

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO NATALE MARCELLO DE FIGUEIREDO

TRATAMENTO DE EFLUENTE SINTÉTICO CONTENDO NÍQUEL E ZINCO POR BIOSSORÇÃO UTILIZANDO Sargassum filipendula

Rio de Janeiro

NATALE MARCELLO DE FIGUEIREDO

TRATAMENTO DE EFLUENTE SINTÉTICO CONTENDO NÍQUEL E ZINCO POR BIOSSORÇÃO UTILIZANDO Sargassum filipendula

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito à obtenção do título de Mestre.

Orientadores : Prof^a Francisca Pessoa de França Prof Aderval Severino Luna

Rio de Janeiro

2013

FICHA CATALOGRÁFICA

Figueiredo, Natale Marcello

Tratamento de efluente sintético contendo níquel e zinco por biossorção utilizando *Sargassum filipendulal* Natale Marcello de Figueiredo – 2013

86 f.

Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2013.

Orientadores: Prof^a Francisca Pessoa de França Prof. Aderval Severino Luna

 Biossorção. 2. Metais Pesados. 3- Zinco. 4. Níquel. 5. Sargassum – Teses. I. França. Francisca Pessoa (orient.). II. Luna, Aderval Severino. III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. IV. Título

NATALE MARCELLO DE FIGUEIREDO

TRATAMENTO DE EFLUENTE SINTÉTICO CONTENDO NÍQUEL E ZINCO POR BIOSSORÇÃO UTILIZANDO Sargassum filipendula

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito à obtenção do título de Mestre.

Aprovada em, 16 de Agosto de 2013.

Orientadores:

Prof ^a Francisca Pessoa de França, D.Sc. - EQ/UFRJ (Presidente)

Prof. Aderval Severino Luna, D.Sc.- IQ/UERJ

Banca Examinadora:

Prof. Luis Gonzaga S. Sobral, D.Sc – CETEM/MCTI

Prof. Daniel Weingart Barreto, D.Sc - UFRJ

Prof^a Eliana Flávia C. Servulo, D.Sc – EQ/UFRJ

Rio de Janeiro 2013

"Mas ele me disse: 'Basta-te minha graça, porque é na fraqueza que se revela totalmente a minha força.' Portanto, prefiro glorificar-me das minhas fraquezas, para que habite em mim a força de Cristo. Eis porque sinto alegria nas fraquezas, nas afrontas... no profundo desgosto sofrido por amor de Cristo.

Porque quando me sinto fraco, então é que sou forte"

Coríntios II (12: 9-10)

Dedico este trabalho aos meus pais, Cléa e Jamilson, pelo carinho, zelo e incentivo, dedicados a mim e minha irmã, durante todos os minutos de nossas vidas.

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar presente em cada segundo da minha vida, e por ter me concedido saúde e vigor para alcançar meus objetivos.

À Prof^a Francisca, por sua orientação, compreensão, paciência e por ter cedido seu espaço para que eu pudesse realizar meus estudos.

Ao Prof^o Luna, por ter aceitado prontamente minha co-orientação, e também por seus ensinamentos e contribuições valiosas para a construção deste trabalho.

Aos amigos que conquistei na sala 109 (Jamille, Virgínia, Renata, Dil, Gustavo, Diogo, Daniel, Dalah, Cadu, Paula), que sem sombra de dúvidas, foram essenciais para tornar mais leve e descontraída minha estadia no laboratório.

À empresa ASSESSA por ter cedido gentilmente a biomassa utilizada nos experimentos.

À Pós-Graduação da Escola de Química – TPQB / UFRJ, bem como, seu corpo docente, que contribuíram de maneira fundamental para minha formação profissional e pessoal.

Aos amigos e técnicos do Instituto de Química - UERJ, Diego e Camila, que pacientemente, me atenderam, me ouviram e processaram minhas amostras.

À amiga de pós-graduação, Sabrina, por ter sido minha companheira de disciplinas, trabalhos e gargalhadas.

À minha família (Jamilson, Cléa e Carina), por todos os momentos de dificuldade, união, amor, compreensão e alegria compartilhados. E principalmente por acreditarem no meus sonhos.

Ao meu amor, Vitor, a quem eu tanto admiro e que mesmo tendo pouco tempo (devido sua vida corrida), é uma presença constante em minha vida e tem tornado os meus dias muito mais felizes.

À Capes por ter subsidiado os estudos durantes esses 2 anos de mestrado.

SUMÁRIO

| RESUMO | 1 | | |
|---|------|--|--|
| ABSTRACT | 3 | | |
| Capítulo I | | | |
| 1. Introdução | 5 | | |
| Capítulo II | | | |
| 2. Objetivos | . 11 | | |
| 2.1. Objetivos Gerais | | | |
| 2.2. Objetivos Específicos | 11 | | |
| Capítulo III | | | |
| 3. Revisão Bibliográfica | 13 | | |
| 3.1. Metais Pesados | . 13 | | |
| 3.1.1. Níquel | 17 | | |
| 3.1.2. Zinco | . 18 | | |
| 3.1.3. Interação entre Metais | . 19 | | |
| 3.2. Galvanoplastia | | | |
| 3.3. Remoção de Metais | 20 | | |
| 3.3.1. Precipitação | . 21 | | |
| 3.3.2. Coagulação / Floculação | . 22 | | |
| 3.3.3. Troca Iônica | . 23 | | |
| 3.3.4. Processo de Separação com Membrana | 23 | | |
| 3.3.5. Tratamento Eletroquímico | 24 | | |
| 3.3.6. Adsorção | . 24 | | |
| 3.4. Biossorção | . 25 | | |
| 3.4.1. Tipos de Biomassas | 28 | | |

| | 3.5. Macroalgas | | | | | |
|------|--|----|--|--|--|--|
| | | | | | | |
| | 3.6.1. Ácido Algínico | 32 | | | | |
| Capí | ulo IV | | | | | |
| 4. | Materiais e Métodos | 34 | | | | |
| | 4.1. Biomassa | 34 | | | | |
| | 4.2. Preparo de Soluções | 35 | | | | |
| | 4.3. Experimentos cinéticos | 37 | | | | |
| | 4.3.1. Modelo pseudo-primeira ordem de Lagergren | 40 | | | | |
| | 4.3.2. Modelo Pseudo-Segunda Ordem | 41 | | | | |
| | 4.4. Isotermas de adsorção | 42 | | | | |
| | 4.4.1. Isoterma de Langmuir | 43 | | | | |
| | 4.4.2. Isoterma de Freundlich | 45 | | | | |
| | 4.5. Interação entre Metais | 46 | | | | |
| Capí | ulo V | | | | | |
| 5. | Resultados e Discussão | 48 | | | | |
| | 5.1. Experimentos Cinéticos | 49 | | | | |
| | 5.2. Determinação da Velocidade de Adsorção | 52 | | | | |
| | 5.2.1. Modelo Pseudo-Primeira Ordem de Lagergren | | | | | |
| | 5.2.2. Modelo Pseudo-Segunda Ordem | 56 | | | | |
| | 5.3. Estudos das Isotermas de Adsorção | 59 | | | | |
| | 5.4. Influência de Ni na adsorção de Zn | 64 | | | | |
| Capí | ulo VI | | | | | |
| 6. | Conclusões | 71 | | | | |
| Р | PERSPECTIVAS DE CONTINUAÇÃO DE TRABALHO73 | | | | | |
| R | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS74 | | | | | |
| Т | TRABALHO APRESENTADO EM EVENTO 8 | | | | | |

RESUMO

FIGUEIREDO, Natale Marcello. Tratamento de efluente sintético contendo níquel e zinco por biossorção utilizando *Sargassum filipendula*. Rio de Janeiro, 2013. Dissertação de Mestrado – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

O aumento das atividades industriais potencializou os problemas com poluição ambiental por metais pesados. A galvanoplastia é um setor da indústria que contribui com este tipo de agressão ao ambiente, por apresentar variados tipos de metais em seus efluentes, principalmente, zinco e níquel. Dentre vários processos responsáveis pela remoção de metais pesados, um dos mais utilizados e eficientes, é o processo de biossorção. Essa técnica tem por base, a capacidade dos metais de se ligarem a vários materiais biológicos, tais como: fungos, bactérias, resíduos vegetais, algas, plantas; para retenção, remoção ou recuperação de metais pesados de um ambiente líquido. De acordo com a literatura, Sargassum filipendula, apresenta um elevado potencial para a biossorção de metais pesados, além de ser uma biomassa facilmente obtida. Visando contribuir para o tratamento de efluentes contaminados por níquel e zinco, foram realizados experimentos que comprovaram a capacidade de adsorção de S. filipendula e determinaram a interferência de níquel na adsorção de zinco. Para isso, foram realizados ensaios cinéticos e estudos de isotermas, a partir de variadas concentrações, dos metais estudados e sob as seguintes condições: 30 °C, pH 4,0, 125 rpm. Os dados obtidos com experimentos cinéticos foram submetidos aos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem de Lagergren e pseudo-segunda ordem. Enquanto que os dados dos estudos das isotermas foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich. A velocidade de adsorção dos metais estudados, foi melhor determinada pelo modelo de pseudo segunda ordem, cujo coeficientes de correlação foram maiores que 0,90, demonstrando ser, para este trabalho, um ótimo modelo. Na detecção do perfil das isotermas, ambos os

modelos (Langmuir e Freundlich) apresentaram-se significativamente capazes de determinar a adsorção de níquel e zinco nas soluções. Porém, o modelo de Langmuir adequou-se melhor as condições experimentais ($R^2_{Lang} > R^2_{Freund}$). A partir dos valores dos parâmetros das isotermas ($q_{máx}$, k_f , n), foi possível verificar que no experimento isolado, o zinco apresenta uma maior afinidade pela biomassa. Neste caso, a interferência de níquel na adsorção de zinco é visível, mas ainda assim, a captação de Zn> Ni, comprovando a afinidade por S. filipendulla.

Palavras chaves: Biossorção, Níquel, Zinco, Sargassum, Metal Pesado.

ABSTRACT

FIGUEIREDO, Natale Marcello. Tratamento de efluente sintético contendo níquel e zinco por biossorção utilizando *Sargassum filipendula*. Rio de Janeiro, 2013. Dissertação de Mestrado – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Increased industrial activity potentiated problems with environmental pollution by heavy metals. The electroplating industry is a sector that contributes to this type of aggression to the environment by presenting various kinds of metals in their effluents, mainly zinc and nickel. Among the various processes responsible for the removal of heavy metals one of the most widely used an defficient, it is the biosorption process. This technique is based on the ability of metals to bind various biological materials such as fungi, bacteria, plant residues, algae, plants, for retention, removal or recovery of heavy metals from a fluid environment. According to the literature, Sargassum filipendula has a high potential for heavy metals biosorption, besides begin a biomass obtained easily. To contribute to the treatment of waste water contaminated with nickel and zinc, experiments were performed that confirmed the adsorption capacity of S. filipendula and determined the interference in the adsorption of nickel zinc. For this, tests were performed is other sand kinetic studies from various concentration sand under the following conditions: 30 ° C, pH 4.0, 125 rpm. The data obtained from kinetic experiments were subjected to mathematical models of pseudo-first-order Lagergren and pseudo-second order, where as the data from studies of the isotherms, we used the Langmuir and Freundlich. The adsorption of the metals studied, was best determined by the pseudo secondorder model, whose values of correlation coefficients were greater than 0.90, showing that, for this job, a great model. To detect the profile of the isotherms both models (Langmuir and Freundlich) were significantly able to determine the adsorption of nickel and zinc in the solutions. However, the Langmuir model best suited to the experimental conditions ($R^2Lang > R^2Freund$). From the values of the parameters of the isotherms (q_{max} , k_f , n), we found that the isolated experiment, zinc has a higher affinity for biomass. In this case, interference in the adsorption of nickel zinc is visible, but still, the uptake of Zn>Ni, demonstrating the affinity of S. filipendulla.

Keywords: Biosorption, Nickel, Zinc, Sargassum, Heavy Metal.

Capítulo I

1. Introdução

Uma grande quantidade de resíduos de diversas origens é gerada devido à intensa atividade industrial nos dias de hoje, contribuindo fortemente para a poluição de diversos ecossistemas. A maioria dos constituintes destes resíduos é classificada como tóxico e dentre estes, os elementos metálicos ocupam uma posição de destaque.

Segundo Pallu (2006), a contaminação do ambiente por metais pesados é um problema mundial. No estado do Rio de Janeiro, essa contaminação ocorre em maior escala em ambientes aquáticos como, por exemplo, na Baía de Guanabara e Sepetiba, as quais recebem efluentes de indústrias (químicas, petroquímicas, siderúrgicas, etc.) e resíduos urbanos (CARVALHO *et al.*, 1991).

Dentre todos os poluentes, os metais pesados são considerados os mais perigosos por serem prejudiciais aos seres vivos quando superam os limites permissíveis pela legislação brasileira (BARROS, 2006). Os valores máximos permitidos de metais tóxicos que podem ser encontrados nos diferentes corpos d'água foram determinados pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), em 2008. Além dos corpos hídricos, o solo também pode sofrer contaminação por parte deste tipo poluente, causando danos severos ao meio ambiente (MOREIRA, 2007).

Na literatura, podemos encontrar vários relados associados à contaminação por metal pesado, tanto no meio ambiente quanto nos seres vivos (YAYLALI-ABANUZ, 2011; LIANG et al., 2004; SOARES et al., 2001; RAMALHO et al., 2000; CARVALHO et al., 1991). Como por exemplo, no trabalho de Carvalho et al. (1991), onde foi avaliado o grau de contaminação de regiões do litoral do estado do Rio de Janeiro, a partir dos níveis de metais pesados (Zn, Cd, Cu, entre outros) em organismos bentônicos (algas e animais filtradores).

Em Ramalho *et al.* (2000) foi investigada a possível contaminação do solo, sedimento, água e plantas (tomateiro, pepino, repolho, pimentão) da microbacia de Caetés, localizada no município de Paty do Alferes, RJ. Nos resultados constataram níveis de contaminação pouco significativos no solo, nos sedimentos e nas plantas; porém no córrego e no açude da microbacia, observaram valores acima do padrão internacional permitido para Pb, Cd e Mn.

Este tipo de poluição não ocorre só no estado do Rio de Janeiro, mas também em outros estados brasileiros. Em São Paulo, Meche *et al.* (2010), analisaram mais de 200 espécies de peixes do rio Piracicaba e encontraram teores elevados de elementos, como Cr, As, Zn, Ni, Mn, Pb, Al e Sr. Monteiro - Neto *et al.* (2003) estudaram por três anos amostras de fígado e rim de botos (*Sotalia fluviatilis*) que apareciam mortos na costa do Ceará, a fim de investigar a contaminação das águas através da bioacumulação. Estes mesmos autores encontraram em suas amostras, elevadas concentrações de Cd e Hg. Por fim, na região sul, Zocche *et al.* (2010) avaliaram os teores de metais pesados e os

danos ao DNA das células sanguíneas de três espécies de morcegos (*Molossus molossus*, *Tadarida brasiliensis* e *Eptesicus diminutus*), que habitam a bacia carbonífera de Santa Catarina. Com isso, puderam constatar altos índices de alguns metais (Cr, Ni, Cu e Pb) no fígado das espécies estudadas.

No cenário internacional, os ecossistemas locais também sofrem com esses poluentes. Por exemplo, Yang et al. (2012) analisaram a contaminação dos sedimentos do estuário do Rio das Pérolas, localizado entre a Província de Guangdong e Hong Kong, no sul da China. Nesse estudo, os autores verificaram a presença de metais pesados e a predominância de Cu e Zn nas amostras de sedimento. Bech et al. (1997) discutiram a impregnação de metais em solos próximos a minas de cobre, localizadas no distrito de Canchaque, Norte do Peru. A investigação foi realizada a partir da análise de fragmentos de vegetais que ocorrem na região, onde encontraram concentrações elevadas de Zn, Cu e As nas folhas das espécies estudadas. Outro exemplo, de contaminação por metais pesados é relatado por Martin (2012), que comparou o nível de contaminação do rio Lahn, na Alemanha, entre os anos de 2000 e 2007. Este trabalho quando comparado com os demais já citados, apresenta um ponto positivo, pois o autor registra a diminuição de mais de 70% na concentração de Pb e Cu, para o local no período analisado.

Os prejuízos causados pelos metais pesados não ficam apenas restrito à natureza, mas estendem-se também a saúde humana, pois inúmeras são as consequências geradas pela exposição a este tipo de poluente. Tavares & Carvalho (1992) reportam que os metais podem reagir com algumas macromoléculas e com ligantes da membrana plasmática. Estes assumem uma capacidade bioacumulação e consequentemente, produzem uma biomagnificação cadeia alimentar. na Deste modo. concentrações consideradas toleráveis nos primeiros níveis tróficos podem se tornar tóxicas para animais do topo de cadeia.

De um modo geral, a toxicidade dos metais será proporcional à dose, ao tempo de exposição, à forma física e química do elemento e a via de absorção (TAVARES & CARVALHO, 1992). Os efeitos podem ser desde um simples mal estar até problemas mais graves como fibrose pulmonar, retardo mental e

câncer (AMBIENTE BRASIL, 2011). Porém, em doses menores alguns destes elementos podem perder o caráter de periculosidade e conferir características que são considerados essenciais à vida. Muitos destes metais participam de várias reações metabólicas nos seres vivos, e a ausência de algum deles pode causar até alguns distúrbios. Um exemplo é o zinco que atua nos organismo ligando-se ao neurotransmissor glutamato, participando do funcionamento das sinapses e combatendo radicais livres. Segundo Person *et al.* (2006), quando os níveis de zinco estão baixos o funcionamento das vias auditivas sofre alteração. Outro elemento também importante é o cobre que participa das atividades de algumas enzimas como a tirosinase e a citocromo - oxidase (SARGENTELI *et al.*, 1996).

Contudo, ainda há o descontrole no descarte destes elementos no meio ambiente, aumentando a possibilidade de contaminação dos efluentes. As fontes são inúmeras e de origem antrópica, contribuindo para o progressivo aumento da contaminação. Dentre as fontes de contaminação estão os fertilizantes, os pesticidas, a água de irrigação, as emissões veiculares, a incineração de resíduos industriais, a mineração, a fundição e o refinamento, entre outros (PINTO – 2005; TAVARES & CARVALHO- 1992).

O setor de galvanoplastia pode ser considerado uma fonte importante de contaminação. Trata-se de um processo produtivo geralmente caracterizado por uso de energia para redução de metais e banhos de aquecimento, aliados ao consumo de água para enxágue, gerando um grande volume de águas contaminadas com metais, caracterizando um alto impacto ambiental (SHNEIDER *et al.*, 2000). Neste tipo de efluente podemos encontrar metais tóxicos como o cromo, chumbo, estanho, cobre, ouro, prata e inclusive os metais que são objetos deste estudo, níquel e zinco (PUGAS, 2007; VEIT *et al.*, 2009).

Além da galvanoplastia, os elementos zinco e níquel podem ser encontrados em diversas fontes de resíduos (TOREM & CASQUEIRA, 2003) e com isso podem gerar problemas aos seres vivos. O zinco, por exemplo, devido a sua capacidade de formar complexos com muitos ligantes orgânicos, pode acumular-se em organismos, como animais e vegetais (PINO, 2005;

LAVARDA, 2010; MODÉNES *et al.*, 2009). Enquanto, o níquel, pode provocar problemas graves aos seres humanos, como: dermatite, sensibilização alérgica, danos ao sistema nervoso e até mesmo câncer (SEOLATTO *et al*, 2007). Portanto, há uma necessidade de tratamento eficiente e econômico para a remoção destes metais tóxicos.

Os métodos clássicos são: a precipitação química, troca iônica, osmose reversa, adsorção por carbono ativado, eletrodiálise, entre outros. Porém na maioria das vezes estes métodos são pouco eficientes na remoção dos metais e apresentam um custo elevado para a sua utilização (FRANÇA *et al*, 2002).

Por conseguinte, novas tecnologias são bem vindas para reduzir a concentração de metais na natureza, que possua custos aceitáveis, minimização do volume químico e alta eficiência no tratamento de efluentes diluídos. Um dos processos que se enquadram melhor a esses objetivos é a biossorção. O método em questão é capaz de remover passivamente metais pesados de efluentes contaminados a partir de biomassas abundantes na natureza (MOREIRA, 2007; SEOLATTO *et al.*, 2007; DINIZ & VOLESKY, 2004; DUTA, 2001).

Na biossorção podem-se utilizar diversos tipos de biomassa como, por exemplo, bactérias, fungos, microalgas e resíduos vegetais. Contudo, as macroalgas marinhas mostram-se atrativas, por serem abundantes no litoral brasileiro e por apresentarem um grande potencial para a captação de metais pesados (MOREIRA, 2007; SEOLATTO *et al.*, 2007; COSTA & FRANÇA, 1997; FIGUEIRA *et al.*, 1996).

Dentre as macroalgas, a espécie *Sargassum filipendula* foi a escolhida como o biossorvente mais adequado para este esse estudo. Segundo alguns autores, o gênero desta espécie mostra um maior potencial na remoção de metais pesados, quando comparados com os de outras algas marinhas, podendo ser reutilizado quando necessário (FRANÇA *et al.*, 2002; COSTA *et al.*, 2001). A capacidade de adsorção está associada a grupos carboxílicos encontrados em um polissacarídeo conhecido como alginato e que ocorre abundantemente neste gênero (DINIZ & VOLESKY, 2005; FRANÇA *et al.*, 2002; COSTA *et al.*, 2001). Convém enfatizar, que não foi encontrado na

literatura estudo sobre o tratamento de ambiente contaminado com a biomassa escolhida e contendo, simultaneamente, os dois metais (Ni e Zn).

Portanto, sabendo dos efeitos danosos dos metais pesados no ambiente e na saúde humana, são necessários estudos sobre o tratamento de resíduos contaminados com metais pesados, assim como estudos que auxiliem na emissão mínima desses poluentes no ambiente (JIMENEZ *et al.* - 2004).

Capítulo II

2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais

✓ Analisar a técnica de biossorção a partir da biomassa Sargassum filipendula, tendo como metais adsorvidos Zn e Ni.

2.2. Objetivos específicos

✓ Identificar a capacidade de biossorção dos metais por biomassa residual oriunda da espécie Sargassum filipendula, a partir de determinação de parâmetros cinéticos e determinação de modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich;

- ✓ Verificar a interação entre os metais pesados escolhidos para o estudo e como essa relação interfere na biossorção;
- ✓ Investigar a afinidade da biomassa em questão pelos metais do presente trabalho;

Capítulo III

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Metais Pesados

Quimicamente, os metais pesados são definidos como um grupo de elementos situados entre o cobre e o chumbo na tabela periódica e que apresenta um alto peso específico (TAVARES & CARVALHO, 1992), porém elementos metálicos que não estão incluídos entre esses elementos, como por exemplo, o níquel e o cobalto, também são considerados metais pesados pela sua toxicidade (JIMENEZ et al., 2004; PINTO, 2005; SOARES & SEOLATO, 2011).

"Metal pesado" é um termo bastante utilizado nos dias de hoje, e geralmente está associado a substâncias tóxicas, que podem gerar inúmeros problemas ambientais, porém apesar de ser um termo muito comum e conhecido internacionalmente, não há um consenso universal para a sua definição.

Em 2002, após uma revisão bibliográfica, Duffus (2002) verificou que o termo metal pesado tem sido usado em várias publicações como um grupo de metais e semimetais associados com contaminações, potencial toxicidade e ecotoxidade. Entretanto, ao analisar os elementos listados como metais pesados, o autor percebeu que há uma dissonância em relação aos textos, o que representa uma incerteza em torno do uso desse conceito. Sendo assim, para obter um panorama sobre o assunto, ele classificou as definições encontradas quanto à densidade, a massa e número atômico, propriedades químicas e a toxicidade.

O que não se pode negar, é que os metais pesados são considerados, por muitos autores, elementos altamente <u>reativos</u>, <u>bioacumuláveis</u> e biomagnificáveis. Portanto, os organismos não são capazes de eliminá-los e com isso há um acúmulo crescente desses metais a cada nível trófico (YANG et al., 2012, LIMA & MERÇON, 2011, ZOCHEE et al., 2010, JIMENEZ et al., 2004, MONTEIRO-NETO, 2003, PERIN et al., 1997).

Como podemos observar na Figura 1, há influência da concentração de um metal sobre o desenvolvimento de um ser vivo. A Figura 1a, demonstra que o aumento da concentração de um metal essencial acarreta na melhoria do desenvolvimento do indivíduo, que passa de deficiente para ótimo, porém acima de uma faixa de concentração ótima, o metal passa a exercer uma ação tóxica sobre o organismo. Na Figura 1b, verifica-se que no organismo há uma faixa de concentração tolerável para um metal não essencial. Contudo, acima de determinados limites de concentração, este se torna tóxico e, até mesmo, letal. Como exemplo deste segundo caso, os metais como o mercúrio, chumbo e cádmio não possuem nenhuma função no interior dos organismos, mas sua acumulação pode provocar graves doenças (Tabela 3) (KRAEMER, 2005).

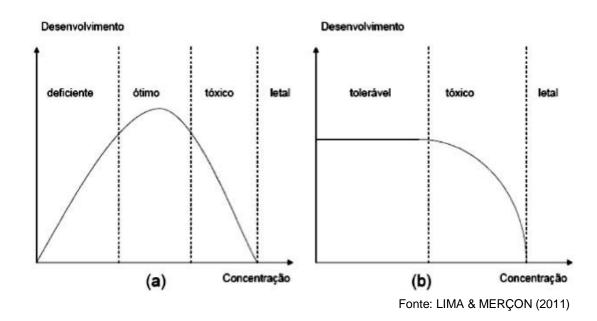


Figura 1: Comportamento de metais no organismo – (a) metais essenciais ; (b) metais não essenciais.

Os rejeitos contendo metais pesados ocasionam danos severos ao meio ambiente, contaminando solos, rios, bem como os lençóis freáticos (YAMAMURA & YAMAURA, 2005). Consequentemente, essa contaminação acaba por atingir todas as espécies de seres vivos que dependem, direta ou indiretamente, desses recursos. Segundo Tavares & Carvalho (1992), as principais fontes antrópicas de metais pesados no ambiente são oriundas dos resíduos de fertilizantes, pesticidas, água de irrigação contaminada, combustão de carvão e óleos, emissões veiculares, incineração de resíduos industriais, mineração, fundição e refinamento, entre outros.

Sabe-se que, dos 2,9 milhões de toneladas de resíduos indústriais perigosos produzidos no Brasil durante um ano, apenas 850 mil toneladas são tratadas. O restante é depositado indevidamente em lixões ou descartados em cursos d'água sem qualquer tipo de tratamento (FURTADO, 2003; IETEC, 2013).

Com a intenção de combater tais danos ambientais, foram estabelicidas normas para o descarte de resíduos contaminados com metais pesados em

efluentes. Através dessas normas, foram estabelecidos limites para os níveis de metais pesados lançados em um determinado efluente, como pode-se observar na Tabela 3 (CONAMA, 2008). Nesta mesma tabela, também estão alguns problemas causados a saúde humana, a partir da contaminação por esses metais.

Tabela 3: Lista com alguns metais pesados e seus respectivos valores máximos de lançamento permitidos em efluentes de Classe 1 e seus efeitos sobre a saúde humana.

| Metais | Valores | |
|----------|-----------|--|
| Pesados | Máximos | Efeitos |
| | (mg/l) | |
| ARSÊNIO | 0,5 mg/l | Câncer (seios paranasais) |
| BÁRIO | 5,0 mg/l | Retardo mental, perda da memória em adultos, enfraquecimento ósseo |
| BORO | 5,0 mg/l | Salivação, náuseas, vômitos, insuficiência renal. |
| CÁDMIO | 0,2 mg/l | Câncer de pulmões e próstata; lesão nos rins. |
| СНИМВО | 0,5 mg/l | Saturnismo (cólicas abdominais, tremores, fraqueza muscular, lesão renal e cerebral) |
| COBRE | 1,0 mg/l | Irritação na pele e na mucosa. |
| ESTANHO | 4,0 mg/l | Náuseas, vômitos e diarreia. |
| MERCÚRIO | 0,01 mg/l | Intoxicação do sistema nervoso central |
| NÍQUEL | 2 mg/l | Câncer de pulmão e seios paranasais |
| PRATA | 0,1 mg/l | Manchas cinzentas na pele e grande ansiedade. |
| ZINCO | 5,0 mg/l | Secura na garganta, tosse, fraqueza, dores gerais, coceiras, febre, náusea e vômito. |

Fonte: Autoria prória a partir de dados de CONAMA, 2008, KRAEMER, 2005; PINTO, 2005.

Desde modo, fazem-se necessários estudos que corroborem com o tratamento de resíduos contaminados com metais pesados, assim como estudos que auxiliem na emissão mínima desses poluentes no ambiente (JIMENEZ et al., 2004). Neste trabalho, os metais selecionados para o estudo foram o zinco e o níquel. Segundo, Torem & Cascateira (2003), estes metais fazem parte da lista dos metais mais introduzidos no meio ambiente e da lista

dos mais tóxicos e dos mais rapidamente absorvidos pelo organismo.

3.1.1. Níquel

De acordo com Silva (2001) o níquel é um elemento metálico, divalente, número atômico 28 e massa atômica 58,7. Foi descoberto no ano de 1751 e seu nome tem origem na palavra alemã, *kupfernickel*, que significa "falso cobre", devido à semelhança com este outro metal. O níquel não possui odor nem sabor.

Este elemento é natural e muito abundante. Em seu estado puro, possui uma consistência sólida e coloração branco-prateada. Pode combinar-se com outros elementos como o ferro, cobre, cromo, zinco, oxigênio, cloro, entre outros. Através destas ligações podem ser fabricadas moedas, joias, válvulas, baterias, catalisadores (ATSDR, 2005).

Na natureza, o níquel pode ser encontrado no solo, em fumaças vulcânicas, no fundo dos oceanos e, até mesmo, em meteoritos. Além disso, ele pode ser lançado no meio ambiente junto com resíduos das indústrias que usam alguns materiais com níquel em sua matéria prima. As principais indústrias que geram resíduos ricos em níquel são aquelas do setor de papel, de metais não ferrosos, refinaria de petróleo, usinas siderúrgicas e galvanoplastia (COSTA & SCHNEIDER, 1999; TOREM & CASQUEIRA, 2003).

Nos seres humanos, o níquel, pode provocar problemas graves, tais como a dermatite, a sensibilização alérgica, e os danos nos pulmões e no sistema nervoso. Também é conhecido por seu potencial cancerígeno (SEOLATTO *et al.*, 2007).

3.1.2. Zinco

O zinco é um elemento de número atômico 30, massa atômica 65,38 g/mol e símbolo Zn. Foi descoberto pelo alquimista Paracelso no século XVI, seu nome vem provavelmente do termo *Zin*, que significa "estanho" em alemão.

Ele é caracterizado por ser um metal brilhante, de coloração brancoazulada e de ampla aplicação na indústria e no comércio (ROCHA, 2005; RIOS, 1999). Esse elemento pode surgir sob a forma de substâncias distintas, como cloreto, óxido e sulfato de zinco (ATSDR, 2010).

Este metal pode ser amplamente encontrado na natureza, como no solo, na água e no ar e, até mesmo, em seres vivos. Por este motivo, é muito difundido e possui muitas aplicações comerciais e industriais, como: revestimento para prevenir a corrosão; componente de baterias, borrachas, tintas, etc; ou, também, pode ser misturado a outros metais na fabricação de ligas (PINO, 2005; DUTA, 2001; MÓDENES *et al.*, 2009).

De acordo com Torem & Casqueira (2003), existem resíduos de várias origens industriais que podem conter este metal, dentre eles destacam-se a indústria de papel, petroquímica, fertilizantes, refinaria de petróleo, usinas siderúrgicas e usinas termoelétricas, entre outras. Os derivados de zinco, lançados por essas indústrias, podem contaminar o meio ambiente e devido à sua capacidade de formar complexos com muitos ligantes orgânicos, podem acumular-se no interior dos seres vivos (PINO, 2005; LAVARDA, 2010; MODÉNES et al, 2009).

Por outro lado, o zinco participa da constituição de vários alimentos, servindo como um excelente micronutriente (PINO, 2005). Desta forma, ele é considerado um elemento essencial para o funcionamento da vida humana. Para Mafra & Cozzolino (2004) e Luna *et al.* (2010), ele é um importante componente de inúmeras enzimas (álcool desidrogenase, superóxido dismutase, anidrase carbônica, fosfatase alcalina, etc.), e participa de vários processos como, por exemplo: divisão celular, expressão genética, transcrição

genética, na morte celular, entre outros. De acordo com Lavarda (2010), a dose diária de zinco indicada para um adulto é de 200 mg. Contudo, em altas concentrações o zinco pode causar danos à saúde humana com enjoo, vômitos e irritação na pele. A exposição de grandes quantidades deste metal por períodos prolongados pode provocar a ocorrência de anemia e esterilidade (ATSDR – 2010).

3.1.3. Interação entre metais pesados

Carvalho *et al.* (1995) citam em seu trabalho que na década de 90 houve muitos trabalhos sobre sorção, porém haviam poucos trabalhos utilizando um sistema de sorção multimetais. O que de certa forma é importante para o estudo de efluentes industriais que, na grande maioria, contêm uma gama extensa de metais em sua composição. Embora, os autores tenham trabalhado com três metais distintos (Zn, Cu, Cd), os experimentos de interação foram feitas apenas entre dois metais (Cu+Zn, Cu+Cd, Cd+Zn).

Luna e colaboradores (2010) também relataram em seu trabalho que o sistema de adsorção, envolvendo muitos metais, é limitado na literatura. Eles ainda afirmam, que estudos deste tipo não só são importantes para entender os fatores que interferem na biossorção como, por exemplo, nas propriedades da superfície da biomassa e condições operacionais (pH, temperatura, concentração do íon metálico, etc), mas também a competição entre os metais pelos sítios de ligação do biossorvente,

3.2. Galvanoplastia

A galvanoplastia faz parte de um setor industrial responsável pelo tratamento de superfícies, onde há a deposição de metais em superfícies por processos químicos e eletroquímicos. A vantagem deste processo para a indústria está na proteção à corrosão, no melhoramento estético da peça, no aumento da espessura e isolamento elétrico (PUGAS, 2007; COSTA& SHNEIDER, 1999).

Durante este processo há sucessivos banhos de lavagem, deste modo a galvanoplastia se apresenta como uma potencial fonte geradora de efluentes contendo metais pesados (cromo, cobre, zinco, níquel, cádmio e chumbo) e cianetos (VEIT *et al*, 2009; SIMAS, 2007). Além disso, também ocorre a formação de lodo galvânico que é altamente poluente, e para Shneider *et al* (2000) é um dos resíduos mais representativos deste tipo de processo.

Os resíduos gerados pela galvanoplastia são considerados perigosos pela ABNT (2004) quando lançados na natureza. Caso não seja feito nenhum tipo de tratamento, estes resíduos podem gerar graves problemas ambientais. Por esse motivo, novos estudos direcionados para técnicas que auxiliem no tratamento desse tipo de efluentes são promissores.

3.3. Remoção de metais pesados

Com o crescente desenvolvimento industrial em nossas cidades e a consequente poluição dos recursos naturais, geradas pelo lançamento de resíduos contaminados, inúmeros trabalhos baseados em técnicas de descontaminação tem sido realizados.

De acordo com alguns autores, existem várias tecnologias para o tratamento de efluentes contendo metais pesados, como: troca iônica,

coagulação, precipitação, extração por solventes, osmose reversa, precipitação e adsorção (AGUIAR *et al.*, 2002, DENG *et al.*, 2009, DUTA, 2001; FRANÇA *et al.*, 2002; ESPOSITO *et al.*, 2001; KUMAR, 2012; LUNA *et al.*, 2010; MÓDENES, 2009; ROCHA *et al.*, 2005; YAMAMURA & YAMAURA, 2005). A competitividade dessas tecnologias depende de uma série de fatores relacionados às características da biomassa e do efluente (COSTA & FRANÇA, 1997). Além disso, para ser selecionada e utilizada, a técnica necessita ser de fácil operação, eficiente, de baixo custo e gerar o mínimo de resíduos secundários possível.

Além de diminuir a contaminação, algumas dessas técnicas levam a reutilização dos metais pesados pela fonte poluidora, sendo economicamente vantajoso para essas indústrias (BENDASSOLLI *et al.*, 2003), que de certa forma, torna-se mais um incentivo para a descontaminação.

Como mencionado em diversos artigos muitas são as técnicas, porém nem todas são totalmente eficientes. Sendo assim, estão listadas abaixo considerações sobre alguns métodos mais convencionais (FRANÇA *et al.*, 2002).

3.3.1. Precipitação

Segundo Duta (2001), esta é uma das técnicas mais utilizadas para a remoção de metais pesados. Neste processo, os metais precipitam através de uma mudança no pH da solução, que é feita por meio de produtos químicos como: hidróxido de cálcio, potássio e sódio. O objetivo dessa alteração é aumentar o tamanho da partícula do precipitado na solução, para que os metais sedimentem e possam ser retirados como lamas residuais (PINO, 2005; BUENO & CARVALHO, 2007; SOARES & SEOLATTO, 2011).

Este método é considerado simples e barato por muitos autores, o que explica a sua ampla utilização. É importante salientar, que a precipitação não é indicada onde se deseja ter uma clarificação no final do processo.

Embora a precipitação seja um método viável e indicado em muitos processos de descontaminação, há uma grande produção de lodo tóxico neste processo que, por sua vez, é difícil de ser tratado e separado do restante da solução. Além disso, ela não garante que a concentração final do metal esteja dentro dos padrões ideais, podendo ainda ser inadequada para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo metais pesados em baixas concentrações (ESPOSITO et al., 2001; TOREM & CASQUEIRA, 2003).

3.3.2. Coagulação / floculação

A coagulação e a floculação são técnicas que funcionam de forma integrada. No primeiro processo, há uma agregação de partículas devido à desestabilização de partículas coloidais e o transporte das mesmas é feito pelo segundo processo. Entretanto, no meio industrial, o termo floculação é usado para denominar o processo de envelhecimento dos flocos após dosar o coagulante (DUTA, 2001).

Pallu (2006) considera que para soluções com concentrações que variam de 1 a 100 mg.L⁻¹, estas técnicas convencionais, são menos efetivas e mais caras. Este mesmo autor, ainda acrescenta que tais tratamentos apresentam desvantagens como a incompleta recuperação dos metais, altos custos de reagentes e podem gerar produtos que necessitam de depósito ou tratamento.

3.3.3. Troca iônica

Segundo Pino (2001), a troca iônica é feita com o auxílio de resinas (ou trocadores iônicos) sintéticas, que sequestram e acumulam os íons da solução através de reações químicas. Lavarda (2010) relata em seu trabalho que os trocadores iônicos podem ser tanto de origem orgânica quanto inorgânica e que podem ser utilizados nas formas de resina ou gel.

Para que a remoção ocorra com sucesso, periodicamente, os trocadores iônicos (ex: resinas) devem ser regenerados com ácido ou soda cáustica, permitindo o emprego dos mesmos em um novo ciclo de produção.

As resinas comercializadas podem apresentar alta especificidade para certos metais, entretanto, seu uso apresenta custo elevado. Além disso, muitas dessas resinas são importadas, aumentando, ainda mais, o custo desse processo, mesmo elas sendo reaproveitáveis, como foi mencionado anteriormente (DUTA, 2001; AGUIAR, 2002).

Contudo, o uso de trocadores de origem orgânica no processo em questão, está atrelado ao conceito da biossorção, que nada mais é que a captação de metais pesados de uma solução por materiais biossorventes (DAVIS *et al.*, 2003; FIGUEIRA*et al.*, 1996). Neste caso, a troca iônica pode ser considerada um dos mecanismos de biossorção.

3.3.4. Processo de separação com membranas

Esta técnica utiliza membranas sintéticas porosas com poros mínimos, capazes de filtrar até mesmo os sais dissolvidos na água. No entanto, para que esse processo ocorra, faz-se necessário um mecanismo de pressurização para que a água passe pelas membranas (PINO, 2001). Avanços tecnológicos permitiram a criação de novas membranas mais seletivas, permeáveis e com um custo mais acessível. Deste modo, a aplicabilidade desse processo

estende-se a vários setores, como por exemplo, a dessalinização da água, hemodiálise e separação de gases (LAVARDA, 2010).

3.3.5. Tratamento eletroquímico

No tratamento eletroquímico, os metais pesados são desestabilizados por uma corrente elétrica que passa pela solução. Por meio desta corrente, os íons se tornam estáveis e precipitam para posterior remoção. Esta técnica demonstra ser uma alternativa viável para tratamento de efluentes, uma vez que requer equipamentos simples e de fácil controle operacional. Além disso, não gera intermediários tóxicos (lamas com elevados teores de metais pesados), recuperando o metal contido na solução de forma pura (LAVARDA, 2010).

3.3.6. Adsorção

A adsorção consiste em um acúmulo de matéria na interface de uma determinada superfície sem haver a formação de uma estrutura tridimensional (SCHNEIDER *et al.*, 2001). Del Rio (2004) e Pino (2005) acrescentam que este acúmulo ocorre devido à interação físico-química entre os íons metálicos e a superfície. Geralmente, nesse fenômeno os íons metálicos são adsorvidos rapidamente e o processo pode ser reversível (AKSU, 2001; DEL RIO, 2004).

Franco e seus colaboradores (2004) relatam que na adsorção, a remoção de íons metálicos ocorre sem a participação de qualquer atividade metabólica da célula. Na verdade, a aderência desses íons à superfícies sólidas ocorre, geralmente, através de forças eletroestáticas (PINO, 2005).

Esse processo de sorção envolve uma fase sólida (sorvente) e a fase líquida (solvente, geralmente é água) que contém as espécies dissolvidas que serão sorvidas (sorvato, ex. íons do metal). O processo inverso à adsorção é a dessorção. Existe também, outro termo semelhante à adsorção, porém com um mecanismo diferente, chamado de absorção; que implica no acúmulo da substância absorvida em todo o volume do absorvente (PINO, 2005).

Como se podem constatar vários são os métodos convencionais de tratamento disponíveis, porém métodos alternativos que utilizam materiais biológicos na remoção e recuperação de metais pesados de efluentes indústrias têm se mostrado mais promissores. Um exemplo, de uma técnica alternativa e bastante utilizada atualmente é a biossorção, processo intimamente ligado a adsorção (MÓDENES *et al.*, 2009; THEVANNAN *et al.*, 2010). Além disso, muitas das técnicas tradicionais são inadequadas para a descontaminação de grandes volumes de efluente contendo metais pesados em baixas concentrações (BUENO & CARVALHO, 2007).

3.4. Biossorção

Muitas são as definições para o fenômeno de biossorção. Para Deng et al. (2000), biossorção é a capacidade de certos materiais de acumular metais pesados a partir de soluções aquosas, mediada por mecanismos metabólicos ou físico-químicos via adsorção. De acordo com Lavarda (2010), a biossorção é um processo no qual os sólidos de origem vegetal ou micro - organismos são utilizados para a retenção, remoção ou recuperação de metais pesados de um ambiente líquido ou gasoso. Enquanto que Tsezos (2001) define biossorção, como um processo biológico que utiliza biomassa e apresenta características únicas sendo efetivamente capaz de sequestrar metais dissolvidos de soluções complexas diluídas com alta eficiência e rapidez.

Embora para cada autor o termo "biossorção" tenha uma definição diferente, todos concordam que nesta técnica a adsorção de metais pesados ocorre por meio de materiais de origem biológica (FIGUEIRA *et al.*, 1996). Para Esposito *et al.* (2001), técnicas que utilizam biomateriais são mais eficientes e mais econômicas.

Geralmente, os íons metálicos tendem a se ligar a sítios específicos da biomassa que contenham grupos funcionais como carboxila, hidroxila, sulfidrila, amino e fosfato (Figura 2), com os quais possuem afinidade (KUMAR *et al.*, 2012; VOLESKY, 2007).

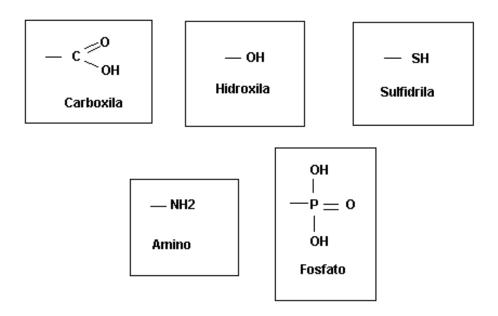


Figura 2: Principais grupamentos dos sítios de ligação dos adsorventes que possuem afinidades pelos íons metálicos.

A remoção de metais pesados pode ocorrer tanto por meio de biomassa viva quanto morta. Volesky (2004) atribui outro nome para a remoção de íons metálicos feita por células vivas, bioacumulação. Na bioacumulação, a captação é ativa e depende do metabolismo da célula, podendo ocorrer com o consumo de íons metálicos tóxicos pelo material biossorvente e/ou precipitação dos metais por metabólitos secundários excretados (COSSICH& TAVARES, 2000; DAVIS et al., 2003). Para Kumar et al. (2012) e Davis et al. (2003), a

bioacumulação e a biossorção apresentam conceitos distintos. Segundo estes mesmos trabalhos, na bioacumulação a assimilação dos metais ocorre no interior da biomassa (células vivas) e por um processo ativo, enquanto que na biossorção os íons metálicos são depositados na superfície das células (células vivas ou mortas) por diferentes mecanismos. Ao mesmo tempo, sabe-se que a utilização de biomassa morta, em comparação com as células vivas, aumenta a capacidade de biossorção. Esta proporciona uma captação rápida e eficiente dos íons metálicos, fazendo com que o biossorvente comporte-se como uma resina de troca iônica, e, desta forma, os metais possam ser dessorvidos rapidamente e recuperados (LAVARDA, 2010; COSSICH& TAVARES, 2000). Além disso, as células mortas não são afetadas por resíduos tóxicos, não necessitam de nutrientes e podem ser reutilizadas por repetidos ciclos de captação e dessorção (DUTA, 2001), o que é uma característica muito positiva para um mecanismo de sorção.

Deste modo, é interessante ressaltar que a técnica apresenta algumas vantagens sobre as demais como, por exemplo: o baixo custo, a capacidade de reutilização dos biomateriais, o curto tempo de operação, a eficiência de remoção, a facilidade de operação e ausência de produção de lodo químico (CARVALHO *et al.*, 1995; DENG *et al.*, 2000; DUTA, 2001; LUNA *et al.*, 2010; SARI & TUZEN, 2009).

A biossorção está sujeita a influência de diversos fatores como, por exemplo, pH, força iônica, concentração da biomassa, temperatura e presença de outros íons metálicos (DUTA, 2001; EXPOSITO, 2001).

Além da remoção de metais pesados de efluentes industriais contaminados, a biossorção também pode ser usada na purificação e recuperação de proteínas, esteroides e fármacos (KUMAR *et al.*, 2012). Segundo Davis *et al.* (2003b), a biossorção é considerada um método de biorremediação, ideal para o tratamento de efluentes com metais pesados em concentrações que variam de 1 a 100 mg/L.

Segundo Shneider *et al* (2000), a biossorção de metais pesados a partir de algas, bactérias e vegetais superiores ocorre por um mecanismo chamado troca iônica. Para Luna *et al.* (2010), o processo de biossorção não só está

baseado na troca iônica como também está envolvido, potencialmente, na adição de efeitos físicos e químicos, como a adsorção. Na biossorção, os elementos alcalinos, alcalinos terrosos e outros cátions da superfície da biomassa são substituídos pelos íons dos metais pesados.

3.4.1. Tipos de Biomassas

Na biossorção, há uma grande variedade de adsorventes que têm sido desenvolvidos e analisados (MORENO-PIRAJÁN *et al.*, 2010). Muitos são os trabalhos que relatam a utilização de diferentes tipos de biomassa no processo de biossorção, onde se destacam o uso de bactérias, fungos, algas, resíduos vegetais, etc. (KUMAR *et al.*, 2012; HENRIQUES *et al.*, 2011; AKAR *et al.*, 2009; PORPINO, 2009; SEOLATTO *et al.*, 2007; PICARDO *et al.*, 2006; DAVIS *et al.*, 2003a; COSTA & FRANÇA, 1997; FIGUEIRA *et al.*, 1996).No entanto, nem todas as biomassas são eficientes. Os micro - organismos, por exemplo, podem remover metais de águas residuais. Porém há problemas associados ao pH, a manutenção da cultura e os resultados podem não ser satisfatórios (VIEIRA *et al.*, 2007). Para Costa & França (1997), o uso desta biomassa está distante da realidade. No entanto, as macroalgas podem ser ótimas substitutas. A Tabela 4 exibe algumas biomassas utilizadas no processo de biossorção durante a última década.

Tabela 4: Lista das biomassas utilizadas na última década

| | Biomassa | Metais | Referências |
|----------------|--|----------------------------------|---|
| | Saccharomyces cerevisiae | Cd | DEL RIO (2004) |
| Fungos | Gaccharomyces cerevisiae | Cu | DEL NO (2004) |
| | Inonotus hispidus | As | SARI & TUZEN (2009) |
| | Aspergillus niger, Aspergillus sydoni, Penicillium | Ni, Zn, Cr | KUMAR et al. (2012) |
| | janthinellum, e Trichoderma viride | Cd | PALLU (2006) |
| Musgos | Fontinalis antipyretica; Rhytidiadelphus sp. | Cd | MARTINS & BOAVENTURA (2004) |
| Líquens | Physcia tribacia | Sb | ULUOZLU et al(2010) |
| | Resíduos Vegetais | Cr, Ni, Zn | PINO (2005) |
| Vegetais | | | |
| | Manilkara longifólia (madeira) | Cd, Cu | RODRIGUES et al. (2006) |
| | Casca de amendoim | Cu , Cr | WITEK-KROWIAK et al. (2011) |
| | Symphoricarpus albus(fruto) | Pb | AKAR et al. (2009) |
| Animais | Ucides cordatus (carapaça) | Fe | PORPINO (2009) |
| Macrófitas | Eichhornia crassipes | Cd, Cu, Zn | LAVARDA (2010) |
| | Egeria densa | Zn | MÓDENES (2009) |
| Microalgas | Chorella vulgaris | Cd | AKSU (2001) |
| | Gelidium sp. | Cu,Cd, Zn, Cr, Pb | VILAR <i>et al.</i> (2008) |
| | Cladophra álbida | Cr | DENG et al. (2009) |
| Macroalga s | Course on the course of | Cu | ANTUNES et al. (2003 PADILHA et al. (2005) |
| | Sargassum sp | Cd | CRUZ et al. (2004) |
| | | Th | PICARDO et al. (2006) |
| | | Fe, Cu | MOREIRA (2007) |
| | | Со | EBRAHIMI et al. (2008) |
| | | Ni, Cr | VEIT et al. (2009) |
| | | U | SILVA et al. (2009) |
| | | Cd e Zn | LUNA et al. (2010) |
| | | Mg | HENRIQUES et al. (2011) |
| | | Ni, Pb, Cd | MONTAZER-RAHMATI (2011) |
| | | Sm, Pr | OLIVEIRA et al. (2011) |
| | | Co, Cu, Ni, As, Cd, Hg, Pb | ELREFAII et al. (2012) |

Fonte: Autoria própria.

3.5. Macroalgas

As macroalgas são protistas fotossintetizantes, com função ecológica semelhante à das plantas e que vivem, geralmente, no ambiente aquático. Esses organismos podem ser divididos em três principais filos: Chlorophyta (algas verdes), Rhodophyta (algas vermelhas), Phaeophyta (algas pardas). Os critérios de classificação podem ser quanto ao tipo de clorofila, de substância de reserva, de parede celular, de pigmentos secundários e presença ou ausência de flagelos nas células reprodutivas (Tabela 5). Porém, há uma característica comum entre os três filos, que é a presença da clorofila a, responsável pela fotossíntese (RAVEN, 2007; DAVIS *et al.*, 2003b).

Tabela 5: Quadro comparativo com os critérios de classificação das macroalgas.

| Critérios | Chlorophyta | Rhodophyta | Phaeopyta |
|-------------------------------|--|---|--|
| Número de espécies | 17.000 | 4.000 – 6.000 | 1.500 |
| Pigmentos | Clorofilas a e b; carotenoides | Clorofila a; ficobilinas; carotenóides | Clorofilas a e c; carotenoides; fucoxantina |
| Reserva de carboidratos | Amido | Amido de florídeas | Laminarina, manitol |
| Flagelos | Nenhum ou dois (apicais/subapicais, iguais ou desiguais) | Ausentes | Dois (células reprodutivas) |
| Componentes da parede celular | Glicoproteínas; celulose; polissacarídeos não celulósicos | Microfibrilas de celulose imersas em matriz (em geral de galactanos); depósito de carbonato de cálcio em algumas espécies | Celulose embebida em matriz mucilaginosa de algina |
| Habitat | Em sua maioria aquática de água doce ou marinha | Predominantemente marinha; muitas espécies tropicais | Quase todas marinhas; a maior parte em regiões temperadas ou polares |

Fonte: RAVEN et al (2007)

Dentre as três divisões do grupo, as Phaeophyta são as de maior importância para a remoção de metais pesados. Elas possuem um alto potencial para remoção de metais pesados, por conter um polissacarídeo em

sua parede celular que tem uma capacidade de atração eletrostática (FRANÇA et al., 2002).

A parede celular dessas algas é formada por um esqueleto fibrilar envolto por uma matriz amorfa, constituída, principalmente, de alginato e com uma pequena quantidade de polissacarídeo sulfatado. Enquanto que, nos outros filos, o esqueleto mais comum é o de celulose, que pode ser substituído por xilana nas Chlorophyta e mananas nas Rhodophyta. As algas pardas e vermelhas contêm uma ampla quantidade de matriz polissacaridíca, o que facilita a ligação com os íons metálicos (DAVIS *et al.*, 2003).

3.6. Sargassum

O gênero Sargassum pertence ao Filo Phaeophyta e a ordem Fucales, costuma ser encontrado em águas frias. Embora, possua um talo morfologicamente diferenciado, quando comparado com as demais algas, não há diferença interna entre suas estruturas (filídios e caulídio). Também apresenta, ao longo de seu talo, uma estrutura arredondada, repleta de ar, chamada de aerocisto, cuja função é mantê-la ereta na massa d'água, (FRANÇA et al., 2002).

Trabalhos demonstram que o gênero *Sargassum* tem sido identificado como um excelente biossorvente, que melhor sequestra os metais em meio ácido (ELREFAII *et al.*, 2012; FIGUEIRA *et al.*-1996; LUNA *et al.*, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2011)

Embora não seja exclusivo para este gênero, sua parede celular é formada por proteínas, lipídeos e polissacarídeos (alginato), ricos em grupamentos funcionais com grande afinidade por metais pesados, como o grupo carboxila. O grupamento carboxila é considerado o principal sítio de ligação dos metais pesados nesta macroalga, o que garante uma alta

capacidade de biossorção. (VOLESKY, 2007; FRANÇA et al., 2002; COSTA et al., 2001).

Além disso, Costa et al. (2001) afirmam em seu trabalho, que a afinidade existente entre os metais pesados e os sítios de sorção da alga em questão está relacionada a elementos alcalinos e alcalinos terrosos localizados nestes sítios. Segundo os autores, a afinidade é produzida através da interação entre o ácido algínico e esses elementos, mencionados anteriormente, que estabelecem eficientes trocas iônicas com os metais da solução.

3.6.1.Ácido Algínico

O ácido algínico ou alginato (sal) ocorre em todas as algas pardas e corresponde de 10 a 40% de sua massa seca. Sua abundância vai depender de alguns fatores como: a espécie da alga, a sua profundidade e as variações sazonais do ambiente. Além disso, pertence à família de polissacarídeos lineares contendo ácido β – D- manurônico (M) unidos por ligação do tipo $1\rightarrow 4$ e ácido α – L – gulurônico (G), arranjados irregularmente, formando blocos ao longo da cadeia. Geralmente, se tem um conjunto só de (M), depois (G) e em seguida (M-G). Acredita-se que a conformação molecular bem como a proporção desses componentes são responsáveis pela afinidade variável do alginato pelo metal pesado (DAVIS *et al.*- 2003a; GARCIA –CRUZ *et al.* -2008).

Há variações da razão M/G de espécie para a espécie. HAUG (1961) demonstrou que existem afinidades de cátions bivalentes em alginatos com diferentes razões M:G. Segundo ele, a afinidade com esses cátions aumenta quando a razão M/G é baixa, ou seja, é quando a quantidade de ácido gulurônico aumenta. A atração entre os metais divalentes e ácido gulurônico é explicada por sua estrutura em "zig- zag", que acomoda esses metais mais facilmente. Esta conformação recebe o nome de "casca de ovo" e gera um alto grau de ligação e uma ótima viscosidade. Sendo assim, a razão M:G do gênero

em questão varia entre 0,8 a 1,5, demonstrando ser um excelente biossorvente (DAVIS *et al.*, 2003b).

É importante mencionar que nas algas pardas são encontrados sítios de ligação com inúmeros grupamentos carboxílicos. À medida que o metal vai sendo adsorvido, ocorre, em seguida, uma parcial ou completa esterificação dos sítios carboxílicos. (DAVIS *et al.*, 2003a).

A capacidade de adsorção da alga está diretamente relacionada à presença desses sítios de ligação no polímero alginato. Segundo Davis *et al.* (2003b), este polissacarídeo é a chave funcional no processo de biossorção utilizando algas pardas.

Capítulo IV

4. Materiais e Métodos

4.1. Biomassa

A biomassa utilizada pertence à espécie *Sargassum filipendula*, membro da Divisão Phaeophyta. A macroalga foi coletada na região Nordeste do Brasil, no estado do Rio Grande do Norte, e gentilmente cedida pela Indústria ASSESSA. No laboratório, o material foi lavado abundantemente com água destilada para retirar impurezas e desidratado a 60°C durante 24h em uma estufa.

Segundo Davis et a.I (2003b), o tratamento da biomassa implica, primeiramente, na protonação da biomassa com um ácido forte, que é responsável por deslocar o íon metálico leve do sítio de ligação (grupamento carboxílico). Não aplicar esse tratamento implica na interferência dos metais leves (ex: K, Na, Ca, Mg) no processo de biossorção. Eles são originalmente ligados ao grupo funcional da alga e são adquiridos a partir da água do mar Porém, neste trabalho não houve o tratamento de protonação, como aquele citado anteriormente.

Como em muitos outros estudos, a quantidade de macroalga foi de 0,1g para 50 mL de solução em todos os experimentos deste trabalho (COSTA *et al.*, 2001; COSTA & FRANÇA, 1997; FRANÇA *et al.*, 2002). A quantificação da biomassa foi realizada por meio de balança de precisão, Shimadzu AY220, e distribuídas de maneira organizada em copinhos plásticos como mostra a imagem (Figura 3).



Figura 3: Biomassa distribuída em copos plásticos, após a pesagem.

4.2. Preparo das Soluções

Na tentativa de produzir efluentes sintéticos, foram preparadas soluções com cloretos de zinco (ZnCl₂), de níquel hexahidratado (NiCl₂.6H₂O) e água destilada (Figura 2). Porém alguns autores não utilizam apenas cloretos em suas soluções, mas também nitratos e sulfatos, como foi observado em Vieira et al. (2006), onde os autores compararam o potencial dos sais destes metais no processo de sorção. Palmiere et al. (2002) também compararam a biossorção de metais pesados usando cloretos e sulfatos. De acordo com esses mesmos trabalhos, os metais pesados associados aos cloretos

apresentaram um melhor desempenho, uma vez que os outros derivados poderiam causar algum tipo de dificuldade na biossorção. O sulfato, por exemplo, pode causar distúrbios na esfera de hidratação, que são moléculas de água que ficam ao redor do íon metálico (MESQUITA, 2006).

Para cada sal, foram obtidos 5 L de solução estoque, a fim de serem utilizados em todos os experimentos deste trabalho. Após o preparo, essas soluções foram mantidas em pH 4,0 e conservadas na geladeira.



Figura 4: Frascos com os reagentes utilizados nos experimentos, cloreto de zinco (ZnCl₂) e cloreto de níquel hexahidratado (NiCl₂.6H₂O).

4.3. Experimentos Cinéticos

A fim de determinar o tempo necessário para que o íon metálico migrasse para a superfície da biomassa, foram realizados testes cinéticos, em duplicata, para os dois metais (Zn e Ni). Para cada um deles foram utilizadas, separadamente, duas concentrações distintas: 50 e 200mg/L (SOARES & SEOLATTO, 2011).

Em frascos Erlenmeyers de 250 mL, foram adicionados 50 mL das soluções e 0,1g de biomassa. Em seguida, os frascos foram homogeneizados e o contato do metal/biomassa foi investigado em diferentes momentos (1, 5, 10, 15, 30, 60, 120 e 180 minutos), a uma temperatura de 30±1° C, pH 4,0 e agitação de 125 rpm (Shaker Nova Ética / 430-RDBP) (BHATNAGAR *et al.*, 2012; VIEIRA *et al.*, 2006; KUMAR *et al.*, 2011). O pH das soluções foi ajustado com o auxílio do medidor de pH (Digimed DM-20) e de soluções de HCl e NaOH 1,0 mol/L.

Após homogeneização, as amostras foram filtradas em papel de filtro (Qualy – 18,5 μm) e levadas para a determinação da concentração dos íons metálicos no Laboratório de Espectrometria Atômica, do Departamento de Química Analítica da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, usando o espectrômetro de absorção atômica por chama – FAAS (Perkin Elmer / AAnalyst 300). As Figuras 5 e 6 mostram os procedimentos adotados.

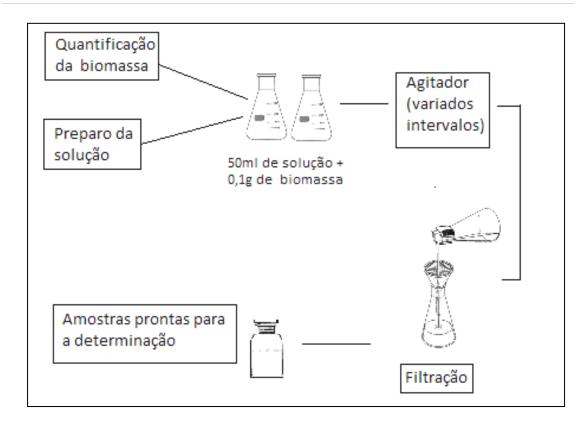


Figura 5: Esquema com os procedimentos utilizados nos experimentos cinéticos.



Figura 6: Procedimentos utilizados nos experimentos cinéticos: A. Verificação do pH da solução; B,C. Solução distribuída em frascos de Erlenmeyers, já com a biomassa; D. Frascos no agitador; E. Filtração das amostras; F. Amostras prontas para a determinação da concentração dos íons metálicos.

Com os dados obtidos, calculou-se o carregamento de cada amostra, ou seja, a quantidade de metal adsorvida por grama de biomassa, através da

Equação 1 (BARROS et al., 2005; CARVALHO et al., 1995; KUMAR & KIRTHIKA, 2009):

$$q = \frac{\left(c_{i-C_f}\right)}{w_{.1000}}.V(1)$$

Onde:

q-quantidade de metal adsorvida (mg íon metal/g de biomassa)

Ci - concentrações iniciais da solução (µg/mL)

C_f - concentrações finais do metal em solução (µg/mL)

V - volume da solução (ml)

w - massa da macroalga (g)

Para o estudo da cinética da biossorção, foram usados os mesmos dados obtidos empregando-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem Lagergren e pelo de pseudo-segunda-ordem para a descrição do fenômeno (BERTOLINI & FUNGARO, 2011; MAGDALENA, 2010; HO *et al.*, 1996).

4.3.1. Modelo cinético de pseudo-primeira-ordem de Lagergren

O modelo de pseudo-primeira-ordem determina a velocidade de adsorção dos metais na solução pela biomassa (HO & MCKAY, 1999; HO *et al.*, 1996; KUMAR & KIRTHIKA, 2009; MAGDALENA, 2010). Este modelo foi o primeiro a ser utilizado para a adsorção de líquido em sólidos e o mais aplicado (PETRONI, 2004).

A equação geral, deste modelo, é expressa como (Equação 2) (KUMAR et al., 2011):

$$\ln(q_{\rho} - q) = \ln q_{\rho} - k_1.t \tag{2}$$

Aplicando-se o logaritmo decimal, a equação é descrita por (Equação 3):

$$log_{10}(q_e - q) = log_{10}q_e - \frac{k_1.t}{2.303}$$
 (3)

Onde:

 $q_{\rm e}$ - quantidade de metal adsorvida no equilíbrio (mg de metal /g de biomassa);

q - quantidade de metais adsorvida (mg de metal/g de biomassa) no tempo t (min);

k₁= a constante de velocidade de adsorção (min⁻¹).

De acordo com Petroni (2004), a constante k_1 pode ser estimada a partir da inclinação da reta do gráfico log (q_e - q) em função de t. Na equação deste modelo, é preciso estimar o valor de q_e , porém este parâmetro é estimado analisando-se a curva do gráfico q (mg/g) x t (min), fazendo-se o tempo tender ao infinito (HO & MCKAY, 1999).

4.3.2. Modelo cinético de pseudo - segunda ordem

Neste modelo a velocidade de reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. Ele pode ser representado pela Equação 4 ou através da expressão linearizada (Equação 5), como podemos observar abaixo (HO & MCKAY, 1999; HO *et al.*, 1996; KUMAR & KIRTHIKA, 2009; MAGDALENA, 2010; PETRONI, 2004):

$$\frac{1}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \tag{4}$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 \, q_e^2} + \frac{1}{q_e} t(5)$$

Onde:

 k_2 - constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem (g/mg x min)

q_e - quantidade de metal adsorvida no equilíbrio (mg/g)

q - quantidade de metal adsorvida em um determinado intervalo de tempo (mg de metal/g biomassa)

t - tempo (min.)

Os parâmetros do modelo (k_2 e q_e) são obtidos a partir dos coeficientes angulares e lineares da equação (5).

4. 4. Isotermas de adsorção

Após determinar o tempo de contato entre a biomassa e o íon metálico necessário para adsorção, verificou-se a capacidade máxima da biomassa de acumular íons na estrutura da biomassa. Essa verificação é conhecida como o estudo do equilíbrio ou isotermas.

Para isso foram preparadas, separadamente, soluções em duplicata com diferentes concentrações de Zn e Ni (10, 25, 50, 100, 250 e 500 mL/L) e 50 mL de cada solução foram colocadas em contato com 0,1g de biomassa em frascos de Erlenmeyers de 250 mL.

Mais uma vez, esses frascos foram agitados sob as mesmas condições do ensaio anterior, durante o tempo determinado na primeira etapa. Em seguida, as soluções foram filtradas, submetidas à determinação da concentração dos íons metálicos por espectrometria de absorção atômica, e os resultados utilizados em dois modelos matemáticos (Isoterma de Langmuir e Isoterma de Freundlich), para que, assim, o perfil das isotermas fosse obtido.

4.4.1. Isoterma de Langmuir

Segundo Davis *et al.* (2003b), este modelo matemático tem sido tradicionalmente usado para quantificar e contrastar a performance de diferentes biossoventes. O seu uso foi estendido para descrever, empiricamente, o equilíbrio do relacionamento entre o volume da fase líquida e da fase sólida, ou seja, solvente e sorvato.

Através da teoria do modelo de Langmuir é possível constatar a formação de uma monocamada, onde todos os sítios de uma superfície homogênea possuem igual energia e igual afinidade pelo adsorvato (AKU & DÖNMEZ, 2006; DAVIS *et al.*, 2003b). O processo de adsorção é considerado em equilíbrio, quando, por maior que seja o tempo de contato entre o biossorvente e a espécie a ser adsorvida, não é observada variação na concentração das espécies presentes na solução (BARROS, 2006; LAVARDA, 2010; ORTIZ, 2000).

É considerado bastante útil para mensurar a afinidade da biossorção e/ou eficiência das biomassas, uma vez que considera a ocupação do sítio da superfície por uma única molécula do adsorvato. Sendo assim, essas moléculas podem ser adsorvidas até que todos os sítios livres estejam ocupados (ORTIZ, 2000).

O modelo é representado pela Equação 6 (BAIG *et al.*, 2009; BARROS *et al.*, 2005; BERMUDEZ *et al.*, 2011; LAVARDA, 2010; LUNA *et al.*, 2010; KUMAR & KIRTHIKA, 2009; SODRÉ, 2001):

$$q = q_{m\acute{a}x} \cdot \frac{bC_f}{1 + bC_f} (6)$$

Onde.

q - capacidade de biossorção do adsorvato pelo biossorvente (mg de metal/g de biomassa);

 $q_{m\acute{a}x}$ - capacidade máxima de biossorção do adsorvato pelo biossorvente (mg/g);

b - constante de energia livre da equação (mL/µg)

C_f - concentração final do adsorvato em solução (µg/mL)

As curvas das isotermas são obtidas considerando a completa formação da monocamada e massa do metal removida pelo biossorvente utilizado (q) em comparação com a concentração de equilíbrio (C_f).

Utilizando a Equação 6, podemos encontrar o $q_{m\acute{a}x}$ e a constante de Langmuir, b. O $q_{m\acute{a}x}$ está relacionado com a capacidade máxima de biossorção do adsorvato pelo biossorvente, tendo relação direta com a monocamada adsorvida sobre a superfície, e b está associada com a energia livre de adsorção (ORTIZ, 2000).

Quanto maior o valor da constante b maior será a afinidade do adsorvente, e se o valor de q_{máx} também for alto, o biossorvente utilizado será o mais eficiente (DAVIS *et al.*, 2003).

A equação de Langmuir também pode ser linearizada, como podemos observar na equação abaixo (SODRÉ, 2001):

$$C_f/q = 1/q_{m\acute{a}x} b + C_f/q_{m\acute{a}x}(7)$$

$$y = A + Bx \tag{8}$$

A partir da Equação 7, podemos estabelecer as curvas das isotermas de Langmuir, onde C_f/q é considerada uma variável dependente e C_f uma variável independente. Deste modo, a equação da reta é utilizada nos cálculos para obter os valores de $q_{máx}$ e b, onde 1/ $q_{máx}$ b corresponde ao coeficiente linear (A) e 1/ $q_{máx}$ o coeficiente angular da reta (B) (SODRÉ *et al.*, 2001; ORTIZ, 2000).

4.3.2. Isoterma de Freundlich

Este modelo também tem sido empregado para quantificar o sistema de equilíbrio da biossorção. Semelhante à isoterma de Langmuir, a extensão da adsorção/sorção é determinada como uma função da concentração de equilíbrio de metais pesados em solução, sem referência de pH ou outros íons em um mesmo sistema aquoso.

No entanto, a isoterma de Freundlich foi interpretada como sorção para superfícies heterogêneas ou superfícies que suportam sítios de ligação de variadas atividades (DAVIS et al., 2003b; LUNA et al., 2010). Portanto, os sítios de ligações mais fortes são ocupados primeiro e a força da ligação diminui com o aumento do grau de ocupação dos sítios (SOUZA et al., 2007).

A isoterma de Freundlich pode ser expressa através da Equação 8 (BAIG *et al.*, 2009; BARROS, 2005; BERMUDEZ *et al.*, 2011; LUNA *et al.*, 2010; KUMAR & KIRTHIKA, 2009; SODRÉ, 2001):

$$q = k_2. C_f^{1/n} (9)$$

Onde:

 q – capacidade de biossorção do adsorvato pelo biossorvente (mg de metal/g de biomassa);

k₂ – constante de Freudlinch

C_f – concentração final do adsorvato em solução (µg/mL)

1/n – intensidade de biossorção (está associado com a reatividade dos sítios)

Aplicando as propriedades logarítmicas, temos (SODRÉ et al., 2001):

$$\log q = \log k_2 + \frac{1}{n} \log C_f \quad (10)$$

A Equação 10, assim como foi feito na isoterma de Langmuir, pode ser comparada a equação da reta (Equação 8), disponível no gráfico do modelo

(log q x log C_f). Desta forma, obtêm-se o coeficiente linear e o coeficiente angular da reta, dado, respectivamente, por log k_2 e 1/n (BAIG *et al.*, 2009; SODRÉ *et al.*, 2001).

Logo, esta isoterma é uma equação empírica que considera a heterogeneidade da superfície adsorvente (AKU & DÖNMEZ, 2006). Diferente da isoterma de Langmuir, Freundlich não prevê a saturação dos sítios do adsorvente (DAVIS *et al.*, 2003).

4.5. Interação entre metais

Nesta etapa foi analisada a influência do elemento Ni na sorção de Zn. Para tanto, foram realizados três experimentos variando a concentração de Zn (10, 25, 50, 100, 200, 350 e 500 mg/L) e mantendo constante a concentração de Ni. Porém, cada experimento recebeu uma concentração diferente de Ni: o 1º experimento recebeu 100 mg/L; o 2º experimento, 250 mg/L; e o 3º experimento, 500 mg/L. Na literatura, alguns trabalhos relatam bem este tipo de experimento(AKU & DÖNMEZ, 2006;FIGUEIRA *et al.*, 1996).

Assim como realizado nos experimentos anteriores, adicionou-se 50 mL da solução (Zn+Ni) e 0,1g de biomassa a frascos Erlenmeyers de 250 ml. Esses frascos foram agitados sob as mesmas condições já mencionadas (4,0 pH; 30° C; 125 rpm), durante o tempo determinado na primeira etapa (2h). Em seguida, as soluções foram filtradas e submetidas à determinação da concentração dos íons metálicos por espectrometria de absorção atômica. Além disso, os resultados foram comparados aos dados da isoterma de zinco (sem níquel), realizada previamente. Desta forma, com o auxílio do gráfico q x C_i de zinco (metal primário), será possível detectar a possível interferência de níquel (metal secundário) em sua adsorção.

Capítulo V

5. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados referentes aos experimentos realizados e a interação no processo entre os metais estudados neste trabalho. O capítulo se inicia com os resultados dos ensaios que abrangem os experimentos cinéticos e o estudo das isotermas. Para uma melhor descrição dos dados experimentais foram utilizados modelos matemáticos para os estudos cinéticos e de isotermas de adsorção. No primeiro experimento, pode-se destacar o uso dos modelos cinéticos de pseudo - primeira ordem de Lagergren (Equação 2 e 3) e o de pseudo - segunda ordem (Equação 4 e 5). No estudo das isotermas de adsorção, foram usados dois modelos bastante utilizados no processo de biossorção, Langmuir (Equação 6 e 7) e Freudlich (Equação 9 e 10). Por último, são disponibilizados os resultados da influência de Ni na adsorção de Zn.

5.1. Experimentos Cinéticos

Após a determinação das concentrações dos íons metálicos nas amostras obtidas no espectrômetro de absorção atômica por chama – FAAS (Perkin Elmer / AAnalyst 300), foram obtidos os dados que estão disponibilizados na Tabela 5.

Tabela 5: Concentração de Zn e Ni nas amostras após a biossorção desses metais.

| | Zinco | | | uel |
|-----------------|----------------|-------------|--------------|--------------|
| Tempo (min.) | 50 mg/L | 200mg/L | 50 mg/L | 200mg/L |
| 1 | 28,3 ± 0,1 | 142,8 ± 0,8 | 30,7 ± 0,04 | 168,75 ± 0,2 |
| 5 | 20,2 ± 0,1 | 114,1 ± 0,8 | 19,7 ± 0,04 | 155 ± 0,1 |
| 10 | 13,5 ± 0,1 | 116,9 ± 0,8 | 13,9 ± 0,02 | 154,65 ± 0,1 |
| 15 | 14,5 ± 0,1 | 109,5 ± 0,8 | 11,9 ± 0,02 | 142,5 ± 0,1 |
| 30 | 12,74± 0,1 | 97,4 ± 0,8 | 12,0 ± 0,02 | 140,2 ± 0,1 |
| 60 | 10,1 ± 0,09 | 91,2 ± 0,8 | 12,06 ± 0,02 | 138,45 ± 0,1 |
| 120 | 11,5 ± 0,09 | 94,2 ± 0,3 | 12,6 ± 0,02 | 135,3 ± 0,1 |
| 180 | 9.3 ± 0.09 | 85,2 ± 0,3 | 13,6 ± 0,02 | 135,55 ± 0,1 |

A Tabela 5 ilustra a concentração final das amostras após a adsorção dos íons metálicos por *S. filipendula*, nas concentrações de 50 mg/L e de 200 mg/L, em intervalos de tempo variados. De um modo geral, não houve muita diferença na sorção de ambos os metais para a concentração de 50mg/L. Entretanto, nas amostras de maior concentração (200 mg/L), a adsorção do zinco foi mais elevada, principalmente nas amostras com maior intervalo de tempo (60, 120, 180 minutos). Depois de 30 minutos, a taxa de adsorção, tanto para Zn quanto para Ni, tende a se manter constante.

A partir desses dados, verifica-se, também, uma diferença no percentual

das duas concentrações para ambos os metais. Na concentração de 50 mg/L, a percentagem de adsorção de zinco e níquel ultrapassa 80 e 70%, respectivamente. Enquanto que na concentração de 200 mg/L, a percentagem de adsorção de zinco atinge cerca de 55% e níquel 38%, em 180 min.

Soares & Seolato (2011) estudaram a adsorção destes mesmos metais, nas mesmas concentrações utilizadas neste trabalho, porém com uma biomassa distinta, carvão de osso de boi. Eles obtiveram apenas uma remoção de 8,1 a 19,5% dos metais, no intervalo de 2h. Portanto, ao fazer essa comparação, podemos perceber que os resultados dos experimentos deste trabalho comprovam a eficiência de *S. filipendula* e, principalmente, sua alta capacidade de adsorver metais pesados em baixas concentrações. De acordo com Davis *et al.* (2003b), essa capacidade está relacionada à composição de sua parede celular, que é rica em ácido α – L – gulurônico.

Calculou-se, também, a quantidade de metal adsorvida por grama de biomassa (Equação 1) e, através do gráfico gerado, foi possível determinar a quantidade de metal adsorvida no equilíbrio - q_e (Figuras 7 e 8) (MAGDALENA, 2009).

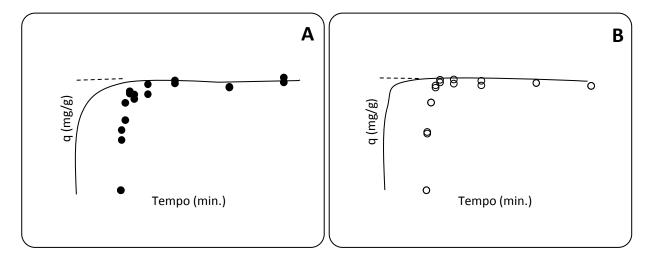


Figura 7: Capacidade de absorção da biomassa (A - Zn/50 mg/L; B - Ni/50 mg/L)

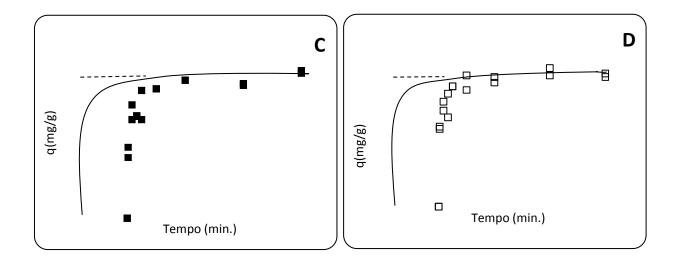


Figura 8: Capacidade de absorção da biomassa (C -Zn/200 mg/L; D - Ni/200 mg/L)

Para ambos os metais, há um momento em que a capacidade de adsorção atinge um máximo. Isso acontece, porque provavelmente todos os sítios de ligação da biomassa já foram ocupados (Figuras 7 e 8). Com uma simples projeção da curva (linha pontilhada), no ponto em que a mesma atinge

o equilíbrio, podemos determinar os valores de q_e no tempo infinito, por extrapolação. Os valores de q_e para as concentrações de 50 mg/L e 200 mg/L de zinco e níquel foram, respectivamente, 18,8 e 50,5 mg/g; 20,2 e 42 mg/g. Asku (2002) encontrou valores próximos aos citados em seus testes cinéticos com níquel a partir de *Chorella vulgaris*. O autor verificou que para concentrações próximas de 50 e 200 mg/L, q_e correspondeu, respectivamente, à 36,2 e 58,3 mg/g. Bermúdez *et al.* (2011), ao comparar a eficiência da adsorção de níquel pelas algas *Gracilaria caudata* e *Sargassum muticum*, perceberam que o q_e da alga parda atingiu índices mais elevados.

Nos experimentos com níquel a capacidade de adsorção (q) atingiu o equilíbrio em um menor intervalo de tempo (~15 min.) que os ensaios com zinco (~ 30 min.). Nos ensaios cinéticos de Vieira *et al.* (2007), que trabalhou com *S. filipendula* na adsorção chumbo, a biossorção atingiu o equilíbrio ainda mais rápido, 5 min. Talvez esta diferença de tempo, esteja relacionada à baixa concentração (0,23 mmol/L) do metal na solução utilizada pelo autor. Outro trabalho que também reportou essa rapidez na adsorção, foi o de Areco *et al.* (2012), que utilizaram como biossorvente uma clorófita, *Ulva lactuca.* O mesmo não foi observado em trabalhos da literatura como o de Soares e Seolato (2011), que trabalhando com outro tipo de biomassa, apresentaram tempo de equilíbrio variando de 1 a 5h.

Mesmo sabendo que o tempo máximo do equilíbrio dos experimentos foi de 30 minutos, fixou-se um intervalo de 2h para o estudo das isotermas, com o objetivo de afastar qualquer tipo de dúvida.

5.2. Determinação da velocidade de adsorção

A velocidade de adsorção dos metais estudados, foi determinada a partir de dois modelos matemáticos, já citados anteriormente, pseudo - primeira ordem de Lagergren e pseudo - segunda ordem. Com os dados obtidos nos experimentos cinéticos, foi possível escolher o modelo que melhor descreve a

velocidade de adsorção.

5.2.1. Modelo de Pseudo - Primeira Ordem de Lagergren

O cálculo deste modelo foi realizado a partir da Equação 3 e dos valores encontrados de q e q_e na determinação da capacidade de adsorção da biomassa (Equação 1). Embora, os experimentos anteriores tenham tido duração de até 180 minutos, os dados aproveitados para esta determinação se restringiu apenas ao intervalo de 0 a 15 minutos para Ni e de 0 a 30 minutos para Zn. Para ambos os metais, esta decisão está intrinsecamente relacionada ao tempo que a capacidade de adsorção atingiu ao equilíbrio.

Tabela 6: Valores para a determinação da velocidade de adsorção, a partir do modelo de pseudo – primeira ordem de Lagergren (Concentração 1: 50 mg/L; Concentração 2: 200 mg/L).

log (qe - q)

| Temp | Zinco | | | | Níquel | | | |
|--------|-------|--------|------|------|--------|-------|----------|------|
| 0 | | | | | | | | |
| (min.) | 50 r | ng/L | 200 | mg/L | 50 m | ıg/L | 200 mg/L | |
| 0 | | | | | | | | |
| | 1,26 | 1,27 | 1,70 | 1,70 | 1,30 | 1,30 | 1,62 | 1,62 |
| 1 | | | | | | | | |
| | 0,99 | 0,92 | 1,45 | 1,39 | 0,99 | 0,98 | 1,22 | 1,24 |
| 5 | | | | | | | | |
| | 0,52 | 0,82 | 1,18 | 0,99 | 0,62 | 0,62 | 0,94 | 1,06 |
| 10 | | | | | | | | |
| | 0,23 | 0,20 | 1,13 | 1,14 | 0,19 | 0,06 | 0,79 | 1,13 |
| 15 | | | | | | | | |
| | 0,42 | - 0,33 | 0,67 | 1,18 | -0,78 | -0,22 | - 0,59 | 0,59 |
| 30 | | | | | | | | |
| | 0,26 | - 0,36 | 0,61 | 0,61 | | | | |

Na Tabela 6 são mostrados os valores de $log(q_e - q)$ em função do tempo determinados para cada metal na etapa anterior. Estes valores foram usados na construção dos gráficos para a determinação da velocidade de adsorção no modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren, como podemos observar nas Figuras 9 e 10. Com os gráficos, foi possível obter o coeficiente de correlação (R^2), e através da equação da reta, os valores da constante da velocidade (k_1) deste modelo.

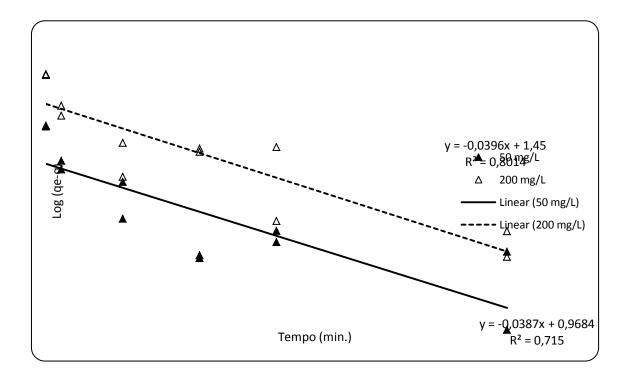


Figura 9: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren para o Zinco (II)

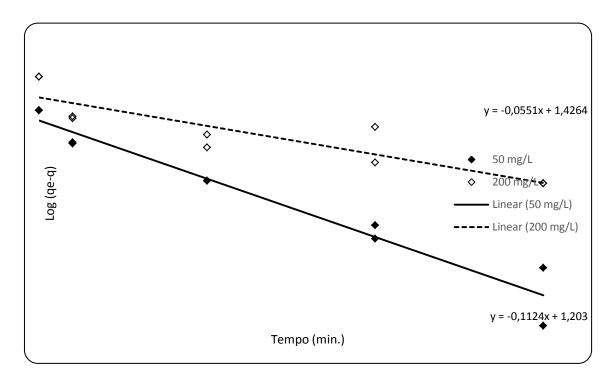


Figura 10:Modelo cinético de pseudo – primeira ordem de Lagergren para Níquel (II)

Com exceção da concentração de 50 mg/L de níquel, todas as outras condições testadas apresentaram valores do coeficiente de correlação (R²) inferiores a 0,90 (Tabela 7). Embora esses resultados enquadrem-se na faixa do coeficiente de correlação (0 a 1) para um sistema de adsorção favorável, eles não são os valores ideais (ORTIZ, 2000). Esse fato é justificado ao visualizarmos as Figuras 7 e 8, onde a maioria dos pontos estudados está distante da linha de tendência, implicando em valores reduzidos de R².

O valor da constante de velocidade de adsorção (k_1) , para as concentrações de níquel, foi mais elevado que as concentrações de zinco (Tabela 7). Para a obtenção desses valores, a equação da reta foi comparada à Equação 3, onde os valores acompanhados da variável x (coeficiente angular) correspondem à $k_1.t/2,303$ da equação linear de pseudo-primeira ordem de Lagergren (Figura 11).

$$y = \begin{bmatrix} -0.0387x \\ +0.9684 & ---- & Zn/50 \text{ mg/L} \\ y = \begin{bmatrix} -0.0390x \\ +1.4500 & ---- & Zn/200 \text{ mg/L} \\ +1.203 & ---- & Ni/50 \text{ mg/L} \\ y = \begin{bmatrix} -0.0551x \\ +1.4264 & ---- & Ni/200 \text{ mg/L} \\ k_1.t/2,303 \end{bmatrix}$$

Figura 11: Esquema com os valores da equação da reta de pseudoprimeira ordem de Lagergren correspondentes a $k_1.t/2,303$, pertencente a Equação 3.

Tabela 7: Dados obtidos a partir do modelo de pseudo-primeira ordem de Langergren.

| | Zir | 100 | Níquel | | |
|----------------|---------|----------|---------|----------|--|
| | 50 mg/L | 200 mg/L | 50 mg/L | 200 mg/L | |
| \mathbb{R}^2 | 0,71 | 0,75 | 0,94 | 0,79 | |
| k₁(min⁻¹) | 0,08 | 0,07 | 0,25 | 0,12 | |

5.2.2. Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem

A determinação da velocidade de adsorção, utilizando o modelo de pseudo-segunda ordem, ocorreu por meio da Equação 5. Para isso, foi preciso a construção de um gráfico t/q *versus* tempo, e com a equação da reta deste obtida, pôde-se estimar os parâmetros do modelo. É importante lembrar que neste modelo os valores de tempo utilizados (Tabela 8) e a obtenção dos valores de R² e k₂, são idênticos ao modelo anterior.

Tabela 8: Valores de t/q para as diferentes concentrações de zinco e níquel.

t/q

| Tempo | | Zinco | | | Níquel | | | |
|--------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|----------|-------|
| (min.) | 50 n | ng/L | 200 | mg/L | 50 mg/L | | 200 mg/L | |
| 1 | | | | | | | | |
| | 0,114 | 0,095 | 0,045 | 0,039 | 0,097 | 0,094 | 0,039 | 0,040 |
| 5 | | | | | | | | |
| | 0,330 | 0,411 | 0,141 | 0,122 | 0,313 | 0,313 | 0,150 | 0,164 |
| 10 | | | | | | | | |
| | 0,595 | 0,581 | 0,272 | 0,274 | 0,536 | 0,525 | 0,279 | 0,300 |
| 15 | | | | | | | | |
| | 0,947 | 0,902 | 0,327 | 0,424 | 0,74 | 0,764 | 0,394 | 0,394 |
| 30 | | | | | | | | |
| | 1,799 | 1,633 | 0,647 | 0,647 | | | | |

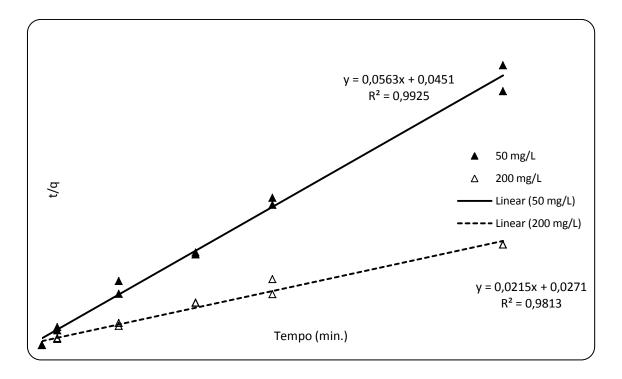


Figura 12 : Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o Zinco.

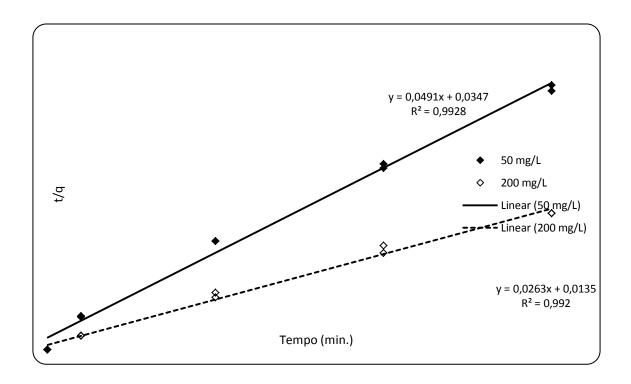


Figura 13: Modelo cinético de pseudo - segunda ordem para o Níquel.

Neste modelo, ao contrário do que ocorreu no modelo de pseudo - primeira ordem de Lagergren, todas as condições testadas alcançaram valores de R² superiores à 0,90, demonstrando ser, para este trabalho, um ótimo modelo para a descrição do modelo cinético (Tabela 9). Isso foi possível porque grande parte dos pontos dos gráficos está sobre a linha de tendência (Figuras 12 e 13). Pelos mesmos motivos deste trabalho, alguns autores também constataram, em seus estudos cinéticos, que o melhor modelo para os seus experimentos também foi o de modelo cinético de pseudo - segunda ordem (KUMAR *et al.*, 2011; KUMAR & KIRTHIKA, 2009; MÓDENES *et al.*, 2009).

Os valores da constante de velocidade mostraram-se bastante baixos, quando comparados com a constante do primeiro modelo testado (Tabela 9).

Tabela 9: Dados obtidos a partir do modelo cinético de pseudo - segunda ordem.

| | Zir | 100 | Níquel | | |
|----------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--|
| | 50 mg/L | 200 mg/L | 50 mg/L | 200 mg/L | |
| R^2 | 0,99 | 0,98 | 0,99 | 0,99 | |
| k ₂ | 1,2 x 10 ⁻⁴ | 1,06 x 10 ⁻⁵ | 8,05 x 10 ⁻⁵ | 7,65 x 10 ⁻⁶ | |

5.3. Estudo das isotermas de adsorção

Os dados obtidos a partir das amostras analisadas no espectrômetro de absorção atômica por chama – FAAS (Perkin Elmer / AAnalyst 300), bem como a capacidade de biossorção do adsorvato pelo biossorvente (q), podem ser visualizados na Tabela 10. É válido citar que todos os experimentos desta etapa tiveram duração de 2h, como mencionado anteriormente no tópico 5.1 deste trabalho.

Tabela 10: Dados utilizados no cálculo das isotermas (Ci- concentração inicial; Cf – concentração final; q - capacidade de biossorção do adsorvato pelo biossorvente).

| | Zin | Níq | uel | |
|---------------------------|---------------------------|-------------|---------------------------|-------------|
| C _i (µg/ml) | C _f (µg/ml) | q (mg/g) | C _f (µg/ml) | q (mg/g) |
| 10 | 0,31 | 4,8 | 2,1 | 3,94 |
| 10 | 0,4 | 4,8 | 1,8 | 4,1 |
| 25 | 1,51 | 11,8 | 4,7 | 10,1 |
| 25 | 1,55 | 11,7 | 4,9 | 10,1 |
| 50 | 7,32 | 21,3 | 13,9 | 18,0 |
| 50 | 6,28 | 21,9 | 11,1 | 19,4 |
| 100 | 19,89 | 40,1 | 35,8 | 32,1 |
| 100 | 22,07 | 39,0 | 36,1 | 32,0 |
| 200 | 84,75 | 57,6 | 115,1 | 42,5 |
| 200 | 89,51 | 55,2 | 119,8 | 40,1 |
| 350 | 216,0 | 67,0 | 236,5 | 56,8 |
| 350 | 211,7 | 69,1 | 246,0 | 52,0 |
| 500 | 352,3 | 73,8 | 383,8 | 58,1 |
| 500 | 350,3 | 74,9 | 396,5 | 51,8 |
| 650 | 491,5 | 79,3 | 536,7 | 56,6 |
| 650 | 489,4 | 80,3 | 536,7 | 56,6 |
| 800 | 610,3 | 94,8 | 651,4 | 74,3 |
| 800 | 606,2 | 96,9 | 657,8 | 71,1 |
| 1000 | 866,1 | 66,9 | 907,7 | 46,1 |
| 1000 | 830,9 | 84,5 | 869,5 | 65,3 |

Os modelos utilizados para detecção do perfil das isotermas foram os de Langmuir e o de Freundlich, considerados por alguns autores, os mais utilizados e com resultados mais precisos para biossorção dos metais pesados (AKU & DÖNMEZ, 2006; FEBRIANTO *et al.*, 2009). Embora sejam modelos diferentes, os dados obtidos foram modelados usando as isotermas citadas.

Na isoterma de Langmuir, esses dados foram utilizados para o cálculo de alguns parâmetros, como a constante da equação, e para saber a eficácia do modelo. A partir deles construiu-se um gráfico em função de C_f/q e C_i (Figura 14). Enquanto que na isoterma de Feundlich, os valores de Ci e q foram transformados em logaritmos, como na Equação 10, e utilizados no gráfico, para alcançar os mesmos objetivos do modelo anterior.

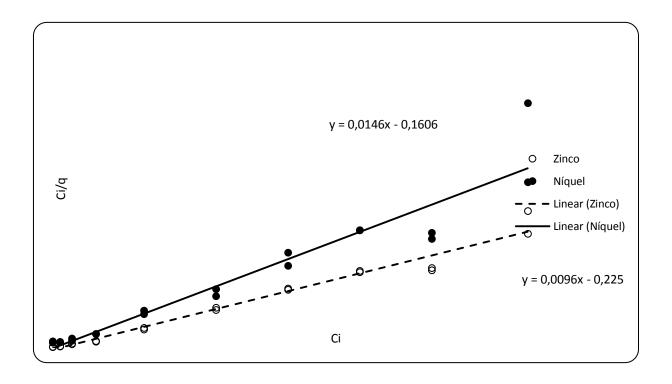


Figura 14: Isoterma de Langmuir para Zinco (II) e Níquel (II).

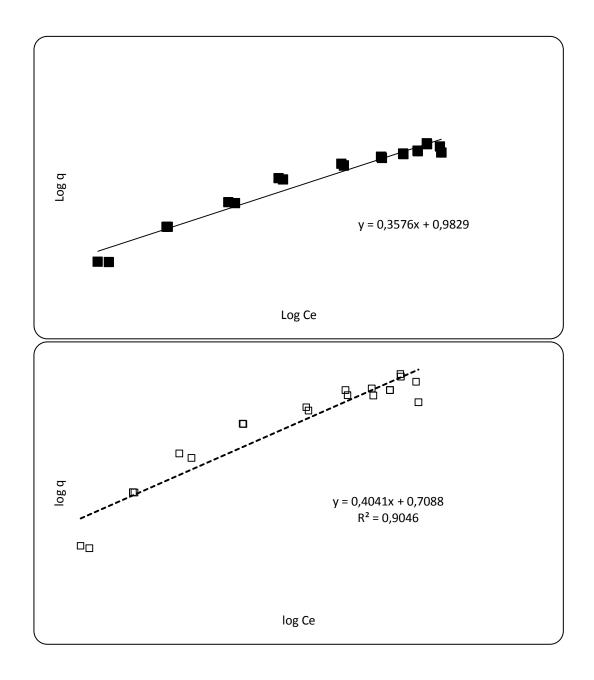


Figura 15: Isoterma de Freundlich de Zinco (■) e Níquel (□).

Comparando os gráficos das Figuras 14 e 15, podemos perceber que não há uma diferença muito grande na distribuição dos pontos estudados nos dois modelos, bem como nos valores do coeficiente de correlação (R²). Na Tabela 11 podemos perceber que os níveis de R² são elevados e que há uma pequena diferença entre os dois modelos, onde Langmuir mostra se adequar melhor às condições experimentais para os metais estudados (R²_{Lang} >R²_{Freund}).

Assim como foi reportado em Vieira *et al.* (2007), que apresentaram índices altos de R² na isoterma de Langmuir para todas as suas condições experimentais. No entanto, neste trabalho, ambos os modelos de adsorção apresentaram-se significativamente capazes de descrever a adsorção de níquel e zinco nas soluções. Kumar & Kirthika (2009), Sodré *et al.* (2001) e Souza *et al.* (2007), também perceberam que para as suas condições, todos os modelos estudados, assim como o de Langmuir e Freundlich, demonstraram um bom ajuste aos dados experimentais.

Tabela 11: Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.

| | | Zinco | Níquel |
|------------|-------------------------|--------|--------|
| Lamanaria | R^2 | 0,97 | 0,91 |
| Langmuir | q _{máx} | 104,16 | 68,49 |
| | b | 0,042 | 0,090 |
| 5 | R^2 | 0,96 | 0,90 |
| Freundlich | K _f | 9,61 | 5,11 |
| | n | 2,79 | 2,47 |

Analisando outros parâmetros de Langmuir, observa-se que para b o valor de Ni>Zn, porém o oposto acontece com os valores de $q_{máx}$, onde os valores de Zn>Ni (Tabela 11). Kao *et al.* (2008), ao compararem adsorção dos metais como Ni, Zn e Cr, utilizando linhagens diferentes bactérias, também obteveram valores de $q_{máx}$ maiores para Zn.

Segundo alguns autores, *b* indica o grau de cobertura do íon, sendo assim, quanto maior o seu índice e menor for o íon a ser adsorvido, maior será o retenção do mesmo pela biomassa (ARECO *et al.*, 2012; DAVIS *et al.*, 2003b,ORTIZ, 2000; SODRÉ, 2001). Além disso, Davis *et al.* (2003b) e Areco *et al.* (2012) acreditam que a condição ideal e que retrata uma maior afinidade

entre biomassa/metal, ocorre quando os índices de b e $q_{máx}$, para um determinado biossorvente, são mais elevados.

No modelo de Freundlich, o parâmetro k_f indica empiricamente a capacidade de adsorção da biomassa e o parâmetro n para um sistema de adsorção favorável deve ser 2 < n < 10 (ORTIZ, 2000; SODRÉ et~al., 2001; SOUZA et~al., 2007). Para k_f , Zn possui um valor mais elevado e para n os valores de ambos os metais são bem próximos (Zn = 2,79; Ni = 2, 47) e satisfatórios (Tabela 11). De acordo com Kumar et~al. (2012) e Figueira et~al. (1996), índices altos de k_f e de n indicam uma melhor adsorção pela biomassa. Considerando este princípio, Zn parece ser mais bem adsorvido que Ni.

5.4. Influência de Ni na adsorção de Zn

Nas últimas décadas, a relação entre metais no processo de adsorção era um assunto pouco discutido na literatura (LUNA *et al.*, 2010),porém atualmente, este tema tem sido visto com uma outra perspectiva, devido à sua importância na descontaminação de efluentes heterogêneos, compostos por variados tipos de metais. Deste modo, estudos que reproduzam a biossorção de metais isoladamente em soluções sintéticas, podem não apresentar os mesmos resultados em um efluente real. Neste caso, pode haver interferência de outros metais da solução (KUMAR *et al.*, 2008). Estas contestações puderam ser testadas neste trabalho e após a análise das amostras (Zn + Ni), foram obtidos os dados mostrados nas Tabelas 12 e 13.

Tabela 12: Percentual de adsorção de Zn na presença de diferentes concentrações de Ni (0, 100, 250 e 500 mg/L).

| Ci (mg Zn/L) | Zn + s/ Ni (%) | Zn + 100 mg/L Ni (%) | Zn + 250 mg/L Ni (%) | Zn + 500 mg/LNi (%) |
|-----------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| 10 | 96,9 | 74,4 | 55,0 | 25,8 |
| 10 | 96,0 | 69,1 | 52,3 | 29,4 |
| 25 | 94,0 | 66,5 | 49,5 | 43,5 |
| 25 | 93,8 | 67,2 | 53,0 | 42,1 |
| 50 | 85,4 | 58,9 | 51,6 | 37,8 |
| 50 | 87,4 | 57,4 | 49,9 | 39,1 |
| 100 | 80,1 | 50,6 | 34,4 | 28,7 |
| 100 | 77,9 | 54,0 | 32,7 | 31,9 |
| 200 | 57,6 | 47,0 | 32,1 | 30,6 |
| 200 | 55,2 | 45,3 | 33,8 | 29,3 |
| 350 | 38,3 | 38,1 | 36,6 | 29,6 |
| 350 | 39,5 | 37,8 | 34,9 | 32,6 |
| 500 | 29,5 | 32,9 | 31,7 | 26,6 |
| 500 | 29,9 | 30,9 | 26,2 | 26,7 |

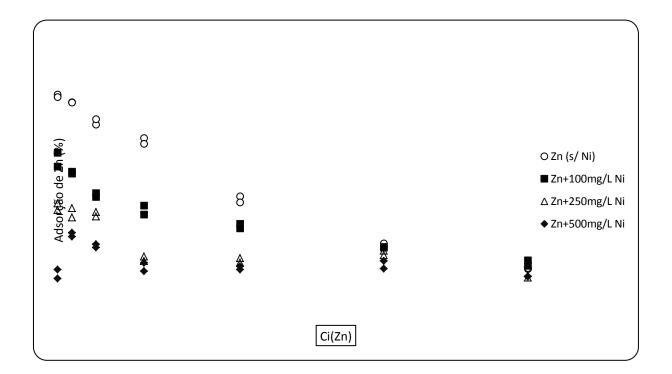


Figura 16: Adsorção de Zn na presença de diferentes concentrações de Ni (0, 100, 250 e 500 mg/L).

Tabela 13: Percentual de adsorção de três diferentes concentrações (100, 250, 500 mg/L) de Ni na presença de variadas concentrações de Zn.

| | Ni | | |
|-------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ci _{Zn} (mg/L) | 100mg/L (%) | 250 mg/L (%) | 500 mg/L (%) |
| 10 | 47,4 | 26,0 | 15,8 |
| 10 | 45,4 | 28,8 | 17,6 |
| 25 | 44,5 | 26,0 | 18,6 |
| 25 | 42,7 | 24,1 | 13,9 |
| 50 | 37,1 | 26,9 | 15,8 |
| 50 | 36,2 | 26,0 | 13,9 |
| 100 | 31,5 | 16,7 | 13,0 |
| 100 | 33,37 | 22,25 | 14,8 |
| 200 | 25,08 | 18,53 | 13,0 |
| 200 | 20,39 | 24,13 | 15,8 |
| 350 | 18,55 | 15,75 | 13,0 |
| 350 | 14,87 | 16,69 | 12,0 |
| 500 | 13,95 | 12,07 | 12,0 |
| 500 | 10,18 | 13,91 | 13,0 |

Na Tabela 12 e na Figura 16, observa-se o percentual de adsorção de zinco na presença de três diferentes concentrações de níquel, onde podemos notar, facilmente, um comportamento antagônico entre os dois metais. A medida que a concentração de níquel aumenta a adsorção de zinco diminui e depois tende a se manter constante. Porém, a adsorção de zinco na presença de 500 mg/L níquel, se difere um pouco dos demais, apresentando um valor constante, o que pode ser atribuído a uma saturação da biomassa.

Algo semelhante ocorreu com níquel (segundo metal), pois mesmo em menor proporção que o primeiro, também foi adsorvido. Outros aspectos observados foram: a redução da adsorção de níquel com o aumento da

concentração do zinco e de sua própria concentração; e a manutenção do percentual de adsorção na concentração de 500 mg/L (Tabela 13)

A constância observada nos resultados aponta para o número finito de sítios de ligação da biomassa, que é a mesma para todas as condições (0,1 g). Com isso, a quantidade de sítios de ligação é insuficiente para altas concentrações dos metais, diminuindo assim a percentagem de adsorção dos mesmos. Além disso, Aksu & Dönmez (2006) afirmam que a presença de outro componente desenvolve uma competição para estes locais de adsorção na superfície e alguns locais estão ocupados pelo segundo componente, especialmente em relação à concentração elevada dos mesmos.

Verifica-se nas Tabelas 12 e 13, que os maiores percentuais de adsorção ocorreram nas amostras de menor concentração dos metais. O mesmo foi observado por Baig *et al.*(2009), quando estudaram a adsorção de Ni e Zn por palha de trigo. Além disso, semelhante a este trabalho, eles notaram que a adsorção dos metais, nestas condições, foram menores que nos ensaios realizados separadamente. Talvez, isto esteja relacionado ao fato de que a biossorção se mostra mais eficiente em soluções metálicas com concentrações de 1 a 100 mg/L, como foi mencionado por Davis *et al.* (2003). Aku & Dönmez (2006) ainda sugerem uma possível saturação dos sítios de ligação da biomassa, em soluções que apresentam altas concentrações de metais.

O relacionamento entre zinco e níquel, nas soluções estudadas, mostrase melhor delineado na Figura 17, que representa o gráfico entre q (mg/g) x Ci (mg/L) do primeiro metal em relação à diferentes concentrações do segundo metal, já citadas acima. Os dados utilizados no gráfico correspondem à média dos valores de C_f obtidos nas amostras e submetidos à Equação 1, que determinam o valor de q.

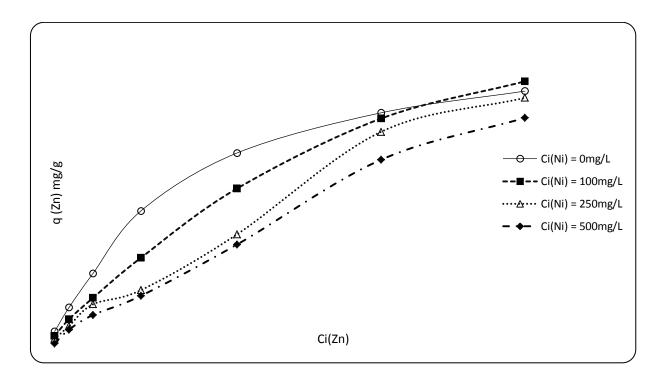


Figura 17: Capacidade de biossorção de zinco por *S. filipendula*, na presença de variadas concentrações de níquel.

De acordo com o gráfico, a capacidade de biossorção de zinco é maior no ensaio sem o metal secundário e menor quando a concentração de níquel atinge 500 mg/L. A única exceção nesta comparação de dados é um dos pontos de Zn + [100]Ni. Entretanto, apesar disso, fica evidente que níquel influi negativamente na adsorção de zinco, competindo pelo sítio de ligação da biomassa, como podemos constatar visualizando a Tabela 13, com os percentuais de adsorção.

Na literatura, a interação entre metais tem sido um assunto discutido por muitos autores. França *et al.* (2002), estudaram a biossorção entre os dois metais (Zn e Ca), a partir de *S. filipendulla*, e observaram a redução da adsorção de Zn com o aumento da concentração de Ca. Kleinübing *et al.* (2011) reportam que em seu estudo esta mesma biomassa preferiu Cd a Ni. Aku & Dönmez (2006) também citaram a influência negativa de Ni na biossorção de Cd usando *Chlorella vulgaris*.

Embora, neste trabalho, o níquel interfira na adsorção de zinco, os teores de adsorção de Zn>Ni, coincidindo com os parâmetros das isotermas

(Langmuir e Freundlich) realizadas em experimentos isolados destes metais. Nos parâmetros como $q_{m\acute{a}x}$ de Langmuir, k_f e n de Freundlich, zinco possui os maiores valores, indicando uma maior afinidade pela biomassa em questão (Tabela 11).

Baig *et al.* (2009) e Doan *et al.*(2008), mesmo utilizando uma biomassa diferente deste trabalho, também verificaram que o zinco foi substancialmente mais adsorvido que níquel, demostrando ser um processo competitivo. Para Doan *et al.*(2008), que também estudaram a relação entre Zn e Ni, a explicação para essa diferença de biossorção entre os metais, está no valor da eletronegatividade. Segundo estes autores, a eletronegatividade dos íons Ni²⁺ e Zn²⁺ são 1,91 e 1,65, respectivamente. Sendo assim, íons com maior eletronegatividade tendem a ser repelidos por sítios de ligações composto por átomos de oxigênio como, por exemplo, os grupos carboxilícos e fenólicos. Sabendo que a biomassa deste estudo, *S. filipendulla*, possui grupos carboxílicos em sua superfície, os íons Ni²⁺ podem ter sido ligeiramente mais repelidos pelos sítios de ligação, resultando em uma percentagem de adsorção menor.

Capítulo VI

6. Conclusões

- ✓ Nos testes cinéticos, a concentração que apresentou uma melhor taxa de adsorção, foi a de 50 mg/L, cujas soluções de zinco ultrapassou 80% e nas de níquel 70%. Esse dado demonstra, que S. filipendulla apresenta um excelente potencial para o processo de biossorção, sobretudo em soluções contendo os metais estudados em baixas concentrações;
- ✓ Ainda nos experimentos cinéticos, zinco e níquel apresentaram uma diferença pequena na taxa de adsorção nas soluções de 50 mg/L. Porém, nas soluções de 200 mg/L, a diferença na adsorção dos metais foi maior, onde zinco apresentou uma adsorção máxima de 55% e níquel 38 %. Talvez isso implique no fato da maior afinidade do metal zinco pela biomassa.
- ✓ Os valores correspondentes a quantidade de metal adsorvida no equilíbrio (q_e) para as concentrações de 50 mg/L e 200 mg/L de zinco foram, respectivamente, 18,8 e 50,5 mg/g; e para níquel, 20,2 e 42 mg/g;

- ✓ O tempo estimado para o alcance do equilíbrio foi de 15min. nas amostras com níquel e 30 min nas que continham zinco. Neste experimento a adsorção foi muito mais rápida do que experimentos envolvendo outros tipos de biomassa citados na literatura;
- ✓ A velocidade de adsorção dos metais estudados foi melhor determinada pelo modelo de Pseudo segunda ordem, cujo os valores dos coeficientes de correlação foram maiores que 0,90, demonstrando ser, para este trabalho, um ótimo modelo;
- ✓ Na detecção do perfil das isotermas, ambos os modelos (Langmuir e Freundlich) apresentaram-se significativamente capazes de determinar a adsorção de níquel e zinco nas soluções. Porém, o modelo de Langmuir adequou-se melhor às condições experimentais (R²_{Lang} > R²_{Freund});
- ✓ A partir dos parâmetros das isotermas (q_{máx}, k_f, n), foi possível verificar que no experimento isolado, zinco apresenta uma maior afinidade pela biomassa. O mesmo quadro se repete, quando o comportamento dos metais é analisado em uma mesma solução;
- ✓ A adsorção de zinco foi maior que a adsorção de níquel, demonstrando assim uma maior afinidade de S. filipendulla pelo metal;
- ✓ Os dados obtidos contribuem de maneira significativa para a compreensão dos sistemas de multimetais, evidenciando a competição entre os elementos deste sistema.

PERSPECTIVAS DE CONTINUAÇÃO DE TRABALHO

- ✓ Estudar a biossorção destes mesmos metais em um sistema contínuo;
- ✓ Estudar a biossorção de outros metais a partir de Sargassum filipendula.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. 2002. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Quím Nova.* v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.
- AKAR, S.T.; GORGULU, A.; ANILAN, B.; KAYNAK, Z.; AKAR, T. Investigation of the biosorption characteristics of lead(II) ions onto *Symphoricarpus albus*: Batch and dynamic flow studies. *J Hazard Mat.* v. 165, n. 2, p. 126–133, 2009.
- AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C.* vulgaris in a batch system: effect of temperature. *Sep Pur Technol.* v. 21, n. 2, p. 285–294, 2001.
- _____. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris*. *Process Biochem.* v. 38, n. 1, p. 89-99, 2002.
- AKSU, Z.; DÖNMEZ, G. Binary biosorption of cadmium(II) and nickel(II) onto dried *Chlorella vulgaris*: Co-ion effect on mono-component isotherm parameters. *Process Biochem.* v. 41, n. 5, p. 860–868, 2006.
- ALFLEN, V. L.; KLEN, M. R. S. F. Potencial de biossorção do zinco pela macrófita *egeria densa. Eng Sanit Ambient*. v. 14, n.4, p. 465-470, 2009.
- AMBIENTE BRASIL. Metais pesados. Disponível em: http://ambientes.ambientebrasil.com.br/residuos/artigos/metais_pesados.html Acesso: 26 mar 2013.
- ANTUNES, W. M.; LUNA, A. S.; HENRIQUES, C. A.; COSTA, A. C. A. An evaluation of copper biosorption by a brown seaweed under optimized conditions. *Elect J Biotechnol.* v. 6, n. 3, p. 174 184, 2003.
- ARECO, M. M.; HANELAB, S.; DURANB, J.;, AFONSO, M. S. Biosorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) by dead biomasses of green alga *Ulva lactuca* and the development of a sustainable matrix for adsorption implementation. *J Hazard Mat.* v. 213-214, n. 1, p. 123-132, 2012.
- ATSDR AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Niquel. Disponível em: http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts15.pdf>. Acesso em 13 out 2012.

- ATSDR AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Metales pesados. Disponível em: http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfqs/es_ttfascts2.htlm. Acesso em 13 out 2012.
- BAIG, K. S.; DOAN, H.D.; WU, J. Multicomponent isotherms for biosorption of Ni²⁺ and Zn²⁺. *Desalination*. v. 249, n. 5, p. 429–439, 2005.
- BARAN, E. J. Suplementação de elementos-traços. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, n. 6, 2005.
- BARROS, A. J. M. Estudo da formação de complexos pelo processo de biossorção. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, 2006.
- BARROS, A. J. M.; PRASAD, S.; LEITE, V. D.; SOUZA, A. G. Avaliação do processo de biossorção de níquel em colunas verticais carregadas com biossólidos. XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2006 (anais).
- BERMÚDEZ,Y. G.; RICO, I. L. R.; BERMÚDEZ, O. G.; GUIBAL, E. Nickel biosorption using *Gracilaria caudata* and *Sargassum muticum. Chem Eng J.* v. 166, n. 1, p. 122–131, 2011.
- BECH, J.; POSCHENRIEDER, C.; LLUGANY, M.; BARCELÓ, J.; TUMEA, P.; TOBIAS, F.J.; BARRANZUELAC, J.L.; VÁSQUEZ, E.R. Arsenic and heavy metal contamination of soil and vegetation around a copper mine in Northern Peru. *Sci Total Environ.* v. 203, n. 1, p. 83-91, 1997.
- BENDASSOLLI, J. A.; TAVARES, G. A.; INOTO, R. F.; ROSSETI, A. L. R. M. Procedimento para recuperação de Ag de resíduos líquidos. *Quím Nova.* v. 26, n. 4, 578-581, 2003.
- BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do Corante Cristal Violeta sobre Zeólitas de Cinzas Leve e Pesada de Carvão. III International Workshop, Advances in Cleaner Production. São Paulo, 2011 (anais).
- BHATNAGAR, A.; VILAR, V.J.P.; FERREIRA, C.; BOTELHO, C.M.S.; BOAVENTURA, R.A.R. Optimization of nickel biosorption by chemically modified brown macroalgae (*Pelvetia canaliculata*). *Chem Eng J.* v. 193–194, p. 256–266, 2012.
- CARVALHO, C. E.V.; LACERDA, L. D.; GOMES, M. P. Heavy metal contamination of the marine biota along the Rio de Janeiro coast, SE Brazil. *Water Air Soil Pollut*. v. 57 58, p. 645 653, 1991.

- CARVALHO, R. P.; CHONG, K. H.; VOLESKY, B. Evaluation of the Cd, Cu, and Zn biosorption in two-metal systems using an algal biosorbent. *Biotechnol Prog.* v. 11, n. 1, p. 39-44, 1995.
- 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, n. 8, p. 335–341, 1997
- COSTA, A. C. A.; TAVARES, A. P. M.; FRANÇA, F. P. The release of light metal from a brown seaweed (*Sargassum* sp.) during zinc biosorption in continuous system. *Eletronic J Biotechnol.* v. 4, n. 3, p. 1-5, 2001.
- COSTA, C. A.; SCHNEIDER; RUBIO, I. A. H. Remoção de metais por subproduto de carvão. *Saneamento Ambiental*. n. 59, p. 50-56, 1999.
- CONAMA CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE CONAMA RESOLUÇÃO CONAMA Nº 397. Publicada no DOU nº 66, de 7 de abril de 2008, Seção 1, páginas 68-69.
- COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G. Biossorção de Cromo: Uso da Biossorção na Remoção de Cromo de Efluente de Curtumes. Universidade Estadual de Maringa, 2000.
- CRUZ, C. C. V.; COSTA, A. C. A.; HENRIQUES, C. A.; LUNA, A, S. Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. biomass. *Bioresour Technol.* v. 91, n. 5, p.249–257, 2004.
- DAVIS, T. A.; LLANES, F.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. Metal Selectivity of *Sargassum* spp. and Their Alginates in Relation to Their r-L-Guluronic Acid Content and Conformation. *Environ Sci Technol.* v. 37, n. 3, p. 261-267, 2003a.
- DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Wat Res.* v. 37, n. 8, p. 4311 4330, 2003b.
- DEL RIO, D. T. Biossorção de Cádmio por *Saccharomyces cerevisiae*. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola) Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.
- DENG, L.; ZHANG, Y.; QUIN, J.; WANG, X.; ZHU, X. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by nonliving green algae *Cladophora albida*. *Min Eng.* v. 22, n. 4, p. 372–377, 2009.
- DINIZ, V.; VOLESKY, B. Biosorption of La, Eu and Yb using *Sargassum* biomass. *Wat Res.* v. 39,n. 6, p. 239–247, 2005.

- DOAN, H. D.; LOHI, A.; DANG, V. B. H.; DANG-VU, T. Removal of Zn+2 and Ni+2 by adsorption in a fixed bed of wheat straw. *Process Saf Environ Protect.* v. 86, n. 7, p. 259–267, 2008.
- DUFFUS, J. H. "Heavy Metals" A meaningless term? Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 5, pp. 793-807, 2002.
- DUTA, F. P. Tratamento de efluente contendo cádmio, zinco, manganês e cobre em biorreatores de leito fixo com *Sargassum* sp. Dissertação. (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) Universidade Federal do Rio de janeiro, Rio de janeiro, 2001.
- EBRAHIMI, M.; PANAHI, R.; DABBAGH, R. Evaluation of Native and Chemically Modified *Sargassum glaucescens* for Continuous Biosorption of Co(II). *Appl Biochem Biotechnol*. v. 158, n. 10, p. 736–746, 2009.
- ESPOSITO, A.; PAGNANELLI, F.; LODI, A.; SOLISIO, C.; VEGLIO, F. Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations. *Hydrometallurgy.* v. 60, n. 2, 129–141, 2001.
- ELREFAII, A. H.; SALLAM, L. A.; HAMDY, A. A.; AHMED, E. F. Optimization of some heavy metals biosorption by representative Egyptian marine algae. *J Phycol.* v. 48, n. 4, p. 471–474, 2012.
- FEBRIANTO, J.; KOSASIHA, A. N.; SUNARSOB, J; JUA, Y. -H.; INDRASWATI, N.; ISMADJIA, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *J Hazard Mat.* v. 162, n. 11, p. 616–645, 2009.
- FERNANDES, F.; PIERRO, A. C.; YAMAMOTO, R. Y. Produção de fertilizante orgânico por compostagem do lodo gerado por estações de tratamento de esgotos. *Pesq Agropec Bras.* v. 28, n. 5, p. 567-574, 1993.
- FIGUEIRA, M. M.; VOLESKY, B.; CIMINELLI, V. S. T. Assessment of interference in biosorption of a heavy metal. *Biotechnol Bioeng.* v. 54, n. 4, p 344–350, 1994.
- FRANÇA, F. P.; TAVARES, A. P. M.; COSTA, A. C. A. Calcium interferece with continuous biosorption of zinc by *Sargassum* sp. (Phaeophyceae) in tubular laboratory reactors. *Biores Technol.* v. 83, n. 3, p. 159 163, 2002.
- FRANCO, L. O.; MAIA, R. C.; PORTO, A. L. F.; MESSIAS, A. S.; FUKUSHIMA, K.; TAKAKI, G. M. C. Heavy metal biosorption by chitin and chitosan isolated from *Cunnighamella elegans* (IFM 46109). *Braz J Microbiol.* v. 35, n. 3 p. 243-247, 2004.
- FURTADO, M. (2003). Química e Derivados, 412, 15.

- GARCIA-CRUZ, C. H.; FOGGETTI, U.; SILVA, A. N. Alginato bacteriano: Aspectos tecnológicos, características e produção. *Quím. Nova.* v. 31, n. 7, p. 1800-1806, 2008.
- HAUG, A. The affinity of some divalent metals to alginates. *Acta Chem Scand.* v. 15, n. 8, p. 1794–1795, 1961.
- HENRIQUES, C. A.; COSTA, A. C. A.; REIS, M. M.; COSTA, A. L. H.; LUNA, A. S. Batch and fixed-bed column biosorption of manganese ion by Sargassum filipendula. Electronic J Biotechnol. p. 1-15, 2011.
- HO, Y. S.; WASE, D. A.J.; FORSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by *Sphagnum* moss peat. *Environ Technol.* v. 17, n. 1, p. 71-77, 1996.
- HO, Y.S.; McKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.
- IETEC INSTITUTO DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA. O lucro que vem dos resíduos. Disponível em: http://www.techoje.com.br/site/techoje/categoria/detalhe_artigo/192>. Acesso em 19 jun 2013.
- JIMENEZ, R. S.; BOSCO, M. S. D.; CARAVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita-influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Quím Nova.* v. 27, n. 5, 734-738, 2004.
- KAO, W. C.; HUANG, C. C.; CHANG, J. S. Biosorption of nickel, chromium and zinc by MerP-expressing recombinant *Escherichia coli. J Hazard Mat.* v. 158, n. 2, p. 100–106, 2008.
- KLEINÜBING, S.J.; SILVA, E. A.; SILVA, M. G. C.; GUIBAL, E. Equilibrium of Cu(II) and Ni(II) biosorption by marine alga *Sargassum filipendula* in a dynamic system: Competitiveness and selectivity. *Biores Technol.* v. 102, n. 8, p. 4610–4617, 2011.
- KOFOED, A. D. Optimum use of sludge in agriculture. Utilization of sewage sludge on land: rates of application and long-term effects of metals, Uppsala, Anais. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, p. 2-21, 1983.
- KRAEMER, M. E. P. A questão ambiental e os resíduos industriais. XXV ENEGEP, Porto Alegre, 2005.
- KUMAR, R., BHATIA, D., SINGH, R., BISHNOI, N.R. (2012) Metal tolerance and sequestration of Ni(II), Zn(II) and Cr(VI) ions from simulated and

- electroplating wastewater in batch process: Kinetics and equilibrium study. *Int Biodeterior Biodegrad.* v. 66, n. 1, p. 82-90, 2012.
- KUMAR, P. S.; KIRTHIKA, K. Equilibrium and kinetic study of adsorption of nickel from aqueous solution onto bael tree leaf powder. *J Eng Sci Technol.* v. 4, n. 4, p.351–363, 2009.
- LAVARDA, F. L. Estudo do Potencial de Biossorção dos Íons Cd (II), Cu (II) e Zn(II) pela Macrófita *Eichhornia crassipes*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010.
- LIANG, L. N.; HE, B.; JIANG, G. B.; CHEN, D. Y.; YAO, Z. W. Evaluation of mollusks as biomonitors to investigate heavy metal contaminations along the Chinese Bohai Sea. *Sci Total Environ.* v. 324, n. 2, p. 105–113, 2004.
- LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais pesados em ensino de química. *Química Nova na Escola.* v. 33, n. 4, p. 199-205, 2011.
- LUNA, A. S.; COSTA, A. L. H.;, COSTA, A. C. A.; HENRIQUES, C. A. Competitive biosorption of cadmium (II) and zinc (II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*. *Biores Technol*. v. 101, n. 9, p. 5104–5111, 2010.
- MAFRA, D.; COZZOLINO, S. M. F. Importância do zinco na nutrição humana. *Rev Nutr.* v. 17, n. 1, p. 79-87, 2011.
- MAGDALENA, C. P. Adsorção de corante reativo remazol vermelho rb de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia similis*. Dissertação. (Mestrado em Ciências) Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- MARTIN, C. W. Recent changes in heavy metal contamination at near-channel positions of the Lahn River, central Germany. *Geomorphology*. v. 139-140, n 1, p. 452–459, 2012.
- MARTINS, R. J. E.; BOAVENTURA, R. A. R. Biossorção de cádmio por musgos aquáticos: efeito da temperatura. XVII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congreso Latinoamericano de Química, 2004 (anais).
- MECHE, A.; MARTINS, M. C.; LOFRANO, B. E. S. N.; HARDAWAY, C. J.; MERCHANT, M.; VERDADE, L. Determination of heavy metals by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry in fish from the Piracicaba River in Southern Brazil. *Microchem J.* v. 94, n. 2, p. 171–174, 2010.
- MESQUITA, A. R. Fundamentos de oceanografia. Notas de aula, 2006.

- MÓDENES, A. N.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; QUIÑONES, F. R. E.; SUZAKI, P. Y. R.; ALFLEN, V. L. Potencial de biossorção do zinco pela macrófita Egeria densa. Eng Sanit Ambient. v. 14, n. 4, p. 465-470, 2009.
- MONTAZER-RAHMATI, M. M.; RABBANI, P.; ABDOLALI, A.; KESHTKAR, A. R. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae. *J Hazard Mat.* v. 185, n. 7, p. 401–407, 2011.
- MONTEIRO-NETO, C.; ITAVO, R. V. I.; MORAES, L. E. S. Concentrations of heavy metals in *Sotalia fluviatilis* (Cetacea: Delphinidae) off the coast of Ceará, northeast Brazil. *Environ Pollut.* v. 123, n. 5, p. 319–324, 2003.
- MORENO-PIRAJÁN, J.C.; GÓMEZ-CRUZ, R.; GARCÍA-CUELLO, V. S.; GIRALDO, L. Binary system Cu(II)/Pb(II) adsorption on activated carbon obtained by pyrolysis of cow bone study. *J Analyt Appl Pyrol.* v. 89, n. 2, p. 122–128, 2010.
- MOREIRA, A. S. Biossorção utilizando alga marinha (*Sargassum sp.*) aplicada em meio orgânico. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.
- OLIVEIRA, R. C.; JOUANNIN, C.; GUIBAL, E.; GARCIA Jr., O. Samarium(III) and praseodymium(III) biosorption on *Sargassum* sp.: Batch study. *Process Biochem.* v. 46, n. 8, p. 736–744, 2011.
- ORTIZ, N. Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu²+, Pb²+, Ni²+ e Cd²+, em solução. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Autarquia associada a Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- PADILHA, F. P., FRANÇA, F. P., COSTA, A. C. A. The use of waste biomass of *Sargassum* sp. for the biosorption of copper from simulated semiconductor effluents. *Bioresour Technol.* v. 96, n. 11, p. 1511–1517, 2005.
- PALLU, A. P. S. Biossorção de cádmio por linhagens de *Aspergilus* sp. Dissertação. (Mestrado em Genérita e Melhoramento de Plantas) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2006.
- PALMIERI, M. C., VOLESKY, B., GARCIA, O. Biosorption of lanthanum using *Sargassum fluitans* in batch system. *Hydrometallurgy*. v. 67, n. 1, p. 31–36, 2002.
- PERIN, G.; FABRIS, R.; MANENTE, S.; REBELLO-WAGENER, A.; HAMACHER, C.; SCOTTO, S. A five-year study on the heavy-metal

- pollution of Guanabara baysediments (Rio de Janeiro, Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means of geochemical speciation. *Wat Res.* v. 31, n. 12, p. 3017-3028, 1997.
- PERSON, O. C.; BOTTI, A. S.; FÉRES M. C. L. C. Repercussões clínicas da deficiência de zinco em humanos. *Arq Med ABC.* v. 31, n. 1, p. 46-52, 2006.
- PETRONI, S. L. G. Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cadmio, cobre e níquel em turfa. Tese (Doutorado em Ciências) Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- PICARDO, M. C.; FERREIRA, A. C. M.; COSTA, A. C. A. Biosorption of Radioactive Thorium by *Sargassum filipendula*. *Appl Biochem Biotechnol*. v. 134, n. 4, p. 193 206, 2006.
- PINO, G. A. H. Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*). Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) Pontifica Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- PINTO, C. A. Estudo da estabilização por solidificação de resíduos contendo metais pesados. Tese (Doutorado em 2005) Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- PORPINO, K. K. P. Biossorção de Ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides cordatus*. Dissertação. (Mestrado em Química) Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.
- PUGAS, M. S. Íons de metais pesados Ni, Cu e Cr em área impactada por resíduos de galvanoplastia na região metropolitana de São Paulo –SP. Dissertação. (Mestrado em Geociências) Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- RAMALHO, J. F.G. P.; SOBRINHO, N. M. B. A.; VELLOSO, A. C. X. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de acroquímicos. *Pesq Agropec Bras.* v. 35, n. 7, p.1289–1303, 2000.
- RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. Biologia Vegetal. 7^a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2007.
- REVISTA MUNDO ESTRANHO O que são metais pesados e por que fazem mal à saúde? Disponível em: http://mundoestranho.abril.com.br/materia/o-que-sao-metais-pesados-e-por-que-fazem-mal-a-saude>. Acesso: 08 out 2012.

- RIOS, D. R. Minidicionário escolar da língua portuguesa. São Paulo: DCL, 1999.
- ROCHA, R. Minidicionário da Língua Portuguesa. São Paulo: Scipione, 2005.
- RODRUIGUES, R. F.; TREVENZOLI, R. L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A.; BOTARO, V. R. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. *Eng Sanit Ambient*. v.11, n. 1, p. 21-26, 2006.
- SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E.; MASSABNI, A. C. Aspectos do metabolismo do cobre no homem. *Quím Nova.* v.19, n.3, p.290-293, 1996.
- SARI, A.; TUZEN, M. Biosorption of As(III) and As(V) from aqueous solution by macrofungus(*Inonotus hispidus*) biomass: Equilibrium and kinetic studies. *J Hazard Mat.* v. 164, n. 10, p. 1372–1378, 2009.
- SAÚDE E VIDA. Disponível em: http://saude.psicologiananet.com.br/palavra-chave/contaminacao-por-berilio>. Acesso: 08 out 2012.
- SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J.; SMITH, R. W. Biosorption of metals onto plant biomass: exchange adsorption or surface precipitation? *Int J Miner Process.* v. 62, n. 3, p. 111–120, 2001.
- SCHNEIDER, V. E.; BETTIN, F.; JÚNIOR, F. P. Situação das indústrias galvânicas na região nordeste do estado do rio grande do sul quanto ao passivo ambiental de lodos de estações de tratamento de efluentes. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental ABES Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000.
- SEOLATTO, A. A.; VEIT, M. T.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; SILVA, E. A.; PONTEL, E. A. Batch and column removal of nickel from aqueous solutions using the *Sargassum filipendula* brown marine macroalgae. *Acta Sci Technol.* v. 29, n. 2, p. 157-163, 2007.
- SILVA, C. S. Departamento Nacional de Produção Mineral. *Perfil Analítico do Níquel*. Brasília: DNPM, 2001.
- SILVA, E. A.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; FILHO, L. C, GUIRARDELLO, R. Modeling of copper(II) biosorption by marine alga *Sargassum* sp. in fixed-bed column. *Process Biochem.* v. 38, n. 6, p. 791-799, 2002.
- SILVA, J. I. R.; FERREIRA, A. C. M.; COSTA, A. C. A. Uranium biosorption under dynamic conditions: Preliminary tests with *Sargassum filipendula* in real radioactive wastewater containing Ba, Cr, Fe, Mn, Pb, Ca and Mg. *J Radioanalyt Nuclear Chem.* v. 279, n. 3, p. 909–914, 2009.

- SILVA, S. A. S. C.; SILVA, H. K. P.; NORONHA, T. J. M.; DUARTE, M. M. Avaliação Preliminar da Concentração de Metais Pesados em *Mytella falcata* (ORBIGNY, 1846) em Banco Natural do Estuário do Rio Timbó Município de Paulista, Pernambuco, Brasil. *Revista de Ciência, Tecnologia e Humanidades do IFPE*. Ano 2, n. 1, 2010.
- SIMAS, R. Levantamento da geração de resíduos galvânicos e minimização de efluentes contendo cianeto. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- SOARES, C. R. F. S.; ACCIOLY, A. M. A.; MARQUES, T. C. L. L. S. M.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. Acúmulo e distribuição de metais pesados nas raízes, caule e folhas de mudas de árvores em solo contaminado por rejeitos de indústrias de zinco. *Rev Bras Fisiol Veg.* v. 13, n. 3, p. 302-315, 2010.
- SOARES, D. A., SEOLATTO, A. A. Estudo da adsorção de níquel e zinco por meio de carvão de osso de boi. VIII Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão da UFG, 2011.
- SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físicoquímicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Quím. Nova.* v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.
- SOUZA, R. S.; CHAVES, L. H. G.; FERNANDES, J., D. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de zinco em solos do Estado da Paraíba. *Rev Bras Ciênc Agr.* v. 2, n. 2, p. 123-127, 2007.
- SOUZA, J. I.; SCHOENLEIN-CRUSIUS, I. H.; PIRES-ZOTTARELLI, C. L. A.; SCHOENLEIN, N. C. Biossorção de cobre, manganês e cádmio por biomassas de *Saprolegnia subterranea* (Dissmann) R.L. Seym. e *Pythium torulosum* Coker & P. Patt.(Oomycetes). *Acta Bot Bras.* v. 22, n. 1, p. 217-223, 2008.
- TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Reconcavo Baiano. *Quím Nova.* v. 15, n. 2, p. 147-154, 2010.
- TOREM, M. L.; CASQUEIRA, R. G.Flotação aplicada à remoção de metais pesados. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2003.
- ULUOZLU, O. D.; SARI A.; TUZEN, M. Biosorption of antimony from aqueous solution by lichen (*Physcia tribacia*) biomass. *Chem Eng J.* v. 163, n. 4., p. 382–388, 2010.
- YAMAMURA, A. P. G.; YAMAURA, M. Estudos da cinética e das isotermas

de adsorção de U pelo bagaço de cana-de-acúcar. International Nuclear Atlantic Conference, 2005. (anais)

YANG, Y.; CHEN, F.; ZHANG, L.; LIU, J.; WU, S.; KANG, M. Comprehensive assessment of heavy metal contamination in sediment of the Pearl River Estuary and adjacent shelf. *Marine Pollut Bull.* v. 64, n. 12, p. 1947–1955, 2012.

YAYLALI-ABANUZ, G. Heavy metal contamination of surface soil around Gebze industrial area, Turkey. *Microchem J.* v. 99, n. 1, p. 82–92, 2011.

WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*. v. 265, n. 1, p. 126–134, 2011.

TEIXEIRA, S. Os perigos dos metais pesados. Disponível em: http://www.velhosamigos.com.br/autores/teixeira/teixeira5.html>. Acesso: 08 out 2012.

THEVANNAN, A.; MUNGROO, R.; HUI-NIU, C. Biosorption of nickel with barley straw. *Biores Technol.* v. 101, n. 8, p. 1776–1780, 2010.

TSEZOS, M.; BELL, J. P. I.. Significance of biosorption for the hazardous organics removal efficiency of a biological reactor. *Wat Res.* v. 22, n. 5, p. 391-394, 1988.

VEIT, M. T.; SILVA, E. A.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; TAVARES, C. R. G.; GONÇALVES, G. C. Biossorção de níquel e cromo de um efluente de galvanoplastia utilizando alga marinha pré-tratada em coluna. *Acta Sci Technol.* v. 31, n. 2, p. 175-183, 2009.

VILAR, V. J. P.; MARTINS, R. J. E.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Remoção de metais por biossorção em resíduos de algas granulados. XIII Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES — Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1-9, 2008. (anais)

VIERA, D. M.; COSTA, A. C. A.; HENRIQUES, C. A.; CARDOSO, V. L.; FRANÇA, F. P. Biosorption of lead by the brown seaweed *Sargassum filipendula* – batch and continuous pilot studies. *Eletron J Biotechnol.* v. 10, n. 3, p. 1-15, 2007.

VOLESKY, B. Sorption and biosorption, Quebec: BV-Sorbex,Inc., 2004, 326 p.

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

ZOCCHE, J. J.; LEFFA, D. D.; DAMIANI, A. P.; CARVALHO, F.; MENDONÇA, R. A.; SANTOS, C. E. I.; BOUFLEUR, L. A.; DIAS, J. F.; ANDRADE, V. M. Heavy metals and DNA damage in blood cells of insectivore bats in coal mining areas of Catarinense coal bas in Brazil. *Environ Res.* v. 110, n. 7, p. 684–691, 2010.

TRABALHO APRESENTADO EM EVENTO

BIOSSORÇÃO DE NIQUEL EM EFLUENTE SINTÉTICO POR *Sargassum filipendula*. F. P. FRANÇA¹, N. M. FIGUEIREDO¹, A. S. LUNA²- (1) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Bioquímica, (2) Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Departamento de Química Analítica. Apresentado no XIX Simpósio Nacional de Bioprocessos, em Agosto de 2013.