

## II-003 - REMOÇÃO DE METAIS POR BIOSORÇÃO EM RESÍDUOS DE ALGAS GRANULADOS

### Vítor Jorge Pais Vilar<sup>(1)</sup>

Licenciatura em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, em 2001. Doutoramento em Engenharia Química pela mesma instituição em 2006. Pós-graduação em Gestão Ambiental em 2004 pelo Instituto Superior de Paços de Brandão. Autor de 20 artigos em revistas científicas internacionais, 3 artigos em livro, 6 artigos em actas de conferências, 4 apresentações em conferências internacionais e nacionais, 7 posters em conferências nacionais e internacionais.

### Ramiro José Espinheira Martins

Licenciatura em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1991. Mestrado em Tecnologia do Ambiente pela Universidade do Minho, 1995. Doutoramento em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2004. Co-autor de 8 artigos em livros e revistas internacionais, 2 artigos em revistas nacionais, 14 comunicações em reuniões científicas internacionais e 5 em reuniões científicas nacionais.

### Cidália Maria de Sousa Botelho

Licenciatura em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1987. Mestrado em Química Aplicada pela Universidade Técnica de Lisboa, 1992. Doutoramento em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1998. Orientou 1 tese de doutoramento e 3 de mestrado. Actualmente co-orienta 1 tese de doutoramento e 4 de mestrado integrado. Co-autora de mais de 30 artigos em livros e revistas internacionais, 2 artigos em revistas nacionais, mais de 20 comunicações em reuniões científicas internacionais e nacionais

### Rui Alfredo da Rocha Boaventura

Licenciatura em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1969. Doutoramento em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1986. Orientou ou co-orientou 4 teses de doutoramento e 25 de mestrado. Actualmente orienta ou co-orienta 4 teses de doutoramento e 4 de mestrado. Co-autor de mais de 40 artigos em livros e revistas internacionais, 8 artigos em revistas nacionais, 56 comunicações em reuniões científicas internacionais e 45 em reuniões científicas nacionais.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** LSRE - Laboratório de Engenharia de Separação e Reacção, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 - Porto - Portugal - Tel: (351) 918257824 - e-mail: [vilar@fe.up.pt](mailto:vilar@fe.up.pt)

## RESUMO

A biossorção é uma propriedade de determinados tipos de biomassa morta que permite a ligação e concentração de iões metálicos, a partir de soluções aquosas, que podem ser muito diluídas. O processo pode ser usado na purificação de efluentes industriais que contêm metais. O estudo do processo de biossorção por um subproduto da indústria de extracção do agar, que contém restos de alga *Gelidium*, imobilizado num polímero orgânico seguiu os seguintes passos: 1) caracterização do biossorvente; 2) determinação das relações de equilíbrio, 3) determinação da cinética do processo, 4) determinação dos tempos de *breakthrough* em adsorvedor de cestos e numa coluna de biossorção com escoamento contínuo.

O biossorvente foi caracterizado em termos da área superficial específica, densidade aparente, densidade real, porosidade, tamanho das partículas e distribuição de tamanho de poros, utilizando diferentes técnicas: adsorção de N<sub>2</sub> e de azul de metileno, porosimetria de mercúrio, picnometria de hélio e microscopia electrónica de varrimento. A caracterização química do biossorvente baseou-se na determinação dos principais constituintes químicos presentes na estrutura da biomassa e na identificação e quantificação dos sítios activos da superfície, usando as técnicas de análise por espectroscopia do infravermelho (FTIR), microanálise por raios X e titulação potenciométrica ácido-base. Concluiu-se que a superfície do biossorvente é caracterizada por uma distribuição heterogénea de dois principais grupos químicos: ácido carboxílico e hidroxilo.

Foram realizadas experiências cinéticas em adsorvedor fechado, a partir das quais se determinou o tempo de equilíbrio e o valor da difusividade homogénea do metal no biossorvente. Determinaram-se as capacidades de biossorção dos diferentes adsorventes para cada ião metálico, a partir das isotérmicas de adsorção a diferentes valores de pH, temperatura e força iónica da solução.

Foram desenvolvidos modelos de transferência de massa, baseados na difusão externa e intraparticular, para descrever o processo de biossorção e desorção em adsorvedor de cestos e numa coluna de leito fixo de

escoamento descendente, sendo o equilíbrio descrito pela isotérmica de Langmuir e pela lei de acção de massa, respectivamente para a etapa de adsorção e dessorção.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biossorção, Iões metálicos, Resíduos de Algas Granulados, Dessorção, Sistema Fechado, Adsorvedor de Cestos, Coluna de Leito Fixo.

## INTRODUÇÃO

A poluição do ambiente por metais tóxicos é uma realidade preocupante. A extracção e processamento de minérios tem provocado o aumento de detritos industriais altamente contaminados, que são lançados, na maioria das vezes, no ambiente terrestre, afectando não só as águas superficiais e subterrâneas, como também solo e plantas. Desta forma, esses poluentes têm sido alvo de muita atenção devido à sua alta persistência no meio ambiente e toxicidade para uma grande variedade de organismos, incluindo o Homem. Uma vez presentes no meio ambiente, os metais tóxicos mostram-se biodisponíveis e podem ser acumulados nos organismos.

Os métodos convencionais de remoção de iões metálicos em solução incluem permuta iónica, precipitação química, oxidação-redução química, recuperação por evaporação, osmose inversa, electrodiálise, adsorção, etc. Estes processos físico-químicos são eficientes no tratamento de soluções concentradas de iões metálicos, mas são extremamente dispendiosos, especialmente pelos elevados gastos em reagentes químicos e/ou energia, quando usados no tratamento de soluções diluídas, com concentrações da ordem de 1-100 mg l<sup>-1</sup> [1].

Têm vindo a ser estudados processos alternativos para remoção ou recuperação de iões metálicos de efluentes, baseados nas propriedades de certos materiais naturais de origem biológica para fixarem o metal na sua superfície – processos de biossorção [1-3]. Diferentes tipos de biomassas têm sido testadas como biossorbentes de metais ao longo dos últimos 20 anos, tais como: turfa de musgo [4], resíduos industriais [5], bactérias [6], fungos [7], algas marinhas castanhas [8], verdes [9] e vermelhas [10], etc.

A ligação dos metais às superfícies, no processo de biossorção, tem sido atribuída a um diferente número de mecanismos como a complexação, adsorção, permuta iónica ou microprecipitação (como metal ou como complexo metálico) [1]. É um facto reconhecido que a combinação de vários mecanismos, cada um funcionando independentemente, pode contribuir para a remoção total do metal. Até este momento, os estudos realizados na área da biossorção não têm visado fundamentalmente a identificação de mecanismos específicos. No entanto, o mecanismo global pode incluir sub-mecanismos que contribuem para a remoção do ião metálico.

Os principais mecanismos são baseados nas interacções sorvato/sorvente e soluto/solvente, as quais, por sua vez, dependem da combinação de forças químicas (ligações covalentes) e físicas (electrostáticas e forças de London-van der Waals).

A compreensão dos mecanismos de biossorção não é apenas de interesse académico pois existem também benefícios práticos. O principal objectivo no estudo do processo de biossorção é a respectiva optimização em aplicações industriais. Em vez de estabelecer condições óptimas de operação através de experimentação dispendiosa, deve-se ter como objectivo compreender o fenómeno, possibilitando a previsão dos resultados.

A eficiência de um processo de biossorção de um metal não depende unicamente do biossorvente mas também do tipo de ião metálico e da sua concentração, tal como de factores físico-químicos como a temperatura, pH, força iónica, área específica e presença de outros iões em solução.

As características mais procuradas num adsorvente são: capacidade, selectividade, regenerabilidade, compatibilidade e baixo custo. Raramente um adsorvente será óptimo em todos estes aspectos. A capacidade é a quantidade de adsorvato retido por unidade de massa ou volume de adsorvente, e é normalmente a característica mais importante. A capacidade afecta muito o custo de capital, uma vez que determina a quantidade necessária de adsorvente e o volume das unidades utilizadas. A regenerabilidade é essencial para todas as unidades de adsorção, pois o adsorvente pode operar em ciclos sequenciais com desempenho uniforme.

Para a implementação de uma nova tecnologia de acumulação de iões metálicos, deve ser estabelecida uma série de requisitos para a competitividade técnica e económica do processo: a biomassa deve ter uma capacidade de acumulação elevada; as etapas de sorção e dessorção devem ser rápidas e eficientes; a biomassa

deve ser abundante naturalmente e de baixo custo, reutilizável e adaptável a diferentes configurações dos equipamentos; a separação do metal retido deve ser fácil e barata.

Com a descoberta de novos tipos de biomassa, com elevada capacidade para sorver metais, há um potencial real para a introdução de toda uma família de novos bio sorventes, que parecem ser muito competitivos e apresentam uma relação custo/eficiência considerável na sorção de íons metálicos em soluções diluídas. Estes materiais podem constituir as bases de toda uma nova tecnologia para a remoção e recuperação de metais.

O principal objectivo deste trabalho é avaliar a capacidade de remoção de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  em solução aquosa, por um subproduto da indústria de extracção do agar, que contém restos de alga *Gelidium*, imobilizado num polímero orgânico, com vista à sua aplicação no tratamento de efluentes industriais.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Preparação dos Bio sorventes

O resíduo proveniente da extracção do agar (Fig. 1 (a)) foi desagregado e seco ao ar livre para eliminar compostos voláteis e alguma água. Posteriormente foi lavado com água destilada e seco, primeiro ao ar, e depois em estufa a 60°C, e triturado num moinho de lâminas Retsch, modelo ZM, obtendo-se partículas com diâmetro inferior a 1 mm. Este resíduo em contacto com água desagrega-se obtendo-se uma suspensão uniforme de partículas. O resíduo é constituído por restos da alga *Gelidium* após extracção do agar e terra de diatomáceas. Os grânulos (Fig. 1 (b) e (c)) foram preparados no Departamento de Química Nuclear da Universidade Técnica de Praga, República Checa, pelo Professor Ferdinand Sebesta.

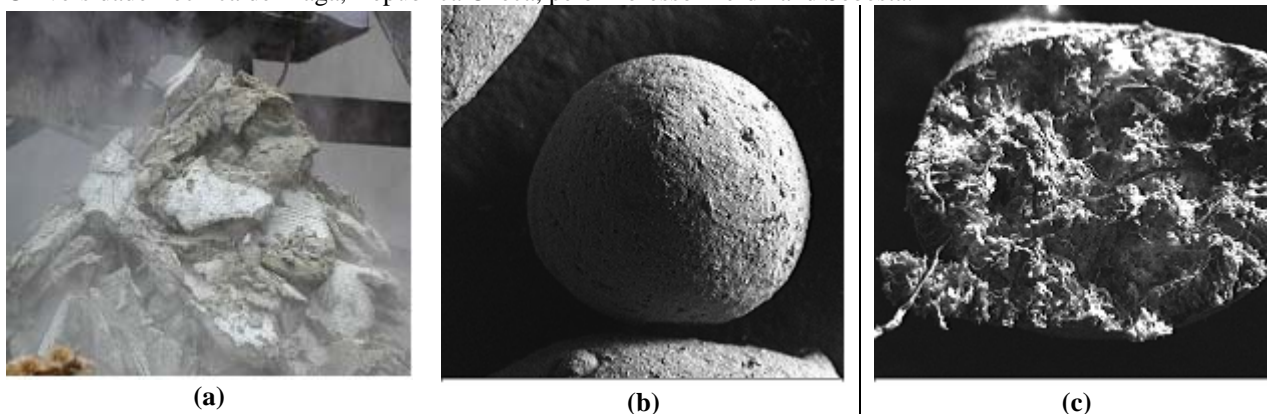


Figura 1: Fotografia do resíduo (a) e imagem obtida por microscopia electrónica de varrimento dos grânulos (b) e corte transversal (c).

A técnica utilizada foi descrita anteriormente [11]. Numa primeira etapa dissolve-se poliacrilonitrilo (PAN) em dimetil sulfoxido (DMSO) durante 1 a 2 horas. O resíduo é adicionado de uma forma gradual à solução de PAN sob agitação durante cerca de 30 minutos. A suspensão homogénea é dispersa em água (banho coagulante), à temperatura ambiente. Os grânulos formados na água são lavados com água destilada, separados por filtração (filtro de Büchner) e secos na estufa a uma temperatura de 30 a 40 °C. Os grânulos são depois peneirados, obtendo-se fracções granulométricas entre 0,1 e 2,0 mm. De acordo com o procedimento usado, os grânulos secos contêm cerca de 75% de componente activo (resíduo).

### Preparação das Soluções

As soluções de íons metálicos foram preparadas por dissolução dos respectivos sais em água destilada ( $PbCl_2$  - Sigma-Aldrich, 98%;  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  - Riedel-de Haën, 99%;  $CdCl_2$  - Sigma-Aldrich, 99%;  $ZnCl_2$  - Merck, 98%;  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  - Merck, 98%). Foram usadas soluções de NaOH e  $HNO_3$  (0,01M e 0,1M), preparadas a partir de NaOH puro (PRONALAB-AKZO NOBEL) e  $HNO_3$  (Merck, 65%), para ajustar o pH das soluções. A força iónica das soluções foi ajustada pela adição de solução de  $KNO_3$  (Merck, 99%) 1,0 M.

### Caracterização do Biossorvente

Na Tabela 1 são apresentados os dados relativos à área superficial específica, obtida pelos métodos de adsorção de azul de metileno (AM), adsorção de N<sub>2</sub> e intrusão de mercúrio, o diâmetro equivalente (Coulter Counter-LS Particle Size Analyzer), densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ), volume dos poros ( $V_p$ ) e porosidade ( $\epsilon_p$ ) por intrusão de mercúrio, densidade real ( $\rho_{re}$ ) obtida por picnometria de hélio, teores de carbono orgânico total (COT) e matéria volátil, concentração de íons metálicos, tipo e quantidade de grupos activos na superfície dos grânulos, obtidos por espectrometria FTIR e titulação potenciométrica, respectivamente.

Para adsorventes heterogêneos, com uma distribuição contínua de afinidades quase-Gaussiana, sugerida por Sips [12], considerando a isotérmica local de Langmuir-Freundlich estendida para dois tipos principais de grupos presentes na superfície do biossorvente (carboxílicos e hidroxilo), obtém-se a seguinte relação [13]:

$$Q_H = \frac{Q_{max,1}}{1 + (K'_{1,H} C_H)^{m_{H,1}}} + \frac{Q_{max,2}}{1 + (K'_{2,H} C_H)^{m_{H,2}}} \quad \text{equação (1)}$$

onde  $C_H$  e  $Q_H$  representam a concentração do protão na solução e quantidade de grupos desprotonados, respectivamente,  $K'_H$  é o valor médio da distribuição de afinidades do protão e  $m_H$  está relacionada com largura da distribuição de Sips, podendo tomar valores entre 0 e 1, que representam respectivamente uma largura infinita e uma largura nula. É importante notar que o parâmetro  $m_H$  é uma medida da heterogeneidade global, em que se inclui a heterogeneidade química e as repulsões electrostáticas. Os índices 1 e 2 referem-se aos grupos carboxílicos e hidroxilo, respectivamente.

**Tabela 1: Características físicas e químicas dos grânulos.**

Características físicas		Características químicas			
$\rho_{ap}$ (g cm <sup>-3</sup> )	0.25	TOC (mg l <sup>-1</sup> )	27.8	Pb, Cd, Zn, Cu, Cr, Mn (mg g <sup>-1</sup> )	< 5×10 <sup>-3</sup>
$\rho_{re}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.6	Volatile matter (%)	46	Al (mg g <sup>-1</sup> )	0.56
$\epsilon_p$	0.87	$Q_{max,1}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0.16 ± 0.01	Fe (mg g <sup>-1</sup> )	0.49
$V_p$ (total) (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	3.4	$Q_{max,2}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0.095 ± 0.009	Ni (mg g <sup>-1</sup> )	1.2×10 <sup>-2</sup>
$V_p$ (< 60 Å) (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.7	pK <sub>1,H</sub> '	4.4 ± 0.1	K (mg g <sup>-1</sup> )	0.4
$A_{sp}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )*	31 ± 1	pK <sub>2,H</sub> '	8.9 ± 0.1	Na (mg g <sup>-1</sup> )	0.9
$A_{sp}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )**	13.1 ± 0.2	$m_{H,1}$	0.33 ± 0.04	Ca (mg g <sup>-1</sup> )	3.7
$A_{sp}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ***)	39.7	$m_{H,2}$	0.59 ± 0.05	Mg (mg g <sup>-1</sup> )	1.0
$d_p$ (mm)	0.9				

\* Método de AM; \*\* Método BET (N<sub>2</sub>); \*\*\* Intrusão de Mercúrio

### Estudos Cinéticos

A cinética de biossorção foi estudada num adsorvedor fechado, com 1 litro de capacidade, envolvido por uma camisa de termostatização, permitindo manter a temperatura constante (20 ± 1 °C), ao longo da experiência. Na camisa circulava água proveniente de um banho termostático (Grant type VFP). A temperatura da solução foi medida por um termopar (WTM TFK 530). Para registar a evolução do pH, utilizou-se um medidor de pH (pH Meter WTW pH 538), ligado a um computador, para a aquisição dos dados (aplicação LabView), a intervalos de tempo de 5 segundos.

Inicialmente adicionou-se 0,5 l de água destilada e uma quantidade previamente pesada de biossorvente seco. A suspensão foi mantida homogeneizada através dum agitador magnético (Heidolph MR 3000), com uma velocidade de agitação de 600 rpm, impedindo a existência de zonas mortas no adsorvedor e eliminando a resistência à transferência de massa externa. A agitação foi mantida durante 15 minutos até estabilizar o valor de pH, acertando-se depois para o valor pretendido por adição de HNO<sub>3</sub> ou NaOH. Por fim adicionou-se a solução de metal de concentração conhecida. Ao longo de toda a experiência o pH foi controlado por adição de HNO<sub>3</sub> ou NaOH.

A recolha de amostras do meio líquido foi feita com uma seringa colocada no topo do adsorvedor, em intervalos de tempo definidos. As amostras foram centrifugadas de imediato (Eppendorf Centrifuge 5410) e a concentração residual de metal no sobrenadante determinada por EAA-chama (GBC 932 Plus Atomic Absorption Spectrometer). Sempre que necessário diluía-se a amostra de forma a obter concentrações na gama da curva de calibração.

### **Estudos de Equilíbrio**

As experiências foram realizadas em duplicado, usando matrizes de 100 ml e variando a concentração inicial do ião metálico entre 10 e 300 mg l<sup>-1</sup>. O pH das soluções foi controlado durante o processo e a temperatura manteve-se constante durante cada experiência (estufa refrigerada HOTCOLD-M). O procedimento experimental foi o seguinte: (1) a cada matraz adicionou-se 100 ml de solução de ião metálico com concentração conhecida, (2) adicionou-se uma massa previamente pesada de biossorbente sob agitação magnética, 100 rpm, (3) ajustou-se o pH ao valor pretendido por adição de soluções diluídas de HCl ou NaOH, (4) depois de se atingir o equilíbrio (1 hora), retirou-se amostras da solução e centrifugou-se (Eppendorf Centrifuge 5410), (5) e analisou-se a concentração residual de metal em solução.

### **Estudos em Sistemas Contínuos (CSTA e Coluna de Leito Fixo)**

Nestes ensaios foi usado um adsorvedor tipo “Carberry” ou adsorvedor de cestos ligado a um agitador Heidolph. Os quatro cestos eram constituídos por compartimentos em acrílico fixos a um eixo de aço inox, limitados por uma rede de poliéster com abertura inferior a 150 µm. O eixo foi revestido por acrílico na parte em contacto com a solução. A alimentação ao adsorvedor foi feita por intermédio de uma bomba peristáltica Ismatec Ecoline VC-380.

A temperatura da solução foi medida por um termopar (WTM TFK 530) e mantida a 20 ± 1 °C. Para registar a evolução do pH utilizou-se um medidor de pH (pH Meter da WTW pH 538). Estudou-se também a biossorção dos iões metálicos numa coluna de vidro, de 3 cm de diâmetro interno e 15 cm de altura, com escoamento descendente, equipada com filtros à entrada e saída, para evitar perdas de material. A solução de ião metálico foi alimentada à coluna com uma bomba peristáltica Gilson Minipuls 2, e a recolha de amostras à saída da coluna foi efectuada utilizando um amostrador (Gilson FC 203B Fraction Collector) que permite obter amostras em intervalos de tempo pré-definidos.

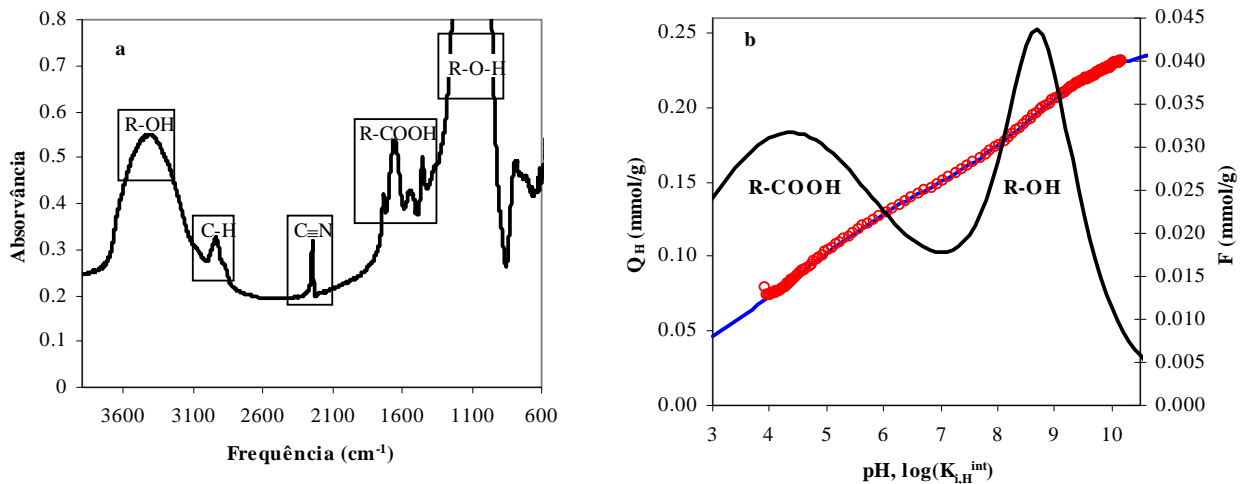
## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A imobilização do resíduo da indústria de extracção do agar permite obter partículas esféricas rígidas com elevada porosidade. O método de azul-de-metileno permite determinar a área superficial específica disponível para a adsorção, visto que o azul-de-metileno se apresenta em solução na forma catiónica, tal como os iões metálicos.

As concentrações de Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> nos grânulos, medidas por AA após digestão ácida, são baixas, o que elimina a possibilidade de contaminação da solução por lixiviação desses iões metálicos. A lixiviação pode ocorrer, no entanto, por elementos em concentrações mais elevadas, como o Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup>.

A análise por espectroscopia de infravermelho (FTIR) mostra diferentes picos de absorvância, o que indica uma natureza complexa da biomassa (Fig. 2 (a)). Foram identificados o grupo hidroxilo (-OH), presente na maioria dos constituintes da parede celular da alga (celulose e agar) e reservas glucídicas (amido-florídeo) e o grupo carboxílico (-C=O e -C-O), presente no ácido glucopiranosidurónico e ácido pirúvico, monómeros da agarpectina do agar.

A titulação potenciométrica ácido-base revela uma distribuição heterogénea dos grupos maioritários (carboxílico e hidroxilo), descrita pelo modelo contínuo (Fig. 2 (b)). A função distribuição de constantes de afinidade de Sips [12], representada na mesma Figura, evidencia dois picos correspondentes aos mesmos grupos funcionais. O pico dos grupos carboxílicos é mais largo, o que significa que estes grupos são mais heterogéneos.

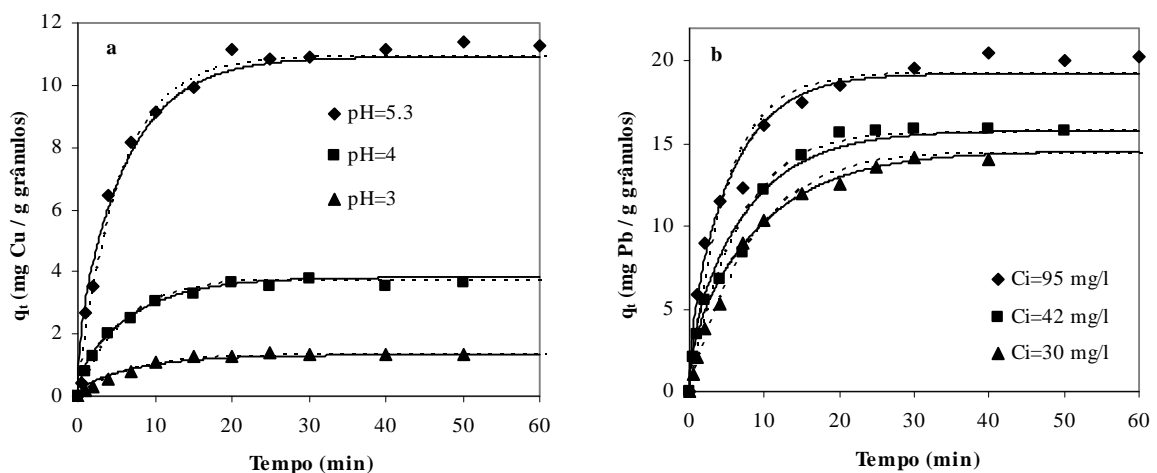


**Figura 2:** Espectro de Infravermelho (FTIR) dos grânulos (a); Titulação potenciométrica dos grânulos e curvas de ajuste ao modelo contínuo e a função de distribuição das constantes de afinidade (F) (b) (○- Pontos experimentais; — modelo contínuo; — distribuição de Sips).

A partir das experiências cinéticas em adsorvedor fechado, determinou-se o tempo de equilíbrio e o valor da difusividade homogênea do metal no biossorvente, a diferentes valores de pH e concentrações iniciais (Fig. 3 (a) e (b)), considerando os modelos de difusão homogênea na partícula e o modelo LDF (Linear Driving Force) [14], sendo o equilíbrio definido pela isotérmica de Langmuir [15].

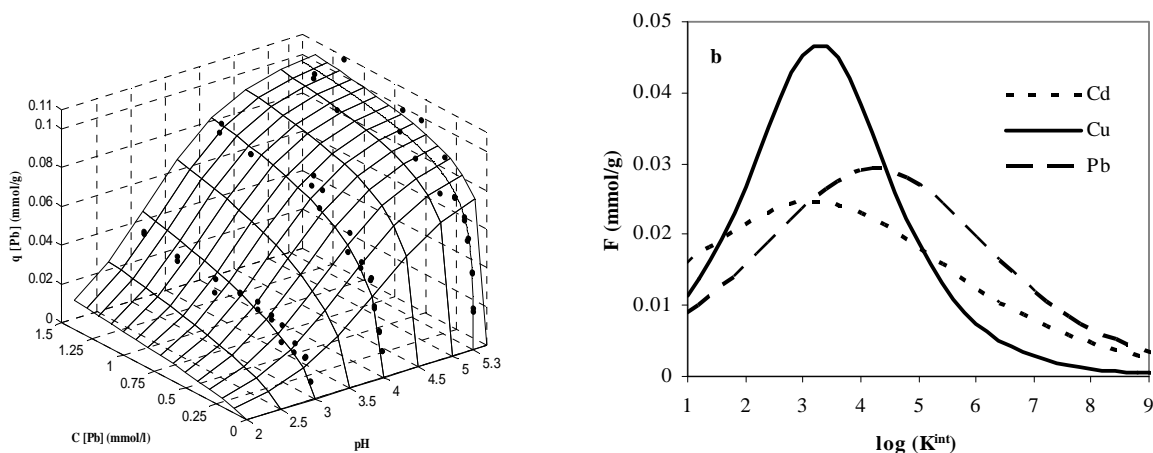
Determinaram-se as capacidades de biossorção dos diferentes adsorventes para cada ião metálico, a partir das isotérmicas de adsorção a diferentes valores de pH, temperatura e força iônica da solução. Concluiu-se que: 1) o aumento do pH favorece a biossorção dos iões metálicos, 2) o aumento da força iônica diminui a adsorção dos iões metálicos, 3) a temperatura influencia pouco a biossorção, na gama estudada. Para prever a influência do pH e da presença de outros iões metálicos, na ligação de um dado metal aos grupos carboxílicos das superfícies, aplicou-se o modelo de equilíbrio NICA [16] (Fig. 4 (a)) que admite uma distribuição contínua dos grupos carboxílicos, dada pela distribuição de Sips [12] (Fig. 4 (b)).

Os resultados da biossorção permitem concluir que a afinidade dos biossorventes para os iões metálicos varia na seguinte ordem:  $Pb > Cu \gg Cr > Cd > Zn$ , de acordo com as constantes de afinidade determinadas pelo modelo de equilíbrio contínuo. A sequência de ligação dos iões metálicos estudados neste trabalho está provavelmente relacionada com a diminuição do carácter covalente da ligação (caracterizada por  $X_m^2 (r_{crist} + 0,85)$  [17]) e o aumento da força de hidratação ( $z^2/r_{crist}$ ) [18].



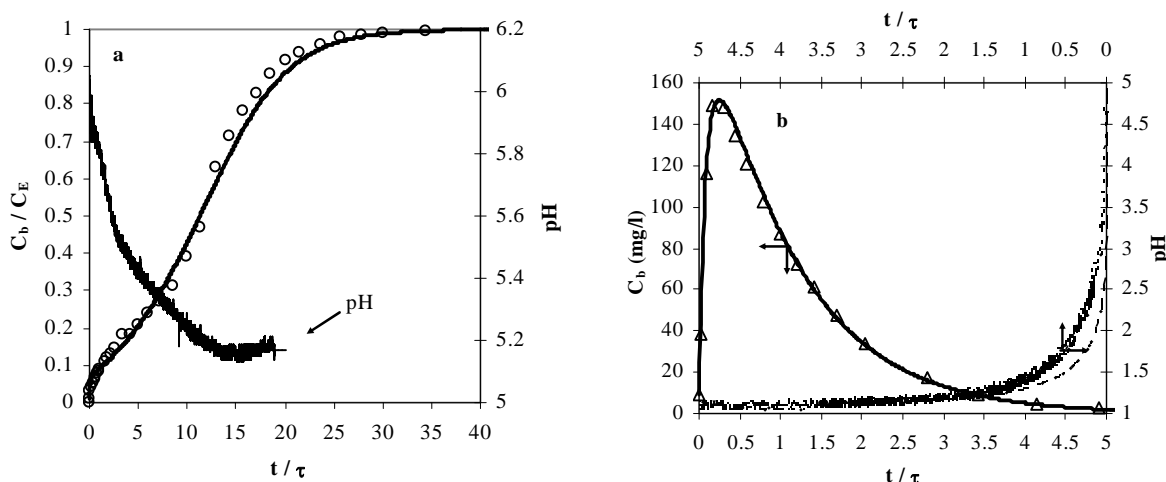
**Figure 3.** Perfis de concentração do Cu(II) e Pb(II) vs. tempo, simulados para diferentes valores de pH e concentração inicial ( $C_i$ ). (----) Modelo LDF; (—) Modelo de difusão homogênea.

Verifica-se ainda que os íons  $\text{Cu}^{2+}$  se ligam aos ligandos mais homogêneos, ou seja, com uma distribuição mais apertada das constantes de afinidade, enquanto que os íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  apresentam uma distribuição mais espalhada (mais heterogênea) das constantes de ligação dos íons metálicos aos sítios activos.



**Figura 4. (a) - Superfície do modelo de equilíbrio NICA de biossorção do Pb(II) pelos grânulos a diferentes pH; (b) - distribuição de Sips para as constantes de afinidade de ligação do Cd(II), Cu(II) e Pb(II) aos grupos carboxílicos presentes na superfície dos grânulos.**

A biossorção dos íons metálicos foi também estudada num adsorvedor de cestos de escoamento contínuo, sendo apresentado na Fig. 5 (a) a curva de ruptura do Pb(II) e o perfil de pH. Foi desenvolvido um modelo de transferência de massa [19], baseado na difusão externa e intraparticular, para descrever o processo de biossorção em adsorvedor de cestos (Fig. 5 (a)). Concluiu-se que o “joelho” inicial da curva de ruptura está relacionado com a resistência à transferência de massa no filme. Para a eluição foi considerada apenas a difusão intraparticular e o equilíbrio dado pela lei de acção de massa [20] (Fig. 5 (b)). O processo de desorção é rápido e completo utilizando como eluente  $\text{HNO}_3$  0.1 M e o mecanismo de desorção é atribuído à permuta iónica entre os protões e os íons metálicos numa razão de 1:1.



**Figure 5. Curva de *breakthrough* experimental e simulada na biossorção (a) e desorção (b) do Pb(II), e perfil de variação do pH em adsorvedor de cestos.**

Estudou-se também o processo de biossorção dos íons metálicos numa coluna de leito fixo de escoamento descendente, permitindo obter um efluente final com concentrações inferiores a  $0.01\text{-}0.1 \text{ mg l}^{-1}$ . Concluiu-se que era possível a reutilização dos biossorbentes em ciclos consecutivos de adsorção/desorção mantendo a mesma eficiência de biossorção. Foram desenvolvidos dois modelos de transferência de massa, baseados na difusão externa e intraparticular, para descrever o desempenho da adsorção e desorção em coluna [14, 21]. As curvas de *breakthrough* simuladas são apresentadas nas Figs. 6 (a) e (b).

Devido à permuta iónica entre os iões metálicos e os protões que se encontram ligados aos sítios activos do bioissorvente, o pH à saída da coluna varia, o que se traduz nos perfis de pH apresentados nas Figuras 5 e 6. Em termos práticos, a curva de *breakthrough* do pH pode ser usada como um indicador da curva de *breakthrough* do metal. Esta é uma forma simples de identificar o tempo de *breakthrough*, uma vez que a medição do pH é mais simples de monitorizar do que a concentração de metal.

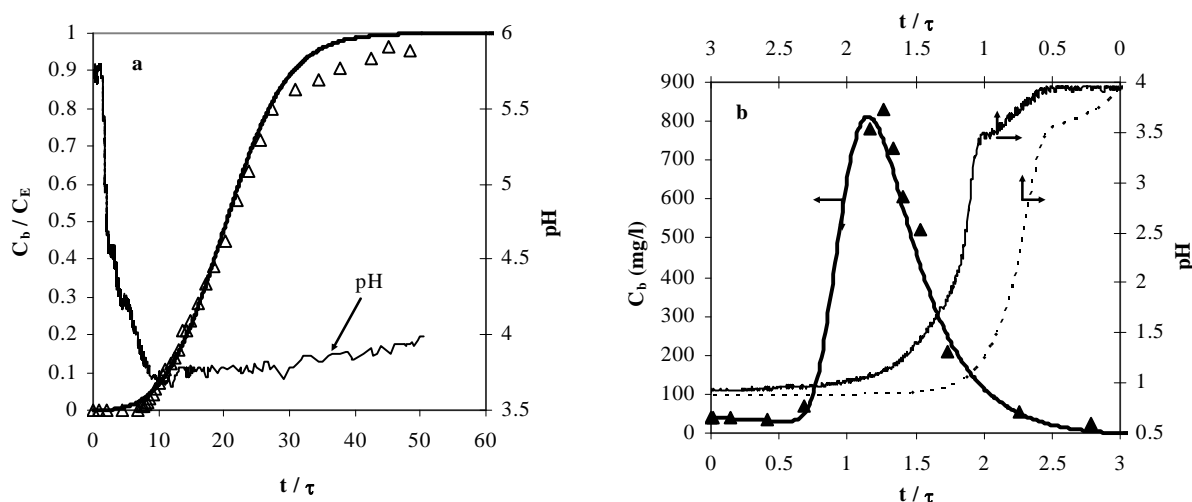


Figure 6. Curva de *breakthrough* experimental e simulada na bioissorção (a) e dessorção (b) do Cu(II), e perfil de variação do pH em coluna de leito fixo.

## CONCLUSÕES

A utilização do resíduo da indústria de extracção do agar, antes da disposição final em aterro, no tratamento de efluentes industriais contaminados com metais, é económica e ambientalmente atractiva. A granulação do resíduo permite a sua utilização em coluna de leito fixo, possibilitando o tratamento de efluentes com maior eficiência, obtendo-se à saída da coluna concentrações inferiores a 0.01 mg/l de diferentes iões metálicos, como Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Cr(III), e a reutilização do bioissorvente em diferentes ciclos consecutivos de adsorção/dessorção, resultando na etapa de dessorção um efluente muito concentrado, com possibilidades de recuperação do metal, se tal for economicamente rentável.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VOLESKY, B., "Biosorption of heavy metals, CRC Press, Montreal, 1990.
2. WASE, J., FORSTER, C., "Biosorbents for metal ions, Taylor & Francis, London, 1997.
3. WONG, Y.S., TAM, N.F.Y., "Wastewater treatment with algae, Springer, New York, 1998.
4. BABEL, S., KURNIAWAN, T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v.B97, p. 219-243, 2003.
5. PRADHAN, J., DAS, S.N., THAKUR, R.S. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.217, n.1, p. 137-141, 1999.
6. ZOUBOULIS, A.I., LOUKIDOU, M.X., MATIS, K.A. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. *Process Biochemistry*, v.39, n.8, p. 909-916, 2004.
7. BAI, R.S., ABRAHAM, T.E. Studies on enhancement of cr(vi) biosorption by chemically modified biomass of rhizopus nigricans. *Water Research*, v.36, n.5, p. 1224-1236, 2002.
8. HOLAN, Z.R., VOLESKY, B. Biosorption of cd by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering*, v.41, p. 819-825, 1993.
9. JALALI, R., GHAFOURIAN, H., ASEF, Y., DAVARPANA, S.J., SEPEHR, S. Removal and recovery of lead using nonling biomass of marine algae. *Journal of Hazardous Materials*, v.92, n.3, p. 253-262, 2002.
10. HASHIM, M.A., CHU, K.H. Biosorption of cadmium by brown, green, red seaweeds. *Chemical Engineering Journal*, v.97, p. 249-255, 2004.

11. SEBESTA, F. Preparation of granular forms of powdered materials for their application in column packed beds. *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*, p. 473-484, 1999.
12. SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. *Journal of Chemical Physics*, v.16, p. 490-495, 1948.
13. PINHEIRO, J.P.S., "Especiação de metais vestigiários na presença de matéria húmica por voltametria, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 1996.
14. RODRIGUES, A.E., "Elementos sobre a teoria de percolação", Luanda, 1974.
15. LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal American Chemical Society*, v.40, p. 1361-1403, 1918.
16. KINNIBURGH, D.G., RIEMSDIJK, W.H.V., KOOPAL, L.K., BORKOVEC, M., BENEDETTI, M.F., AVENA, M.J. Ion binding to natural organic matter: Competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.151, p. 147-166, 1999.
17. NIEBOER, E., MCBRYDE, W.A.E. Free-energy relationship in coordination chemistry. Iii. A comprehensive index to complex stability. *Canadian Journal Chemistry*, v.51, p. 2512-2524, 1973.
18. WILLIAMS, R.J.P., HALE, J.D. The classification of acceptors and donors in inorganic reactions. *Structure and Bonding*, v.1, p. 249-281, 1966.
19. RODRIGUES, A.E., BEIRA, E.C. Staged approach to percolation processes. Part i. Sorption processes in a perfectly mixed reactor: Influence of nonlinear equilibrium isotherm and external mass transfer resistance. *Journal AIChE*, v.25, p. 416-423, 1979.
20. GOMES, C.P., ALMEIDA, M.F., LOUREIRO, J.M. Gold recovery with ion exchange used resins. *Separation and Purification Technology*, v.24, n.1-2, p. 35-57, 2001.
21. RODRIGUES, A.E., TONDEUR, D., "Percolation processes, theory and applications, SIJTHOFF & NOORDHOFF, Maryland, USA, 1981.