAN, 1995).

Há vários grupos químicos que poderiam atrair e reter metais na biomassa: grupos acetamido da quitina, polissacarídeos estruturais de fungos, grupos amino e fosfato em ácidos nucleicos, grupos amino, amido, sulfidril e carboxila em proteínas, grupos hidroxila em polissacarídeos, e principalmente carboxila e sulfatos em polissacarídeos de algas marinhas. Entretanto, a presença de alguns grupos funcionais não garante sua acessibilidade para a sorção (VOLESKY e HOLAN, 1995).

Embora células vivas e mortas sejam capazes de acumular metais, pode haver diferenças nos mecanismos envolvidos em cada caso, dependendo da extensão da dependência metabólica (GADD, 1990).

A baixas concentrações, muitos metais pesados como cobre, zinco, manganês, são essenciais para o crescimento e metabolismo celular, enquanto outros, como ouro, prata, cádmio, chumbo, mercúrio, alumínio, não possuem função biológica essencial conhecida. Todos estes elementos podem ser altamente tóxicos para células vivas, o que aumenta o problema para a remoção de metais por sistemas que utilizam biomassa viva.

O uso de biomassa morta ou de produtos derivados elimina o problema de toxicidade e os aspectos econômicos referentes ao suprimento de nutrientes e manutenção da cultura. Entretanto, as células vivas podem exibir uma maior variedade de mecanismos de acumulação de metais (transporte, síntese de proteínas intracelulares e extracelulares que se ligam a metais, precipitação extracelular e formação de complexos como resultado da excreção de metabólitos) (GADD, 1990).

O entendimento dos mecanismos pelos quais microrganismos acumulam metais é importante para o desenvolvimento de processos de concentração, remoção e recuperação de metais de soluções aquosas. Por exemplo, o conhecimento das reações químicas ou fisiológicas durante a bioabsorção metálica poderia possibilitar a especificação e controle dos parâmetros do processo para aumentar a velocidade, quantidade e especificidade da acumulação metálica.

Uma grande variedade de microrganismos pode se ligar a metais. Entretanto, há grandes diferenças nas respostas das espécies microbianas quando expostas a soluções metálicas.

As paredes de bactérias, algas e fungos são eficientes bioabsorventes metálicos, e em muitos casos a ligação inicial pode ser seguida pela deposição inorgânica de quantidades crescentes de metal. Ligações covalentes e iônicas podem estar envolvidas na bioabsorção, com constituintes tais como proteínas e polissacarídeos. Em várias espécies, a bioabsorção pode ser a maior proporção da retenção total. Isto é especialmente verdadeiro para metais pesados como chumbo e alumínio, e radioativos como urânio e tório. As variações na composição das paredes celulares das células microbianas, que podem ser influenciadas pelas condições de cultura, podem resultar em variações consideráveis na capacidade bioabsorvente e permitir algum grau de acumulação seletiva (GADD, 1990).

Os mecanismos pelos quais microrganismos removem metais de solução são:

- a) acumulação extracelular/precipitação;
- b) sorção na superfície celular ou complexação;
- c) acumulação intracelular.

Entre estes, o processo (b) pode ocorrer com organismos vivos ou mortos, o processo (a) pode ser facilitado por microrganismos vivos, enquanto o processo (c) requer atividade microbiana (MURALEEDHARAN *et al.*, 1991).

a) Acumulação extracelular/precipitação

A remoção de metais por polissacarídeos extracelulares tem sido muito estudada. O aprisionamento físico de metais precipitados na matriz polimérica e a complexação de espécies solúveis por constituintes carregados dos polímeros são formas importantes de remoção de metais. Embora os polímeros microbianos sejam constituídos principalmente de polissacarídeos neutros, eles podem também conter compostos tais como ácido urônico, hexoaminas e fosfatos, que podem complexar íons metálicos. Como os polissacarídeos excretados pelos diferentes microrganismos diferem em composição, as propriedades de ligação com metais também diferem de acordo com as espécies microbianas. As condições do crescimento microbiano também influenciam significativamente a composição destes polissacarídeos, afetando a remoção de metais. Uma vez que os polímeros são produzidos, a remoção de metais por este mecanismo é provavelmente um fenômeno passivo, não requerendo a participação dos organismos vivos. Entretanto, alguns trabalhos indicam que a síntese ativa destes polímeros é induzida pela presença dos metais tóxicos (MURALEEDHARAN *et al.*, 1991).

b) Sorção na superfície celular ou complexação

Uma maneira comum pela qual os microrganismos resistem aos metais tóxicos na natureza é acumulando-os em sua superfície. A acumulação extracelular permite à célula

funcionar normalmente mesmo na presença de elevadas concentrações de metais tóxicos no ambiente. Em alguns casos, as células podem excretar produtos metabólicos tais como H_2S ou H_2O_2 que podem precipitar os metais como sulfetos ou óxidos, gerando substâncias inofensivas. Esta deposição extracelular pode depender também da produção celular de exopolímeros ácidos (negativamente carregados) capazes de ligar e concentrar cátions metálicos extracelularmente (GHORSE, 1986).

Em geral, a acumulação superficial é o resultado de reações de complexação/troca iônica entre os íons metálicos e os constituintes receptivos carregados da parede celular. Como a bioissorção é uma reação física/química entre íons metálicos carregados positivamente e grupos aniônicos da superfície celular, espera-se que a bioissorção metálica seja fortemente influenciada pelas condições experimentais tal como o pH, que afeta a especiação do metal e grupos reativos. Além disso, é possível que os grupos receptivos do bioissorvente sejam específicos a certos metais. A presença de certas enzimas na membrana celular dos microrganismos pode também levar à precipitação de metais pesados (MURALEEDHARAN *et al.*, 1991).

c) Acumulação intracelular

A retenção de íons metálicos por mecanismos dependentes do metabolismo é geralmente um processo mais lento que a bioissorção, embora quantidades maiores de metal possam ser acumuladas em alguns organismos. O transporte de íons metálicos para dentro das células microbianas é inibido por baixas temperaturas, inibidores metabólicos e ausência de uma fonte de energia. As taxas de retenção são influenciadas pelo estado metabólico das células e pela composição do meio externo. Os sistemas de transporte encontrados nos microrganismos variam em especificidade, e tanto elementos essenciais como não-essenciais podem ser captados. A maioria dos mecanismos de transporte metálico parece se basear no gradiente eletroquímico de prótons através da membrana celular, que tem um componente químico (o gradiente de pH) e um componente elétrico (o potencial de membrana), cada um dos quais podendo conduzir o transporte de solutos ionizados através das membranas. Em vários organismos, como nos fungos filamentosos, o transporte pode não ser um componente significativo na retenção total. Além disso, em

alguns casos, a retenção intracelular pode ocorrer por difusão, particularmente onde efeitos tóxicos levam à mudanças na permeabilidade da membrana. Depois de captados dentro das células, os metais podem ser depositados e/ou convertidos em formas mais inócuas por ligação ou precipitação (GADD, 1990).

Embora nem todos os bioissorventes potencialmente aplicáveis tenham sido sistematicamente examinados, muitas evidências têm levado à identificação da troca iônica como o principal mecanismo da bioissorção de metais. Esta hipótese foi formulada a partir de estudos que revelaram uma diminuição da bioissorção de cátions metálicos à medida que o pH diminuía de 6 para 2,5. Como muitos metais precipitam em $\text{pH} > 5,5$, inicialmente considerou-se que em altos valores de pH os metais poderiam se acumular dentro das células e em capilaridades da parede celular por um mecanismo combinado de sorção-microprecipitação. Entretanto, experimentos realizados em batelada sem ajuste de pH revelaram que a sorção de metais pesados em biomassa tratada com ácido causaram um decréscimo do pH da solução. A partir desses resultados a hipótese de troca iônica entre prótons e metais pesados foi formulada.

Outros estudos revelaram que biomassas pré-tratadas com soluções de cálcio e sódio, liberavam cátions desses dois metais na solução à medida que retinham zinco e chumbo, e a quantidade de metais retidos e liberados era aproximadamente igual. Portanto, metais pesados são bioissorvidos de soluções aquosas predominantemente por troca iônica com os contra-íons presentes na biomassa (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).

II.2.3 – Avaliação do Desempenho da Sorção

A avaliação de sistemas de sorção baseia-se em isotermas de sorção clássicas, obtidas de experimentos de equilíbrio em batelada, conduzidos sob condições ambientais controladas, uma vez que o pH, temperatura e força iônica podem influir na capacidade de sorção.

Uma comparação quantitativa de dois diferentes sistemas de sorção só pode ser feita nas mesmas condições de concentração de equilíbrio (final). Qualquer outra comparação conduz a um erro e pode somente servir como uma comparação qualitativa, freqüentemente usada para uma seleção rápida. A presença de outros íons em solução pode complicar muito a avaliação do sistema de sorção, dependendo do modo que o novo soluto interage com o sorvente e com o soluto original.

II.2.3.1 – Influência do pH, Temperatura e Condições da Biomassa sobre a Capacidade de Sorção

O desempenho da sorção de um metal por um determinado biossorvente depende de alguns fatores. Além da presença de outros íons (que poderiam competir pelos mesmos sítios de ligação), bem como de materiais orgânicos em solução (atuando como agentes complexantes) e de produtos metabólitos da célula em solução (que poderiam causar precipitação do metal), o pH, a temperatura e condições da biomassa (se viva ou morta, tamanho, pré-tratamentos) podem afetar sua capacidade de sorção.

A retenção dos íons metálicos na biossorção tem sido atribuída a diferentes mecanismos, sendo a troca iônica indicada como principal mecanismo na sorção por algas marinhas. Acredita-se que para as algas marinhas os grupos carboxila e sulfato (presentes no ácido algínico e fucoídina) são os principais envolvidos. Tanto o ácido algínico como a fucoídina ocorrem na parede celular das algas marinhas como polissacarídeos extracelulares. Como estes grupos são ácidos, a disponibilidade dos sítios livres depende do pH. Em pHs entre 4 e 5 muitos metais estão ionizados como espécies catiônicas. Neste intervalo de pH os grupos carboxila da biomassa estarão dissociados gerando superfícies negativamente carregadas. As interações eletrostáticas entre espécies catiônicas e a superfície celular negativamente carregada podem ser responsáveis pela ligação metálica (SCHIEWER e VOLESKY, 1995). A baixos valores de pH grupos funcionais tais como

amina e carbonila fornecem superfícies celulares positivamente carregadas, favorecendo a bioadsorção de metais presentes como espécies aniônicas (KUYUCAK e VOLESKY, 1988).

Além de mudar o estado dos sítios de ligação metálica, valores extremos de pH, como os usados na regeneração (dessorção) do sorvente, podem danificar a estrutura do material bioadsorvente. O pH afeta também a especiação do íon metálico na solução, uma vez que ocorre um decréscimo de solubilidade dos complexos metálicos com o aumento do pH. Isto pode impor limitações na faixa de pH viável para o estudo da bioadsorção. Como a adsorção não depende somente da atração do sorbato pela superfície do sólido, mas também do comportamento liofóbico (a sorção aumenta com o decréscimo da solubilidade), para a maioria dos metais isto significa que a adsorção aumenta com o aumento do pH. Por outro lado, valores muito altos do pH, que causam precipitação dos complexos metálicos, devem ser evitados durante experimentos de sorção, pois a distinção entre sorção e precipitação na remoção metálica seria difícil (SCHIEWER e VOLESKY, 1995).

A bioadsorção não é necessariamente uma reação exotérmica como as outras reações de adsorção física. A faixa de temperatura para a bioadsorção é relativamente estreita, normalmente situada entre 10 e 70°C, e é função do tipo de bioadsorvente utilizado. Os estudos realizados têm demonstrado que na faixa de 5 a 35°C a temperatura exerce pouco efeito sobre a bioadsorção (TSEZOS e VOLESKY, 1981; AKSU e KUTSAL, 1991; KUYUCAK e VOLESKY, 1989a).

Muitos tipos de biomassa têm sido quimicamente processados com o objetivo de reforçá-los para aplicações em processos de sorção, bem como aumentar o desempenho da sorção. As principais substâncias utilizadas para este fim são o formaldeído e o glutaraldeído. Não é possível prever o grau da modificação química para uma dada biomassa. O melhor método e condições experimentais dos tratamentos, bem como o tamanho, forma e estado da biomassa (viva ou morta) devem ser avaliados experimentalmente, em função das diferenças na estrutura e composição das paredes celulares dos bioadsorventes (LEUSCH *et al.*, 1995).

II.2.3.2 – Isotermas de Sorção

A sorção de metais sobre a parede celular de algas tem sido tratada em termos de dois modelos: (1) adsorção, no qual o metal se liga a um dos vários sítios livres, sem mudanças adicionais neste sítio e (2) troca iônica, no qual um metal substitui outro íon num processo de sorção.

CRIST *et al.* (1981, 1988, 1990, 1992) mostraram que para algas, a sorção de íons metálicos é acompanhada pela substituição de outros cátions. Um modelo de troca iônica seria, portanto, mais consistente com o sistema químico. Infelizmente, a descrição de um sistema por troca iônica é muito mais trabalhosa, pois a estequiometria da sorção e dessorção devem ser demonstradas, além de ser necessário a determinação de quatro concentrações ao invés dos dois valores típicos da adsorção, a concentração do soluto e a quantidade sorvida.

Os dois modelos de sorção mais utilizados para sistemas de sorção com um soluto são o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich.

O modelo de Langmuir assume as seguintes hipóteses:

- a superfície consiste de sítios de adsorção;
- todas as espécies interagem com um único tipo de sítio;
- a adsorção está limitada a uma monocamada;
- a energia de adsorção de todos os sítios é idêntica e independente da presença de espécies adsorvidas nos sítios vizinhos.

Considerando a reação superficial:



em que C é a concentração do adsorbato na fase líquida e B é um sítio adsortivo na fase sólida, a lei da ação das massas para esta reação pode ser escrita como:

$$K_{ads} = \frac{[BC]}{[B][C]} \quad (2)$$

Considerando que o número total de sítios de ligação é constante, a soma dos sítios livres e ocupados fornece a quantidade total de sítios, ou seja:

$$q_{m\acute{a}x} = B + BC \quad (3)$$

Combinando as Equações (2) e (3) obtém-se a equação da isoterma de Langmuir:

$$q = \frac{q_{m\acute{a}x} b C}{1 + b C} \quad (4)$$

em que $b = 1/K_{ads}$.

A isoterma de Langmuir prediz a saturação da superfície sólida ($q = q_{m\acute{a}x}$) para altos valores de C e uma adsorção linear para baixos valores de C . Em geral, $q_{m\acute{a}x}$ e K_{ads} são funções do pH, meio iônico e força iônica.

O valor da constante de Langmuir, $q_{m\acute{a}x}$, para algas aumenta com o pH, mesmo a altas concentrações de metal. Aparentemente, a força motriz para a ligação não é suficiente para causar a substituição dos prótons de todos os sítios. A remoção de prótons por um

meio mais básico fornece sítios aniônicos que possuem energia favorável para a ligação com o metal. Entretanto, a relação entre os sítios negativos criados num meio básico e $q_{m\acute{a}x}$ não é quantitativa, pois nem todos os sítios criados pela remoção de prótons são efetivos para a adsorção metálica, uma vez que a adsorção de íons metálicos positivos pode reduzir a densidade de carga superficial, deixando os sítios restantes menos efetivos (CRIST *et al*, 1988).

Para uma dada alga, num certo valor de pH, $q_{m\acute{a}x}$ é relativamente constante dentro de uma família de metais. As variações entre espécies são devidas a diferentes quantidades ou tipos de grupos ácidos da parede celular. Conclui-se, portanto, que para as algas os metais interagem, principalmente por ligações eletrostáticas, com sítios negativos, cujo número é determinado somente pelo pH. Uma exceção é o cobre, que possui um valor de $q_{m\acute{a}x}$ muito maior, provavelmente devido a ligações covalentes com grupos funcionais sem carga (CRIST *et al*, 1988).

Quando dados experimentais não se ajustam ao modelo de Langmuir, considera-se geralmente que a adsorção ocorreu em multicamadas. Entretanto, esta não conformidade pode também indicar que a adsorção pode estar envolvendo mais de um tipo de ligação (iônica e covalente) (AVERY e TOBIN, 1993).

Apesar do modelo de Langmuir não levar em conta o processo químico real envolvido, ele tem sido muito utilizado nos estudos de bioadsorção devido à sua facilidade de obtenção e conveniência na determinação da capacidade máxima de sorção. Se os dados de um sistema de troca iônica forem usados na obtenção de uma isoterma de Langmuir, uma reta será obtida, mas somente se a concentração do soluto for suficientemente alta. O modelo de Langmuir não é apropriado para baixas concentrações de soluto, pois a inclinação e o intercepto mudam com a concentração nesta região, por causa da reação reversa com o íon de troca, não considerada no modelo (CRIST *et al.*, 1994).

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica baseada na sorção sobre uma superfície heterogênea (ÇETINKAYA DÖNMEZ *et al.*, 1999). A isoterma de Freundlich é representada por:

$$q = AC^{1/n} \quad (5)$$

em que A e n são as constantes de Freundlich, características do sistema. A e n são indicadores da capacidade e intensidade da adsorção.

A isoterma de Freundlich não prediz a saturação da superfície sólida pelo adsorbato. Assim, o modelo permite a existência de uma cobertura superficial infinita. A isoterma de Freundlich é freqüentemente usada para modelar segmentos limitados de dados experimentais (REED e MATSUMOTO, 1993).

Ambos os modelos, embora capazes de descrever muitas isotermas de bioadsorção, dificilmente podem ter uma interpretação física significativa. Os resultados não podem ser extrapolados, e nenhuma conclusão preditiva pode ser feita para sistemas que operem sob diferentes condições. Estes modelos também não incorporam os efeitos de qualquer outro fator ambiental externo. Além disso, as isotermas de bioadsorção podem exibir um padrão irregular devido à natureza complexa tanto do material bioadsorvente e seus sítios ativos variados, quanto de algumas soluções metálicas.

II.2.4 - Bioadsorventes

As características mais procuradas num adsorvente são capacidade, seletividade, regenerabilidade, compatibilidade e baixo custo. Raramente um adsorvente será ótimo em todos estes aspectos.

A capacidade é a quantidade de adsorbato retido pelo adsorvente por unidade de massa ou volume de adsorvente, e é normalmente a característica mais importante de um adsorvente. Ela afeta muito o custo de capital, uma vez que determina a quantidade necessária de adsorvente e o volume dos equipamentos utilizados.

Para um dado adsorvente, a capacidade depende principalmente da concentração da fase fluida, temperatura e condições iniciais do adsorvente.

A seletividade é a razão entre a capacidade de um adsorvente reter um componente e sua capacidade para outro componente, numa dada concentração da fase fluida.

A regenerabilidade é essencial para todos as unidades de adsorção, pois o adsorvente pode operar em ciclos seqüenciais com desempenho uniforme. Isto significa que cada componente deve ser fracamente adsorvido, isto é, mais por adsorção física do que química. O calor de adsorção fornece uma medida da energia necessária para a regeneração; do ponto de vista da regeneração, baixos valores são desejáveis.

A capacidade, seletividade e regenerabilidade são, na maioria dos casos, estabelecidas por constantes de equilíbrio. O entendimento das relações de equilíbrio envolvidas é útil para a determinação experimental destas três medidas do desempenho do adsorvente, as quais são freqüentemente necessárias na seleção dos mesmos (KNAEBEL, 1995).

O conhecimento da estrutura química dos biossorventes é essencial para modelar e prever seus desempenhos em ligar metais em sistemas de purificação de água. A efetividade global de um biossorvente em remover metais depende também da faixa de concentração, pH da solução, cinética da reação, equipamento de sorção, e composição do efluente. A identificação dos sítios de ligação em biossorventes eficientes seria útil no processo de seleção de novos tipos de biomassa, bem como na tentativa de melhorar suas propriedades complexantes através de processos químicos ou biológicos (FOUREST e VOLESKY, 1996).

Para a implementação de uma nova tecnologia de acumulação de metais pesados, uma série de requisitos deve ser estabelecida para a competitividade técnica e econômica do processo:

- a biomassa deve ter uma capacidade de acumulação elevada, da ordem de 70 a 100 mg metal/g biomassa seca;
- a biossorção e a dessorção devem ser rápidas e eficientes;

- o material biológico deve apresentar baixo custo;
- o material biológico deve ser reutilizável;
- o material biológico deve ser adaptável a diferentes configurações de reatores;
- a separação do metal retido deve ser fácil e de baixo custo.

Embora muitos materiais biológicos possam se ligar a metais, somente aqueles com capacidade de ligação e seletividade suficientemente altas para metais pesados são viáveis para o uso em processos biossorbitivos em grande escala. O primeiro maior desafio dos estudos sobre biossorção foi selecionar os tipos mais promissores de biomassa de um conjunto relativamente grande de biomateriais disponíveis e de baixo custo. Embora esta etapa não tenha sido completamente realizada, um bom número de tipos de biomassa já foram testadas em suas capacidades de ligação sob várias condições.

A Tabela 2 apresenta uma comparação entre a capacidade que algumas espécies possuem de se ligar a metais e a capacidade que as resinas de troca iônica comerciais possuem no mesmo processo.

Tabela 2 – Biossorventes com capacidade competitiva de biossorção de metais

tipo de biomassa	capacidade do biossorvente (meq/g)
<i>Sargassum sp.</i>	2 – 2,3
<i>Ascophyllum sp.</i>	2 – 2,5
<i>Eclonia radiata</i>	1,8 – 2,4
<i>Rhizopus arrhizus</i>	1,1
Musgo de turfa	4,5 – 5,0
Resinas comerciais	0,35 – 5,0

Fonte: KRATOCHVIL e VOLESKY (1998)

Existe um grande potencial de exploração de organismos biológicos como resinas captadoras de metais. A diversidade de estruturas biológicas tornou bactérias, algas, fungos,

actinomicetos e outros organismos de maior complexidade estrutural resinas biológicas potenciais. O emprego de uma ou outra biomassa será função de uma série de fatores de ordem técnica e econômica (COSTA *et al.*, 1995).

A acumulação seletiva de metais pesados por microrganismos é determinada pela competição interiônica, e a quantidade total de íons adsorvidos por diferentes células microbianas difere muito de espécie para espécie (NAKAJIMA e SAKAGUCHI, 1986).

A biomassa de fungos é de grande interesse na remoção de íons metálicos. A localização de metais retidos na parede celular sugere que os polímeros de que esta biomassa é constituída são os principais sítios de ligação. A presença de quitosana, com alto teor de nitrogênio, pode explicar as propriedades de ligação dos fungos. Neste sentido, JANSSON-CHARRIER *et al.* (1996) avaliaram a dinâmica de remoção de urânio usando quitosana em um reator de leito fixo, verificando a influência dos parâmetros de operação, tais como tamanho da partícula, velocidade de fluxo, altura da coluna e concentração inicial do metal. A influência destes parâmetros sobre as curvas de ruptura demonstraram que a etapa limitante é a difusão do soluto no polímero. Esta difusão é controlada principalmente pela especificação química do sorbato (hidrólise do íon uranil e tamanho das moléculas hidrolizadas). Os resultados demonstraram, ainda, que o processo é particularmente indicado para efluentes diluídos, e que a presença de íons que poderiam competir com o íon uranil (sulfatos ou outros ânions) não causou interferência significativa, com exceção dos íons bicarbonato.

GUIBAL *et al.* (1992) realizaram um estudo sobre o mecanismo de sorção do urânio pela biomassa do *Mucor miechei*, um fungo usado em agro-indústrias. O pH exerceu uma forte influência neste processo, principalmente por sua influência sobre o metal ou sobre a química da parede celular. A hidroxilação do uranil, dependente do pH e da concentração total do metal, influenciou a cinética, via natureza das fases limitantes: difusão do metal através das camadas constituintes da biomassa, precipitação dos íons uranil inicialmente adsorvidos entre as membranas e mecanismos de sorção. Com um pH moderado, a sorção de hidróxidos de urânio modificou as estruturas extracelulares do sorvente, induzindo à uma sorção em multicamadas, oposta à sorção em monocamada obtida em pH ácido.

Um estudo preliminar sobre a capacidade de bioissorver metais pesados pela biomassa *Arthrobacter* sp. foi realizado por VEGLIÓ *et al.* (1997). Este tipo de biomassa foi capaz de remover manganês (406 mg/g), cobre (148 mg/g), níquel (13 mg/g) e chumbo (130 mg/g). O modelo de adsorção de Langmuir, usado no ajuste dos dados experimentais, mostrou-se adequado para todos os casos. Os altos valores de capacidade de bioissorção, principalmente do manganês, obtidos neste trabalho foram atribuídos a outros possíveis mecanismos, como microprecipitação e penetração através da parede celular, além daqueles associados à interações físico-químicas (adsorção, complexação e troca iônica).

A bioissorção de metais por microrganismos vivos não é fácil por causa da toxicidade do metal, que geralmente inibe o crescimento microbiano. A separação dos estágios de propagação da biomassa e bioissorção do metal é uma solução para este problema, e tem levado ao desenvolvimento de materiais bioissorventes inativos. A concentração de metais pode também ser feita utilizando resíduos de biomassa, bem como células imobilizadas.

As indústrias farmacêuticas e de alimentos têm usado um grande número de processos microbianos, gerando resíduos biológicos que precisam ser tratados. Estes resíduos são produzidos em grandes quantidades e a massa microbiana gerada está sendo disposta em aterros ou incinerada. Os resíduos de biomassa possuem um potencial de bioissorção e poderiam ser usados como material de baixo custo no desenvolvimento de sistemas de tratamento de águas que contenham íons, tais como urânio, tório, rádio, etc.

TSEZOS e VOLESKY (1981) utilizaram resíduos de biomassa microbiana de vários processos fermentativos industriais e de plantas de tratamento biológico de efluentes na bioissorção de urânio e tório. As capacidades de bioissorção das biomassas utilizadas foram comparadas com a do carvão ativo e à de uma resina de troca iônica. O pH das soluções de urânio e tório afetou a capacidade de bioissorção das biomassas. Em geral, a capacidade bioissorativa foi maior em pH 4,0 do que em pH 2,0.

Entre as biomassas avaliadas a biomassa de *Rhizopus arrhizus* exibiu a isoterma mais favorável para a bioissorção de urânio e tório, e em pH 4,0 obteve a mais alta capacidade de bioissorção de urânio e tório (mais de 180 mg/g). Numa concentração de equilíbrio de 30 mg/L, *Rhizopus arrhizus* removeu cerca de 2,5 a 3,3 vezes mais urânio que a resina de troca iônica e o carvão ativado, respectivamente. Sob as mesmas condições,

Rhizopus arrhizus removeu 20 vezes mais tório que a resina de troca iônica e 2,3 vezes mais que o carvão ativado. A bioissorção de ambos os metais foi principalmente associada à parede celular; o urânio foi depositado em camadas enquanto o tório foi encontrado no exterior. Os estudos cinéticos com finas partículas de biomassa num reator agitado indicaram que quando a resistência difusional era desprezível, 70% da bioissorção (devido à complexação e adsorção) ocorria dentro do primeiro minuto. A hidrólise do íon uranil e a microprecipitação (30%) ocorriam em 30 minutos.

Em relação à temperatura o comportamento da bioissorção foi similar para o urânio e tório. O aumento de temperatura favoreceu a bioissorção na faixa de concentração examinada, sendo que variações entre 5 e 23°C resultaram em pequenos aumentos de metal retido.

A utilização de biomassa imobilizada pode ser vantajosa em relação à biomassa livre, principalmente quando se trabalha com colunas, uma vez que a biomassa livre pode não ser rígida o suficiente ou apresentar características de queda de pressão inaceitáveis.

TSEZOS e DEUTSCHMANN (1990) realizaram um estudo comparativo sobre a bioissorção de urânio com biomassa livre e imobilizada de *Rhizopus arrhizus*. Verificaram também o efeito do tamanho da partícula imobilizada, porcentagem de polímero utilizado na imobilização e concentração inicial do soluto sobre a cinética e capacidade de bioissorção. Os resultados revelaram que a biomassa imobilizada possuía uma capacidade de bioissorção 30% menor que a biomassa livre, redução esta atribuída à lenta cinética de bioissorção da biomassa imobilizada. Tanto a diminuição do teor de polímero como a diminuição do tamanho da partícula provocaram um aumento na capacidade bioissorção da biomassa imobilizada. O aumento da concentração inicial permitiu que as condições de equilíbrio fossem alcançadas mais rapidamente, em função da maior força motriz para a transferência de massa dentro da partícula.

TSEZOS e DEUTSCHMANN (1992) utilizaram um modelo matemático para simular resultados da cinética de bioissorção de urânio pela biomassa imobilizada de *Rhizopus arrhizus* com formol polivinílico e compará-los aos resultados experimentais previamente obtidos. Estudaram também o efeito de vários parâmetros sobre o modelo utilizado. O modelo utilizado gerou curvas comparáveis às obtidas experimentalmente. Dentre os parâmetros estudados, o modelo foi sensível ao tamanho da partícula de biomassa

UNICAMP

imobilizada, concentração inicial do soluto, capacidade máxima de bioadsorção da biomassa, coeficiente global de transferência de massa e difusividade efetiva do soluto no interior da biomassa immobilizada. O modelo, contudo, foi insensível aos efeitos dos parâmetros da isoterma de Freundlich.

II.2.4 1 - Algas

II.2.4.1 1 - Estrutura das Algas

As algas demonstram grande variedade de forma e dimensões. Muitas espécies ocorrem como células simples, em bastonete, em forma de clava ou fusiformes. Outras formam colônias multicelulares. Algumas colônias são simples agregados de células idênticas, que se mantêm unidas após a divisão; outras são compostas de diferentes tipos de células, especializadas em funções particulares. Tais colônias se tornam muito complexas, assemelhando-se, em estrutura, às plantas superiores.

As células algáceas são eucarióticas ou procarióticas. Muitas espécies procarióticas se assemelham às bactérias, tanto em forma como em disposição. Na maior parte das espécies, a parede celular é fina e rígida. As paredes celulares das algas azul-verdes contêm peptoglicano e ácido diaminopimérico, tal como as bactérias. As algas móveis, como do gênero *Euglena*, possuem membranas celulares flexíveis. Em muitas outras espécies, as paredes celulares são circundadas por uma matriz externa gelatinosa e flexível, excretada através da parede. Com a idade, a matriz torna-se pigmentada e estratificada.

Com exceção das algas azul-verdes, esses microrganismos contêm um núcleo discreto. Outras inclusões são representadas pelos grânulos de amido, por gotículas oleosas e por vacúolos. Em organelas membranosas, cloroplastos, encontra-se clorofila e outros pigmentos.

Os constituintes da parede celular têm um papel importante na bioabsorção e ligação de metais. Eles indicam as diferenças entre as principais classes de algas. A celulose encontra-se associada com a pectina nas paredes celulares das algas, junto com outros constituintes tais como alginato, fucoidina e ésteres de poligalactose-sulfato. Por exemplo, as paredes celulares das algas marrons contêm alginato, fucoidina e celulose. Ágar e carragena são encontrados nas paredes celulares de algas vermelhas junto com xilanos, pectina e celulose, exceto para *Phorphyra* que contém mananas e xilano, mas não contém celulose. Na maioria das algas verdes a parte externa da parede celular consiste principalmente de substâncias pécnicas e celulose.

As paredes celulares das algas azul-verdes assemelham-se às das bactérias que contêm pectina, ácido murâmico e ácidos α,ϵ -diaminopimélicos. As algas dourada-marrons podem ter camadas silicificadas ou corpos calcáreos sobre suas paredes celulares, os quais são compostos de materiais pécnicos. Cristais de aragonita (forma de CaCO_3) estão depositados sobre as superfícies externas das paredes celulares da alga verde *Halimeda*, resultando na característica de parede calcificada. As paredes celulares das algas são freqüentemente porosas em suas estruturas, permitindo que moléculas e íons passem livremente através delas.

A membrana celular da maioria das algas é permeável à moléculas neutras, mas não a íons. Estudos também demonstraram diferenças de permeabilidade a diferentes íons entre algas vivas e mortas, evidenciando que pode haver mudança de comportamento da célula na remoção de espécies metálicas de soluções. Além da porosidade da estrutura da parede celular das algas, os constituintes celulares podem fornecer grupos funcionais ligantes para a bioabsorção de íons metálicos. As diferenças nos constituintes celulares e na composição e estrutura da parede celular de espécies de algas muito diferentes podem servir de base para a bioabsorção, mesmo seletiva, de diferentes espécies metálicas.

II.2.4.1 2 – Bioabsorção por Algas

As populações de algas têm sido observadas há muito tempo como indicadores de balanços ecológicos e alterações nas condições nutricionais naturais, bem como de efeitos

tóxicos de substâncias originadas de atividades humanas. As populações naturais de algas podem responder prontamente a qualquer alteração do ambiente, e têm sido usadas para monitorar o grau de poluição num ambiente aquoso. Sob este aspecto, a interação algas-metals pesados tem sido tradicionalmente examinada.

A adsorção de metais por microrganismos é um fenômeno reversível. Os íons metálicos podem não só substituir prótons, bem como moléculas já ligadas.

O grande número de materiais biológicos, com diferentes estruturas, possibilita o uso de muitos tipos de biomassa no tratamento de soluções de metais pesados. No entanto, a biomassa de algas está sendo o material biológico mais usado na biossorção de metais. As algas clorofíceas, rodofíceas e feofíceas são as mais estudadas (COSTA *et al.*, 1995).

A biossorção de prótons por células de algas envolve dois processos: uma reação superficial rápida, seguida por um transporte lento através da parede e citoplasma. A interação entre uma grande quantidade de íons metálicos e espécies de algas tem características de um fenômeno de adsorção, através de atrações eletrostáticas dos íons metálicos positivos com sítios superficiais negativos (por exemplo os ânions carboxilatos) (CRIST *et al.*, 1988; CRIST *et al.*, 1990).

O processo lento de biossorção de prótons, por sua estequiometria e relação da constante de velocidade com o cálcio liberado, pode representar a difusão do cálcio através de uma estrutura densa da alga como etapa determinante da velocidade. Diferenças nas constantes de velocidade para diferentes espécies de algas poderiam ser devidas a fatores como porosidade, composição química, ou outros aspectos da microestrutura da parede celular (CRIST *et al.*, 1990).

DARNALL *et al.* (1986) demonstraram a dependência do pH na biossorção de diversos metais pela alga *Chlorella vulgaris*. Os metais avaliados incluíam Cr^{3+} (como $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$), Ag^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Au^{3+} (como AuCl_4^-), Hg^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , U^{6+} (como UO_2^{2+}), Fe^{3+} , Be^{2+} e Al^{3+} . Os resultados mostraram que todos os íons metálicos se ligavam fortemente à superfície da alga entre pH 5 e 7, com exceção do Au^{3+} , Ag^+ e Hg^{2+} que se ligavam mais fortemente em pH 2.

Embora muitos pesquisadores estejam tentando determinar o mecanismo de ligação de íons metálicos na superfície de algas, é necessário determinar quais grupos

químicos, presentes na parede celular das algas, são responsáveis pela ligação com diferentes íons metálicos.

Como os grupos carboxil, presentes na parede celular das algas, têm sido apontados como os principais responsáveis pela interação metal-alga, GARDEA-TORRESDEY *et al* (1990) avaliaram a importância destes grupos na interação com cobre(II), alumínio(III) e ouro(III).

Este estudo foi realizado através da modificação química dos grupos carboxil (esterificação com metanol), que reduziria a disponibilidade de grupos carboxil para a complexação com o metal, causando uma redução na ligação. Cinco diferentes espécies de algas foram usadas: a alga vermelha *Cyanidium caldarium*, a alga verde *Chlorella pyrenoidosa*, a alga azul-verde *Spirulina platensis* e as algas marrons *Laminaria japonica* e *Eisenia bicyclis*.

Para o cobre e o alumínio as modificações provocadas na biomassa causaram um decréscimo na quantidade de metal ligado (que variava entre as espécies de alga), sendo que para o cobre o efeito foi mais pronunciado. Para o ouro, entretanto, a capacidade de ligação aumentou com a esterificação dos grupos carboxila. Portanto, os grupos carboxila são responsáveis, em grande parte, pela ligação de cobre e alumínio pelas algas, e exercem um papel inibidor na ligação do ouro.

A estequiometria da adsorção de Sr por *Vaucheria*, com uma quantidade equivalente de cálcio liberado, identifica o fenômeno de adsorção como um processo de troca iônica para metais alcalinos e alcalinos terrosos. Além disso, a liberação de prótons e a estequiometria da adsorção do cobre reforçam a hipótese de ligações covalentes adicionais, justificando os valores maiores de biossorção de cobre por algas quando comparados com outros metais (CRIST *et al.*, 1990).

AKSU e KUTSAL (1991) utilizaram a alga verde *Chlorella vulgaris* como biossorvente para a remoção de chumbo em reator batelada. As isotermas de sorção foram obtidas em pH 3, 4 e 5, nas temperaturas de 15, 25 e 35°C. A remoção de chumbo foi mais eficiente em pH 5 e 35°C (pH maior que 5 provocou precipitação do chumbo), sendo o equilíbrio estabelecido entre 10 a 15 minutos.

A biossorção de zircônio por diversos tipos de microalgas e cianobactérias foi avaliada por GARNHAM *et al.* (1993). Os resultados mostraram que a remoção do zircônio

era devido à biossorção, sem aparente retenção intracelular. Os autores verificaram também que a presença de outros íons (Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Sr^{2+}) diminuíam a biossorção do zircônio, em função da competição destes cátions pelos mesmos sítios de ligação. A biossorção do zircônio foi dependente do pH, e era reduzida com a redução do pH, indicando competição entre o metal e prótons. As diferenças nas quantidades de zircônio acumuladas pelos diferentes microrganismos estudados foram atribuídas a três fatores: diferenças na estrutura da parede celular, que pode determinar o número de sítios de ligação; diferenças nas quantidades de polímeros extracelulares, que poderiam também se ligar ao zircônio; diferenças na área superficial disponível para ligação, devido a diferenças no tamanho e forma da célula.

COSTA e LEITE (1991) utilizaram células da microalga verde *Chlorella homosphaera* imobilizadas em alginato de sódio na biossorção de cádmio, zinco (isoladas ou combinadas) e ouro. A eficiência de retenção de cádmio e zinco ficou próxima de 100% para a faixa de concentrações testadas (20 a 41 mg/L para o cádmio e 75 a 720 mg/L para o zinco), em 30 minutos de contato entre as fases. O efeito de competição entre os íons foi observado para baixas razões zinco/cádmio; o zinco não foi eficientemente retido na presença de cádmio. Para o ouro a recuperação atingiu 90% (para uma solução contendo 213 mg/L), sendo que a matriz de alginato foi responsável por 40% da retenção.

GARNHAM *et al.* (1992) descreveram a biossorção de cobalto, zinco e manganês pela alga *Chlorella salina* imobilizada em alginato de cálcio. Uma fase inicial rápida de biossorção pela parede celular pela matriz de alginato, independente de luz, temperatura e da presença de inibidores metabólitos (caracterizando a biossorção), foi seguida por uma fase mais lenta dependente do metabolismo. Sob condições similares, as células imobilizadas acumularam maiores quantidades de cobalto, zinco ou manganês do que as células livres, em função de um aumento na retenção pela fase ativa. A dessorção do cobalto foi aumentada pela decréscimo do pH e aumento da concentração dos cátions, provavelmente devido à troca de cobalto da parede celular/matriz de alginato por H^+ ou cátions.

Microalgas do gênero *Tetraselmis* são importante fonte de alimento para vários tipos de peixes, camarões e moluscos. A incorporação de elementos tóxicos por estas algas pode colocar em risco várias espécies do consumo humano. COSTA e FRANÇA (1998) avaliaram a incorporação de cádmio por células vivas e mortas da microalga verde

Tetraselmis chuii, bem como o efeito deste íon sobre o crescimento celular. Os resultados indicaram, para células vivas, uma crescente retenção com o aumento da concentração de cádmio, até um limite, seguido por uma diminuição com o posterior aumento de concentração. Este decréscimo foi associado a possíveis danos na parede celular, prejudicando a acumulação do metal, evidenciando que a acumulação era de natureza superficial. Para as células mortas, a retenção atingiu um limite, com o aumento da concentração, estabilizando-se a partir deste valor, indicando a saturação dos sítios presentes na superfície das células.

Em termos absolutos, a capacidade de retenção de cádmio das células vivas foi maior do que a das células mortas. Este fato foi associado à destruição parcial de componentes estruturais durante o processo de secagem das células. O processo de secagem causa desnaturação de proteínas, causando uma redução dos sítios disponíveis para interação com os íons cádmio. Observou-se ainda, que não houve acúmulo de cádmio durante o crescimento das algas, mas sua presença afetou profundamente o crescimento das células.

Até poucos anos, as pesquisas dos efeitos de metais pesados tóxicos sobre diferentes espécies de algas eram feitas principalmente levando em conta aspectos toxicológicos examinados em populações de algas vivas. Os efeitos do aumento de concentração de metais pesados, individuais ou combinados, sobre o crescimento e propagação das espécies de algas têm sido estudados junto com o poder de acúmulo destes metais em células de algas vivas. Entretanto, poucas informações estão disponíveis com respeito a acúmulo de metais por biomassa ou células de algas mortas.

As algas marinhas, quando comparadas às algas de água doce, apresentam velocidades de retenção de prótons 20 vezes maiores, parcialmente devido a um alto teor de sódio, mas também possivelmente por diferenças na porosidade da parede celular (CRIST *et al.*, 1992).

O uso de macroalgas marinhas, entre os diversos tipos de algas com potencial de utilização como material bioissorvente, tem se mostrado promissor, tanto do ponto de vista técnico como econômico, uma vez que permite uma melhor operacionalização de sistemas contínuos e o tratamento de grandes volumes de efluentes (COSTA *et al.*, 1995).

As diferenças na estrutura superficial das algas quando comparadas aos óxidos inorgânicos coloidais ou resinas de troca iônica, poderiam explicar este comportamento. Enquanto as resinas e óxidos possuem um padrão de sítios negativos pouco espaçados, as paredes celulares das algas, compostas de proteínas e polissacarídeos, fornecem a possibilidade de que os sítios reativos estejam espaçados com átomos inertes. Neste caso, uma carga negativa isolada poderia atacar qualquer íon positivo, levando assim a um comportamento de primeira ordem tanto para o sódio como para íons bivalentes (CRIST *et al.*, 1981).

Como a biomassa de algas representa um material natural, em muitos casos abundante, a biomassa de algas mortas está sendo considerada como o material bioissorvente do futuro. Alguns estudos indicaram que a biomassa de algas mortas pode mesmo ser mais efetiva na retenção e acúmulo de elementos metálicos que células e tecidos vivos, indicando mudanças na natureza da superfície celular em função da ausência de transporte ativo.

Algumas algas marinhas indicaram capacidades expressivas de bioissorção de metais. As algas marrons são particularmente viáveis para reter íons metálicos devido aos seus altos teores de polissacarídeos.

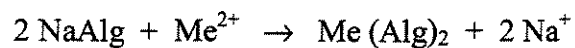
A troca iônica em biomassa de algas não é simples. Há pelo menos dois grupos capazes de participar da troca iônica em sua composição química: grupos carboxila dos ácidos urônicos e grupos sulfato de carragenas, xilanas e galactanas.

Algas marinhas marrons, como *Ascophyllum nodosum* e *Sargassum natans*, já vêm sendo usadas comercialmente como fontes de polissacarídeos (alginato e carragena) na indústria de alimentos. Elas também são usadas como indicadores biológicos de poluição por metais pesados. Além desses usos, vários estudos com estes tipos de macroalgas têm sido realizados para verificar o potencial destas algas em se ligar e remover metais pesados de soluções industriais e resíduos líquidos, estudos estes que já indicaram que a biomassa destas algas oferece excelentes propriedades bioissorventes (VOLESKY e HOLAN, 1995).

O principal polissacarídeo estrutural da alga marrom é o ácido algínico, formado de blocos de ligação β -1,4 de ácido D-manurônico e α -1,4 de ácido L-gulurônico, em quantidades variáveis, dependendo do gênero da alga e das condições ambientais que estimulam sua biossíntese. O ácido algínico está presente nas *Phaeophyceae* como sais de

cálcio, magnésio e sódio. As propriedades apresentadas por estes polissacarídeos fazem da estrutura externa das *Phaeophyceae* potentes resinas de troca iônica biológicas para metais pesados, processo que ocorre via sais de alginato e elementos divalentes que estabilizam as estruturas superficiais. Deste modo, estes polissacarídeos agiriam como os principais responsáveis pela bioadsorção de metais pesados, através de mecanismos de adsorção e troca iônica (COSTA e FRANÇA, 1997).

No primeiro contato, os íons interagem com as membranas ou paredes celulares. As superfícies exteriores tanto de procariotes como de eucariotes contêm proteínas e carboidratos com os quais os íons metálicos poderiam reagir. Polissacarídeos são os componentes estruturais de algas marinhas marrons e vermelhas, e a maioria ocorre como sais de cátions metálicos como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Íons metálicos poderiam ser trocados por estes íons dos polissacarídeos como no seguinte exemplo envolvendo ácido algínico:



A parede celular da alga *Ascophyllum nodosum* pode conter mais de 45% de seu peso seco de alginato, principal polissacarídeo estrutural das algas marrons. O alginato é definido como um sal do ácido algínico. A hidrólise do ácido algínico fornece três tipos de segmentos poliméricos como blocos constituintes do polímero. Os grupos carboxila de cada segmento polimérico desempenham um papel importante como sítios de ligação catiônica. Uma das mais importantes e úteis propriedades dos alginatos é a habilidade de formação de géis. Os géis se parecem com sólidos em sua forma e resistência pela reação com sais de cálcio. Estes íons cálcio podem ser substituídos por outros cátions divalentes muito facilmente. A carga iônica e o raio iônico de cátions afetam tanto processos de adsorção como de troca iônica. Espécies monovalentes são sorvidas em menor extensão que espécies polivalentes.

KONISHI *et al.*(1993) obtiveram informações quantitativas sobre o equilíbrio de sorção de zinco, cádmio e lantânio de soluções aquosas com partículas de gel de ácido algínico. Os resultados obtidos confirmaram a capacidade de bioadsorção do biopolímero para os três íons avaliados. Uma dessorção eficiente foi alcançada com a utilização de uma solução diluída de HCl (0,1 kmol/m³). A capacidade de resorção do gel não foi diminuída

durante vários ciclos adsorção-dessorção. As partículas de gel apresentaram uma alta capacidade de sorção ($3,78 \times 10^{-3}$ kmol/kg). As constantes de equilíbrio obtidas foram $0,074 \text{ kg/m}^3$, $0,125 \text{ kg/m}^3$ e $3,4 \text{ kg/m}^3$, para o zinco, cádmio e lantânio, respectivamente. A temperatura teve pouca importância sobre as constante de equilíbrio entre 15 e 35°C .

As biomassas das algas *Sargassum natans* e *Ascophyllum nodosum* superaram as resinas de troca iônica na bioadsorção de ouro e cobalto, respectivamente. A biomassa de *Sargassum natans* seletivamente reteve ouro, em pH 2,5, de uma solução que continha outros íons metálicos como UO_2^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} e Ag^+ , sendo que o tempo para que o equilíbrio fosse alcançado foi de 2 horas. Os exames de microscopia eletrônica revelaram que a deposição metálica ocorria principalmente na parede celular dos microrganismos, embora uma pequena quantidade de metal penetrava para o interior da célula com maiores tempos de contato (KUYUCAK e VOLESKY, 1988).

KUYUCAK e VOLESKY (1989a) investigaram o potencial de vários tipos de algas (vermelhas, marrons e verdes) e de fungos na bioadsorção de cobalto. Nos estudos de equilíbrio, embora todos os bioadsorventes tivessem demonstrado um certo grau de sorção de cobalto, a alga marrom *Ascophyllum nodosum* exibiu a mais alta capacidade de bioadsorção de cobalto (156 mg/g), superando uma resina de troca iônica comercial. O pH da solução teve um papel importante na retenção bioadsorção do cobalto. Em geral, bioadsorção mais baixa de cobalto foi observada em pH 2 do que em pH 4. As medidas de mobilidade eletroforética da biomassa revelaram uma superfície fortemente negativa acima de pH 4, com a diminuição desta carga negativa à medida que o pH diminuía, reforçando a hipótese da ocorrência de uma interação eletrostática entre a superfície negativamente carregada da biomassa e os íons cobalto positivamente carregados.

Depois de um certo tempo de contato entre a biomassa e a solução, um aumento de pH de 4,0 para mais de 5,5 foi observado para a maioria das biomassas testadas. Este aumento de pH foi atribuído à dissolução de componentes citoplasmáticos ou liberação de alguns íons presentes na biomassa.

O efeito da temperatura sobre a bioadsorção do cobalto pelo *Ascophyllum nodosum* também foi avaliado. Foi observado um aumento de bioadsorção quando a temperatura aumentava de 4 para 40°C , sendo que a 60°C a bioadsorção diminuía e a textura macroscópica da biomassa começava a se modificar.

Os estudos cinéticos mostraram que a bioissorção do cobalto era relativamente rápida e de 1ª ordem. O pH afetou fortemente a velocidade de bioissorção do cobalto, mas a temperatura, o tamanho das partículas da biomassa e a velocidade de agitação pouco afetaram.

A grande influência do pH e a pouca influência da temperatura sobre a bioissorção do cobalto reforçaram a hipótese da troca iônica ser o principal mecanismo envolvido na bioissorção metálica por algas.

O efeito de íons normalmente presentes em soluções industriais reais também foi verificado. Os resultados mostraram que alguns íons, tais como K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} , tiveram pouco efeito sobre a capacidade de bioissorção do cobalto pela biomassa, enquanto outros como Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , UO_2^{2+} , CO_3^{2-} e NO_3^- causaram forte diminuição na bioissorção do cobalto. Contudo, estas interferências foram função do pH da solução.

A comparação das análises químicas da biomassa de *Ascophyllum nodosum* virgem e exposta ao cobalto revelou a presença de cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) liberados da biomassa com a bioissorção do cobalto, reforçando a ocorrência de um processo de troca iônica. O papel do alginato neste processo foi muito importante, uma vez que os resultados obtidos com uma biomassa que teve sua fração de alginato extraída demonstraram grande diminuição de bioissorção de cobalto.

Dando seqüência ao estudo da bioissorção de cobalto por *Ascophyllum nodosum*, KUYUCAK e VOLESKY (1989b) tentaram formular hipóteses sobre o mecanismo de bioissorção do cobalto por esta biomassa. Através de análises químicas e instrumentais, incluindo microscopia eletrônica, espectroscopia no infravermelho e análise de dispersão e difração de Raios-X, concluíram que o mecanismo da bioissorção envolve, predominantemente, troca iônica. Os alginatos da parede celular (grupos $-COOH$) tiveram um papel importante na ligação do cobalto. Concluíram também que a coordenação e a sorção na estrutura da parede celular ocorrem simultaneamente e rapidamente, enquanto que a penetração do cobalto para o interior da célula ocorre numa velocidade menor.

HOLAN *et al.* (1993) avaliaram o desempenho de biomassas de algas marrons, *Sargassum natans*, *Fucus vesiculosus* e *Ascophyllum nodosum*, nativas e tratadas para aumento da estabilidade e das propriedades mecânicas, na bioissorção do cádmio. Tanto a

temperatura de secagem da biomassa como o pH da solução influenciaram a biossorção do cádmio. Temperaturas de secagem abaixo de 100°C não afetaram o desempenho da biomassa, mas temperaturas de secagem menores que 50°C foram preferidas. Os resultados mostraram que em pH 2 a biossorção do cádmio foi marcadamente menor que em 4,9, pH natural de todas as soluções de sulfato de cádmio usadas no trabalho. Valores de pH maiores que 7 não puderam ser usados pois hidróxido de cádmio insolúvel começava a precipitar. O tipo de sal de cádmio usado nos experimentos também influenciou a sorção.

Os resultados obtidos com *Sargassum natans* foram bastante similares, e muito superiores aos obtidos com duas resinas comerciais (Duolite GT-73 e Amberlite IRA-400). Na tentativa de se obter uma biomassa mais resistente para aplicação em colunas de fluxo contínuo, a biomassa de *Ascophyllum nodosum* foi submetida a vários métodos de reforço. Os melhores resultados foram obtidos usando divinil-sulfona e formaldeído.

Apesar da biomassa tratada ter apresentado menor capacidade de biossorção de cádmio quando comparada à biomassa sem tratamento, ela teve um desempenho muito superior ao das resinas comerciais. Uma solução de HCl 0,2 N foi utilizada como eluente para recuperação do cádmio adsorvido. A eficiência de dessorção foi de 94,5% e a biomassa pôde ser reutilizada por mais cinco ciclos de adsorção sem alterar sua capacidade de biossorção. O modelo de sorção de Langmuir foi usado para avaliar o comportamento da sorção dos materiais examinados, ajustando bem os resultados obtidos.

HOLAN e VOLESKY (1994) utilizaram vários tipos de biomassa morta de algas em estudos de biossorção de chumbo e níquel. Em seu trabalho eles identificaram três tipos de algas marinhas marrons com excelentes propriedades de sorção de chumbo. O desempenho das biomassas selecionadas para a biossorção de chumbo seguiu a seguinte ordem: *Fucus vesiculosus* > *Ascophyllum nodosum* > *Sargassum fluitans*.

O tratamento da biomassa por ligação cruzada melhorou as propriedades físicas necessárias para utilização em colunas de sorção, sem afetar negativamente a sorção, sendo que em alguns casos houve aumento da sorção. A sorção do níquel pelos mesmos tipos de biomassa foi sempre menor. Os autores indicaram os grupos carboxil, em abundância nos quatro tipos de ácidos urônicos, junto com os grupos sulfatados, presentes na estrutura celular das espécies avaliadas, como os possíveis responsáveis pela sorção do metal.

O modelo de Langmuir foi usado para ajustar os resultados obtidos experimentalmente. Para o chumbo as diferenças entre os valores experimentais e calculados foram pequenos para altas concentrações de equilíbrio, mas relativamente maiores para baixas concentrações de equilíbrio. Para o níquel, o modelo de Langmuir ajustou bem as isotermas obtidas.

Os resultados também indicaram um aumento da capacidade de bioadsorção dos metais à medida que o valor do pH aumentava. Os controles utilizados durante a obtenção das isotermas revelaram que o pH aumentava assim que se adicionava a biomassa, mas tendia a decrescer até a 1ª hora, mantendo-se estável a partir daí.

COSTA *et al.* (1995) verificaram a bioadsorção de cádmio por algas marinhas. Os resultados mostraram que *Sargassum sp.* foi a mais adequada para a remoção de cádmio, pois combinava uma alta capacidade de bioadsorção (220 mg cádmio/g biomassa), com elevada eficiência de tratamento (medida em função da concentração de cádmio no equilíbrio). Os ensaios de bioadsorção/dessorção em regime contínuo revelaram que a biomassa do *Sargassum sp.* manteve sua integridade estrutural e capacidade de bioadsorção. A presença de cálcio em altas concentrações determinou uma redução na capacidade da biomassa remover metais.

Para verificar a eficiência de métodos que aumentam a resistência mecânica da biomassa de algas, e verificar a influência do tamanho das partículas na sorção de metais, LEUSCH *et al.* (1995) estudaram o comportamento da biomassa de *Sargassum fluitans* e *Ascophyllum nodosum*, tratadas com formaldeído, glutaraldeído ou polietileno imina, de diferentes tamanhos. Os resultados mostraram que para partículas maiores a bioadsorção de metais foi maior do que para partículas menores. A ordem de adsorção para as partículas de biomassa de *Sargassum fluitans* foi $Pb > Cd > Cu > Ni > Zn$, sendo que para a biomassa de *Ascophyllum nodosum* houve uma inversão de posição entre o cobre e o cádmio. De maneira geral *Sargassum fluitans* foi um material sorvente melhor para um dado metal, tamanho e modificação da biomassa. As modificações químicas da biomassa também afetaram a bioadsorção dos metais, na seguinte ordem, glutaraldeído > formaldeído > polietileno imina. Três diferentes modelos de sorção foram comparados no ajuste dos dados experimentais: o modelo de Langmuir, o modelo de Freundlich e o modelo de Dubinin-Radushkevich. O modelo de Langmuir foi o que melhor ajustou os dados experimentais.

A dependência da biossorção de metais com o pH observada em vários estudos, aponta para os grupos carboxila fracamente ácidos ($R-COOH$ pK_a entre 3,5 – 5,5), dos constituintes da parede celular, como os prováveis sítios de troca iônica (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998). Titulações potenciométricas e condutométricas com a biomassa da alga marinha *Sargassum fluitans* confirmaram a característica ácida dos sítios de ligação metálica, e a correlação existente entre o grau de bloqueio dos grupos – COOH via esterificação e o correspondente decréscimo na biossorção de metais pela biomassa. A contribuição de outros grupos funcionais presente nas células e na parede celular de algas e fungos, tais como grupos sulfato fortemente ácidos ($R-OSO_3^-$) e grupos amino (R_2-NH e $R-NH_2$) foram também avaliados.

Para a alga *Sargassum* foi detectada a presença de grupos sulfato numa concentração que variou de 0,2 a 0,3 meq/g, correspondendo a aproximadamente 10% dos sítios de ligação destas algas marinhas (FOUREST e VOLESKY, 1996).

FOUREST e VOLESKY (1996) investigaram o mecanismo de complexação de metais pesados pela biomassa da alga marinha *Sargassum fluitans* usando diferentes técnicas. Os resultados obtidos por titulações potenciométricas e condutimétricas indicaram uma quantidade de grupos funcionais fortemente e fracamente ácidos na biomassa de $0,25 \pm 0,05$ meq/g e $2,00 \pm 0,05$ meq/g, respectivamente. Estes resultados foram confirmados pela identificação química dos grupos sulfonados ($0,27$ meq/g $\pm 0,03$) e alginato (45% do peso seco) correspondendo a 2,25 mmol de grupos carboxila/g de biomassa. A modificação destes grupos funcionais (esterificação) demonstrou o papel predominante do alginato na biossorção do cádmio e chumbo. Entretanto, os grupos sulfonados podem também contribuir, em menor extensão, para a ligação de metais, particularmente em baixos valores de pH.

COSTA e FRANÇA (1996) avaliaram a capacidade de biossorção do cádmio por diferentes tipos de algas marinhas. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram usados para ajustar os resultados obtidos. Em termos gerais, a equação de Langmuir ajustou melhor os dados experimentais, principalmente em baixas concentrações de equilíbrio, que a equação de Freundlich. As algas do gênero *Sargassum*, *Padina* e *Gelidium* foram as selecionadas como as de maior afinidade para o cádmio divalente. Para o gênero *Sargassum* foi observada uma relação entre os íons cálcio e magnésio liberados e a quantidade de cádmio retida, indicando que a troca iônica está associada com a biossorção do cádmio.

COSTA *et al.*(1996) estudaram a remoção de metais pesados pela biomassa da alga marinha do gênero *Sargassum*. Os efluentes utilizados, sintético e gerado por uma indústria, continham zinco, em maior concentração, além de cádmio, manganês, cálcio, magnésio e sódio. Os resultados, em condições batelada, indicaram uma cinética de bioissorção rápida para os metais pesados (num máximo de 30 minutos). Os resultados obtidos em sistema contínuo, em uma coluna de leito fixo, mostraram uma alta eficiência na bioissorção dos metais pesados. Sódio, cálcio e magnésio não foram retidos pela biomassa, provavelmente pela presença dos mesmos na estrutura polissacarídica da biomassa. A presença deste metais, no entanto, influenciou a bioissorção dos metais pesados. Sob as condições testadas, a eficiência de bioissorção do processo foi maior que a do carvão ativo comercial.

O projeto de processos de sorção para aplicações industriais requer não somente parâmetros termodinâmicos, mas também parâmetros cinéticos do sistema bioissorção-dessorção. A difusividade intraparticular, ou coeficiente de difusão, é um importante parâmetro para a predição do comportamento dinâmico de processos sorção-dessorção. O estudo cinético de um único metal em um reator batelada representa o primeiro passo na determinação da interdependência entre fenômenos de equilíbrio e transferência de massa, levando ao estabelecimento de um modelo representativo, que por sua vez, fornece uma base essencial para a predição do desempenho de processos e projeto de equipamentos.

YANG e VOLESKY (1996) apresentaram um modelo que incorporava as isotermas de equilíbrio nas equações de velocidade de um modelo para a dessorção dos íons cádmio de uma biomassa de *Sargassum fluitans* (tratada com formaldeído), com o objetivo de se determinar a difusividade intraparticular do cádmio nesta biomassa. A estratégia de se utilizar o sistema de dessorção ao invés dos sistema de sorção foi adotada para que o efeito dos possíveis erros causados pela resistência inicial da difusão no filme (a concentração do íon metálico dentro da partícula bioissorvente é muito baixa), que acompanha o processo de sorção, fosse evitado. O modelo apresentado foi bem sucedido na simulação do processo de dessorção do cádmio da biomassa, e na proposição de que a difusão intraparticular é a etapa controladora da velocidade. O valor do coeficiente de difusão obtido variou entre 1,65 e $3,80 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

WILLIAMS e EDYVEAN (1997) avaliaram a natureza da bioissorção do níquel pela alga marrom *Ecklonia maxima* e dois outros materiais obtidos de algas marinhas. Os

resultados obtidos revelaram um grau de correlação entre a quantidade de níquel retida e a quantidade de cálcio liberada pelo bioissorvente, suportando a tese de que a bioissorção ocorre por um processo de troca iônica.

COSTA e FRANÇA (1997) utilizaram um efluente sintético contendo uma mistura de zinco cádmio e cobre (10,0 mg/L de cada metal) para alimentar uma série de três colunas preenchidas com biomassa de *Sargassum* sp. A bioissorção seguiu a seguinte ordem: Cu > Cd > Zn. As capacidades médias de bioissorção foram de 17,35; 19,98; e 58,48 mg de metal/g de biomassa para o zinco, cádmio e cobre, respectivamente, com a capacidade total em torno de 95,81 mg de metal/g de biomassa. Enquanto a bioissorção do cádmio e zinco foi influenciada pela presença de outros íons divalentes, a bioissorção do cobre não apresentou o mesmo comportamento, indicando que o mecanismo associado à bioissorção do cobre difere do mecanismo de bioissorção do cádmio e zinco.

YANG e VOLESKY (1999) avaliaram o comportamento da sorção de íons cádmio pela biomassa protonada da alga marinha *Sargassum fluitans* em pH 4,0. Os resultados obtidos demonstraram a existência de um primeiro estágio muito rápido (cerca de 75% da bioissorção do cádmio ocorreu em 15 minutos), seguido por um estágio mais lento (levando aproximadamente 3 horas para que o equilíbrio fosse alcançado). Prótons foram liberados em quantidades equivalentes ao metal bioissorvido. O tamanho das partículas da biomassa não exerceu qualquer influência sobre o processo de sorção, pois as diferenças de tamanho ocorriam na largura e comprimento, sendo que a espessura (que determina a distância da difusão) era a mesma para todos os tamanhos testados. A biomassa submetida a um tratamento químico (com formaldeído) teve sua capacidade, bem como a velocidade de sorção, menores que a da biomassa sem tratamento. Um modelo matemático, que assumia não haver resistência à transferência de massa da fase líquida até a superfície da partícula, que a difusão intraparticular era unidimensional (na direção da espessura – partícula considerada como placa fina), e que a quantidade de íons adsorvidos dentro da biomassa estava em equilíbrio com a concentração da fase líquida, foi usado para a determinação do coeficiente de difusão efetivo. O valor encontrado para a biomassa sem tratamento foi de $3,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ e para a biomassa tratada com formaldeído $1,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

II.2.5 – Configurações para Equipamentos de Biossorção

Muitas espécies microbianas exibem propriedades de ligação com metais. Entretanto, nem todas podem ser viáveis para a aplicação em tratamentos de resíduos ricos em metais. Para avaliar a viabilidade de um bioissorvente é necessário determinar a capacidade de sorção máxima, a cinética de sorção, a recuperação do metal ligado, a regeneração do bioissorvente e o estado físico do bioissorvente.

Como tanto células vivas como células mortas são capazes de remover metais de soluções aquosas, o conhecimento do mecanismo de biossorção metálica pela biomassa pode auxiliar na seleção da configuração mais apropriada de reator. Quando organismos vivos estão envolvidos, as condições ambientais devem ser apropriadas para a manutenção de sua viabilidade.

É apropriado usar células mortas para resíduos com concentrações metálicas maiores que os limites tóxicos. Como com células mortas a complexação/troca iônica com a superfície é o principal mecanismo de remoção metálica, um reator de leito fixo com fluxo ascendente pode ser mais viável pelo contato mais apropriado alcançado neste modelo (MURALEEDHARAN *et al.*, 1991). Algumas configurações de reatores em função do mecanismo de remoção metálica dominante estão apresentadas na Tabela 3.

Os bioissorventes imobilizados são análogos às resinas de troca iônica ou adsorventes de carvão, e a remoção de íons metálicos de soluções por biossorção é essencialmente um processo de contato sólido-líquido e separação. Os equipamentos convencionais para sistemas sólido-líquido se enquadram em duas categorias: os reatores agitados e os reatores de leito fixo.

Tabela 3 - Mecanismos de ligação metálica e configuração de reatores

Mecanismo de ligação dominante	Estado da biomassa	Concentração do metal	Configuração do reator	Recuperação do metal
Polímero extracelular	Viva	Abaixo do nível tóxico	CSTR	Acidificação destrutiva da biomassa
Complexação superficial/troca iônica	Viva	Abaixo do nível tóxico	Reator de leito fixo com fluxo ascendente	Eluição com EDTA
	Morta	Acima do nível tóxico	Reator de leito fixo com fluxo ascendente	Eluição com HCl diluído
Acúmulo Intracelular	Viva	Abaixo do nível tóxico	Reator de leito fixo com fluxo ascendente	Acidificação destrutiva da biomassa
Adsorção física superficial	Viva	Abaixo do nível tóxico	Reator de leito fluidizado	Eluição com água
	Morta	Acima do nível tóxico	Reator de leito fluidizado	Eluição com água

Fonte: MURALEEDHARAN *et al.* (1991)

Os reatores de tanques agitados podem ser operados de modo contínuo ou em batelada. Uma limitação do sistema com tanques agitados é a necessidade de uma etapa de separação sólido-líquido antes das etapas subsequentes de regeneração/recuperação do metal ou disposição. Para processos em escala comercial a sedimentação é o método mais comum, enquanto que algumas unidades experimentais menores utilizam métodos mais caros como a filtração ou centrifugação.

O sistema de leito fixo dispensa um sistema de separação sólido-líquido e é muito viável para ciclos de adsorção e regeneração em fluxo contínuo. Um fator de grande importância neste sistema é o tempo de residência. Embora a biossorção seja um processo rápido, tempos de residência insuficientes diminuem significativamente os níveis de remoção do metal (TOBIN *et al.*, 1994).

Os reatores de leito fluidizados e os reatores “air-lift” são variantes do sistema de leito fixo. Em ambos os casos os biossorventes são mobilizados pelo fluxo ascendente do efluente através da coluna, induzido pelo bombeamento ou introdução de ar na base da coluna. As desvantagens de maior espaço necessário, maior atrito entre as partículas e aumento no custo de capital e de operação são compensadas pela redução na queda de pressão e aumento na eficiência de remoção e tempo de retenção (TOBIN *et al.*, 1994).

II.2.5.1 – Colunas de Leito Fixo

O desenvolvimento de uma tecnologia competitiva para a recuperação de metais pesados depende de uma série de fatores relacionados às características da biomassa e ao sistema operacional. Um dos sistemas viáveis emprega reatores de leito fixo, tal como os usados em sistemas convencionais com resinas de troca iônica ou carvão ativado. Este tipo de sistema permite tratar grandes volumes de solução, embora limitado pela capacidade de retenção da biomassa (COSTA e FRANÇA, 1997).

Um sistema de leito fixo convencional é composto de uma coluna na qual partículas do biossorvente são colocadas em contato com a solução a ser tratada, bombeada para a coluna em fluxo ascendente ou descendente. Inicialmente, a concentração do metal

no efluente é baixa, uma vez que o bioissorvente pode efetivamente reter os íons que entram na coluna. A concentração do efluente aumenta à medida que o bioissorvente deixa de reter todo o metal, até que, no ponto de saturação, a concentração do efluente se iguala à da entrada da coluna. As curvas de ruptura são comumente usadas para descrever o perfil de concentração do metal no efluente com o tempo ou com o volume de líquido tratado.

Recentes estudos de bioissorção revelaram que os bioissorventes, como as resinas sintéticas de troca iônica, podem ser preparados em diferentes formas iônicas: protonada ou saturada com cálcio, magnésio, sódio, etc (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998). Portanto, a forma iônica a ser usada na remoção de metais, bem como as substâncias químicas que serão usadas na dessorção dos metais, deveriam ser criteriosamente selecionadas para assegurar o melhor desempenho de uma coluna de bioissorção.

O desempenho de uma coluna está muito relacionado com o comprimento e forma da zona de transferência de massa que se desenvolve na coluna durante a sorção e regeneração (Figura 3). A zona de troca iônica desenvolve-se entre a seção da coluna que está saturada com os metais e a seção que ainda contém bioissorvente não saturado. Com o progresso do carregamento ou regeneração do bioissorvente, a zona se move ao longo da coluna na direção do fluxo de líquido. Quanto menor esta zona, maior o tempo de serviço da coluna durante o estágio de carregamento, e mais completa a dessorção dos metais durante o estágio de regeneração. Para o caso de uma espécie A que é sorvida sobre um bioissorvente saturado com B, a teoria da troca iônica distingue dois tipos de desempenho da coluna, dependendo das respectivas afinidades de A e B com o material bioissorvente. Estes dois tipos são refletidos nas formas das curvas de ruptura resultantes de tais operações.

Se a espécie A é mais fortemente ligada pela resina que a espécie B, isto é, se a afinidade de A é maior que a de B, a zona que se desenvolve na coluna é curta e mantém sua forma à medida que se move na coluna. Entretanto, se a afinidade de B é maior que a de A, a zona se estende através de uma grande seção da coluna, e é inclinada e se alarga com o progresso da operação. Isto indica que um alto grau de utilização ou regeneração do bioissorvente é alcançado somente se a espécie que será retida pelo bioissorvente tiver uma afinidade maior que a espécie originalmente presente no bioissorvente. Portanto, a seleção da forma iônica do bioissorvente para o estágio de carregamento e o regenerante para o

estágio de regeneração, deveriam assegurar que pelo menos um, mas idealmente ambos os estágios, seguissem este padrão de forte ligação de A substituindo um B fracamente ligado.

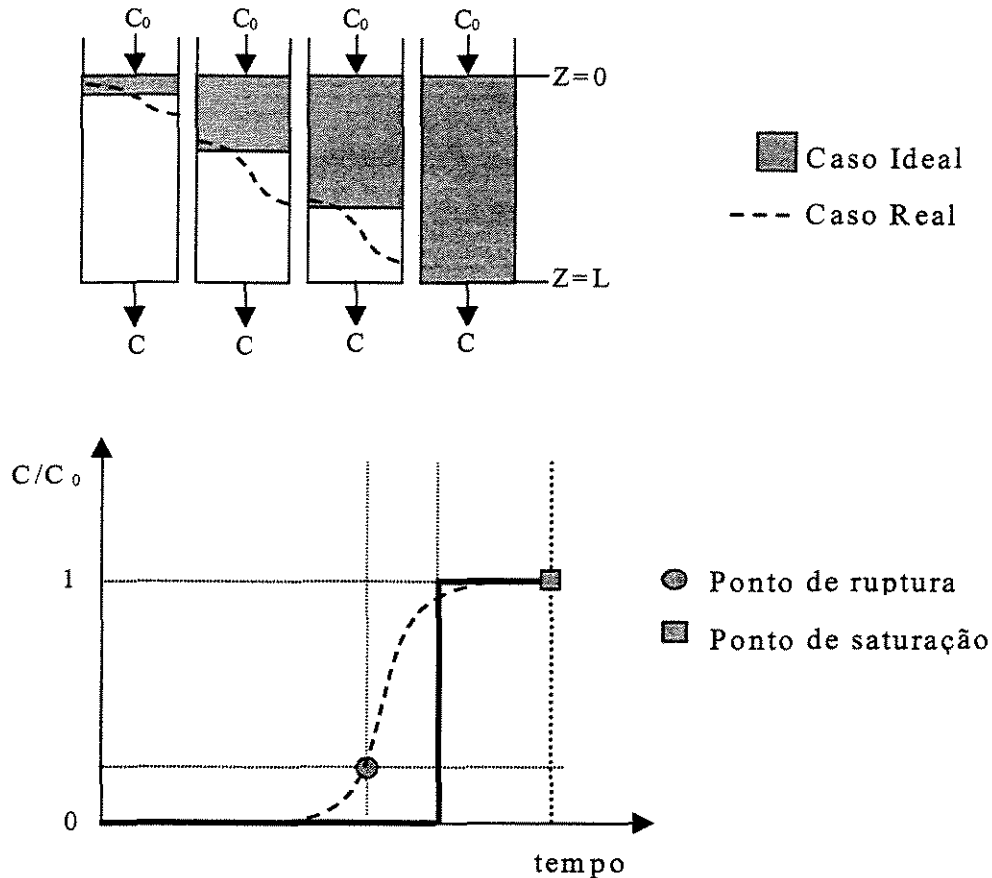


Figura 3 - Curvas de ruptura para coluna de leito fixo

Os grupos carboxila possuem alta afinidade para prótons. Assim, pequenos volumes de ácidos minerais diluídos normalmente promovem uma dessorção completa de metais pesados dos bio sorventes. Entretanto, há uma desvantagem em usar uma biomassa lavada com ácido para o estágio de carregamento, uma vez que os metais com afinidade mais baixa para os grupos carboxila não poderiam substituir os prótons fortemente ligados da biomassa protonada. Portanto, uma neutralização parcial ou completa destes grupos pode ser necessária antes da etapa de carregamento para que se alcance uma remoção efetiva de alguns metais.

O alginato é um dos principais constituintes da parede celular de algas marrons, e sua solubilização pode levar à desintegração da estrutura celular da alga. Como os alginatos de sódio e potássio dos biossorventes de algas marinhas não são estáveis, as formas protonada ou saturadas com cálcio são recomendadas para remoção de metais pesados de águas contendo baixas e altas concentrações de metais, respectivamente (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).

II.2.5.1.1 – Coeficiente de Dispersão Axial em Colunas de Leito Fixo

A dispersão é utilizada para descrever os vários tipos de processos de mistura induzidos que podem ocorrer durante o fluxo de um fluido através de um tubo ou tanque. Os efeitos da dispersão são particularmente importantes em leitos recheados. A dispersão pode surgir dos efeitos da difusão molecular ou como resultado do padrão de fluxo do fluido. Uma consequência importante da dispersão é que o fluxo num reator de leito fixo se desvia do “plug flow”, com um importante efeito sobre as características do reator (COULSON e RICHARDSON, 1991).

Os desvios do comportamento “plug flow” podem ser quantificados em termos de um parâmetro de dispersão, que agrupa os efeitos da difusão molecular e de turbilhonamento. Em leitos fixos a dispersão é resultado não só da difusão molecular e do turbilhonamento, mas também dos desvios de fluxo provocados pela presença do recheio (HILL, 1977).

A extensão para a qual a dispersão axial deve ser levada em consideração depende da razão entre o comprimento do reator e o tamanho das partículas. Se esta razão for maior ou igual a 100, o efeito da dispersão axial é desprezível quando comparado com o transporte de massa convectivo (HILL, 1977).

II.2.5.1.2 – Coeficiente de Transferência de Massa em Colunas de Leito Fixo

Os padrões de velocidade dentro de um reator de leito fixo refletem as interações entre os elementos do fluido que escoam sobre as diferentes partículas, variações na seção transversal disponível para o fluxo, as propriedades físicas intrínsecas do fluido, e a velocidade média na qual o fluido é alimentado (HILL, 1977).

Os problemas envolvidos na análise dos vários processos de transporte em um reator de leito fixo são extremamente complexos. A análise convencional envolve a definição de coeficientes médios de calor e massa para o leito.

Há várias definições de coeficientes de transferência de massa, dependendo da força motriz escolhida para análise. Se considerarmos uma interface arbitrária entre um fluido e a superfície externa de uma partícula, pode-se definir um coeficiente de transferência de massa (K) baseado na força motriz concentração como:

$$K = \frac{J_i}{C_i - C_{i,S}} \quad (6)$$

em que J_i é o fluxo molar da espécie i para a superfície relativa à velocidade média molar, C_i e $C_{i,S}$ são as concentrações da espécie i na fase fluida e na superfície, respectivamente.

As correlações utilizadas no cálculo do coeficiente de transferência de massa são expressas, geralmente, em função dos seguintes grupos adimensionais:

$$\text{Número de Reynolds} = N_{Re} = \frac{D_p G}{\mu} \quad (7)$$

$$\text{Número de Schmidt} = N_{Sc} = \frac{\mu}{\rho D} \quad (8)$$

$$\text{Número de Sherwood} = N_{Sh} = \frac{K D_p}{D} \quad (9)$$

em que

- D_p - diâmetro equivalente da partícula;
- G - velocidade mássica baseada na área da seção transversal total do reator;
- μ - viscosidade do fluido;
- ρ - densidade do fluido;
- D - difusividade molecular da espécie que está sendo transferida no sistema.

A forma matemática mais conveniente para correlacionar dados de transferência de massa é em termos do fator de Chilton- Colburn, j_D :

$$j_D = \frac{K\rho}{G} N_{Sc}^{2/3} \quad (10)$$

A dependência funcional de j_D com o número de Reynolds tem sido estudada por muitos pesquisadores, e muitas equações têm sido propostas para representar dados experimentais. Muitas destas correlações também utilizam a porosidade do leito (ε_L) como um parâmetro adicional. WILSON e GEANKOPLIS (1966) propuseram as seguintes equações para o cálculo do coeficiente de transferência de massa na fase líquida em coluna de leito fixo:

$$\varepsilon_L j_D = \frac{0,250}{N_{Re}^{0,31}} \quad \text{para} \quad 55 < N_{Re} < 1500 \quad \text{e} \quad 0,35 < \varepsilon_L < 0,75 \quad (11)$$

$$\varepsilon_L j_D = \frac{1,09}{N_{Re}^{2/3}} \quad \text{para} \quad 0,0016 < N_{Re} < 55 \quad (12)$$

II.2.5.1.3 – Modelos Matemáticos para Biossorção em Colunas de Leito Fixo

Os modelos têm um importante papel na transferência de tecnologia do laboratório para a escala industrial. Modelos adequados ajudam na análise e interpretação dos dados experimentais, identificação dos fenômenos (mecanismos) do processo, predição de respostas a mudanças de condições de operação e otimização dos processos.

BOHART e ADAMS (1920) desenvolveram um modelo para a sorção em carvão ativo granulado em colunas de leito fixo. Este modelo assume que a taxa de sorção pode ser escrita como uma reação de primeira ordem. Além disso, não são considerados os efeitos da transferência de massa na partícula e no seio da fase fluida, isto é, considera-se que a resistência do filme que circunda a partícula, a difusividade no interior da partícula e a dispersão axial são desprezíveis.

VOLESKY e PRASETYO (1994) estimaram os parâmetros de projeto que caracterizam o desempenho do biossorvente num sistema de colunas utilizando o modelo desenvolvido por BOHART e ADAMS. Grânulos de biomassa reforçada quimicamente da biomassa da alga marrom *A. nodosum* (malha 24/32 ou 200/250) foram usados numa série de três colunas experimentais de 4 mm de diâmetro interno, com altura de leito variável. A fração de espaços vazios do leito era $\epsilon = 0,3584$. A solução de alimentação, com pH 5,5, continha 10 mg/L de cádmio de CdSO_4 . A temperatura de sorção era mantida em aproximadamente 25°C. O tempo de ruptura para a operação em coluna era definido como o tempo para que a concentração de cádmio no efluente alcançasse 0,005 mg Cd/L. Os tempos de ruptura para cada coluna foram determinados para diferentes velocidades de fluxo e alturas de leito.

A hipótese básica deste modelo, que a taxa de sorção pode ser escrita como uma reação de primeira ordem, foi confirmada pelos testes cinéticos. Entretanto, como a cinética de sorção num sistema de fluxo em leito fixo é mais complexa que em batelada, tanto a resistência à transferência de massa do filme externo, como a difusão interna dentro da partícula poderiam contribuir com a taxa de retenção do soluto.

A análise global da transferência de massa da coluna foi feita pela análise das curvas de ruptura concentração-tempo, obtidas para diferentes valores de vazão e comprimentos de leito.

O número de Peclet, que descreve o grau de dispersão num leito, e a razão comprimento da coluna/diâmetro da partícula, foram usados para avaliar os efeitos de dispersão axial neste sistema. O valor do inverso do número de Peclet de 0,0017, para as vazões utilizadas, e a razão comprimento da coluna/diâmetro da partícula era muito maior que o valor máximo de 100, para o qual o efeito de dispersão deve ser levado em consideração. Portanto, na avaliação dos parâmetros de transferência de massa das curvas de ruptura, para o bioissorvente testado em fluxo contínuo em colunas, o efeito de dispersão pôde ser excluído.

Embora este modelo forneça uma abordagem simples, sua validade está limitada à faixa de condições usadas durante os testes pilotos. Além disso, o modelo assume a presença de uma única espécie a ser sorvida na solução. Finalmente, a diferença fundamental entre troca iônica e sorção sobre o carvão ativado limita o uso deste modelo para a bioissorção, uma vez que este modelo não leva em conta a importância de efeitos tais como mudanças de pH, forma iônica do bioissorvente e composição da alimentação no desempenho da coluna (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).

A aplicabilidade e eficiência de um processo de bioissorção depende não só das propriedades dos bioissorventes, mas também da composição do efluente. A maioria dos efluentes industriais contém mais de um metal tóxico. Assim, a bioissorção em colunas envolve troca iônica competitiva, em que alguns metais tóxicos competem por um número limitado de sítios de ligação do bioissorvente.

O modelo de equilíbrio de coluna (MEC) desenvolvido por KLEIN (KLEIN *et al.*, 1967), TONDEUR (TONDEUR e KLEIN, 1967) e HELFFERICH (HELFFERICH, 1967) para troca iônica multicomponente em colunas pode prever a taxa mínima de uso de uma resina/bioissorvente, a ordem de eluição dos íons da coluna e a ocorrência de concentrações excedentes no efluente. Este modelo descreve o comportamento de troca iônica em colunas para sistemas com isotermas favoráveis, pois assume a condição de equilíbrio local e que a resistência à transferência de massa para a difusão dos íons, para dentro e para fora do sorvente, é desprezível, uma hipótese muito restritiva e difícil de se obter em colunas. Portanto, este modelo não pode prever o tempo de serviço exato da coluna. Contudo, este modelo é útil uma vez que não é limitado a um sistema de um componente, requerendo o conhecimento das constantes de equilíbrio das espécies envolvidas (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).

A similaridade entre biossorção e troca iônica indica que a biomassa pode existir em diferentes formas iônicas e que o biossorvente envolvido na remoção e recuperação contínua de metais pode operar em diferentes ciclos iônicos. A forma iônica da biomassa pode afetar a capacidade de sorção, a seletividade, a estabilidade química e as propriedades físicas do biossorvente. Além disso, um ciclo iônico influencia a eficiência e o grau de sorção de uma coluna.

TAN e SPINNER (1994) desenvolveram um modelo incluindo limitações de transferência de massa para troca iônica. Este modelo não considera a hipótese de equilíbrio local e nem a contribuição da transferência de massa pela dispersão axial no interior da coluna. Ele admite que a taxa de sorção é proporcional ao deslocamento do equilíbrio na matriz sólida. O modelo requer o conhecimento dos valores dos coeficientes de transferência de massa de todas as espécies iônicas envolvidas. Estes valores podem ser estimados ou determinados pelo ajuste do modelo aos dados experimentais. A grande vantagem deste modelo é que ele pode simular e prever o desempenho de uma coluna sob várias condições, incluindo diferentes vazões, composições da alimentação, tamanhos de coluna, porosidades do leito e formas iônicas do biossorvente.

KRATOCHVIL *et al.* (1997) avaliaram a forma iônica da alga marinha *Sargassum fluitans*, levando em conta os efeitos dos pré-tratamentos realizados na biomassa (protonada por uma lavagem ácida; carregada com Ca^{2+}), na otimização da biossorção do cobre em uma coluna de leito fixo.

Os resultados obtidos foram ajustados através do modelo de TAN e SPINNER (1994), considerando-se os efeitos da dispersão axial no seio da fase fluida. Além disso, os dados de equilíbrio foram tratados utilizando-se um modelo de isotermas de troca iônica (modelo desenvolvido por SCHIEWER e VOLESKY, 1995).

A porosidade do leito, o coeficiente de dispersão axial e o coeficiente de transferência de massa foram obtidos através do ajuste do modelo aos dados experimentais. A importância da troca iônica sobre a biossorção do cobre pela biomassa utilizada foi confirmada através de um balanço de equivalentes das espécies sorvida e liberadas pela biomassa, tanto nos experimentos contínuos como nos experimentos em batelada.

A utilização de um ciclo com cálcio (na biossorção e na dessorção) levou a um alto grau de utilização da coluna, mas não permitiu uma recuperação eficiente do cobre. Por

outro lado, um ciclo que utilizou prótons permitiu 100% de recuperação do cobre, mas diminuiu o tempo de serviço da coluna.

A utilização de um ciclo combinado (Ca/H) mostrou-se ineficiente devido ao tempo consumido na regeneração da biomassa protonada para a forma ligada ao cálcio. As biomassas pré-tratadas com CaCl_2 e com HCl 0,1 M apresentaram a mesma capacidade de biossorção de cobre (75 mg/g), sendo que a biomassa ligada ao cálcio perdeu cerca de 30% de sua capacidade com uma lavagem ácida subsequente.

Como as isotermas de equilíbrio de sorção do cobre para a biomassa protonada mudam de “desfavorável” para “favorável”, a diferença entre o grau de utilização de uma coluna que opera num ciclo com cálcio e com próton diminui à medida que a normalidade da solução diminui.

II.3 – METAIS

O estudo dos metais em solução aquosa é de interesse em várias áreas, tais como ecologia, oceanografia, química, tratamento de águas e efluentes. O conhecimento das propriedades físico-químicas de uma solução e dos elementos dissolvidos permite que se especifique qualquer metal em solução: como um íon livre, ligado a um ligante num complexo, adsorvido em uma superfície sólida, ou como um precipitado. Como a biossorção de metais depende muito da especificação do metal em solução, uma vez que íons livres são geralmente mais facilmente adsorvidos que espécies complexas (que precipitam mais facilmente), o conhecimento das interações metal-ligante é de essencial importância para o estudo da biossorção (VOLESKY, 1990).

II.3.1 – Metais em Solução Aquosa

Os metais em solução não estão sempre presentes como íons livres. Alguns outros íons, denominados ligantes, são capazes de interagir com os íons metálicos formando compostos complexos. Os ligantes mais importantes, presentes em águas naturais e efluentes industriais, são Cl^- , HS^- , H_2S e OH^- , mas NH_3 , F^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S_x^{2-} , CN^- , SCN^- , PO_4^{3-} e ligantes orgânicos podem ter influência sobre a complexação de metais.

A tendência de um ligante formar um complexo metálico é determinada principalmente por sua atividade na solução. A atividade depende de vários parâmetros como a concentração, temperatura, força iônica, acidez e potencial da solução.

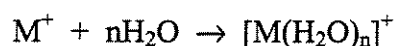
Os ligantes podem existir na forma iônica ou molecular. A predominância de uma forma ou de outra depende da temperatura e do pH.

Para um sistema aquoso em equilíbrio contendo vários metais e ligantes, a concentração total de cada metal é a soma das concentrações dos íons livres e complexos. A especificação de um metal ou de um ligante depende da concentração total de todos os componentes. A variação da concentração total de um componente influencia as concentrações dos outros componentes. A concentração dos íons metálicos livres aumenta

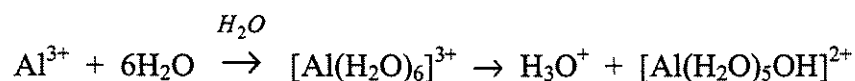
proporcionalmente com a concentração total do metal e diminui com o aumento da concentração de um ligante.

As interações entre metais e ligantes não dependem somente da concentração, mas também de outros parâmetros tais como pH e potencial de redução. Geralmente, observa-se que os íons livres predominam em baixos valores de pH. Em altos valores de pH, os complexos tais como carbonatos, óxidos, hidróxidos e silicatos são mais estáveis e, portanto, prevalecem. Como a solubilidade destes complexos é baixa, o aumento de pH é o método mais comum de precipitar metais de soluções como compostos complexos.

Uma importante consideração no estudo da biossorção é ocorrência de reações de hidratação e hidrólise. Uma grande razão carga/tamanho do cátion resulta num aumento da energia de hidratação, se não ocorrer nenhuma reação além da coordenação das moléculas de água com o cátion:



As reações de hidrólise ocorrem quando a razão carga/tamanho do cátion é tão grande que provoque uma ruptura das ligações H-O com ionização do hidrato, liberando íons hidrônio:



Os cátions que sofrem hidrólise são cátions pequenos (por exemplo Be^{2+}) e/ou com alta carga (como Fe^{3+} , Sn^{4+}).

A biossorção de metais pesados normalmente leva à uma acidificação das soluções. Como o pH pode ter que ser controlado, a neutralização com hidróxidos de sódio ou amônia é favorável à formação de hidróxidos metálicos, e a neutralização com aminas leva à formação de complexos metal-amina.

O estudo da sorção de metais que tendem a formar (micro)precipitados insolúveis torna-se mais complicado, devido ao fato de que a diminuição da concentração do metal na solução não é só devida aos mecanismos de biossorção. Enquanto a microprecipitação que ocorre num sistema de sorção pode complicar o estudo do mesmo, do ponto de vista da aplicação do processo, ela pode aumentar a imobilização do metal, aumentando assim a capacidade global de retenção dos materiais biossorbentes (VOLESKY e HOLAN, 1995).

II.3.2 – Afinidade dos Metais por Biomoléculas

Uma das características que diferencia as células microbianas de bactérias, fungos e algas das células animais é a presença de uma barreira, a parede celular, externa à membrana citoplasmática da célula. A parede celular protege os microrganismos das condições adversas do ambiente, controla o fluxo entre o citoplasma e o ambiente, e determina a forma e rigidez da célula. A parede celular está diretamente em contato com o ambiente externo e interage especialmente com as substâncias solúveis presentes num meio líquido. Esta interação é pronunciada nos caso de íons metálicos, em função das características aniônicas da parede celular.

PEARSON (1969) classificou os íons metálicos de acordo com uma “escala de dureza”, definida pela força de ligação dos íons metálicos com os íons F^- e I^- . Os íons metálicos que formam fortes ligações com o íon F^- são chamados “duros”. Entre eles estão o Na^+ , Mg^+ e Ca^{2+} , que estão presentes em grandes quantidades na maioria dos organismos vivos. Os íons “moles” estão localizados na outra extremidade da escala de PEARSON. Entre eles estão o Hg^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . Eles não são nutrientes biológicos e são normalmente tóxicos. Os metais pesados estão entre os íons “moles”. Os íons metálicos de um grau intermediário de dureza, como o Zn^{2+} e Co^{2+} , são menos tóxicos e podem ser detectados em certas biomoléculas.

Em sistemas biológicos, os íons “duros” formam ligações estáveis com OH^- , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $R-COO^-$ e $=C=O$. Todos estes radicais possuem átomos de oxigênio. Os íons “moles” formam fortes ligações com CN^- , $R-S^-$, $-SH^-$, NH_2^- e imidazol, grupos que contêm átomos de nitrogênio e enxofre. A ligação de íons “duros” é principalmente de

caráter iônico, enquanto que a ligação de íons “moles” possui mais características covalentes.

O efeito tóxico de metais sobre organismos aquáticos frequentemente é dependente das espécies dos íons, que por sua vez pode ser determinada pelo pH ou pelas variedades de agentes complexantes encontrados em águas naturais. A interação com a parede celular ou com membranas é o processo inicial de qualquer ação biótica. Estas superfícies exteriores possuem uma composição comum de proteínas e carboidratos com os quais as espécies metálicas poderiam reagir. A parede celular das algas é constituída de proteínas, com amino-ácidos e polissacarídeos que possuem grupos amino e carboxila, além de grupos sulfato. Os grupos amino e carboxila, a imidazol da histidina, e o nitrogênio e oxigênio das ligações peptídicas poderiam estar disponíveis para ligações covalentes com íons metálicos. Tais ligações poderiam ser acompanhadas por deslocamento de prótons, dependendo, em parte, da extensão da protonação determinada pelo pH. Íons metálicos poderiam também estar eletrostaticamente ligados ao oxigênio não protonado e enxofre. Estes dois tipos de ligações são evidenciadas pela presença de duas inclinações nas isotermas de Langmuir (CRIST *et al.*, 1981).

II.3.3 – Cromo

O cromo é um contaminante de águas, solos e sedimentos, ocorrendo principalmente na forma trivalente ou hexavalente. Os compostos de cromo têm grande uso industrial na produção de aço, preservação de madeira, curtimento de couro, inibição de corrosão metálica, tintas e pigmentos, etc. (RAPOPORT e MUTER, 1995).

O limite frequentemente recomendado para o cromo em águas naturais de 0,05 mg/L de Cr(VI) é baseado na toxicidade para a vida aquática e sobre possíveis efeitos danosos ao homem quando presente na água potável. SCHROEDER e LEE (1975) consideram a possibilidade de redução de Cr(VI) e oxidação de Cr(III) em águas naturais. Seus resultados indicaram que, sob certas condições, o estado de oxidação do cromo pode ser alterado. Estas possibilidades de mudança de estado de oxidação reforçam a proposta de

algumas agências de proteção ambiental de adoção de um critério de qualidade de água baseado na quantidade de cromo total.

Os cromatos são usados ou gerados por um grande número de processos industriais incluindo galvanização, curtume, produção de polpa, refino de minérios e petróleo. Os cromatos (Cr(VI)) são fortes oxidantes e tóxicos a animais e plantas. Para que o limite de cromo dissolvido em água potável não seja ultrapassado, é necessário que os resíduos industriais sejam tratados antes de sua descarga no ambiente. Os processos químicos e eletroquímicos para diminuir a concentração de Cr(VI) normalmente envolvem a redução de Cr(VI) a Cr(III) e o subsequente ajuste do pH da solução para condições próximas da neutra para precipitar os íons Cr(III) produzidos (EARLY e RAI, 1988).

II.3.3.1 – A Química do Cromo

O cromo pode existir no ambiente como Cr(III) ou Cr(VI). Não só a sua toxicidade, mas também sua concentração e mobilidade nos diferentes ambientes são dependentes de seu estado de oxidação. O Cr(III) pode ser oxidado a Cr(VI) e os principais oxidantes em sistemas naturais são os óxidos de manganês de alta valência. Há muitos redutores (Fe(II), matéria orgânica, S^{2-}) que podem reduzir Cr(VI) a Cr(III). A concentração de Cr(III) num meio aquoso é controlada por reações de precipitação/dissolução de compostos de Cr(III), enquanto que a concentração de Cr(VI) é controlada por reações de precipitação/dissolução ou adsorção/dessorção em condições ácidas ou neutras. As reações dominantes para um dado estado de oxidação controlarão a concentração final (RAI *et al.*, 1989).

Cromo(III) forma fortes complexos com hidróxidos. As espécies dominantes são $CrOH^{2+}$ na faixa de pH de 3,8 a 6,3, $Cr(OH)_3$ para pH entre 6,3 e 11,5 e $Cr(OH)_4^-$ para valores de pH > 11,5. Entre os possíveis ligantes (OH^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-}) comumente encontrados no ambiente, somente OH^- complexa significativamente Cr(III) (RAI *et al.*, 1989).

As espécies dominantes de Cr(VI) incluem HCrO_4^- e CrO_4^{2-} . Cromo(VI) também forma outras espécies tais como HCrO_7^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Entretanto, suas formações requerem concentrações de Cr(VI) $> 10^{-2,1}$ M, normalmente não encontradas em águas naturais.

O diagrama Eh-pH mostrado na Figura 4 para o cromo fornece uma descrição generalizada das espécies aquosas dominantes e suas estabilidades redox. O cromo introduzido ou existente naturalmente num ambiente pode mudar de estado de oxidação se as condições redox do ambiente forem alteradas, ou se as espécies de cromo que migram encontrarem diferentes condições redox. O cromo(VI) é fortemente oxidante, uma vez que é estável somente sob altos potenciais redox (Figura 4), e reage rapidamente com numerosos agentes redutores comumente encontrados no ambiente. Cr(VI) é reduzido por íons ferrosos, matéria orgânica e por H_2S . Como íons ferrosos e matéria orgânica estão presentes em solos e águas, Cr(VI) será reduzido a Cr(III) em muitos ambientes naturais (RAI *et al.*, 1989).

Como o potencial redox do par Cr(VI)/Cr(III) é alto, há poucos oxidantes presentes em sistemas naturais capazes de oxidar Cr(III) a Cr(VI) (RAI *et al.*, 1989).

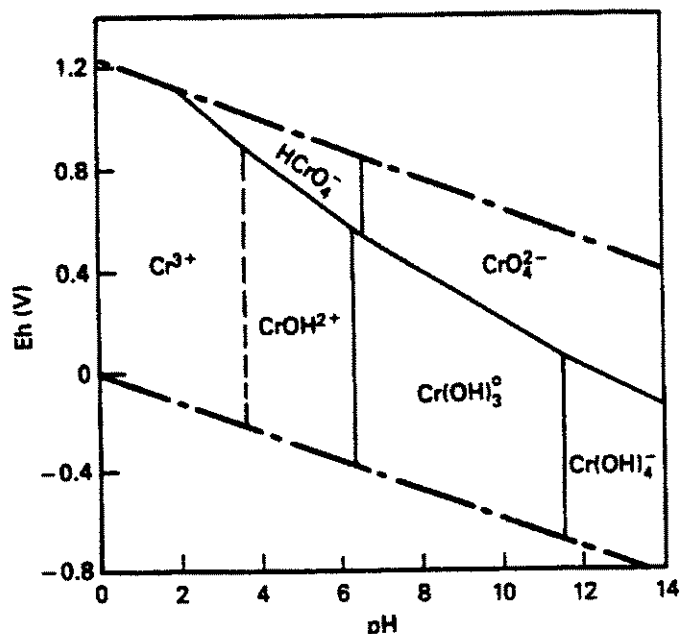


Figura 4- Diagrama Eh-pH para o Cromo. Fonte: RAI *et al.* (1989)

Precipitação/Dissolução

Dados termodinâmicos têm sido usados para se determinar as espécies aquosas dominantes e calcular suas atividades em equilíbrio com o $\text{Cr}(\text{OH})_3$, o único sólido de Cr(III) conhecido que se ajusta a estes critérios. Estes cálculos mostraram que: (i) espécies polinucleares $[\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}]$ são dominantes em $\text{pH} < 6$, (ii) Cr(III) tem comportamento anfotérico, e (iii) a solubilidade do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ está acima do limite da água potável (10^{-6}M) em toda a faixa de pH. As espécies polinucleares não têm papel importante sob condições ambientais, e a solubilidade do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ mantém as concentrações de cromo menores que o limite para a água potável entre pH 6 e 12 (Figura 5).

SASS e RAI (1987) mostraram que $(\text{Cr},\text{Fe})(\text{OH})_3$, uma fase sólida antes desconhecida, tem menor solubilidade que $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Como o ferro está presente em ambientes geológicos em grandes quantidades, e como $(\text{Cr},\text{Fe})(\text{OH})_3$ tem uma cinética de precipitação/dissolução rápida, espera-se que $(\text{Cr},\text{Fe})(\text{OH})_3$ seja um importante composto controlador de solubilidade para o Cr(III), mantendo as concentrações totais de Cr(III) solúveis em níveis bem abaixo do limite aceitável para uma ampla faixa de pH (~ 4 a 12) (Figura 5).

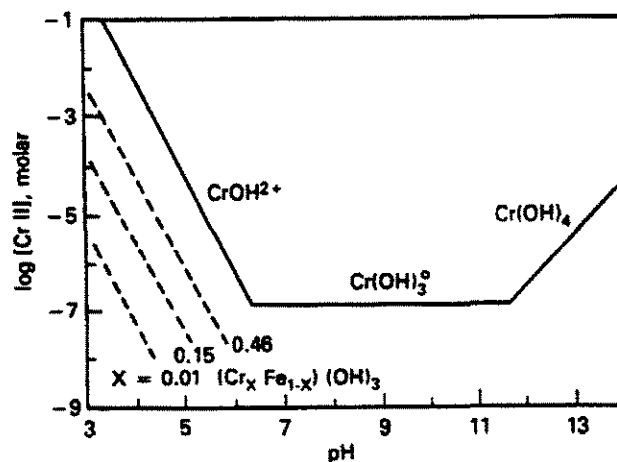


Figura 5- Sólidos controladores da solubilidade do Cr(III). A linha cheia representa $\text{Cr}(\text{OH})_3$. As linhas pontilhadas representam $(\text{Cr},\text{Fe})(\text{OH})_3$ em diferentes valores de fração molar (x) de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Fonte: RAI *et al.* (1989)

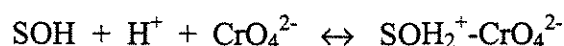
A maioria dos sólidos de Cr(VI), exceto BaCrO₄, são relativamente solúveis em condições ambientais. Há hipóteses de que BaSO₄ e BaCrO₄ formem uma solução sólida. A formação destes sólidos manteria mais baixos os níveis de Cr(VI). Sendo assim, Ba(S,Cr)O₄ é um provável sólido controlador de solubilidade para o Cr(VI) (RAI *et al.*, 1989).

Adsorção/Dessorção

Na ausência de sólidos que controlem a solubilidade, as concentrações aquosas de Cr(VI) sob condições ácidas a levemente alcalinas serão controladas por reações de adsorção/dessorção.

Cromo(VI) é adsorvido por sólidos minerais que possuem grupos hidroxila inorgânicos em suas superfícies. Nestes sólidos, a adsorção de cromo(VI) aumenta com o decréscimo do pH, como resultado da protonação dos sítios hidroxil da superfície (SOH⁺) e especiação aquosa do Cr(VI).

A adsorção de cromo(VI) pode ser descrita como uma reação de complexação envolvendo espécies de cromo(VI), tais como HCrO₄⁻ e CrO₄²⁻, e sítios hidroxila superficiais:



em que SOH é um sítio hidroxila inorgânico e, SOH₂⁺-CrO₄²⁻ é o complexo adsorvido na superfície.

Uma constante de equilíbrio para a reação acima descreverá a distribuição de equilíbrio para esta reação. A extensão em que CrO₄²⁻ é adsorvido por um sedimento, solo, ou outro material é controlada pela concentração dos sítios superficiais (moles de sítios SOH/grama de material), pelo valor das constantes de equilíbrio para adsorventes individuais num material natural, e pelo pH da solução. A concentração de sítios para um

dados adsorvente é controlada por sua área de superfície exposta, pois os grupos hidroxila ocorrem numa concentração fixa por unidade de superfície (RAI *et al.*, 1989).

Os sítios superficiais de óxidos e partículas de argila que ligam cromato não são específicos para CrO_4^{2-} ; a presença de outros ânions afeta a adsorção do cromato. A presença de íons maiores, incluindo SO_4^{2-} , H_4SiO_4^0 , e carbono inorgânico dissolvido, diminui significativamente a adsorção de CrO_4^{2-} sobre óxido de ferro amorfo (RAI *et al.*, 1989).

II.3.3.2 - Biossorção do Cromo

Biossorção de Cromo(VI)

Na maioria dos estudos sobre biossorção de íons metálicos, os mesmos são removidos de uma solução na forma de cátions, uma vez que a maioria dos metais existe numa solução na forma catiônica. Entretanto, alguns metais podem existir em solução tanto como cátion ou ânion, dependendo do estado de valência do metal. O cromo é um exemplo deste tipo de metal, sendo que o ânion CrO_4^{2-} (Cr(VI)) é altamente tóxico.

A remoção de cromo(VI), tem sido avaliada por vários pesquisadores com diferentes tipos de adsorventes, biológicos e não biológicos (SAG e KUTSAL, 1989; PANDAY *et al.*, 1984; SHARMA e FORSTER, 1993; NOURBAKHSI *et al.* 1994). Em todos os casos o pH da solução teve uma influência muito grande na capacidade de remoção do cromo(VI), sendo que as maiores remoções de cromo foram obtidas a pH 2,0. A temperatura exerceu uma menor influência, mas o aumento da temperatura (numa faixa de 25 a 45°C) provocou uma redução na capacidade de retenção nos vários adsorventes utilizados.

SHARMA e FORSTER (1993) avaliaram o comportamento da turfa do musgo esfagno, substância que tem demonstrado capacidade de troca iônica e complexação com metais pesados, na biossorção de cromo(VI). A dessorção do metal com solução de NaOH

1M removeu somente 50% do metal sorvido, sugerindo que a interação metal-musgo envolvia fortes forças de quimiossorção.

GUAN *et al.* (1993) estudaram a capacidade de adsorção de um consórcio de bactérias desnitrificantes para CrO_4^{2-} . Para determinar quais fatores afetavam a quantidade de metal captada pela biomassa, um conjunto de experimentos foi realizado. Os fatores observados foram: pH, temperatura, concentração de CCl_4 , estado da biomassa (viva ou morta) e concentração de Fe^{3+} . Os resultados também foram usados para determinar quais dos parâmetros experimentais tinham efeito significativo sobre os parâmetros da isoterma de Langmuir, máxima concentração do íons na fase sólida (limite prático da capacidade de adsorção de um material), e constante de equilíbrio. Todos os parâmetros, diretamente ou por interação, tiveram um efeito significativo sobre os dois parâmetros da isoterma de Langmuir. Entretanto, os efeitos do pH da solução e estado da biomassa (ativa ou inativa) foram maiores.

A biossorção de Cr(VI) ou sua redução para Cr(III), relativamente muito menos tóxico, por microrganismos são processos úteis na remediação de sólidos e águas contaminadas. Um grande número de bactérias, tanto aeróbias como anaeróbias, removem Cr(VI) de soluções reduzindo-o a Cr(III). Uma fração do Cr(VI) reduzido pode também ser retido pelas células.

As cianobactérias *Anabaena variabilis* e *Synechococcus* PCC 6301 foram avaliadas quanto às suas capacidades em biossorver e reduzir o íon cromato (WILHELMI e DUNCAN, 1995; GARNHAM e GREEN, 1995). Dois tipos de ensaios de biossorção de cromato foram realizados (curto e longo). No ensaio “curto”, culturas em fase exponencial de crescimento foram colocadas em contato com as soluções contendo cromato por 4 horas. No ensaio “longo”, as culturas cresciam na presença do íons cromato por um período de 18 dias.

Os estudos de acumulação de cromato de curta duração revelaram níveis de biossorção rápidos e relativamente baixos, quando comparados à biossorção de cátions. Para os autores, a composição da parede celular das cianobactérias, similar à das bactérias Gram-negativas, pode ter causado estes baixos níveis de biossorção. Indicaram também que a biossorção do cromato pelas espécies estudadas foi independente do metabolismo

(biossorção), sem aparente retenção intracelular. A biossorção ocorria praticamente nos primeiros 5 minutos.

A parede celular das cianobactérias possui carga negativa, atraindo cátions e repelindo ânions, tal como CrO_4^{2-} . A diferença na quantidade de cromato acumulada pelas duas espécies de cianobactérias se deve, possivelmente, à variações na estrutura da parede celular, como também à diferenças de tamanho e morfologia das células.

A biossorção de cromato por ambas as espécies foi dependente do pH, aumentando com a diminuição deste. Os pesquisadores justificaram este comportamento pelo aumento de prótons ligados aos sítios da parede celular, que por sua vez aumenta a ligação aniônica. Além disso, o ponto isoelétrico de muitas paredes de cianobactérias situa-se na faixa de pH entre 4 e 5, e uma diminuição do pH faz com que a carga líquida global da superfície promova um acesso mais fácil de ânions a sítios positivamente carregados.

Nos estudos de exposição ao íon cromato por períodos mais longos *Anabaena variabilis* foi capaz de reduzir cromo(VI) a cromo(III) e acumular cromo(III). A espécie *Synechococcus* PCC 6301 não foi capaz de reduzir cromato, interagindo com o íon apenas por biossorção.

Em função dos resultados obtidos, os autores não consideraram as cianobactérias avaliadas boas candidatas para processo de remediação de águas contaminadas por íons cromato, uma vez que embora capazes de reduzir o íon cromato numa espécie menos tóxica (cromo(III)) o fazem numa velocidade muito menor (cerca de 200 vezes) que outras bactérias. Os níveis de biossorção apresentados pela cianobactérias avaliadas só as indicariam para utilização neste processo biológico mediante manipulação das células ou das condições externas.

SAG e KUTSAL (1996a, 1996b) avaliaram a biossorção competitiva entre os íons cromo(VI)/ferro(III) e cromo(VI)/cobre(II) pela biomassa do fungo *Rhizopus arrhizus*. Para o sistema cromo/ferro, tanto o cromo como o ferro foram mais efetivamente adsorvidos em pH 2,0. A capacidade de sorção de cromo e de ferro foi reduzida pela presença de concentrações crescentes de cada um dos metais. O modelo de Langmuir não-competitivo ajustou bem os dados experimentais obtidos no sistema de um único íon, tanto para o cromo como para o ferro. Para o sistema multi-componente, o modelo competitivo de Langmuir mostrou-se consistente com os resultados obtidos. Para o sistema cromo/cobre o

efeito do íon cromo sobre a bio sorção do íon cobre mostrou-se de caráter antagônico, em pH 4,0. O efeito do cobre sobre a bio sorção do cromo mostrou-se sinérgico, neste mesmo valor de pH. Uma possível explicação para este comportamento é que cobre(II) e cromo(VI) se ligam a diferentes tipos de sítios da superfície celular, e os diferentes valores de pH para a máxima capacidade de sorção de cada íons reforçam esta hipótese.

Bio sorção de Cromo(III)

Muitos microfungos contêm quitina/quitosana como parte integrante da estrutura da parede celular. A ligação de íons metálicos tóxicos e pesados por quitosana ou por quitina é uma consequência direta da base forte dos grupos de amina primária.

Em função desta característica de certos fungos, WALES e SAGAR (1990) produziram papéis para filtro com micélios de vários microfungos, selecionados por seus altos teores de quitina/quitosana, para recuperação de metais. Entre os íons metálicos utilizados no experimento (Ag^+ , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) a eficiência de ligação do cromo a papéis contendo *Mucor mucedo* foi menor, indicando, aparentemente, que a eficiência de ligação foi inversamente proporcional ao estado de valência dos íons metálicos ligados. Os papéis contendo *Rhizomucor miehei* foram muito mais efetivos na remoção de todos os íons da solução, quando comparados aos papéis impregnados com *Mucor mucedo*, possivelmente em função dos altos teores de quitina/quitosana do *Rhizomucor miehei*.

KUYUCAK e VOLESKY (1989a) utilizaram uma alga verde, *Halimeda opuntia*, na bio sorção de Cr^{3+} . Os resultados revelaram um grande potencial deste bio sorvente (380 mg de Cr^{3+} por grama). Além disso, a bio sorção do cromo pela biomassa foi específica e não foi afetada pela presença de outros cátions ou ânions presentes na solução. A cinética de bio sorção do Cr^{3+} foi rápida com um pH ótimo de 4 a 6. O Cr^{3+} foi eluído da biomassa com uma solução de ácido sulfúrico, possibilitando a reutilização do material bio sorvente.

MATTUSCHKA e STRAUBE (1993) utilizaram um resíduo de biomassa da indústria farmacêutica, *Streptomyces noursei*, para a biossorção de metais. Os resultados obtidos levaram à seguinte ordem de capacidade de biossorção de metais: Ag > Cr > Pb > Cu >> Zn > Cd > Co ≥ Ni. Outro fato observado pelos pesquisadores foi uma biossorção seletiva, quando todos os íons metálicos foram misturados numa solução. A sorção do cromo foi diminuída quando chumbo estava presente na mistura. A remoção de cromo chegou a 72% (10,6 mg/g) quando a solução continha apenas cromo. Quando os testes foram realizados com uma mistura de metais (com exceção do chumbo) 46% do cromo foi removido. A presença do chumbo fez com que a remoção do cromo diminuísse para 7%, possivelmente por um efeito de competição. Os resultados obtidos mostraram uma alta velocidade de sorção, uma vez que 80 a 90% da capacidade total era alcançada em poucos minutos. Os dados de equilíbrio de sorção foram aplicados a três modelos de isotermas: Freundlich, Langmuir e BET. Para o cromo, os dados se ajustaram bem às isotermas de Freundlich e Langmuir. Na tentativa de recuperação dos metais e regeneração da biomassa, vários ácidos minerais e orgânicos foram testados como eluentes. No caso do cromo, somente ácidos fortemente concentrados levaram à dessorção dos íons da biomassa.

O cromo está presente em concentrações razoáveis na grande quantidade de efluentes gerada pelas indústrias de couro. Apesar dos altos teores de matéria orgânica desse tipo de efluente, o mesmo não pode ser aproveitado para a fabricação de adubos ou ração animal em função dos efeitos tóxicos e mutagênicos do cromo.

SARAVIA e TAVARES (1997) utilizaram *Sargassum* sp. para verificar a possibilidade de utilização dessa alga no tratamento do efluente de uma indústria de processamento de couro. Os ensaios em batelada indicaram que a melhor relação massa de alga/volume de efluente foi de 1/30, aliando maior capacidade de adsorção com uma menor concentração de cromo residual. Os resultados dos ensaios em sistema contínuo, constituído de 3 colunas em série com cerca de 20 gramas de biomassa, mostraram que houve uma boa retenção de cromo pela biomassa ao longo das três colunas. Os resultados mostraram ainda que o limite de saturação para a primeira coluna se deu após 100 minutos de operação, enquanto que para a segunda e terceira colunas este limite ocorreu em 150 e 270 minutos, respectivamente. A eficiência do processo foi da ordem de 86% e a capacidade de remoção de 169,4 mg cromo/g biomassa. Os testes de regeneração da

Sargassum sp com lavagens sucessivas de ácido nítrico e clorídrico (10%) alteraram negativamente a capacidade de bioissorção da biomassa.

KRATOCHVIL *et al.* (1998) utilizaram a biomassa da alga marinha *Sargassum* na forma protonada (com solução H_2SO_4 0,2 M) e ligada ao cálcio (com solução de $Ca(OH)_2$) na remoção de Cr(III). A biomassa foi capaz de reter mais de 40 mg Cr(III)/g. A capacidade da biomassa foi dependente do pH da solução, sendo que para os pHs testados (1, 2 e 4) a bioissorção de Cr(III) foi sempre maior em pH 4. Durante a determinação das isotermas o pH apresentava uma tendência de queda, atribuída à bioissorção da espécie $Cr(OH)^{2+}$, gerada pela hidrólise do cromo(III), com conseqüente liberação de prótons.

O mecanismo da remoção de Cr(III) foi avaliado usando-se a biomassa saturada com cálcio, em experimentos sem ajuste de pH, pela medida do Cr(III) bioissorvido e do Ca^{2+} liberado. A bioissorção de 1 mol de Cr(III) foi acompanhada pela liberação de, em média, 1,1 moles de Ca^{2+} . O pH da solução diminuiu de 4 para 3,3-3,8, dependendo da concentração do metal. A estequiometria de 1,1 moles de íons cálcio liberados para cada mol de íons cromo retido, indicou que mais de 90% do cromo foi bioissorvido como cátion divalente, isto é, provavelmente como $Cr(OH)^{2+}$, e menos de 10% foi retido na forma de cátions Cr^{3+} . Assim, foi desprezada a bioissorção do íon Cr^{3+} , e a seguinte expressão foi usada para descrever a sorção do Cr(III) pela biomassa de *Sargassum*,



em que B simboliza um sítio de ligação livre na biomassa. A bioissorção do cromo foi modelada utilizando-se um modelo de troca iônica (SCHIEWER e VOLESKY, 1996), que no caso específico do $Cr(OH)^{2+}$ foi escrito como:

$$q_{Cr(OH)^{2+}} = \frac{0,5PM_{Cr}C_i(K_{Cr(OH)^{2+}}C_{fCr})^{1/2}}{1 + K_H C_{fH} + (K_{Cr(OH)^{2+}}C_{fCr})^{1/2}} \quad (14)$$

Os valores das constantes $K_H = 4624$ L/meq e $C_i = 2,3$ utilizados neste modelo foram determinados, para esta mesma biomassa, por KRATOCHVIL *et al.*(1997), e o valor da constante $K_{Cr(OH)^{2+}} = 1250$ L/meq foi determinado ajustando a Equação (14) aos dados experimentais.

O levantamento bibliográfico apresentado demonstra que o cromo(III) é, sem dúvida, um componente com grande potencial poluidor, sobretudo em regiões nas quais se concentram as instalações de indústrias de couro. Este fato torna, portanto, imprescindível e de grande importância científica, o desenvolvimento de pesquisas que venham a apresentar alternativas de tratamento para os efluentes gerados nestas indústrias.

III – MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - MATERIAIS

III.1.1 - Biomassa

A biomassa utilizada neste trabalho foi a alga marinha *Sargassum* sp., gentilmente cedida pelo Sr. Daniel Weingart Barreto, ACESSA - RJ.

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

Com o objetivo de expressar os resultados em base seca, a umidade da biomassa foi determinada em estufa a 105°C.

Os ensaios realizados neste trabalho (testes cinéticos, isotermas e ensaios em coluna de leito fixo) utilizaram biomassa inteira e biomassa particulada. Para a obtenção da biomassa particulada, a biomassa seca teve seu tamanho reduzido através de almofariz, e foi então separada em frações de diferentes tamanhos (por meio de uma série de peneiras).

Os ensaios cinéticos e as isotermas utilizaram biomassa com diâmetro médio de 0,625 mm. Os ensaios em coluna de leito fixo utilizaram biomassa com diâmetro médio de 2,2 mm.

III.1.2 – Solução de Cromo

As soluções de cromo utilizadas neste trabalho foram preparadas a partir do sulfato de cromo e potássio ($\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), Vetec (para os ensaios preliminares) e Sigma (para a obtenção das isotermas em pH 3,5 a 30°C e para os ensaios em coluna de leito fixo).

III.2 – MÉTODOS

III.2.1 - Teste Cinético

A avaliação da cinética de biossorção do cromo pela biomassa *Sargassum* sp. foi realizada em frascos erlenmeyer de 2 litros, contendo 1 litro de solução de cromo (50-170 mg/L) e cerca de 1,0 grama de biomassa (massa seca) *in natura*, inteira ou particulada.

Os frascos (duplicata) foram mantidos a 30°C, sob agitação constante (160 rpm), em agitador orbital (Marconi MA830). Amostras da solução de cromo (1 mL), retiradas em diferentes intervalos de tempo, foram diluídas, filtradas à vácuo com membrana Millipore 0,45 µm e analisadas em relação à concentração de cromo, cálcio e magnésio em espectrofotômetro de absorção atômica (Varian SpectrAA-10 plus).

A quantidade de cromo biossorvida pela biomassa em cada cada tempo foi calculada utilizando-se a Equação (15):

$$q = \frac{V(C^0 - C_t)}{m_s} \quad (15)$$

em que C^0 é a concentração inicial da solução de cromo ($t = 0$), C_t é a concentração da solução de cromo no tempo t , V é o volume da solução de cromo no frasco e m_s a massa do biossorvente (base seca).

III.2.2 – Ensaio de Sorção

Os experimentos de sorção (em duplicata) foram realizados em frascos erlenmeyer de 125 mL. Em cada frasco, uma certa quantidade de biomassa (0,10-0,25 g de biomassa inteira ou particulada, sem tratamento ou tratada) foi colocada em contato com 50 mL de

soluções de cromo de diferentes concentrações (50–550 mg/L), durante 6 horas (tempo necessário para que o equilíbrio fosse atingido), em um agitador orbital (Marconi MA830) à 140 rpm. Brancos, livre de metal e livre de biomassa, foram usados como controle.

Foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio e ácido sulfúrico para ajustar o pH no valor desejado. O controle do pH foi feito durante todo o ensaio, com medidas realizadas, aproximadamente, a cada hora em pHmetro (Hanna HI8424).

Ao final do ensaio, a solução de cromo foi separada da biomassa através de filtração a vácuo com membrana Millipore (tamanho do poro = 0,45 µm).

As concentrações, inicial e de equilíbrio, de cromo em cada frasco foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica (Varian SpectrAA-10 plus).

A quantidade de cromo bioissorvida (q) foi calculada a partir da concentração inicial (C_i) e da concentração final ou de equilíbrio (C_f), em cada um dos frascos, utilizando-se a Equação (16):

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{m_s} \quad (16)$$

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

O modelo de Langmuir, representado pela Equação (4), foi utilizado para ajustar os dados de equilíbrio experimentais.

III.2.3 - Tratamento da biomassa

As isotermas de sorção e os ensaios em coluna de leito fixo foram realizados com a biomassa (inteira ou particulada) *in natura* (não submetida a qualquer tipo de tratamento),

e com biomassa submetida a dois diferentes tipos de tratamento: com solução de cloreto de cálcio 1% (p/v) e com solução de ácido clorídrico 0,1 M.

A biomassa *in natura* (seca) foi colocada em contato com cada uma das soluções, em um tanque por 3 horas, numa concentração de 10 g de biomassa/L de solução. Após este tempo, a biomassa foi lavada extensivamente com água corrente, enxaguada com água destilada e seca a 60°C por 24 horas, conforme metodologia descrita por KRATOCHVIL *et al.* (1998).

III.2.4 - Preparação e Operação da Coluna de Biossorção

Os ensaios em sistema contínuo foram realizados em uma coluna de aço inoxidável, encamisada, com 2,8 cm de diâmetro interno e 50 cm de altura. A altura de leito utilizada nos ensaios foi de 30,6 cm (com exceção do ensaio em pH 4, em que $L=15,6$ cm).

A biomassa, sem tratamento ou tratada, inteira ou particulada, foi distribuída uniformemente ao longo do leito e deixada em contato com água destilada por 12 horas. Esta hidratação foi necessária, pois esta biomassa absorve grande quantidade de água, aumentando o seu volume.

Após estas 12 horas, a água de hidratação foi separada da biomassa e a altura do leito foi fixada no valor desejado. A coluna foi novamente inundada com água destilada, em fluxo contínuo, para uma última lavagem da biomassa. Esta lavagem foi realizada por cerca de 12 horas.

A solução de $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ em água destilada foi alimentada, à base da coluna inundada com água destilada, por meio de uma bomba peristáltica (Cole Parmer 6-600 rpm), numa vazão constante (2-8 mL/min). Esta solução foi mantida a 30°C por meio de um banho ultra termostatizado (Marconi) e um sistema de agitação constante. O banho ultra termostatizado, além de manter a temperatura da solução de alimentação constante, fornecia água para a camisa da coluna.

Amostras do efluente da coluna foram coletadas em intervalos de tempo pré-definidos, e a concentração de cromo em cada amostra foi determinada por espectroscopia de absorção atômica (Varian SpectrAA-10 plus).

A representação do módulo experimental empregado está apresentada na Figura 6.

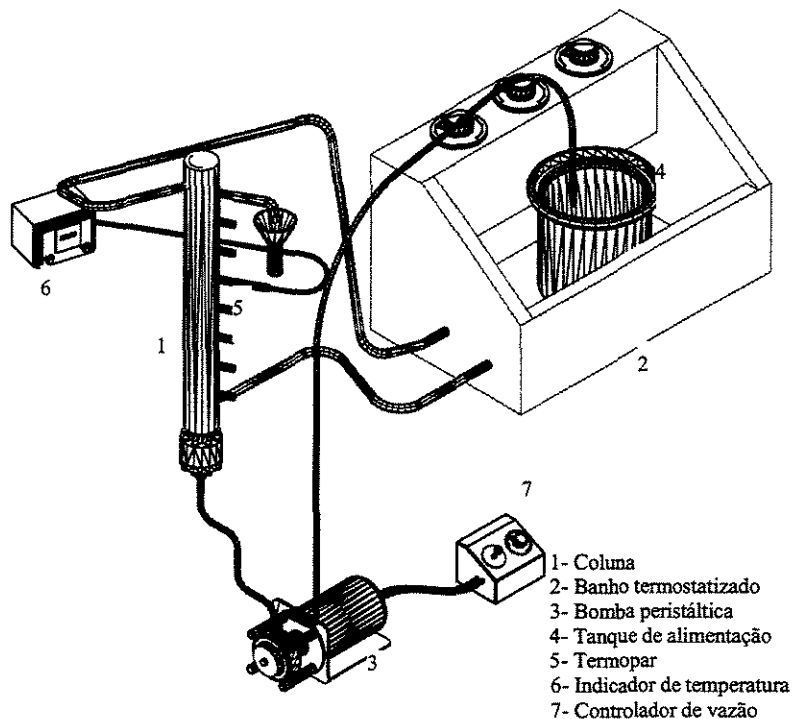


Figura 6 – Módulo experimental

III.2.5 - Cálculo da Capacidade de Bioissorção da Coluna

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

$$q = \frac{C_o Q}{1000 m_s} \int_0^t (1 - C/C_o) dt \quad (17)$$

em que:

- q - capacidade de bioadsorção (mg/g);
- C - concentração de cromo do efluente na saída da coluna (mg/L);
- C_o - concentração de cromo da alimentação (mg/L);
- Q - vazão volumétrica (cm³/min);
- t - tempo (min);
- m_s - massa seca do bioadsorvente (g).

III.2.6 – Determinação da Porosidade do Leito

A porosidade do leito, ε_L , um dos parâmetros do modelo utilizado para simular a dinâmica de bioadsorção do cromo(III) pela alga marinha *Sargassum* sp., foi determinada pela medida do volume de vazios (volume de água destilada necessário para preencher o leito), V_v . Este volume foi determinado diretamente e, indiretamente, pela medida do tempo de residência t_R .

Ao final de cada experimento, a solução de cromo de dentro da coluna foi retirada, deixando-se escoar o excesso de água, por pelo menos 24 horas. Uma bomba peristáltica (Cole Parmer) alimentava a coluna a partir de um recipiente que continha um volume conhecido de água destilada, numa vazão conhecida. O tempo necessário para que o líquido percorresse o leito (t_R) era medido diretamente e o volume necessário para preenchê-lo (V_v) era determinado pela diferença entre o volume inicialmente contido no recipiente e o volume restante após o preenchimento do leito.

O volume de vazios e a porosidade foram calculados a partir das seguintes equações:

$$V_V = Q t_R \quad (18)$$

$$\varepsilon_L = \frac{V_V}{V_L} \quad (19)$$

em que Q é a vazão utilizada na determinação do tempo de residência e V_L é o volume do leito.

A média entre os dois valores encontrados foi utilizada na simulação das curvas de ruptura.

III.2.7 – Modelo Matemático

O modelo matemático utilizado neste trabalho para descrever a dinâmica da biossorção do cromo(III) pela alga marinha *Sargassum* sp. em coluna de leito fixo é similar ao utilizado por KRATOCHVIL *et al.* (1997). A diferença refere-se à forma de tratamento dos dados de equilíbrio. Neste trabalho foi empregada a isoterma de adsorção de Langmuir, enquanto que KRATOCHVIL *et al.* (1997) empregaram a isoterma de troca iônica.

O modelo matemático para a biossorção do cromo em coluna de leito fixo foi obtido por meio de balanço de massa em um volume da coluna para a fase líquida e para a fase sólida (biossorvente).

No desenvolvimento do modelo foram assumidas as seguintes hipóteses:

- processo isotérmico e isobárico;
- porosidade do leito constante;
- propriedades físicas constantes;
- adsorção ocorre somente na superfície da partícula.

Realizando um balanço de massa diferencial na fase fluida, tem-se que:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \rho_L \frac{1}{\varepsilon_L} \frac{\partial q}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial z} + D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (20)$$

com a seguinte condição inicial:

$$C(z,0) = C^0 \quad (21)$$

Foram utilizadas as condições de contorno de DANCKWERTS (1953). A condição de contorno na entrada da coluna, obtida por um balanço de massa assume que a uma distância infinitesimal anterior à entrada da coluna (0^-) a única contribuição para a transferência de massa é decorrente do fluxo convectivo. A uma distância infinitesimal posterior à entrada da coluna (0^+), tanto o termo convectivo como o difusivo contribuem para a transferência de massa. Assim,

$$uC|_{z=0^-} = uC|_{z=0^+} - D_L \frac{\partial C}{\partial z}|_{z=0^+}$$

Como a concentração anterior à entrada da coluna é a da alimentação (C_0), temos:

$$D_L \frac{\partial C}{\partial z} = u(C(t,0) - C_0) \quad \text{em } z = 0 \quad (22)$$

A condição na saída da coluna, obtida por um balanço de massa, pode ser escrita como:

$$uC|_{z=L^-} - D_L \frac{\partial C}{\partial z}|_{z=L^-} = uC|_{z=L^+}$$

Se $\partial C/\partial z < 0$, a concentração na saída da coluna seria maior do que no final do empacotamento. Se $\partial C/\partial z > 0$, a concentração passaria por um mínimo e depois voltaria a aumentar. Como estas duas situações são improváveis, a condição de contorno deve ser:

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad \text{em} \quad z = L \quad (23)$$

Realizando um balanço de massa diferencial na fase sólida, tem-se que:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K(q - q_{eq}) \quad (24)$$

com a seguinte condição inicial:

$$q(z,0) = q^0 \quad (25)$$

A relação de equilíbrio em um sistema de adsorção pode ser expressa por meio da seguinte relação matemática:

$$q_{eq} = f(C) \quad (26)$$

em que:

- a - área da seção transversal da coluna (cm^2);
- C - concentração do íon na fase fluida (mg/L);
- C_0 - concentração do íon na alimentação (mg/L);
- C^0 - concentração inicial do íon na fase fluida (mg/L);
- D_L - coeficiente de dispersão axial (cm^2/min);
- f - expressão matemática que descreve a relação de equilíbrio entre as fases;
- K - coeficiente global de transferência de massa (min^{-1});
- L - altura do leito (cm);
- Q - vazão volumétrica (cm^3/min);
- q - concentração do íon adsorvido na fase sólida (mg/g);
- q_{eq} - concentração do íon adsorvido na fase sólida no equilíbrio (mg/g);

t - tempo (min);

u - velocidade intersticial ($u = Q/a\varepsilon$) (cm/min);

z - coordenada espacial na direção da altura do leito (cm);

ε_L - porosidade do leito;

ρ_L - densidade do leito (massa de sólido/volume de leito) (g/cm^3).

As Equações (20)-(26) foram escritas em funções das seguintes variáveis adimensionais:

$$\tau = \frac{t u}{L} \quad (27)$$

$$\xi = \frac{z}{L} \quad (28)$$

obtendo-se as equações diferenciais adimensionais para a fase fluida e para a fase sólida:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + \rho_L \frac{1}{\varepsilon_L} \frac{\partial q}{\partial \tau} = -u \frac{\partial C}{\partial \xi} + \frac{1}{Pe_L} \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} \quad (29)$$

$$\frac{\partial q}{\partial \tau} = Sh_m (q - q_{eq}) \quad (30)$$

com as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$C(\xi, 0) = C^0 \quad (31)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \xi} = Pe_L (C(\tau, 0) - C_0) \quad \text{em } \xi = 0 \quad (32)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \xi} = 0 \quad \text{em } \xi = 1 \quad (32)$$

$$q(\xi, 0) = q^0 \quad (34)$$

em que:

$$Pe_L = \frac{L u}{D_L} \quad (35)$$

$$Sh_m = \frac{K u}{L} \quad (36)$$

A expressão matemática utilizada para descrever a relação de equilíbrio para este sistema foi a isoterma de Langmuir.

Na solução das equações diferenciais parciais do modelo foi empregada a técnica de Elementos Finitos e o Método de Galerkin (CHUNG, 1978), utilizando funções polinomiais de Lagrange de grau 2. O elemento de volume na direção axial foi subdividido em $n_e = 20$ (número de elementos de volume).

O sistema de equações diferenciais ordinárias resultante da aplicação desta técnica foi resolvido utilizando o método de Gear, disponível na subrotina IVPAG da biblioteca IMSL (Fortran PowerStation versão 4.0).

Os parâmetros do modelo, coeficientes de transferência de massa (K) e dispersão axial (D_L), tiveram seus valores ajustados minimizando a seguinte função objetivo pelo método de Nelder-Mead:

$$F = \sum_{j=1}^{np} (\tilde{Y}_j - Y_j(K, D_L))^2 \quad (37)$$

em que:

np - número de pontos experimentais;

\tilde{Y}_j - concentração adimensional na saída da coluna (C/C_0) experimental;

Y_j - concentração adimensional na saída da coluna (C/C_0) obtida pelo modelo.

IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho serão apresentados em dois grupos: estudo dos dados de equilíbrio do sistema de bioissorção do cromo(III) pela alga marinha *Sargassum* sp., realizado em sistema batelada, e estudo da dinâmica da bioissorção do cromo(III) pela alga marinha *Sargassum* sp., realizado em coluna de leito fixo.

IV.1 – ESTUDO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO DA BIOSSORÇÃO DO CROMO(III) PELA ALGA MARINHA *SARGASSUM* SP.

O estudo dos dados de equilíbrio do sistema cromo(III)-*Sargassum* sp. envolveu a determinação do tempo de contato entre o material bioissorvente (*Sargassum* sp.) e a solução de cromo para que o equilíbrio fosse atingido, bem como avaliação da influência do tamanho da partícula bioissorvente sobre o processo de bioissorção do cromo(III), por meio dos testes cinéticos.

Neste estudo também foram obtidas diversas isotermas para avaliar a influência do pH, temperatura e forma iônica do bioissorvente sobre a bioissorção do cromo(III).

Uma vez determinadas as condições ótimas de pH e temperatura para a bioissorção do cromo(III) pela alga marinha *Sargassum* sp., outras isotermas foram obtidas nestas condições, pois um outro lote de algas seria utilizado nos experimentos contínuos. O modelo de isoterma de Langmuir foi utilizado para representar estes dados de equilíbrio obtidos.

IV.1.1 – Avaliação da Cinética da Biossorção do Cromo(III) pela alga marinha *Sargassum* sp.

O principal objetivo deste ensaio foi determinar o tempo de contato necessário para que o equilíbrio entre a biomassa e a solução do metal fosse atingido.

A Figura 7 apresenta os resultados obtidos para a biomassa particulada, em duas concentrações iniciais diferentes.

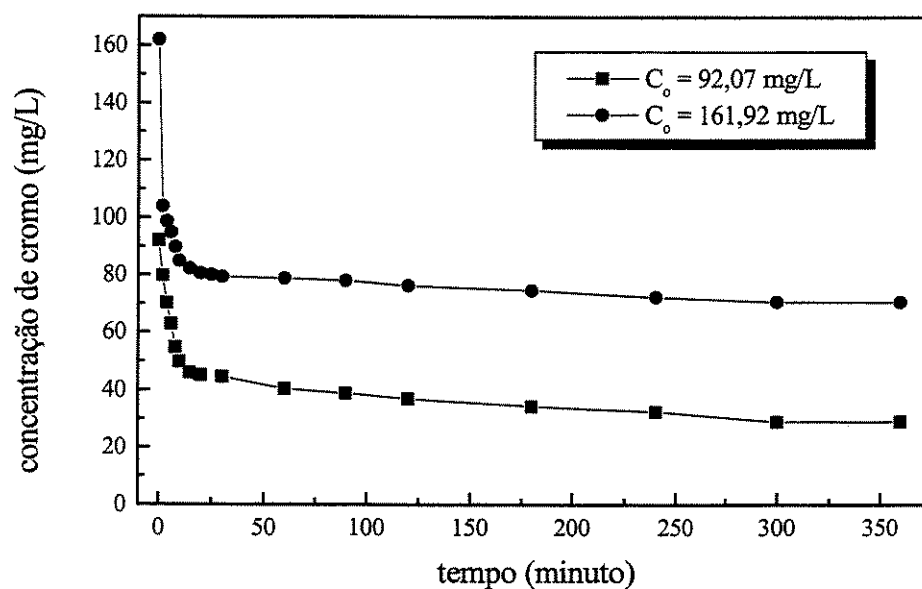


Figura 7- Cinética da biossorção do cromo(III) pela alga marinha *Sargassum* sp.
(pH = 4,0; Temperatura = 30°C)

Pelos resultados obtidos pode-se verificar que um tempo de contato de 6 horas foi suficiente para que o sistema atingisse o equilíbrio. Este tempo foi, então, utilizado nos ensaios de determinação das isotermas de biossorção.

O tempo de contato necessário para que o equilíbrio entre as fase seja atingido é função de vários fatores, entre eles o tipo de biomassa (quantidade e tipos de sítios envolvidos na biossorção), tamanho e forma da biomassa, estado da biomassa (ativa ou inativa, livre ou imobilizada), além do metal envolvido no sistema de biossorção.

Assim, a literatura apresenta testes cinéticos em que o tempo de contato entre as fases varia de duas horas (AKSU e KUTSAL, 1991) a mais de dez dias (NOURBAKHSH *et al.*, 1994).

Este ensaio revelou ainda que a cinética de bioadsorção do cromo pela biomassa de *Sargassum* sp. é relativamente rápida, uma vez que em 10 minutos de contato da biomassa com a solução de cromo o sistema já alcançava cerca de 67% da capacidade de saturação da biomassa, quando a concentração inicial foi de 92,07 mg/L, e 84% da capacidade de saturação da biomassa, quando a concentração inicial foi de 161,92 mg/L (Figura 8).

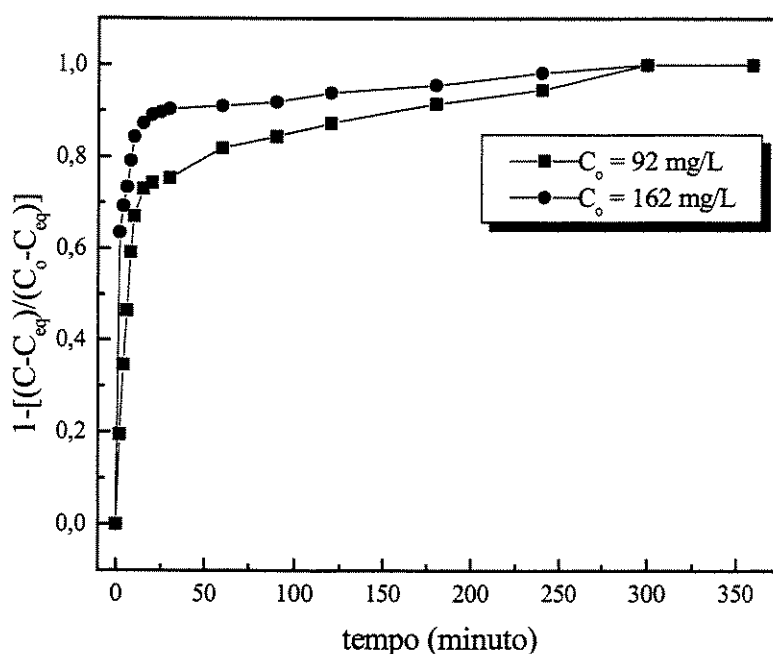


Figura 8- Evolução da fração de remoção do cromo(III) pela alga marinha *Sargassum* sp. (pH = 4; Temperatura = 30°C)

A seguir são apresentados, a título de ilustração, resultados obtidos por alguns autores, em estudos feitos com micro e macro algas e diferentes metais. Ressalta-se que os diferentes tipos de bioadsorventes, bem como os diferentes metais torna extremamente difícil estabelecer algum parâmetro de comparação entre os resultados.

CRIST *et al.* (1988, 1990) avaliaram a bioadsorção de prótons por células de algas, e verificaram que a mesma consistia em um processo superficial rápido, seguido por um transporte lento através da parede.

AKSU e KUTSAL (1991) verificaram que o equilíbrio entre a alga verde *Chlorella vulgaris* e uma solução de chumbo era estabelecido entre 10 e 15 minutos.

KUYUCAK e VOLESKY (1989a) utilizando a alga marinha *Ascophylum nodosum* na bioissorção do cobalto, também evidenciaram uma cinética rápida, verificando que em 5 minutos de contato o sistema já atingia entre 50 e 60% da capacidade total de bioissorção do metal.

YANG e VOLESKY (1999) também obtiveram resultados de rápido equilíbrio trabalhando com alga marinha *Sargassum fluitans* para bioissorção de cádmio. Cerca de 75% da capacidade de bioissorção foi atingida em 15 minutos de contato, sendo que o equilíbrio foi alcançado em 3 horas.

As amostras retiradas durante os ensaios cinéticos foram avaliadas quanto aos teores de cálcio e magnésio liberados durante o ensaio, e estas apresentaram concentrações crescentes destes íons, à medida que o íon cromo era bioissorvido pela biomassa. Estes resultados estão mostrados na Figura 9.

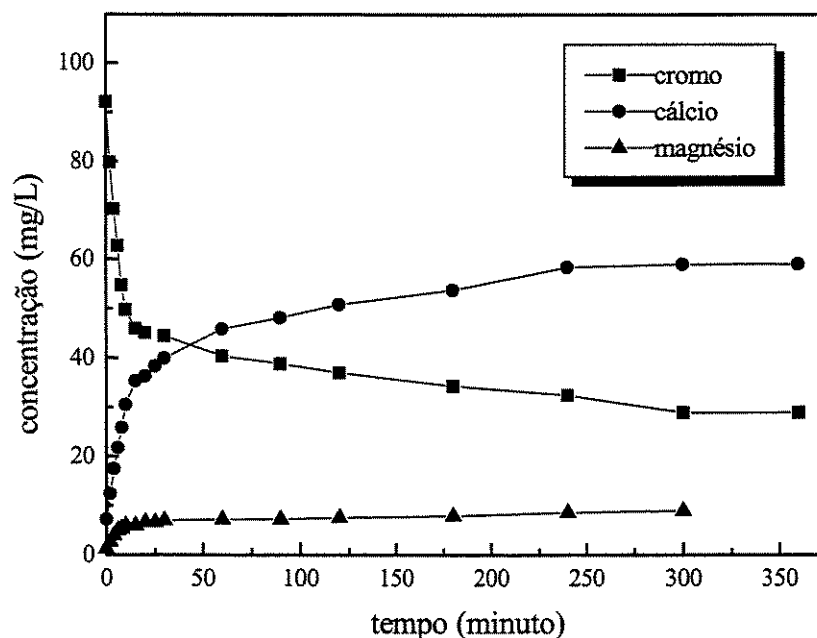


Figura 9 - Bioissorção de cromo(III) e liberação de cálcio e magnésio pela alga marinha *Sargassum sp.* (pH = 4; Temperatura = 30°C)

A liberação destes íons evidencia que a bioissorção do cromo pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp. envolve um processo de troca iônica. Contudo, não foi observada uma relação estequiométrica entre os íons cálcio e magnésio liberados e os íons cromo bioissorvidos.

A troca iônica vem sendo apontada como o principal mecanismo envolvido na bioissorção de íons metálicos por biomassa de algas marinhas. O alginato, presente em algas marrons como as do gênero *Sargassum*, está na parede celular das algas marinhas como sais de cálcio, magnésio e sódio, elementos estes que podem ser trocados por íons metálicos.

Esta correlação, envolvendo a troca de íons cálcio e magnésio por cátions metálicos, foi observada para o íon cádmio bioissorvido tanto pelo gênero *Sargassum* (COSTA e FRANÇA, 1996), como pela alga *Ecklonia maxima* (WILLIAMS e EDYVEAN, 1997).

IV.1.2 - Influência do Tamanho da Partícula Bioissorvente na Bioissorção do Cromo(III) pela Alga Marinha *Sargassum* sp.

A influência do tamanho da partícula bioissorvente na bioissorção do cromo(III) pela alga marinha *Sargassum* sp. pode ser avaliada na Figura 10, que apresenta os resultados obtidos em quatro ensaios cinéticos (dois ensaios com biomassa inteira e dois ensaios com biomassa particulada).

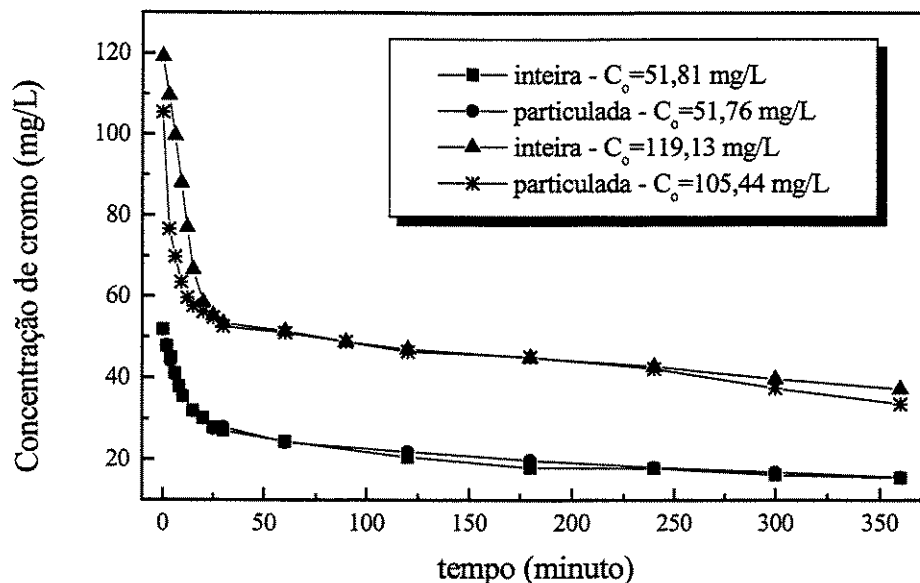


Figura 10- Efeito do tamanho da partícula bioadsorvente na bioadsorção do cromo(III) pela alga marinha *Sargassum* sp. (pH = 4; Temperatura = 30°C)

Os resultados obtidos permitem concluir que a capacidade de bioadsorção do cromo pela alga marinha *Sargassum* sp., bem como a taxa com que esta sorção ocorria, não foram influenciadas pelo tamanho da partícula do bioadsorvente utilizado.

A redução do tamanho das partículas em sistemas de adsorção e/ou troca iônica, em geral, favorece a transferência de massa, em função do aumento da área de transferência e da redução do caminho a ser percorrido pelo íon até o sítio de troca e/ou adsorção presente no interior do bioadsorvente.

Neste caso, em função da geometria do bioadsorvente, que se apresenta como lâminas finas, a redução de tamanho do mesmo não proporcionou nenhum destes efeitos, pois esta redução ocorreu na largura e comprimento, sendo que a espessura (que determina a distância para a difusão) foi a mesma para a biomassa inteira ou particulada.

LEUSCH *et al.* (1995) observaram até maiores capacidades de bioadsorção de cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco, com algas marinhas do tipo *Sargassum fluitans* e *Ascophyllum nodosum*, com o aumento do tamanho da partícula bioadsorvente. Este comportamento pode indicar uma possível destruição dos sítios pelo método utilizado na redução do tamanho da partícula bioadsorvente.

Resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho, em que o tamanho da partícula bioSORVENTE não exerceu efeito sobre a taxa de bioSORÇÃO do metal, foram também observados por KUYUCAK e VOLESKY (1989a) na bioSORÇÃO do cobalto pela alga marinha *Ascophylum nodosum*, e por YANG e VOLESKY (1999) na sorção de íons cádmio pela biomassa protonada da alga marinha *Sargassum fluitans*.

IV.1.3 – Isotermas de Sorção

Para avaliar a influência do pH e da temperatura sobre a capacidade de bioSORÇÃO de cromo(III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp., foram obtidas isotermas de sorção nos pHs 2, 3, 4 e 5 e temperaturas de 20, 30 e 40°C. Para estes experimentos foi utilizada biomassa com tamanho médio de 0,625 mm.

IV.1.3.1 – Influência do pH sobre a BioSORÇÃO de Cromo(III) pela Alga Marinha *Sargassum* sp.

O efeito do pH sobre a bioSORÇÃO do cromo(III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp. pode ser observado nas isotermas apresentadas na Figura 11.

Um teste com pH 5,0 (a 30°C) foi realizado, sendo observada a existência de um precipitado de cromo quando as soluções foram filtradas. O comportamento apresentado pela isoterma obtida neste pH também evidenciou a ocorrência de precipitação, pois altos valores de cromo na fase sólida foram obtidos para uma baixa concentração de equilíbrio na fase líquida. Além disso, as análises de um frasco utilizado como controle (sem a presença do bioSORVENTE) revelaram que houve redução da concentração de cromo entre o início e no final do experimento.

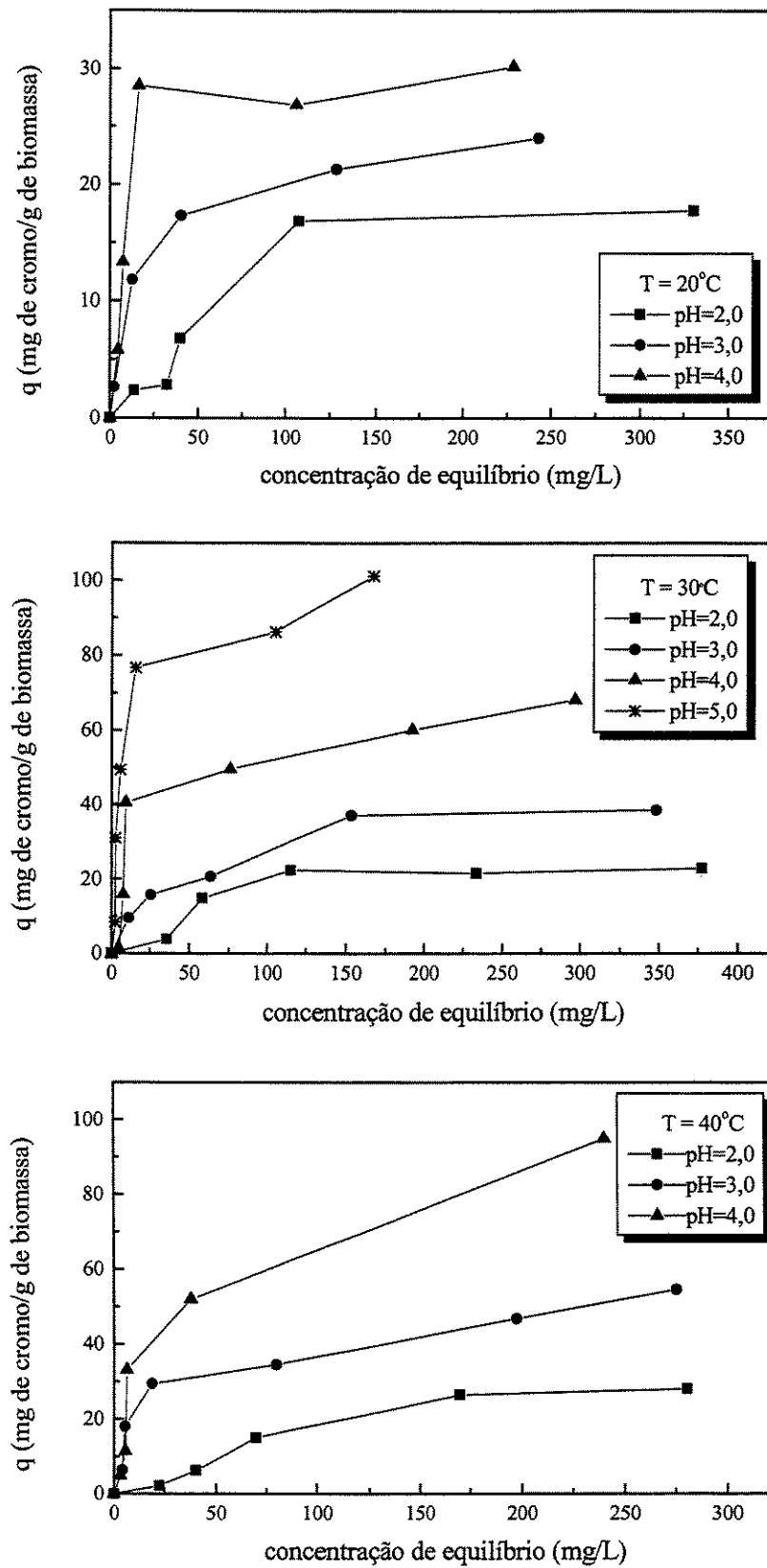


Figura 11 - Efeito do pH sobre a biossorção do cromo(III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp.

Verifica-se que o pH desempenhou um papel importante no processo de sorção, sendo que a capacidade de biossorção de cromo foi sempre maior em pH 4 (desprezando-se os resultados obtidos em pH 5), independente da temperatura do ensaio.

O efeito do pH sobre a biossorção de vários metais tem sido objeto de estudo de vários pesquisadores. O comportamento obtido neste trabalho, em que a capacidade de sorção do cátion aumentava com o aumento do pH, foi obtido em vários outros estudos, com diferentes cátions, tanto para biomassa fúngica (TSEZOS e VOLESKY, 1981; GUIBAL *et al.*, 1992) como para biomassa de algas (DARNALL *et al.*, 1986; KUYUCAK e VOLESKY, 1989a; AKSU e KUTSAL, 1991; GARNHAM *et al.*, 1993; HOLAN *et al.*, 1993).

A troca iônica é o principal mecanismo envolvido na biossorção de metais por biomassa de algas marinhas, sendo os grupos carboxila e sulfato apontados como os principais sítios envolvidos. Como estes grupos são ácidos, sua disponibilidade é dependente do pH. Na faixa de pH entre 3,5 e 5,5 os grupos carboxila geram superfícies negativamente carregadas, e muitos metais apresentam-se como cátions. Assim, as interações eletrostáticas entre as espécies catiônicas e a superfície celular negativamente carregada podem ser responsáveis pela biossorção dos metais.

O pH afeta também a especiação do íon metálico na solução, ocorrendo um decréscimo de solubilidade dos complexos metálicos com o aumento do pH. Apesar da sorção aumentar com o decréscimo da solubilidade, há limitações na faixa de pH viável para o estudo da biossorção. Valores de pH que provoquem a precipitação dos complexos metálicos devem ser evitados durante experimentos de sorção, uma vez que a distinção entre sorção e precipitação na remoção metálica seria difícil (SCHIEWER e VOLESKY, 1995).

No caso específico do cromo, este apresenta as seguintes espécies dominantes em solução aquosa: CrOH^{2+} na faixa de pH de 3,8 a 6,3; Cr(OH)_3 para pH entre 6,3 e 11,5 e Cr(OH)_4^- para valores de pH > 11,5. (RAI *et al.*, 1989).

GREENE *et al.* (1986) dividiram os íons metálicos em três grandes categorias, dependendo de como a biossorção é afetada pelo pH. Nesta classificação o cromo(III) pertence ao grupo que se liga mais fortemente quando o pH aumenta de 2,0 a 5,0.

Esta dependência do pH sugere uma competição dos íons metálicos e dos prótons pelos mesmos sítios de ligação, uma vez que nesta faixa de pH o cromo se apresenta como um cátion, podendo se ligar à uma superfície negativamente carregada. Isto explica os resultados obtidos e apresentados na Figura 11, em que as melhores capacidades de sorção foram obtidas em pH 4,0.

KRATOCHVIL *et al.* (1998) também obtiveram melhores capacidades de sorção de cromo(III), utilizando como bioissorvente a alga *Sargassum*, saturada com cálcio, em pH 4.

Outro fato observado durante os ensaios foi um aumento do pH, mesmo para o branco que continha água deionizada e alga. A Figura 12 mostra a variação do pH dos ensaios com o tempo. Nesta Figura são apresentadas as variações de pH de uma amostra com baixa concentração inicial de cromo ($C_i = 14$ mg/L), com alta concentração inicial de cromo ($C_i = 464$ mg/L) e para o branco, uma vez que a concentração de cromo teve um efeito importante sobre a variação do pH.

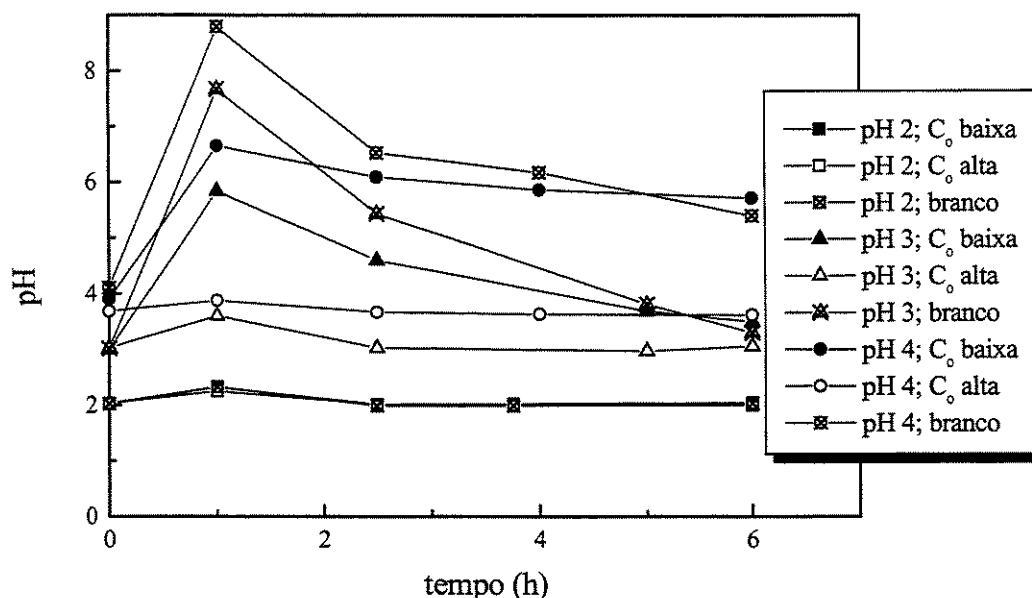


Figura 12 - Influência da concentração inicial da solução de cromo sobre o comportamento do pH da solução durante a bioissorção do cromo(III) pela alga marinha *Sargassum* sp.

Para o ensaio com pH 2,0 houve um pequeno aumento de pH (de 2,0 para 2,3) tanto para baixas concentrações iniciais de cromo como para altas e para o branco. Porém, após o primeiro ajuste (1 hora após o início do teste) o pH manteve-se constante.

Por outro lado, as soluções do ensaio com pH 4,0 sofreram grandes oscilações de pH durante todo o experimento. No final do ensaio (tempo = 6 horas) o pH do branco e da solução mais diluída ficou em torno de 5,4 e 5,7, respectivamente, enquanto que a solução mais concentrada apresentou um decréscimo no valor do pH (de 4,0 para cerca de 3,6).

O ensaio realizado com pH 3,0 teve um comportamento intermediário entre os ensaios com pH 2,0 e 4,0. Para a amostra com alta concentração inicial de cromo, após um ligeiro aumento, o pH final ficou em torno de 3,0. Para a amostra com baixa concentração de cromo e para o branco, o pH ficou acima do desejado (3,5 e 3,3, respectivamente). Vale lembrar que após cada medida do pH, o mesmo era ajustado para o valor do pH inicial.

Efeitos similares foram observados por KUYUCAK e VOLESKY (1989a) quando estudaram a biossorção do cobalto por vários tipos de algas marinhas, inclusive algas marrons, como o *Sargassum natans*. Segundo estes autores, o aumento do pH da solução pode ser decorrente da dissolução de componentes citoplasmáticos ou da liberação de alguns íons, como carbonatos.

A hipótese da dissolução de componentes da célula parece ser a mais viável neste estudo, uma vez que houve uma dificuldade de filtração no ensaio com pH 4,0 para as soluções que apresentaram aumento de pH.

KUYUCAK e VOLESKY (1989a), estudando o efeito de alguns íons na biossorção do cobalto, verificaram uma pequena diminuição do pH (de 4,4 para 3,7), quando utilizavam soluções contendo cromo, tanto na presença como na ausência de cobalto. Este fato foi atribuído mais à química da solução do cromo(III) do que ao reflexo do mecanismo de sorção.

Os cátions metálicos podem sofrer reações de hidratação e hidrólise. As reações de hidrólise ocorrem quando a razão carga/tamanho do cátion é grande o suficiente para provocar ruptura das ligações H-O, com ionização do hidrato, liberando íons hidrônio.

Os cátions Cr^{3+} em água podem sofrer reações de hidrólise e/ou complexação, cuja extensão depende da concentração de Cr(III), do pH e dos tipos de ânions presentes na solução. A hidrólise do Cr^{3+} pode ser escrita como:



Esta reação gera cátions divalentes $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ e prótons que contribuem para o aumento de acidez das soluções de Cr(III). Caso o íon Cr^{3+} esteja sendo captado pela biomassa, a reação (38) se desloca para a esquerda, levando a um consumo de prótons e, em consequência, a um aumento do pH. Caso $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ esteja sendo retido pela biomassa, a reação (38) se desloca para a direita, tornando a solução mais ácida.

KRATOCHVIL *et al.* (1998), num estudo de bioissorção de cromo(III) pela biomassa de *Sargassum* saturada com cálcio, verificaram que o pH da solução diminuía de 4 para 3,3-3,8, dependendo da concentração do metal.

IV.1.3.2 - Influência da Temperatura sobre a Bioissorção de Cromo(III) pela Alga Marinha *Sargassum* sp.

A Figura 13 apresenta as isotermas de sorção do cromo(III) em diferentes temperaturas, para cada valor fixo de pH.

Pode-se verificar que a capacidade de sorção do cromo(III) aumentou com a temperatura. Entretanto, para baixas concentrações de equilíbrio, o efeito da temperatura sobre a bioissorção de cromo pela alga *Sargassum* sp. não foi tão pronunciado quanto o efeito do pH. Isto pode ser verificado tomando-se, por exemplo, uma concentração de equilíbrio fixa de 50 mg/L e avaliando-se o efeito destes dois parâmetros (pH e temperatura) sobre a capacidade de bioissorção de cromo. Enquanto a maior diferença encontrada entre a capacidade de sorção a 20°C e 40°C, obtida em pH 4, foi da ordem de 96%, a menor diferença de capacidade de bioissorção de cromo entre pH 2 e 4, obtida a 20°C, foi da ordem de 250%.

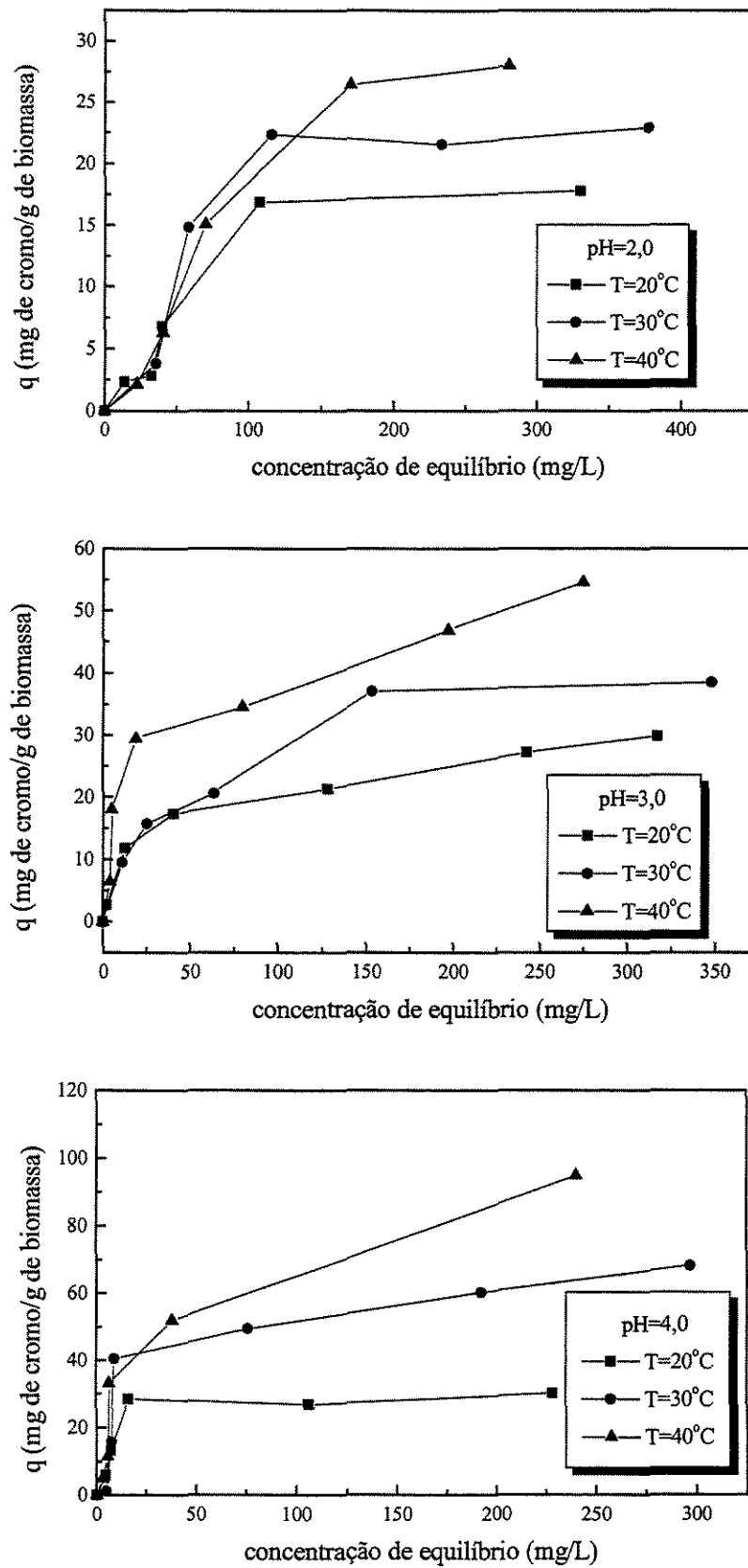


Figura 13 - Efeito da temperatura sobre a biossorção do cromo(III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp.

A temperatura não tem sido um parâmetro muito avaliado nos estudos de bioissorção, sendo estes normalmente realizados à temperatura ambiente (entre 20 e 30°C). Entretanto, os estudos realizados neste sentido, normalmente entre 5 e 40°C, também apontaram para um aumento de capacidade de bioissorção do metal com o aumento de temperatura (TSEZOS e VOLESKY, 1981; AKSU e KUTSAL, 1991; KUYUCAK e VOLESKY, 1989a).

A grande influência do pH, aliada ao aumento da capacidade bioissorativa com o aumento da temperatura, contribuem para a sustentação da hipótese da troca iônica ser o principal mecanismo envolvido neste sistema de bioissorção.

IV.1.3.3 - Influência da Forma Iônica do Bioissorvente sobre a Bioissorção de Cromo(III) pela Alga Marinha *Sargassum* sp.

Os bioissorventes, assim como as resinas de troca iônica, podem ser submetidos a tratamentos de modo a se obter diferentes formas iônicas (protonada, saturada com Ca, Mg, ou Na). O maior grau de utilização ou regeneração de um bioissorvente é alcançado somente se a espécie a ser bioissorvida tiver maior afinidade com os sítios envolvidos do que as espécies presentes no mesmo. Assim, a forma iônica do bioissorvente no estágio de bioissorção e o tipo de solução regenerante usada no estágio de desissorção, se esta biomassa for reutilizada em um outro ciclo de bioissorção, devem ser criteriosamente selecionados, uma vez que podem afetar a capacidade de sorção, a seletividade, a estabilidade química e as propriedades do bioissorvente.

Neste estudo a biomassa da alga marinha *Sargassum* sp. foi submetida a um tratamento com solução de cloreto de cálcio (1% p/v) e a um tratamento com solução de ácido clorídrico (0,1 M).

O objetivo do tratamento da biomassa com a solução de cloreto de cálcio foi deixá-la saturada com o íon cálcio, substituindo qualquer outro íon que pudesse ser trocado pelo íon cromo, originalmente presente na biomassa, para permitir que os dados de equilíbrio obtidos pudessem ser tratados empregando isotermas de troca iônica, e não isotermas de adsorção, uma vez que este é o principal mecanismo envolvido na bioissorção

do cromo(III) por biomassa de algas marinhas (KUYUCAK e VOLESKY, 1989a; COSTA e FRANÇA, 1996; KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).

O tratamento da biomassa com ácido clorídrico teve por objetivo avaliar o efeito deste tipo de solução sobre a biossorção do cromo(III), pois ácidos minerais diluídos são normalmente utilizados para recuperar o metal biossorvido, e esta biomassa poderia ser reutilizada num posterior ciclo de biossorção.

A Figura 14 apresenta as isotermas de sorção do cromo(III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp., tratada e sem tratamento, obtidas experimentalmente.

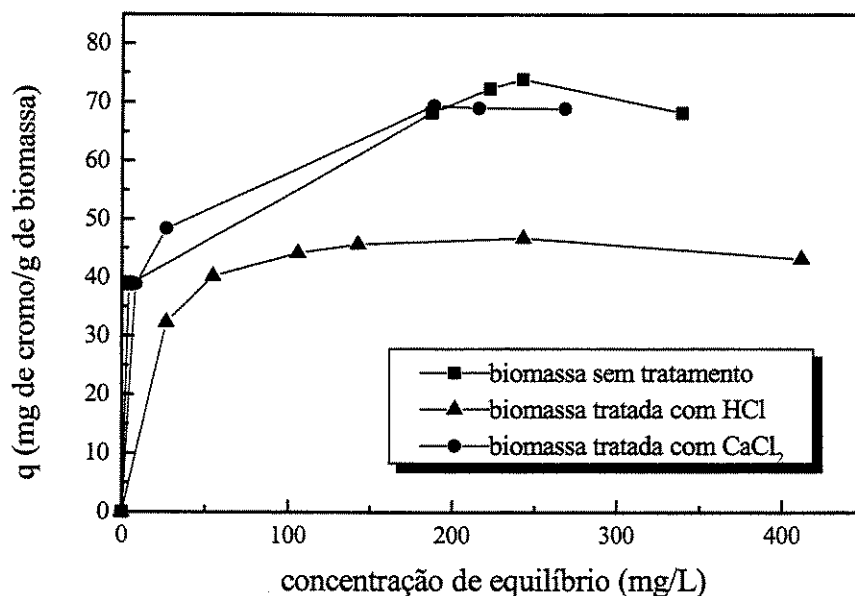


Figura 14 - Isotermas de sorção do cromo(III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp. tratada e sem tratamento (pH = 4; temperatura = 30°C)

Pelos resultados apresentados na Figura 14, verifica-se que os valores da capacidade de biossorção da biomassa sem tratamento e da biomassa tratada com cloreto de cálcio são praticamente iguais ($q_{200} \cong 70$ mg Cr/g).

A Figura 14 também indica que para a biomassa protonada houve um decréscimo em torno de 34% na capacidade máxima de biossorção do cromo, quando comparada com a biomassa sem tratamento ($q_{200} \cong 46$ mg Cr/g). Esta diminuição de capacidade pode ter sido

causada tanto pela inativação de alguns sítios de ligação, como pela grande afinidade dos prótons pelos grupos carboxila, principais sítios de ligação dos metais nas algas marrons.

Embora o tratamento com solução de cloreto de cálcio não tenha provocado perda de capacidade de biossorção da biomassa, ele não foi capaz de substituir todos os outros íons originalmente presentes na biomassa. As análises das soluções obtidas com a biomassa tratada com cloreto de cálcio mostraram a presença de íons magnésio, embora numa concentração menor do que a encontrada nas soluções obtidas com a biomassa sem tratamento, indicando que os íons magnésio também foram trocados pelos íons cromo. Estes resultados estão mostrados na Figura 15.

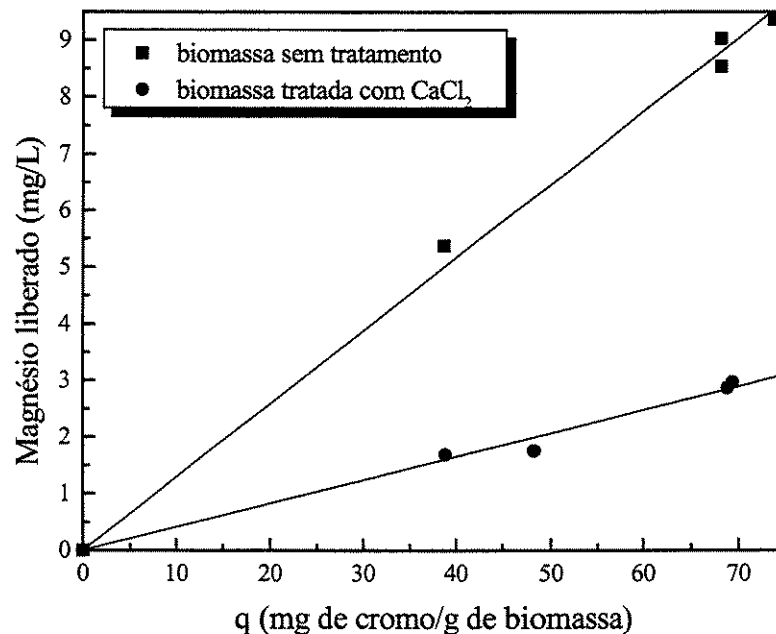


Figura 15 - Magnésio liberado em função do cromo(III) biossorvido

A Figura 16 apresenta o comportamento do pH das soluções em contato com as biomassas submetidas aos tratamentos durante o ensaio de sorção. Para esta avaliação foram selecionadas amostras com diferentes concentrações iniciais de cromo (100, 200 e 500 mg/L). Durante os ensaios de sorção o pH foi corrigido, quando necessário, para um valor em torno de 4,0 (degrau entre alguns pontos consecutivos na Figura 16).

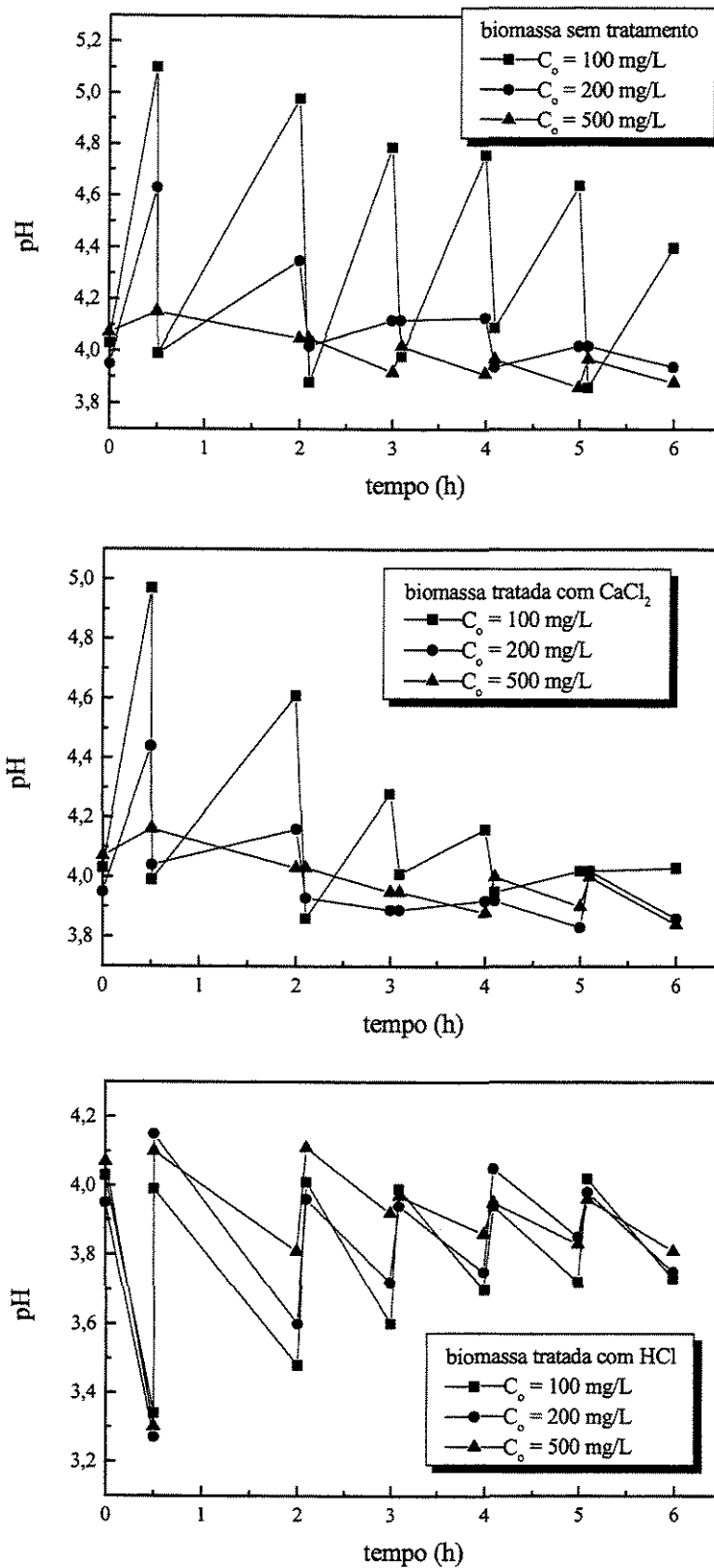


Figura 16 - Influência da forma iônica da biomassa no comportamento do pH da solução durante a biossorção do cromo(III) pela alga marinha *Sargassum* sp.

Para a biomassa sem tratamento, o comportamento do pH da solução foi dependente da concentração inicial de cromo, sendo que para a amostra com a mais baixa concentração inicial de cromo o pH sempre aumentou, enquanto que para concentrações maiores, após a primeira hora, o pH tendeu a diminuir.

O comportamento das soluções em contato com a biomassa tratada com cloreto de cálcio foi similar ao da biomassa sem tratamento, com uma tendência de estabilização, das três amostras avaliadas, a partir da terceira hora de ensaio.

O pH das soluções em contato com a biomassa protonada apresentou um comportamento bem diferente. Desde o início do ensaio o pH das soluções sempre diminuiu, independente da concentração inicial de cromo, certamente pela liberação dos prótons inicialmente ligados à biomassa.

IV.1.3.4 – Tratamento dos Dados de Equilíbrio

Em função dos resultados apresentados em IV.1.3.1 e IV.1.3.2, foram selecionadas as condições de pH e temperatura que seriam posteriormente utilizadas no sistema contínuo de bioissorção do cromo(III) pela alga marinha *Sargassum* sp. em coluna de leito fixo. Estas condições seriam, em princípio, pH 4, pois neste valor de pH a biomassa apresentou capacidades de bioissorção de cromo(III) consideravelmente maiores, em qualquer temperatura ou concentração de equilíbrio; temperatura de 30°C, próxima à ambiente, uma vez que as diferenças apresentadas entre a capacidade de bioissorção de cromo(III) a 30 e 40°C não foram muito significativas para concentrações de equilíbrio menores que 50 mg/L, concentração muito superior à que se espera encontrar num efluente real de curtume a ser tratado, após o método convencional de precipitação.

Contudo, nos primeiros testes realizados em coluna de leito fixo, como a solução de sulfato de cromo e potássio (50 mg/L) apresentava um pH de 3,5, o mesmo teve seu valor corrigido para 4 utilizando uma solução de hidróxido de sódio. Esta correção provocou a precipitação de cromo, que pôde ser visualizada e confirmada pela alta

capacidade de bioadsorção apresentada pela biomassa nestes testes (resultados apresentados em IV.2, Figura 18).

Assim, foi obtida uma isoterma em pH 3,5 e 30°C, para que a solução a ser utilizada como alimentação da coluna não precisasse ter o valor de seu pH corrigido. A utilização da solução de sulfato de cromo e potássio sem a correção de pH evitou a formação do precipitado de cromo.

Os dados de equilíbrio do sistema de bioadsorção do cromo(III) pela alga marinha *Sargassum* sp. em pH 3,5 a 30°C e a curva do modelo da isoterma de Langmuir obtida pelo ajuste dos dados experimentais estão apresentados na Figura 17.

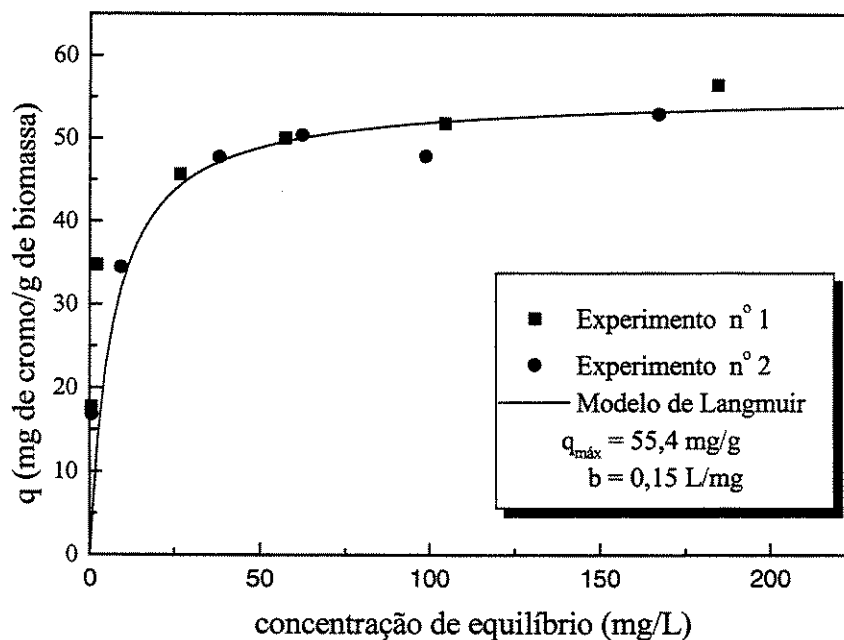


Figura 17 - Dados de equilíbrio do sistema da bioadsorção do cromo(III) pela alga marinha *Sargassum* sp. pH = 3,5; temperatura = 30°C

Os parâmetros da isoterma de Langmuir (Equação 4), $q_{máx}$ e b , foram obtidos empregando o método da Máxima Verossimilhança (VALKÓ e VAJDA, 1987; VAMOS e HAAS, 1994), que minimiza uma função objetivo, levando em conta os erros envolvidos nas medidas das variáveis dependentes e independentes, diferente do método dos mínimos

quadrados, normalmente utilizado, cuja função objetivo a ser minimizada considera apenas as variáveis dependentes. O programa computacional utilizado foi adaptado do original de STRAGEVITCH e D'ÁVILA (1997).

Os valores obtidos para $q_{máx}$ e b foram 55,4 mg/g e 0,15 L/g, respectivamente. KRATOCHVIL e VOLESKY (1998) apresentaram um resumo da capacidade de bioissorção dos principais tipos de biomassa utilizadas na remoção de metais (Tabela 2). O valor da capacidade máxima de bioissorção de cromo pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp. encontrado neste trabalho (55,4 mg/g = 2,13 meq/g), encontra-se dentro da faixa encontrada para este tipo de biomassa (2-2,3 meq/g).

IV.2 – DINÂMICA DA BIOSSORÇÃO DO CROMO(III) PELA ALGA MARINHA *SARGASSUM* SP. EM COLUNA DE LEITO FIXO

Neste item serão apresentados os resultados experimentais e a simulação do modelo empregado para descrever a dinâmica da sorção do cromo em coluna de leito fixo pela alga marinha *Sargassum* sp.

Nestes ensaios foram avaliados os efeitos do tamanho e da forma iônica do bioissorvente sobre a capacidade de bioissorção do cromo(III), bem como a influência da vazão sobre o coeficiente de transferência de massa.

Em função dos resultados apresentados e discutidos em IV.1.3.1 e IV.1.3.2, os primeiros ensaios em coluna de leito fixo foram realizados em pH 4 e temperatura de 30°C.

O pH da solução de sulfato de cromo e potássio (concentração = 44,28 mg/L) utilizada para alimentar a coluna nos primeiros ensaios apresentava pH inferior a 4. Esta solução teve seu pH corrigido com solução de hidróxido de sódio.

Entretanto, durante o ensaio foi verificada a ocorrência de um precipitado de cromo. Este precipitado provocou turbidez na solução, e com o decorrer do ensaio uma parte dele ficava depositado nas mangueiras que transportavam a solução à base da coluna.

Este precipitado ficava retido dentro da coluna, com o bioissorvente atuando como um meio filtrante, uma vez que o efluente que saía da coluna era límpido.

Com o término do ensaio, o bioissorvente foi retirado da coluna, e a presença deste precipitado podia ser visualmente verificada.

A Figura 18 apresenta os resultados obtidos em um destes ensaios.

Quando os resultados apresentados na Figura 18 foram utilizados para calcular a quantidade de cromo bioissorvida no equilíbrio (por meio da Equação 17), o resultado obtido foi de 116,3 mg/g. Utilizando-se a isoterma apresentada na Figura 17, com uma concentração de equilíbrio igual à utilizada na alimentação da coluna, isto é, de 44,28 mg/L, a quantidade de cromo bioissorvida foi de 48,13 mg/g. O valor encontrado neste ensaio foi, portanto, 141,7% superior ao valor calculado pela isoterma.

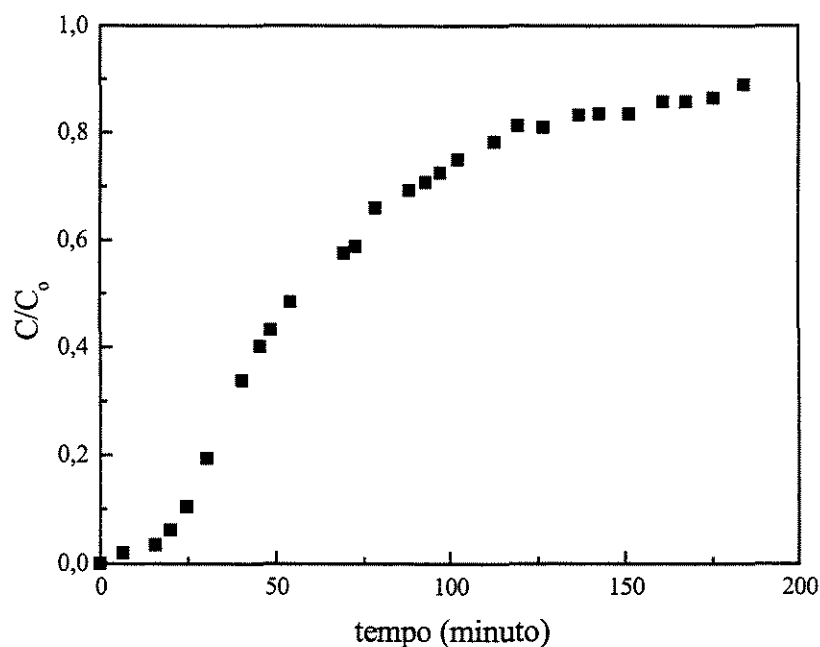


Figura 18 – Curva de ruptura do ensaio realizado em pH 4
 $C_0 = 44,28$ mg/L; $\rho_L = 72,87$ g/L; $L = 15,6$ cm; $\varepsilon_L = 0,82$; $Q = 4,0$ mL/min

O fato da isoterma apresentada na Figura 17 ter sido obtida em pH 3,5 e não em pH 4, não justifica este aumento acentuado da capacidade de bioissorção, principalmente na concentração utilizada no ensaio.

Portanto, a grande capacidade de bioadsorção obtida neste ensaio foi alcançada não apenas por bioadsorção, mas também pela retenção do precipitado observado.

Se por um lado a utilização de um pH que provoque precipitação, levando a biomassa a reter o metal tanto por bioadsorção como por filtração, pode ser encarada como uma vantagem do ponto de vista operacional, por outro impede o estudo da bioadsorção, pois não se pode quantificar quanto do metal foi retido por bioadsorção ou por filtração.

Para evitar a precipitação, que impede a avaliação da capacidade bioadsorptiva da biomassa, os ensaios posteriores foram realizados sem correção do pH. O pH da solução de sulfato de cromo e potássio nestes ensaios variou de 3,5 a 3,8.

O primeiro ensaio realizado sem correção de pH foi conduzido com uma densidade de leito (massa de bioadsorvente/volume de leito) igual a 72,71 g/L. Os resultados experimentais deste ensaio e a simulação obtida pelo modelo estão apresentados na Figura 19.

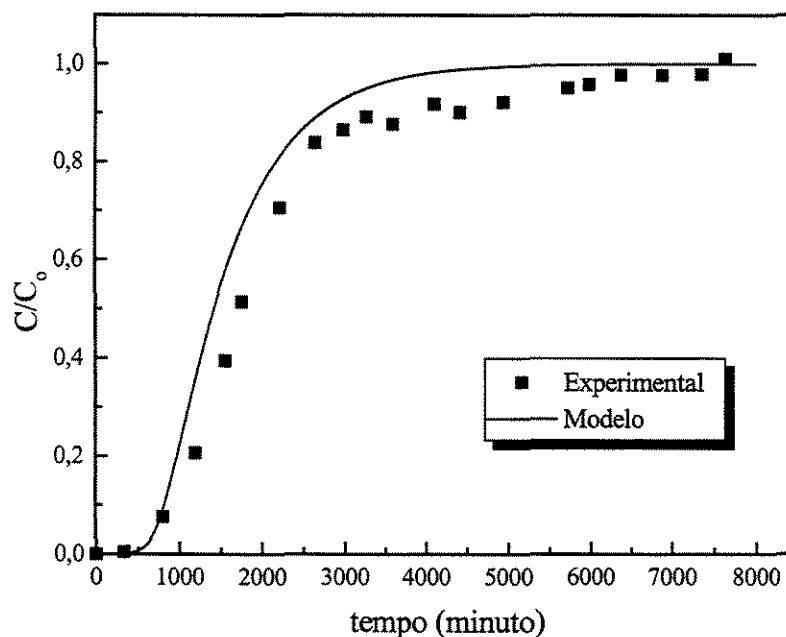


Figura 19 – Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para $\rho_L = 72,71$ g/L
 $C_o = 52,03$ mg/L; $\varepsilon_L = 0,82$; $Q = 8,0$ mL/min

Pode-se observar pela Figura 19 que foi necessário um tempo de 7640 minutos (5,3 dias) para que a coluna ficasse saturada. Em função do longo tempo de ensaio, que consumiu uma considerável quantidade de solução de alimentação e gerou um grande

volume de efluente, todos os ensaios seguintes foram realizados com uma densidade de leito igual a 42,46 g/L.

A Figura 20 apresenta os resultados de um ensaio realizado em condições semelhantes às do ensaio apresentado na Figura 19, com exceção da densidade e porosidade do leito.

As Figuras 19 e 20 mostram ainda que, independentemente da densidade de leito empregada, o modelo utilizado foi capaz de simular a biossorção do cromo(III) em coluna de leito fixo pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp.

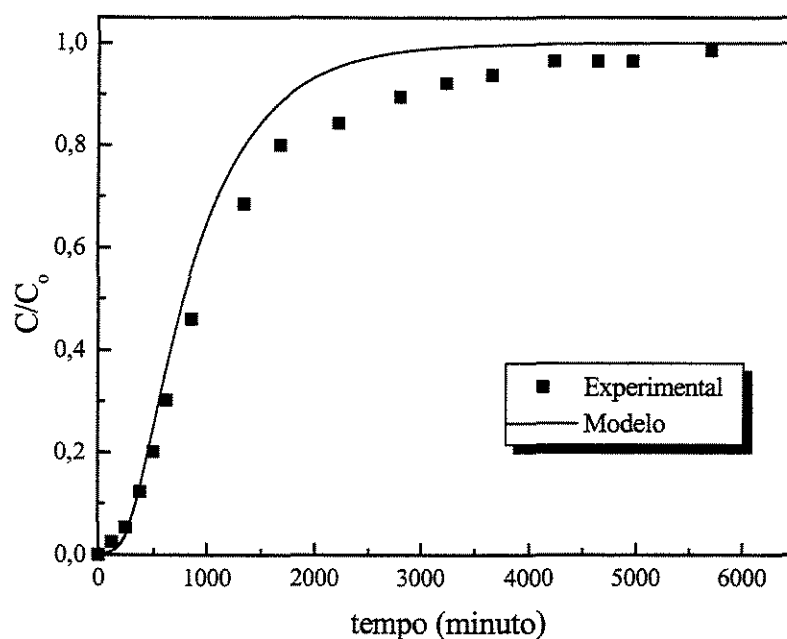


Figura 20 – Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para $\rho_L = 42,46$ g/L
 $C_o = 53,46$ mg/L; $\varepsilon_L = 0,90$; $Q = 8,0$ mL/min

A Tabela 4 apresenta os parâmetros do modelo, coeficiente de transferência de massa (K) e coeficiente de dispersão axial (D_L), obtidos pelo ajuste dos dados experimentais destes dois ensaios e os desvios percentuais entre a capacidade de biossorção de cromo no equilíbrio (q_{eq}) calculada por meio das curvas de ruptura experimentais e pela isoterma utilizada no modelo.

Tabela 4 – Parâmetros do modelo e desvios entre os valores de q_{eq} dos ensaios com diferentes densidades de leito

Biomassa	ρ_L (g/L)	ε	$K \times 10^3$ (min ⁻¹)	$D_L \times 10^4$ (cm ² /min)	q_{eq} (exp.) (mg/g)	q_{eq} (mod.) (mg/g)	Desvio (%)
Inteira	72,71	0,82	1,412	1,671	63,18	49,09	22,30
Inteira	42,46	0,90	1,841	0,954	68,30	49,24	27,91

Os dados experimentais apresentados na Figura 19 e na Figura 20 estão agrupados e apresentados na Figura 21, na qual pode-se verificar melhor a redução do tempo do ensaio obtida com a redução da densidade do leito.

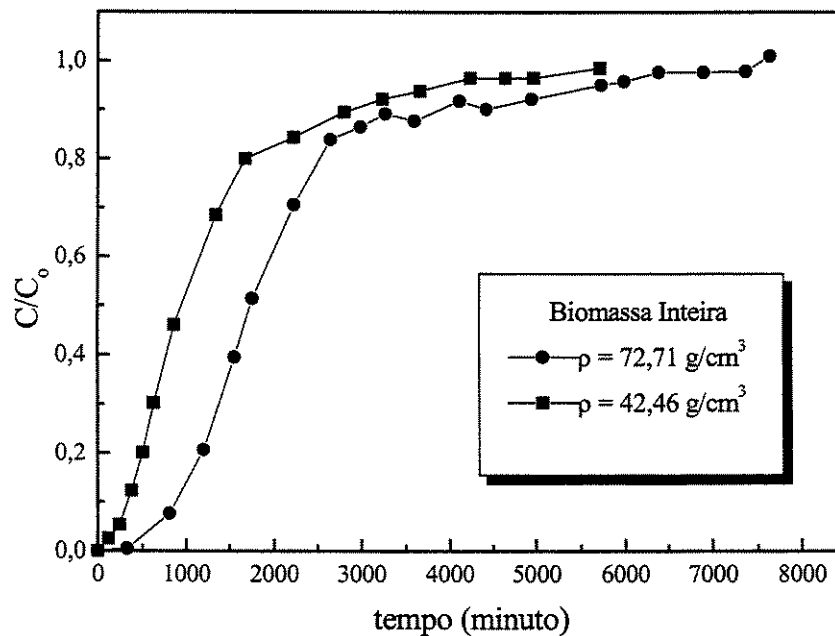


Figura 21 - Efeito da densidade do leito sobre a duração dos ensaios

IV.2.1 – Efeito do Tamanho da Partícula Biossorvente sobre Biossorção de Cromo(III) em Coluna de Leito Fixo pela Biomassa da Alga Marinha *Sargassum* sp.

As Figuras 22 e 23 apresentam as curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo para a coluna operando com a biomassa inteira e particulada, respectivamente.

Pelo exame das Figuras 22 e 23 pode-se verificar que o modelo proposto para simular a biossorção do cromo em coluna de leito fixo pela alga marinha *Sargassum* sp. foi eficiente tanto para a biomassa inteira como para a particulada.

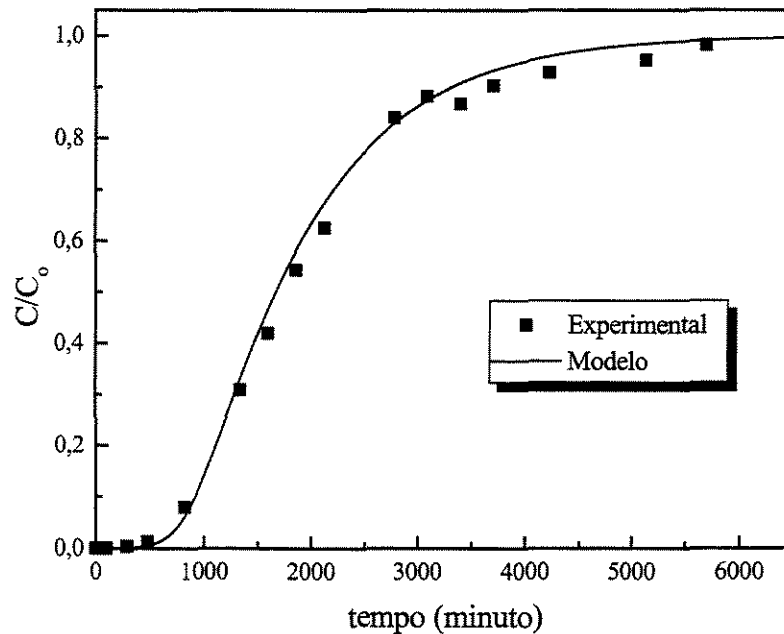


Figura 22 - Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para a coluna operando com biomassa inteira

$$\rho_L = 42,46 \text{ g/L}; C_o = 51,87 \text{ mg/L}; \varepsilon_L = 0,90; Q = 4,0 \text{ mL/min}$$

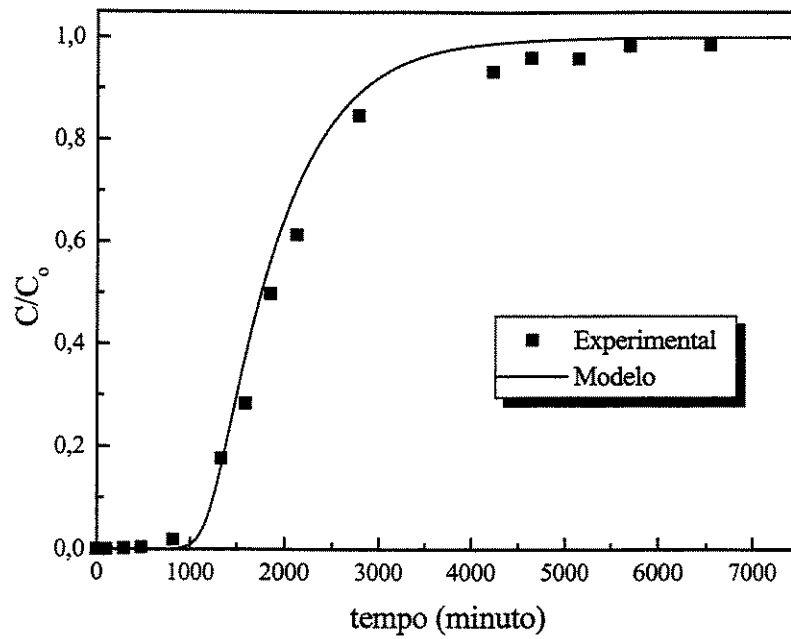


Figura 23 - Curvas de ruptura experimental e simulada pelo modelo para a coluna operando com biomassa particulada

$$\rho_L = 42,46 \text{ g/L}; C_o = 51,87 \text{ mg/L}; \varepsilon_L = 0,90; Q = 4,0 \text{ mL/min}$$

A Tabela 5 apresenta os parâmetros do modelo obtidos pelo ajuste dos dados experimentais dos ensaios com biomassa inteira e particulada e os desvios percentuais entre a capacidade de biossorção de cromo no equilíbrio (q_{eq}) calculada por meio das curvas de ruptura experimentais e pela isoterma utilizada no modelo.

Tabela 5 – Parâmetros do modelo e desvios entre os valores de q_{eq} dos ensaios com biomassa inteira e biomassa particulada

Biomassa	$K \times 10^3$ (min^{-1})	$D_L \times 10^4$ (cm^2/min)	q_{eq} (exp.) (mg/g)	q_{eq} (mod.) (mg/g)	Desvio (%)
Inteira	1,114	1,631	52,69	49,07	6,86
Particulada	1,723	1,151	55,40	49,07	12,90

Quanto ao efeito do tamanho da partícula biossorvente sobre a capacidade de biossorção de cromo(III), este pode ser melhor avaliado se as curvas experimentais

apresentadas nas Figuras 22 e 23 forem agrupadas em uma única figura. A Figura 24 apresenta esta comparação.

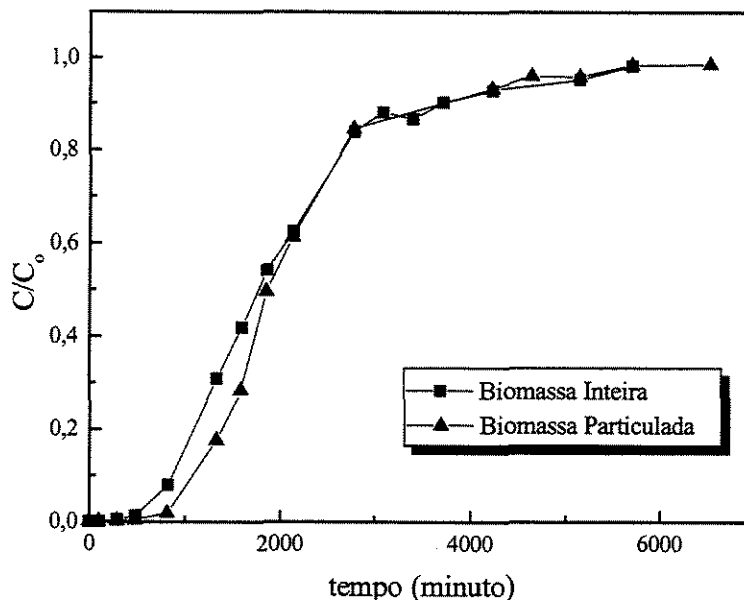


Figura 24 - Efeito do tamanho da partícula bioadsorvente sobre a capacidade de bioadsorção de cromo(III) pela alga marinha *Sargassum* sp. em coluna de leito fixo

Nos resultados referentes ao sistema em batelada, a biomassa particulada apresentou um comportamento semelhante ao da biomassa inteira, tanto em taxa de bioadsorção de cromo como em quantidade de cromo bioadsorvida (Figura 10). Este mesmo comportamento foi observado em sistema contínuo.

Além dos erros experimentais envolvidos nos ensaios, uma maior quantidade de caules poderia estar presente na coluna empacotada com biomassa inteira. A estrutura das algas marinhas não é homogênea, apresentando caules e folhas que diferem em composição. Esta diferença na composição pode levar à diferenças de capacidades de bioadsorção entre os caules e as folhas, que podem explicar a diferença apresentada entre a quantidade de cromo bioadsorvida pela coluna empacotada com biomassa inteira em relação à coluna empacotada com biomassa particulada (em torno de 5%).

A diferença encontrada na porosidade dos dois tipos de leito (0,90 para o leito com biomassa inteira e 0,87 para o leito com biomassa particulada) ajuda a reforçar a hipótese

de maior quantidade de caules para o sistema com biomassa inteira, pois estes possuem maior densidade que as folhas.

IV.2.2 – Efeito da Forma Iônica do Biossorvente sobre Biossorção de Cromo(III) em Coluna de Leito Fixo pela Biomassa da Alga Marinha *Sargassum* sp.

Foram realizados três ensaios nas mesmas condições experimentais, com exceção da forma iônica do biossorvente, para verificar o efeito que os tratamentos realizados na biomassa provocariam na capacidade de biossorção do cromo(III). As Figuras 25, 26 e 27 apresentam as curvas de ruptura experimentais e as simuladas pelo modelo para as colunas empacotadas com biomassa sem tratamento, tratada com solução de cloreto de cálcio e tratada com solução de ácido clorídrico, respectivamente.

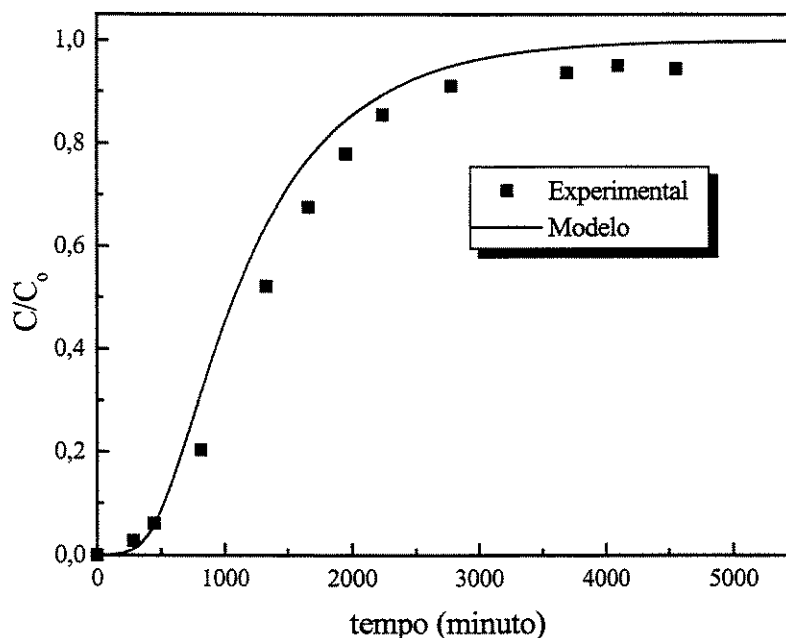


Figura 25 - Curvas de ruptura da coluna empacotada com biomassa inteira sem tratamento
 $\rho_L = 42,46$ g/L; $C_o = 52,77$ mg/L; $\varepsilon_L = 0,90$; $Q = 6,0$ mL/min

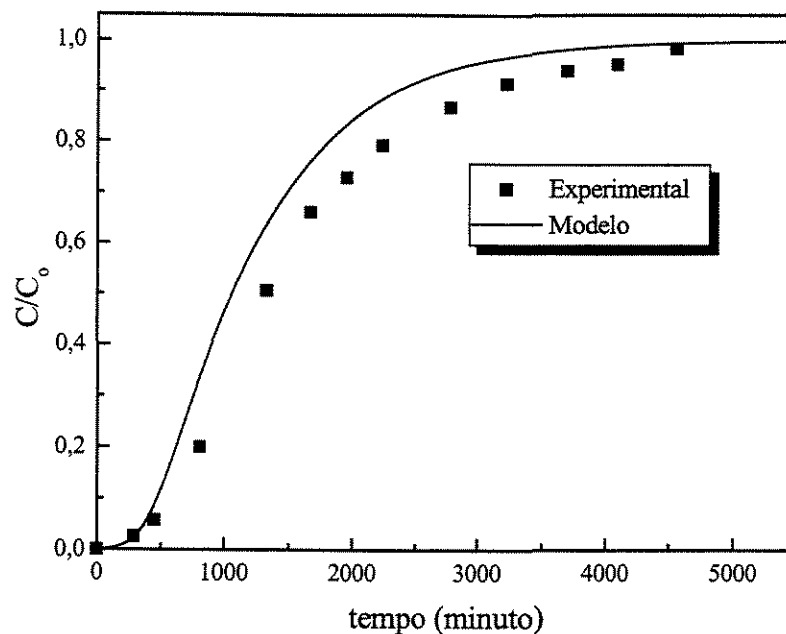


Figura 26 - Curvas de ruptura da coluna empacotada com biomassa inteira tratada com solução de cloreto de cálcio
 $\rho_L = 42,46 \text{ g/L}$; $C_o = 52,77 \text{ mg/L}$; $\varepsilon_L = 0,90$; $Q = 6,0 \text{ mL/min}$

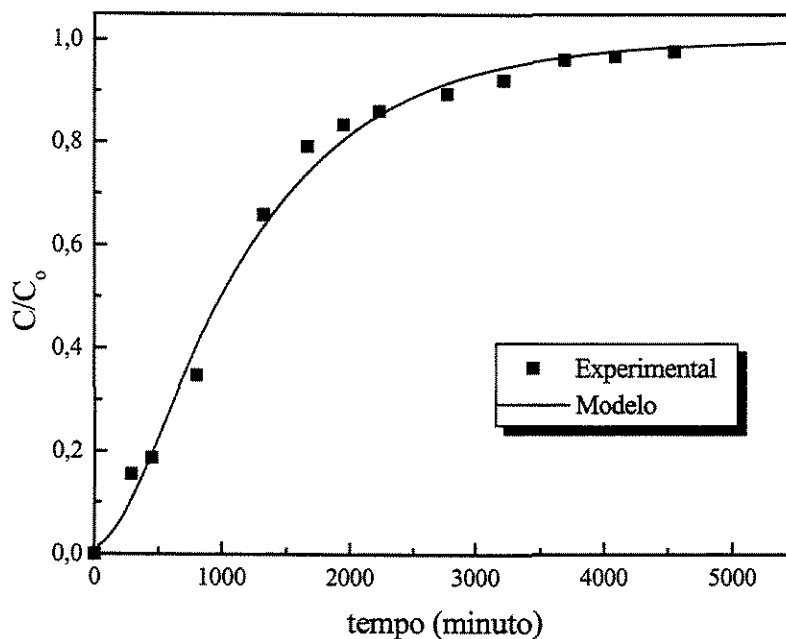


Figura 27 - Curvas de ruptura da coluna empacotada com biomassa inteira tratada com solução de ácido clorídrico
 $\rho_L = 42,46 \text{ g/L}$; $C_o = 52,77 \text{ mg/L}$; $\varepsilon_L = 0,90$; $Q = 6,0 \text{ mL/min}$

A Tabela 6 apresenta os parâmetros do modelo obtidos pelo ajuste dos dados experimentais dos ensaios com biomassa *in natura* (sem tratamento) e com as biomassas tratadas, e os desvios percentuais entre a capacidade de bioadsorção de cromo no equilíbrio (q_{eq}) calculada por meio das curvas de ruptura experimentais e pela isoterma utilizada no modelo.

Os resultados apresentados nas Figuras 25, 26, 27 e na Tabela 6 mostram que o modelo utilizado para descrever a bioadsorção do cromo(III) em sistema contínuo ajustou-se bem aos resultados experimentais obtidos com as colunas empacotadas com a biomassa sem tratamento e tratada com cloreto de cálcio. Contudo, ele ajustou-se melhor aos resultados obtidos com a coluna empacotada com biomassa tratada com ácido clorídrico.

Tabela 6 – Parâmetros do modelo e desvios entre os valores de q_{eq} dos ensaios com biomassa inteira sem tratamento e tratada

Biomassa	$K \times 10^3$ (min^{-1})	$D_L \times 10^4$ (cm^2/min)	q_{eq} (exp.) (mg/g)	q_{eq} (mod.) (mg/g)	Desvio (%)
Sem tratamento	1,502	1,191	60,11	49,17	18,20
Tratada com CaCl_2	1,392	1,397	62,31	49,17	21,10
Tratada com HCl	1,097	1,369	49,49	49,17	0,65

Este comportamento pode ser explicado levando em consideração dois pontos importantes. Primeiro, que a quantidade de cromo bioadsorvida calculada pelo modelo é obtida pela equação da isoterma incorporada ao mesmo. Para a obtenção de todas as curvas de ruptura simuladas, foi utilizada a isoterma de Langmuir ajustada aos dados de equilíbrio obtidos com a biomassa sem tratamento (Figura 17).

Avaliando-se a isoterma obtida para a biomassa tratada com ácido clorídrico, verifica-se que esta apresenta uma menor capacidade de bioadsorção de cromo quando

comparada à biomassa sem tratamento (Figura 14). Estes resultados foram confirmados no sistema contínuo (Figura 29; Tabelas 6 e 7).

Segundo, que pelos resultados apresentados nas Tabelas 4, 5 e 6 os valores de cromo bioissorvidos no equilíbrio (q_{eq}) obtidos experimentalmente foram sempre maiores que os obtidos pelo modelo, ou seja, a biomassa foi capaz de bioissorver uma quantidade maior de cromo em sistema contínuo do que em batelada, indicando que o equilíbrio foi estabelecido de forma diferente nos dois tipos de sistemas.

Como a troca iônica é um importante mecanismo envolvido na bioissorção do cromo, a bioissorção deste provoca a liberação de outros íons originalmente presentes na biomassa. Na obtenção dos dados de equilíbrio em batelada estes íons trocados permaneciam em solução, podendo interferir negativamente na bioissorção do cromo. Em sistema contínuo estes íons liberados foram arrastados no início da operação da coluna (Figura 28), não interferindo no processo de troca, provocando um aumento de capacidade de bioissorção, quando comparado ao sistema em batelada.

Esta diferença nas condições de equilíbrio podem explicar, além dos erros experimentais envolvidos, os desvios observados entre os valores de cromo bioissorvido calculados por meio das curvas de ruptura experimentais e os valores calculados pela curvas geradas pela simulação, pois a representação apropriada dos dados de equilíbrio, por meio de isotermas ou expressões matemáticas que descrevam a cinética de sorção, é uma condição necessária para que um modelo represente com sucesso a simulação de operação de uma coluna de leito fixo (ERNEST *et al.*, 1997).

Assim, como o modelo utilizou a isoterma da biomassa sem tratamento, com maior capacidade de bioissorção de cromo que a biomassa tratada com ácido clorídrico, para simular os resultados obtidos numa coluna empacotada com a biomassa tratada, a diferença entre a quantidade de cromo bioissorvida em sistema contínuo e em batelada foi reduzida.

Com exceção do ensaio realizado com biomassa tratada com ácido clorídrico, o desvio médio entre o valor de cromo bioissorvido calculado por meio da curva de ruptura experimental e o valor calculado pela curva gerada pela simulação foi de 19,30%.

Como mencionado anteriormente, o objetivo do tratamento da biomassa com solução de cloreto de cálcio era garantir a ocupação dos sítios exclusivamente pelo íon

Ca^{+2} , pois desta forma seria possível tratar os dados de equilíbrio na forma de isotermas de troca iônica, e não como isotermas de adsorção.

Da mesma forma que os resultados dos ensaios em batelada (Figura 15), os resultados obtidos em sistema contínuo também demonstraram que este objetivo não foi alcançado. Conforme ilustrado na Figura 28, uma quantidade significativa do íon magnésio foi liberada pela alga, principalmente na etapa inicial da adsorção do cromo, indicando que este íon não foi removido da biomassa durante o tratamento com cloreto de cálcio. Logo, o tratamento utilizado neste trabalho mostrou-se inadequado para a remoção total do magnésio.

A utilização de uma solução de cloreto de cálcio mais concentrada, ou um maior tempo de contato com a biomassa, poderiam ser avaliados para a obtenção de uma biomassa com um único tipo de íon a ser trocado.

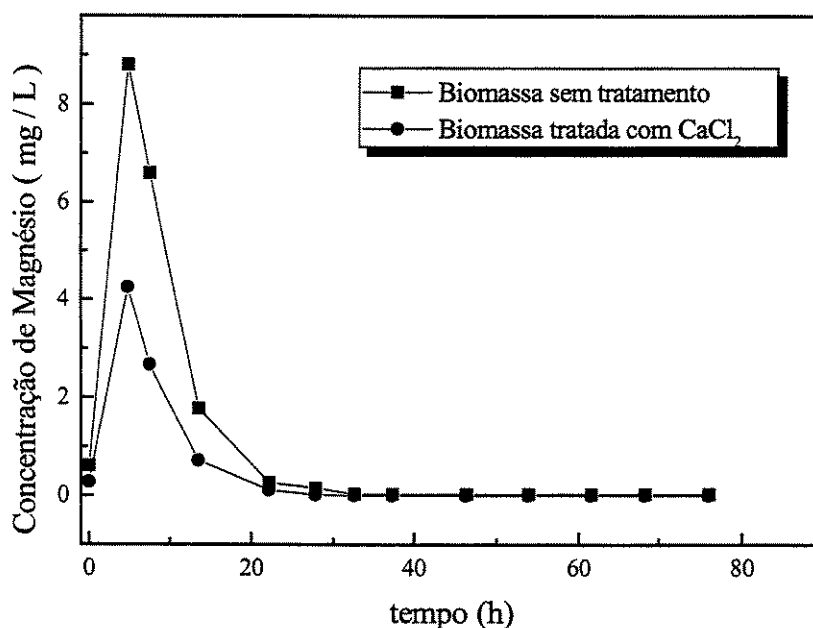


Figura 28 - Concentração de magnésio na saída da coluna

As variações de capacidades de biossorção de cromo pela biomassa causadas pelos tratamentos à que a mesma foi submetida, podem ser melhor visualizadas na Figura 29, que reúne as curvas de ruptura experimentais apresentadas nas Figuras 25, 26 e 27, e na Tabela

7, que mostra os desvios percentuais entre as capacidades de bioissorção de cromo das biomassas submetidas aos tratamentos em relação à biomassa sem tratamento. Esta tabela também apresenta as perdas (percentuais) de massa do bioissorvente provocadas pelos tratamentos.

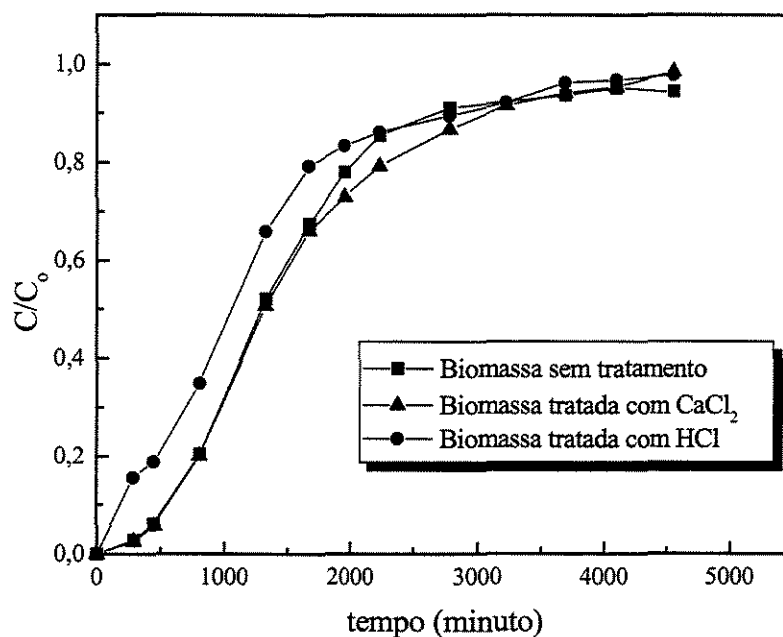


Figura 29 - Efeito da forma iônica do bioissorvente sobre a capacidade de bioissorção de cromo(III) pela alga marinha *Sargassum* sp. em coluna de leito fixo

Tabela 7 - Capacidade bioissorção e perda de massa das biomassas inteiras tratada e sem tratamento

BIOMASSA	Capacidade de bioissorção de cromo no equilíbrio (mg/g)	Diferença de capacidade de bioissorção em relação à biomassa bruta (%)	Perda de massa pós-tratamento (%)
Bruta	60,11	----	----
Tratada com CaCl ₂	62,31	+3,7	4
Tratada com HCl	49,49	-17,7	22

O tratamento que utilizou solução de cloreto de cálcio teve pouca influência sobre a capacidade de sorção do cromo mas, por outro lado, não provocou uma perda de massa do bioissorvente significativa, já que os 4% de perda de massa incluem também as possíveis perdas de massa durante o processo de filtração da biomassa.

O tratamento da alga com solução de ácido clorídrico foi feito com o objetivo de verificar o efeito de soluções normalmente utilizadas na dessorção do metal retido (ácidos minerais diluídos) sobre a bioissorção do metal, uma vez que uma coluna de bioissorção pode operar em vários ciclos sorção/dessorção.

Este tratamento mostrou-se bastante agressivo, pois além de causar uma perda significativa de massa (em torno de 22%), provocou uma diminuição na capacidade de bioissorção do cromo em relação à biomassa bruta (17,7%), indicando degeneração de alguns sítios de ligação da alga e/ou que os mesmos não estavam mais disponíveis para o cromo.

A perda total da capacidade de bioissorção da alga protonada (perda de massa + sítios degenerados/ indisponíveis) foi da ordem de 35% em relação à biomassa bruta.

Resultados semelhantes foram obtidos por KRATOCHVIL *et al.* (1997), que utilizaram a alga *Sargassum fluitans*, tratada com solução de cloreto de cálcio (1% p/v), para a remoção de cobre em uma coluna de bioissorção. Após a recuperação do cobre, com o emprego de uma solução de ácido clorídrico (0,1 M), a biomassa foi submetida a um novo ciclo de sorção, verificando-se uma perda de capacidade de sorção de 30% em relação ao primeiro ciclo.

Verificou-se, assim, a necessidade de se avaliar outros tipos de soluções eluentes menos agressivas à biomassa, que provoquem menores perdas de capacidade de sorção.

IV.2.3 – Avaliação do Coeficiente de Dispersão Axial (D_L)

O coeficiente de dispersão axial é um dos parâmetros do modelo proposto para descrever a dinâmica de bioissorção do cromo em coluna de leito fixo. Para avaliar o efeito deste coeficiente sobre as curvas geradas pela simulação, variou-se o valor de D_L de 10^{-4} a 10^6 cm²/min. Os resultados obtidos nestas simulações estão apresentados na Figura 30.

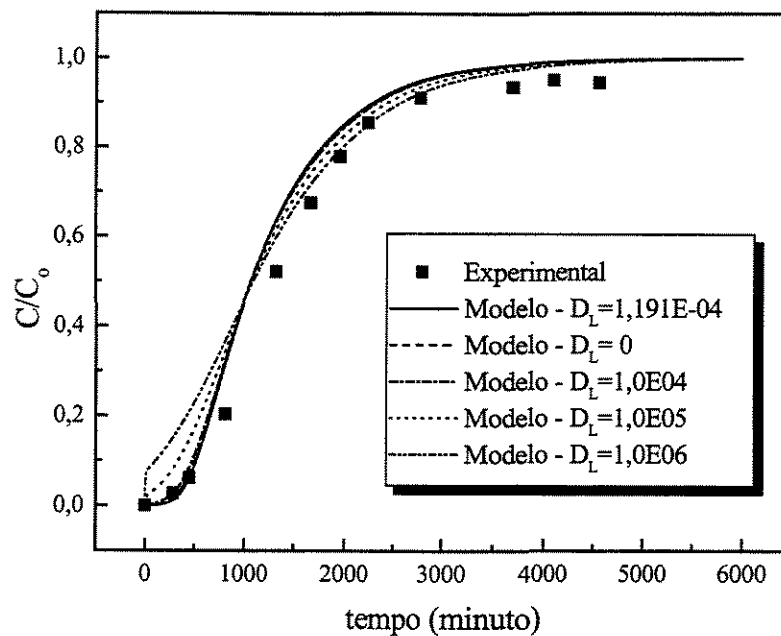


Figura 30 – Efeito do coeficiente de dispersão axial sobre as curvas de ruptura

Os resultados apresentados na Figura 30 demonstraram que, para as condições de operação deste trabalho, o coeficiente de dispersão axial pode ser desprezado, pois mesmo uma grande variação deste parâmetro não provocou efeito significativo sobre as curvas de ruptura.

A contribuição do efeito da dispersão axial também pode ser avaliada pela razão entre o comprimento do leito e o diâmetro da partícula (item II.2.5.1.1).

Como o comportamento das curvas de ruptura para as colunas que operaram com a biomassa inteira e particulada foram similares (Figura 24), a avaliação do efeito da dispersão axial foi feita considerando-se o tamanho da biomassa particulada (diâmetro da partícula = 2,2 mm). O comprimento do leito foi de 30,6 cm, e a razão comprimento do leito/diâmetro da partícula para o sistema foi de 139 (> 100). Assim, pode-se novamente constatar que, para as condições de operação utilizadas neste trabalho, os efeitos da dispersão axial podem ser desprezados, com a coluna apresentando um comportamento “plug flow”.

IV.2.4 – Avaliação do Coeficiente de Transferência de Massa (K)

Os resultados até agora apresentados para as colunas empacotadas com a biomassa inteira e sem tratamento foram obtidos nas vazões de 4 mL/min (Figura 22), 6 mL/min (Figura 25) e 8 mL/min (Figura 20). Os resultados das curvas de ruptura, experimental e simuladas pelo modelo, obtidas para uma vazão de 2 mL/min estão mostradas na Figura 31. Assim, o tempo de residência dos experimentos variou de 21 minutos (para $Q = 8$ mL/min) a 85 minutos (para $Q = 2$ mL/min).

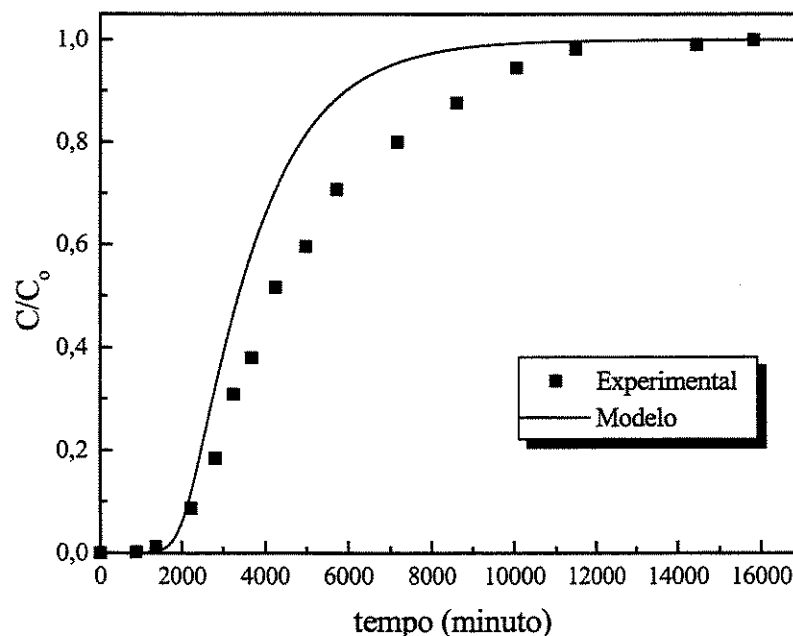


Figura 31 - Curvas de ruptura da coluna empacotada com biomassa inteira sem tratamento para $Q = 2,0$ mL/min
 $\rho_L = 42,46$ g/L; $C_o = 54,12$ mg/L; $\varepsilon_L = 0,90$

A Tabela 8 apresenta os parâmetros dos modelos e os desvios percentuais entre os valores da capacidade de biossorção de cromo no equilíbrio (q_{eq}) calculada por meio das curvas de ruptura experimentais e pela isoterma utilizada no modelo.

Tabela 8 – Parâmetros do modelo e desvios entre os valores de q_{eq} do ensaios com biomassa sem tratamento e $Q = 2,0$ mL/min

Biomassa	$K \times 10^3$ (min^{-1})	$D_L \times 10^4$ (cm^2/min)	q_{eq} (exp.) (mg/g)	q_{eq} (mod.) (mg/g)	Desvio (%)
Inteira	0,715	1,602	66,48	49,30	25,83

O efeito que o coeficiente de transferência de massa provocou sobre o comportamento das curvas de ruptura está apresentado na Figura 32. Nesta figura estão representadas as curvas de ruptura obtidas com os parâmetros otimizados apresentados na Tabela 5 (para os dados experimentais apresentados na Figura 22) e com diferentes valores do coeficiente de transferência de massa.

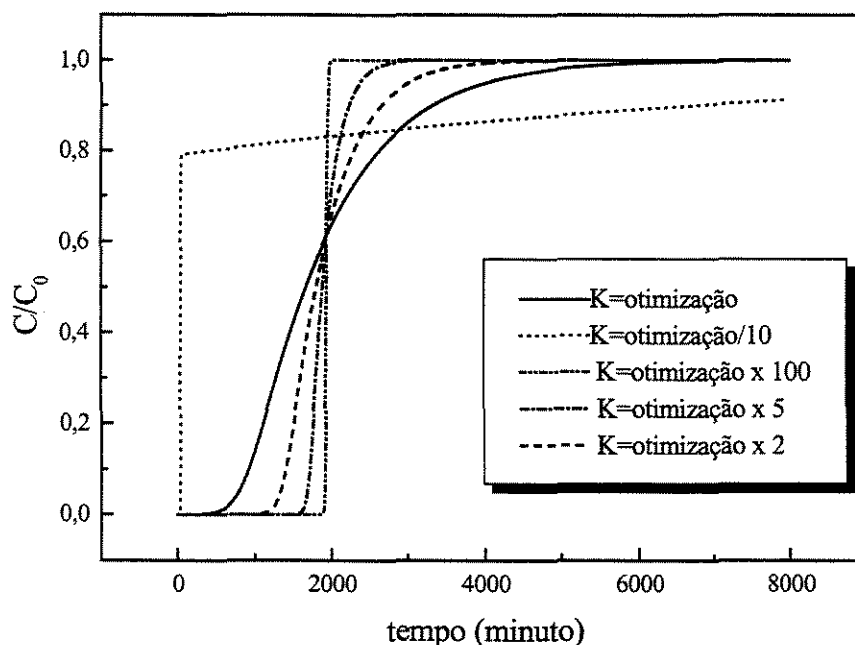


Figura 32 – Efeito do coeficiente de transferência de massa sobre as curvas de ruptura

O número de Reynolds dos experimentos variou de 0,11 a 0,44. Assim, foi utilizada a Equação (12) para o cálculo do coeficiente de transferência de massa. Para este cálculo foram utilizadas as seguintes propriedades do fluido e da partícula:

Resultados e Discussão

- $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ (densidade da água à 30°C);
 $D_p = 0,175 \text{ cm}$ (diâmetro característico da partícula – placa plana com $L=0,22 \text{ cm}$);
 $\mu = 8,50\text{E-}03 \text{ g/cm.s}$ (viscosidade da água à 30°C);
 $\varepsilon_L = 0,82$ (porosidade do leito com biomassa particulada);
 $D = 5,95\text{E-}06 \text{ cm}^2/\text{s}$ (coeficiente de difusão molecular do íon Cr^{3+} - Fonte: LIDE e KEHIAIAN, 1996-1997).

Os valores do coeficiente de transferência de massa obtidos pelo ajuste do modelo aos dados experimentais e os obtidos pela Equação (12) estão mostrados na Tabela 9 e na Figura 33.

Tabela 9 – Coeficientes de transferência de massa

Vazão (mL/min)	$K \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}(\text{Eq. 12})$	$K \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}(\text{modelo})$	Desvio (%)
2	0,479	0,715	33,0
4	0,604	1,114	45,8
6	0,691	1,502	54,0
8	0,761	1,841	58,7

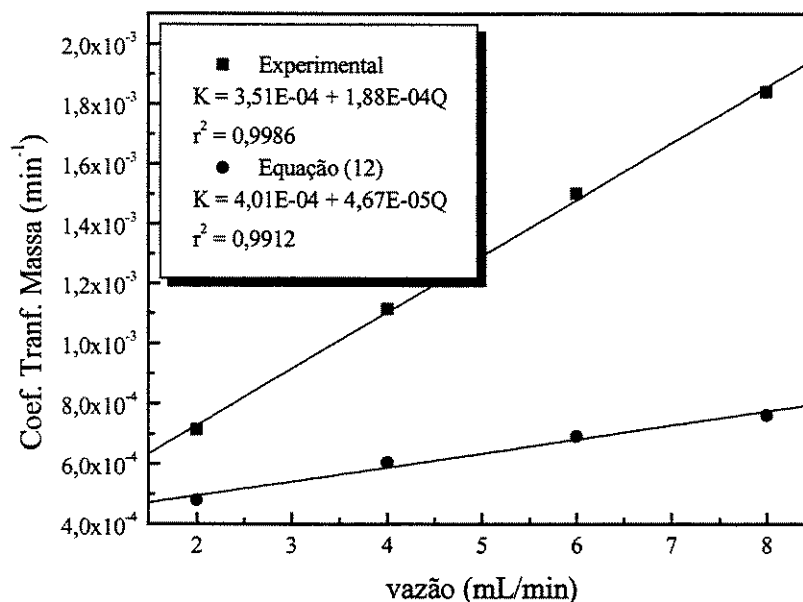


Figura 33 – Variação do coeficiente de transferência de massa com a vazão

Os resultados apresentados na Tabela 9 e Figura 33 confirmam a consistência do modelo proposto, pois além do mesmo representar apropriadamente a dinâmica da bioadsorção do cromo pela alga marinha *Sargassum* sp., estimou, como esperado (LIU e WEBER Jr., 1981), valores crescentes para o coeficiente de transferência de massa com o aumento da vazão volumétrica

Os resultados apresentados na Figura 22 e a curva de ruptura simulada com o valor do coeficiente de transferência de massa obtido utilizando-se a Equação (12) ($K = 0,673 \times 10^{-3}$) estão apresentados na Figura 34.

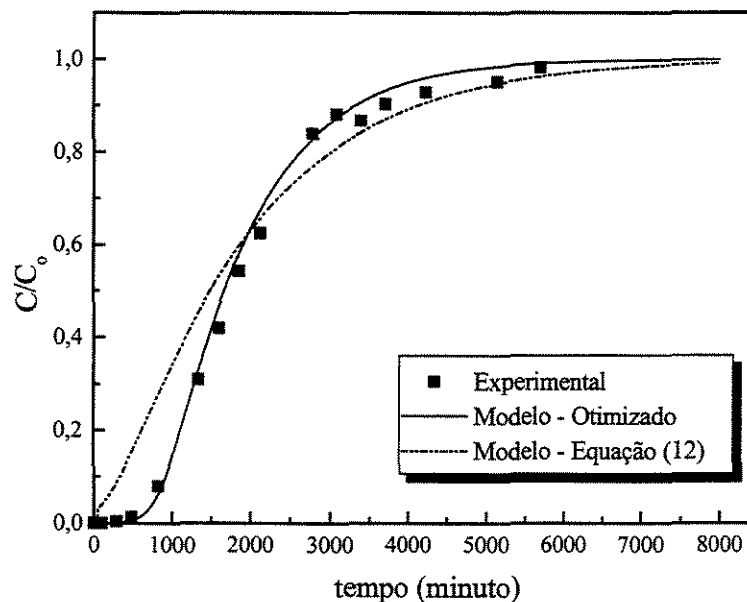


Figura 34 - Curvas de ruptura experimental e simuladas pelo modelo (com diferentes valores de K) para a coluna operando com biomassa inteira
 $\rho_L = 42,46$ g/L; $C_o = 51,87$ mg/L; $\varepsilon_L = 0,90$; $Q = 4,0$ mL/min

IV.2.5 – Bioadsorção de Cromo de um Efluente Real de Curtume pela Alga Marinha *Sargassum* sp. em Coluna de Leito Fixo

Um último ensaio, com efluente real de um curtume, foi realizado para avaliar o sistema de bioadsorção do cromo em coluna de leito fixo com todos os interferentes que este tipo de efluente pode conter (matéria orgânica e diferentes tipos de cátions e ânions).

A curva de ruptura obtida neste ensaio está apresentada na Figura 35.

Pode-se verificar que esta curva de ruptura apresentou um comportamento muito diferente em relação aos ensaios anteriormente apresentados. Contudo, alguns problemas, que não ocorreram quando foi utilizada solução sintética, foram observados neste ensaio.

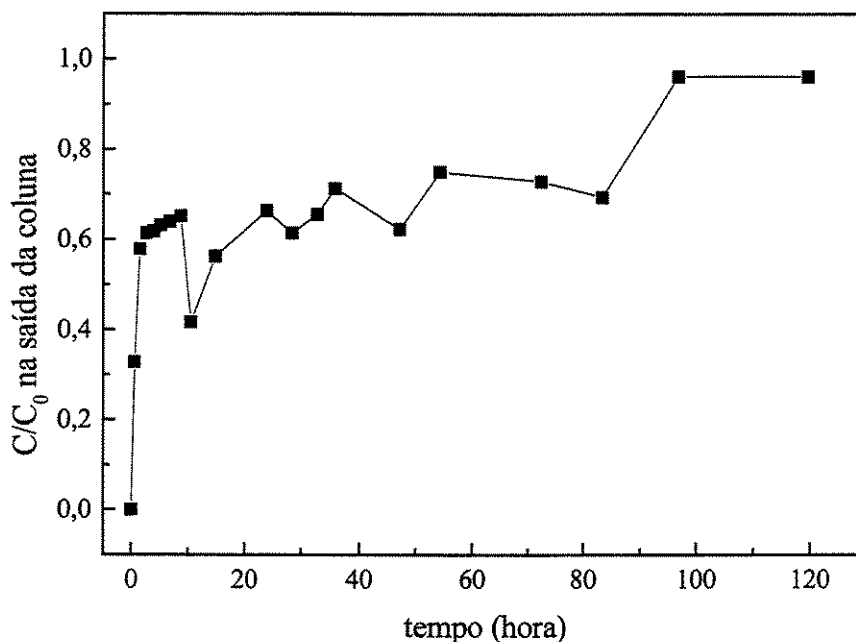


Figura 35 – Curva de ruptura obtida de um efluente real de curtume
 $\rho_L = 42,46$ g/L; $C_o = 0,5 - 2,5$ mg/L; $\varepsilon_L = 0,90$; $Q = 8,0$ mL/min

Um dos problemas encontrados neste ensaio foi a falta de homogeneidade da solução que alimentava a coluna. O efluente utilizado foi coletado após a operação de precipitação, da parte superior do sedimentador. Contudo, este efluente continha uma grande quantidade de precipitado de cromo. Apesar de ter sido utilizado um sistema de agitação para promover uma alimentação com concentração constante, ele não foi eficiente, pois amostras da solução de alimentação retiradas durante o ensaio revelaram uma grande variação da concentração de cromo (0,5 – 2,5 mg/L).

Além disso, este precipitado acumulava-se na mangueira que conduzia a solução de alimentação até a coluna. À medida que o ensaio prosseguia, uma certa quantidade de ar acumulava-se na mangueira. Quando este ar era forçado a sair da mangueira, ele arrastava

consigo o precipitado acumulado na mesma, provocando uma variação na concentração de entrada da coluna, não detectada pelas análises.

A falta de homogeneidade da solução de alimentação da coluna, sem dúvida foi responsável pelo comportamento oscilatório apresentado pela curva de ruptura do efluente real.

Outro fato observado durante as análises realizadas nas amostras do efluente da coluna, é que elas continham uma grande quantidade de íons sódio. Apesar do efluente não ter sido precisamente avaliado, uma análise preliminar revelou que o mesmo possuía mais de 40000 ppm de sódio.

O íon sódio sempre esteve presente nos ensaios com efluente sintético, uma vez que faz parte da estrutura das algas, podendo ser liberado durante o processo de biossorção do cromo, além de estar presente como impureza. Contudo, o efeito da presença deste íon numa concentração tão elevada, que nestas condições pode ter competido com o íon cromo, não foi avaliado e provavelmente deve ter causado a rápida saturação do biossorvente observada na Figura 35.

V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados apresentados neste trabalho, de forma alguma devem ser vistos como definitivos com relação à utilização da biomassa da alga marinha *Sargassum* sp. como bioissorvente de cromo(III) presente em efluentes industriais. Contudo, estes resultados apontam para o grande potencial desta biomassa para este processo de tratamento.

As principais conclusões advindas deste estudo são relacionadas a seguir:

- a cinética de bioissorção do cromo pela biomassa de *Sargassum* sp. é relativamente rápida, com cerca de 70% da capacidade de bioissorção sendo alcançada em 10 minutos de contato. O tempo de contato de 6 horas foi suficiente para que o equilíbrio fosse atingido;
- a capacidade de bioissorção do cromo da alga marinha *Sargassum* sp., bem como a taxa de sorção, não foram influenciadas pelo tamanho da partícula do bioissorvente utilizado, tanto em batelada como em sistema contínuo;
- o pH desempenhou um papel importante no processo de sorção do cromo pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp.;
- a temperatura, em baixas concentrações de equilíbrio, exerceu uma menor influência, quando comparada à influência do pH, no processo de sorção do cromo pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp.;
- o aumento da capacidade de bioissorção de cromo (III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp. com o aumento do pH e da temperatura, bem como a liberação de íons cálcio e magnésio durante o processo de sorção, indicam que a troca iônica é um importante mecanismo envolvido neste sistema de bioissorção;

- não há uma relação estequiométrica entre os íons cálcio e magnésio liberados com os íons cromo bioissorvidos durante o processo de sorção;
- os dados de equilíbrio da bioissorção do cromo pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp. em batelada podem ser representados pela equação de Langmuir, com seus parâmetros, $q_{máx}$ e b , iguais a 55,4 mg/g e 0,15 L/g, respectivamente;
- o tratamento da biomassa com solução de cloreto de cálcio (1% p/v) não provocou perda de massa do bioissorvente nem de capacidade de bioissorção. Contudo, ele não foi capaz de substituir todos os outros íons originalmente presentes na biomassa;
- o tratamento da biomassa com solução de ácido clorídrico (0,1 M) provocou uma perda de massa do bioissorvente de 22%, uma redução de 17, 7% na capacidade de bioissorção da biomassa, causando uma perda total de capacidade de sorção 35%, quando comparada à biomassa sem tratamento;
- o modelo utilizado para descrever a bioissorção do cromo pela alga marinha *Sargassum* sp. em sistema contínuo em coluna de leito fixo ajustou-se bem aos resultados experimentais obtidos com as colunas empacotadas com a biomassa inteira ou particulada, sem tratamento ou tratada;
- os efeitos da dispersão axial, para as condições de operação utilizadas neste trabalho, podem ser desprezados.

A realização de pesquisas desta natureza pressupõem uma continuidade que objetiva a otimização das condições operacionais testadas e/ou a ampliação de escala do processo, com o intuito de futura transferência de tecnologia para o mercado industrial. Neste sentido, algumas sugestões são apresentadas para continuação do estudo iniciado neste trabalho:

- testar outros tipos de solução (ou condições de tempo e concentração diferentes das que foram utilizadas neste trabalho), que permitam a obtenção de uma biomassa homoiônica, para que outros tipos de isoterma possam ser avaliados na representação dos dados de equilíbrio;
- testar soluções que provoquem menores perdas de capacidade de bioissorção de cromo e que permitam a completa eluição do cromo bioissorvido;
- realizar ensaios com vários ciclos de sorção/dessorção para avaliação da capacidade de reutilização da biomassa;
- validar o modelo proposto em uma coluna de maiores dimensões;
- identificar os principais interferentes presentes no efluente real de curtume e avaliar o efeito que estes interferentes provocam sobre a bioissorção do cromo, em ensaios batelada;
- modificar o módulo experimental utilizado para que o mesmo possa ser utilizado com o efluente real, isto é, empregar um sistema de agitação da alimentação mais eficiente e reduzir a distância entre a alimentação e a entrada da coluna.

VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSU, Z., KUTSAL, T. A bioseparation process for removing lead(II) ions from waste water by using *C. vulgaris*. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v.52, p.109-118, 1991.

ALVES, M. M., GONZÁLEZ BEÇA, C. G., GUEDES DE CARVALHO, R., CASTANHEIRA, J. M., SOL PEREIRA, M. C., VASCONCELOS, L. T. Chromium removal in tannery wastewaters “polishing” by *pinus sylvestris* bark. *Wat. Res.*, v.27, n.8, p.1333-1338, 1993.

AVERY, S., TOBIN, J. M. Mechanism of adsorption of hard and soft metal ions to *Saccharomyces cerevisiae* and influence of hard and soft anions. *Applied and Environmental Microbiology*, v.59, n.9, p.2851-2856, 1993.

BOHART, G. S., ADAMS, E. Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *J. Am. Chem. Soc.*, v.42, p.523-544, 1920.

ÇETINKAYA DÖNMEZ, G., AKSU, Z., ÖZTÜRK, A., KUTSEL, T. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. *Process Biochemistry*, v.34, p.885-892, 1999.

CHUNG, T. J. *Finite element analysis in fluid dynamics*. New York: McGraw-Hill, Inc., 1978, 378 p.

CLAAS, I. C.; MAIA, R. A. *Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtume*. Porto Alegre, SENAI/RS, 1994.

COSTA, A. C. A., FRANÇA, F. P. Biosorption of zinc, cadmium, and copper by a brown seaweed (*Sargassum* sp.) in a continuous fixed-bed laboratory reactor. *Bioseparation*, v.6, p.335-341, 1997.

COSTA, A. C. A., FRANÇA, F. P. Cadmium uptake by biosorbent seaweeds: adsorption isotherms and some process conditions. *Separation Science and Technology*, v.31, n.17, p.2373-2393, 1996.

COSTA, A. C. A., FRANÇA, F. P. The behavior of the microalgae *Tetraselmis chuii* in cadmium-contaminated solutions. *Aquaculture International*, v.6, p.57-66, 1998.

COSTA, A. C. A., GONÇALVES, M. M. M., MESQUITA, L. M. S., GRANATO, M. Tratamento de efluentes para remoção de metais pesados utilizando uma resina biológica. *Metalurgia & Materiais*, v.51, n.446, p.872-877, 1995.

COSTA, A. C. A., LEITE, S. G. F. Metals biosorption by sodium alginate immobilized *Chlorella homosphaera* cells. *Biotechnology Letters*, v.13, n.8, p.559-562, 1991.

COSTA, A. C. A., MESQUITA, L. M. S., TORNOVSKY, J. Batch and continuous heavy metals biosorption by a brown seaweed from a zinc-producing plant. *Minerals Engineering*, v.9, n.8, p.811-824, 1996.

COULSON, J. M., RICHARDSON, J. F. *Chemical Engineering*. 4.ed. Pergamon Press, 1991. v.2, Cap. 4: Flow of fluids through granular beds and packed columns, p.132-173.

CRIST, R. H., MARTIN, J. R., CARR, D., WATSON, J. R., CLARKE, H. J, CRIST, D. R. Interaction of metals and protons with algae. 4. Ion exchange vs adsorption models and a reassessment of Scatchard plots; ion-exchange rates and equilibria compared with calcium alginate. *Environ. Sci. Technol.*, v.28, n.11, p.1859-1866, 1994.

CRIST, R. H., MARTIN, J. R., GUPTILL, P. W., ESLINGER, J. M, CRIST, D. R. Interaction of metals and protons with algae. 2. Ion exchange in adsorption and metal displacement by protons. *Environ. Sci. Technol.*, v.24, n.3, p.337-342, 1990.

CRIST, R. H., OBERHOLSER, K., MCGARRITY, J., CRIST, D. R., JOHNSON, J. K., BRITTSAN, J. M. Interaction of metals and protons with algae. 3. Marine algae, with emphasis on lead and aluminum. *Environ. Sci. Technol.*, v.26, n.3, p.496-502, 1992.

CRIST, R. H., OBERHOLSER, K., SCHWARTZ, D., MARZOFF, J., RYDER, D. Interactions of metals and protons with algae. *Environ. Sci. Technol.*, v.22, n.7, p.755-760, 1988.

CRIST, R. H., OBERHOLSER, K., SHANK, N., NGUYEN, M. Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls. *Environmental Science & Technology*, v.15, n.10, p.1212-1217, 1981.

DANCKWERTS, P. V. Continuous flow systems – distribution of residence times. *Chemical Engineering Science*, v.2, n.1, p.1-13, 1953.

DARNALL, D. W., GREENE, B., HENZI, M. T., HOSEA, J. M., MCPHERSON, R. A., SNEDDON, J., ALEXANDER, M. D. Selective recovery of gold and other metal ions from an algal biomass. *Environ. Sci. Technol.*, v.20, n.2, p.206-208, 1986.

EARY, L. E., RAI, D. Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion. *Environ. Sci. Technol.*, v.22, n.8, p.972-977, 1988.

ERNEST Jr., M. V., WHITLEY, R. D., MA, Z., LINDA WANG N.-H. Effects of mass action equilibria on fixed-bed multicomponent ion-exchange dynamics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.36, p.212-226, 1997.

FOUREST, E., VOLESKY, B. Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by dry biomass of *Sargassum fluitans*. *Environ. Sci. Technol.*, v.30, n.1, p.277-282, 1996.

GADD, G. M. Biosorption. *Chemistry & industry*, v.2, p.421-426, 1990.

GARDEA-TORRESDEY, J. L., BECKER-HAPAK, M. K., HOSEA, J. M., DARNALL, D. W. Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding. *Environ. Sci. Technol.*, v.24, n.9, p.1372-1378, 1990.

GARNHAM, G. W., CODD, G. A., GADD, G. M. Accumulation of cobalt, zinc and manganese by the estuarine green microalga *Chlorella salina* immobilized in alginate microbeads. *Environ. Sci. Technol.*, v.26, n.9, p.1764-1770, 1992.

GARNHAM, G. W., CODD, G. A., GADD, G. M. Accumulation of zirconium by microalgae and cyanobacteria. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, v.39, p.666-672, 1993.

GARNHAM, G. W., GREEN, M. Chromate (VI) uptake by and interactions with cyanobacteria. *Journal of Industrial Microbiology*, v.14, p.247-251, 1995.

GHIORSE, W. C. Applicability of ferromanganese-depositing microorganisms to industrial metal recovery processes. *Biotechnology and Bioengineering Symp.*, v.16, p.141-148, 1986.

GREENE, B., HOSEA, M., MCPHERSON, R., HENZL, M., ALEXANDER, M. D., DARNALL, D. W. Interaction of gold(I) and gold(III) complexes with algal biomass. *Environ. Sci. Technol.*, v.20, n.6, p.627-632, 1986.

GUAN, L., PETERSEN, J. N., JOHNSTONE, D. L., YONGE, D. R., BROUNS, T. M. Equilibrium sorption of Cr^{6+} by a consortia of denitrifying bacteria. *Biotechnology Letters*, v.15, n.7, p.727-732, 1993.

GUIA BRASILEIRO DO COURO, 1995.

GUIBAL, E., ROULPH, C., LE CLOIREC, P. Uranium biosorption by a filamentous fungus *Mucor miehei* pH effect on mechanisms and performances of uptake. *Water Research*, v.26, n.8, p.1139-1145, 1992.

HELFFERICH, F. G. Multicomponent ion exchange in fixed beds: generalized equilibrium theory for systems with constant separation factors. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v.6, n.3, p.362-364, 1967.

HILL, C. G. *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*. New York: John Wiley & Sons, 1977, 594 p.

HOLAN, Z. R., VOLESKY, B. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering*, v.43, p.1001-1009, 1994.

HOLAN, Z. R., VOLESKY, B., PRASETYO, I. Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering*, v.41, p.819-825, 1993.

JANSSON-CHARRIER, M., GUIBAL, E., ROUSSY, J., SURJOUS, R., LE CLOIREC, P. Dynamic removal of uranium by chitosan: influence of operating parameters. *Water Science Technology*, v.34, n.10, p.169-177, 1996.

KLEIN, G., TONDEUR, D., VERMEULEN, T. Multicomponent ion exchange in fixed beds. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v.6, n.3, p.339-351, 1967.

KNAEBEL, K. S. Key properties of adsorbents. *Chemical Engineering*, p.92-102, november 1995.

KONISHI, Y., ASAI, S., MIDOH, Y., OKU, M. Recovery of zinc, cadmium, and lanthanum by biopolymer gel particles of alginic acid. *Separation Science and Technology*, v.28, n.9, p.1691-1702, 1993.

KRATOCHVIL, D., PIMENTEL, P., VOLESKY, B. Removal of trivalent chromium by seaweed biosorbent. *Environ. Sci. Technol.*, v.32, p.2693-2698, 1998.

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

KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B., DEMOPOULOS, G. Optimizing Cu removal/recovery in a biosorption column. *Wat. Res.*, v.31, n.9, p.2327-2339, 1997.

KUYUCAK, N., VOLESKY, B. Accumulation of cobalt by marine alga. *Biotechnology and Bioengineering*, v.33, p.809-814, 1989a.

KUYUCAK, N., VOLESKY, B. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. *Biotechnology Letters*, v.10, n.2, p.137-142, 1988.

KUYUCAK, N., VOLESKY, B. Desorption of cobalt-laden algal. *Biotechnology and Bioengineering*, v.33, p.815-822, 1989b.

LAMPERT, S., QUIZINI, J. R., PISSO, A., SCHEIBE, E. Reutilização de águas de curtume. *Revista do Couro*, n.109, p.25-29, novembro 1995.

LEUSCH, A.;HOLAN, Z. R., VOLESKY, B. Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v.62, p.279-288, 1995.

LIDE, D. R.; KEHLIAIAN, H. V. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 7.ed. CRC Press, 1996-1997.

LIU, K. T.; WEBER JR., W. J. Characterization of mass transfer parameters for adsorber modeling and design. *Jour. Water Poll. Control Fed.*, v.53, n.10, p.1541-1550, 1981.

MATTUSCHKA, B., STRAUBE, G. Biosorption of metals by a waste biomass. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v.58, p.57-63, 1993.

MURALEEDHARAN, T. R., IYENGAR, L., VENKOBACHAR, C. Biosorption: an attractive alternative for metal removal and recovery. *Current Science*, n.61, n.6, p.379-385, 1991.

NAKAJIMA, A., SAKAGUCHI, T. Selective accumulation of heavy metals by microorganisms. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, v.24, p.59-64, 1986.

NOURBAKHS, M., SAG, Y., ÖZER, D., AKSU, Z., ÇAGLAR, A. A comparative study of various biosorbents for removal of chromium(VI) ions from industrial wastewaters. *Process Biochemistry*, v.29, p.1-5, 1994.

- ORTIGÃO, R. R., QUINTANA, F. Digestão anaeróbia de efluentes de curtumes. *Setor Couro*, n.62, p.24-27, abril 1995.
- PANDAY, K. K., PRASAD, G., SINGH, V. N. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption on fly ash-wollastonite. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v.34A, p.367-374, 1984.
- PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. *Serv. Prog. Chem.*, v.5, 1969.
- RAI, D., EARY, L. E., ZACHARA, J. M. Environmental chemistry of chromium. *The Science of the Total Environment*, v.86, p.15-23, 1989.
- RAPOPORT, A. I., MUTER, O. A. Biosorption of hexavalent chromium by yeasts. *Process Biochemistry*, v.30, n.2, p.145-149, 1995.
- REED, B. E., MATSUMOTO, M. R. Modeling cadmium adsorption by activated carbon using the Langmuir and Freundlich isotherm expressions. *Separation Science and Technology*, v.28, n.13&14, p.2179-2195, 1993.
- Revista do Couro (sem autor), p.37-40, 1991.
- SAG, Y., KUTSAL, T. Application of adsorption isotherms to chromium adsorption on *Z. ramigera*. *Biotechnology Letters*, v.11, n.2, p.141-144, 1989.
- SAG, Y., KUTSAL, T. Fully competitive biosorption of chromium(VI) and iron(III) ions from binary metal mixtures by *R. arrhizus*: use of the competitive Langmuir model. *Process Biochemistry*, v.31, n.6, p.573-585, 1996a.
- SAG, Y., KUTSAL, T. The selective biosorption of chromium(VI) and copper(II) ions from binary metal mixtures by *R. arrhizus*. *Process Biochemistry*, v.31, n.6, p.561-572, 1996b.
- SARAVIA, R. A., TAVARES, C. R. G. Utilização de macroalgas como bioadsorventes no tratamento de efluentes de curtumes. In ANAIS ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, I, 1997, Fortaleza. p.232-238.
- SASS, B. M., RAI, D. Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solutions. *Inorg. Chem.*, v.26, p.2228-2232, 1987.
- SCHIEWER, S., VOLESKY, B. Modeling of proton-metal ion exchange in biosorption. *Environmental Science & Technology*, v.29, n.12, p.3049-3058, 1995.
- SCHIEWER, S., VOLESKY, B. Modeling multi-metal ion exchange in biosorption. *Environmental Science & Technology*, v.30, p.2921-2927, 1996.
- SCHROEDER, D. C., LEE, G. F. Potential transformations of chromium in natural waters. *Water, Air, and Soil Pollution*, v.4, p.355-365, 1975.
- SHARMA, D. C., FORSTER, C. F. Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat. *Wat. Res.*, v.27, n.7, p.1201-1208, 1993.

STRAGEVITCH, L., D'ÁVILA, S. G. Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid Equilibrium Data. *Brazilian J. Chem. Eng.*, v.14, n.1, p.41-52, 1997.

TAN, H. K. S., SPINNER, I. H. Multicomponent ion exchange column dynamics. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.72, p.331-341, 1994.

TOBIN, J. M., WHITE, C., GADD, G. M. Metal accumulation by fungus: applications in environmental biotechnology. *Journal of Industrial Microbiology*, v.13, p.126-130, 1994.

TONDEUR, D., KLEIN, G. Multicomponent ion exchange in fixed beds: constant-separation-factor equilibrium. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v.6, n.3, p.351-361, 1967.

TSEZOS, M., DEUTSCHMANN, A. An investigation of engineering parameters for the use of immobilized biomass particles in biosorption. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v.48, p.29-39, 1990.

TSEZOS, M., DEUTSCHMANN, A.. The use of a mathematical model for the study of the important parameters in immobilized biomass biosorption. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v.53, p.1-12, 1992.

TSEZOS, M., VOLESKY, B. Biosorption of uranium and thorium. *Biotechnology and Bioengineering*, v.23, p.583-604, 1981.

VALKÓ, P., VAGDA, S. An extended Maquardt-type procedure for fitting error in variables models. *Comput. Chem. Engng.*, v.11, n.1, p.37-43, 1987.

VAMOS R. J., HAAS, C. N. Reduction of ion-exchange equilibria data using an error in variables approach. *AIChE Journal*, v.40, n.3, p.556-568, 1994.

VEGLIÓ, F., BEOLCHINI, F., GASBARRO, A. Biosorption of toxic metals: an equilibrium study using free cells of *Arthrobacter* sp. *Process Biochemistry*, v.32, n.2, p.99-105, 1997.

VOLESKY, B. *Biosorption of Heavy Metals*. Boston: CRC Press, Inc., 1990, 396 p.

VOLESKY, B., HOLAN, Z. R. Biosorption of heavy metals. *American Chemical Society and American Institute of Chemical Engineers*, p.235-251, 1995.

VOLESKY, B., PRASETYO, I. Cadmium removal in a biosorption column. *Biotechnology and Bioengineering*, v.43, p.1010-1015, 1994.

WALES, D. S., SAGAR, B. Recovery of metal ions by microfungus filters. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v.49, p.345-355, 1990.

WILHELMI, B. S., DUNCAN, J. R. Metal recovery from *Saccharomyces cerevisiae* biosorption columns. *Biotechnology Letters*, v.17, n.9, p.1007-1012, 1995.

WILLIAMS, C. J., EDYVEAN, G. J. Ion exchange in nickel biosorption by seaweed materials. *Biotechnol. Prog.*, v.13, n.4, p.424-428, 1997.

WILSON, E. J., GEANKOPLIS, C. J. *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, v.5, n.9, 1966.

YANG, J., VOLESKY, B. Biosorption and elution of uranium with seaweed biomass. In CONFERENCE IBS'99, SPAIN.

YANG, J., VOLESKY, B. Intraparticle diffusivity of Cd ions in a new biosorbent material. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v.66, p.355-364, 1996.