

ESTUDO DA CINÉTICA NA BIOSSORÇÃO DOS ÍONS CROMO E NÍQUEL PELA BIOMASSA DE ALGA MARINHA *Sargassum filipendula*

Tiago Dias Martins¹, Araceli Aparecida Seolatto², Rafael Canevesi³, Maurício M. Câmara², Edson Antonio da Silva³
e-mail: tiagodmeq@feq.unicamp.br

¹Universidade Estadual de Campinas/Faculdade de Engenharia Química – Campinas – SP.

²Universidade Estadual de Maringá/Departamento de Engenharia Agrícola – Maringá – PR.

³Universidade Estadual do Oeste do Paraná/Centro de Engenharias e Ciências Exatas – Toledo – PR.

Palavras-chave: modelagem, cromo, níquel, bioissorção

Resumo

Neste trabalho foram realizados experimentos de bioissorção, em reator batelada, dos íons níquel e cromo em solução monocomponente pela alga marinha *Sargassum filipendula* com o objetivo de estudar o comportamento da cinética do processo. Os experimentos foram realizados a 30°C e pH 3 e em dois níveis de concentração: 50mg/L e 150mg/L. Na modelagem dos dados experimentais, três modelos cinéticos foram empregados: primeira ordem, segunda ordem e langmuir. Os resultados mostraram que o íon níquel foi bioissorvido bem mais rapidamente que o íon cromo e que o modelo que melhor representou os dados experimentais foi o de segunda ordem.

Introdução

Os metais pesados, pelas suas propriedades cumulativas, podem desencadear, por ingestão, consideráveis riscos à cadeia biológica. Desta forma, estes efluentes devem ser tratados nas próprias empresas antes de serem lançados na rede pública ou nos mananciais hídricos (Seolatto, et al., 2006).

Diversas formas de remoção de metais pesados de efluentes aquosos são atualmente aplicadas, dentre elas a precipitação, troca iônica, filtração, evaporação, processos eletroquímicos e separação por membranas. Contudo, as tecnologias tradicionais para a remoção de metais pesados, especialmente em baixas concentrações (inferiores a 10 mg/L), são freqüentemente ineficientes e ou muito dispendiosas quando aplicadas para a remoção de íons metálicos. Dentre as novas técnicas desenvolvidas para reduzir a concentração dos metais pesados no meio ambiente em níveis permitidos e custos aceitáveis, a bioissorção tem um grande potencial para alcançar este objetivo (Sandau, et al., 1996).

Os estudos de remoção de metais por bioadsorção têm se concentrado principalmente em dois campos de investigação: estudo do equilíbrio, de onde se obtêm as características referentes à afinidade do adsorvente com a espécie sendo removida, aos mecanismos de adsorção, à composição dos sítios ativos, etc., e avaliação da cinética de adsorção, que fornece informações acerca da velocidade com que ocorre a remoção das espécies do efluente, bem como os mecanismos envolvidos nesse processo.

Estudos recentes mostram que há um grande interesse no desenvolvimento de novas tecnologias para remover os íons Cr^{3+} e Ni^{2+} dos efluentes industriais, especialmente da indústria de galvanoplastia. Isso se deve ao fato de que quando em contato com seres vivos esses metais se acumulam, pois não são biodegradáveis. Aos seres humanos, estas substâncias tem fortes efeitos negativos (Veit, 2006).

Modelagem da cinética de remoção

A predição da taxa de adsorção fornece informações importantes para o projeto de sistemas de adsorção em batelada (Trujillo, et al., 1991; Kumar, et al., 2006; Ho, 2006). Informações da cinética de adsorção dos metais são requeridas para a seleção das condições ótimas de operação e para a aplicação do processo de separação em batelada em escala industrial (Trujillo, et al., 1991; Kumar, et al., 2006). A taxa de remoção de metais é afetada por vários fatores de transferência que inicia pela difusão do íon metálico do seio da fase fluida até os sítios do material adsorvente (Puranik, et al., 1999).

Vários são os mecanismos de transferência de massa dos íons metálicos. Primeiro o metal deve-se difundir ao redor da camada limite hidrodinâmica formada ao redor da partícula do bioadsorvente. O metal então adsorve na superfície do adsorvente, durante esta etapa é possível utilizar duas abordagens, a primeira é descrever esta etapa por meio de uma equação cinética (primeira ordem, segunda ordem, Langmuir) ou assumir que na interface o sistema está em equilíbrio desta forma pode-se relacionar as concentrações das duas fases empregando isotermas de adsorção.

Muitos modelos cinéticos utilizados para descrever a taxa de adsorção em reatores batelada empregam modelos cinéticos de diferentes ordens de reação em função da concentração do íon na solução (Ho, 2006). Por outro lado, modelos de cinéticas baseados em ordem de reações relacionados com a capacidade do adsorvente também tem sido empregado, como a equação de primeiro-ordem de Lagergren, o modelo de Zeldowitsch, e a expressão de segundo-ordem de Ho (Ho, 2006). A maior parte da descrição das taxas de remoção de metais assume que a etapa controladora a adsorção/troca iônica e expressam por modelos cinéticos de reação (primeira ordem, segunda ordem, irreversível).

Os modelos para representar as cinéticas de adsorção/bioadsorção de metais pesados em reator batelada são obtidos por meio de balanços de massa da espécie metálica na fase fluida e no adsorvente. O balanço de massa no reator batelada resulta na seguinte equação:

$$C_0V = C(t)V + q(t)m_s \quad (1)$$

em que: C_0 é a concentração inicial do metal na fase fluida, V é o volume da solução, $C(t)$ é a concentração do metal na fase fluida, t é o tempo, $q(t)$ é a concentração do metal no adsorvente e m_s é a massa do adsorvente em base seca.

Considerando que a cinética de adsorção seja de primeira ordem, então:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1(q_{eq} - q(t)) \quad (2)$$

Conforme a seguinte condição inicial:

$$q(0) = 0 \quad (3)$$

em que: k_1 é a constante da equação do modelo de primeira ordem, q_{eq} é a concentração de equilíbrio do metal no bioadsorvente.

A solução da equação diferencial representada pela Eq.(2) é dada pela seguinte expressão:

$$q(t) = q_{eq}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

Considerando que a cinética de adsorção seja de segunda ordem, então:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2(q_{eq} - q(t))^2 \quad (5)$$

em que: k_2 é a constante da equação do modelo de segunda ordem.

A solução da equação diferencial representada pela Eq.(5) é dada pela seguinte expressão:

$$q(t) = q_{eq} \frac{q_{eq} k_2 t}{q_{eq} k_2 t + 1} \quad (6)$$

Considerando que a cinética de adsorção seja do tipo do modelo de Langmuir, então:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_a(q_m - q(t))C(t) - k_d q(t) \quad (7)$$

em que: q_m é a capacidade máxima de adsorção do bioadsorvente, k_a é a constante cinética de adsorção e k_d é a constante cinética de dessorção. O parâmetro b do modelo de Isotherma de Langmuir representa a razão entre as duas constantes cinéticas, isto é: $b = k_a / k_d$. Deve-se ressaltar que as constantes q_m e b devem ser determinadas utilizando dados experimentais de equilíbrio. A substituição da constante de dessorção $k_d = k_a / b$ na Eq.(7), resulta na seguinte equação:

$$\frac{dq}{dt} = k_a(q_m - q)C - \frac{k_a}{b}q \quad (8)$$

A solução da equação diferencial representada pela Eq.(8) é dada pela seguinte expressão:

$$q(t) = q_m \frac{(\alpha^2 - \beta) e^{\frac{t\sqrt{\delta}}{\alpha}} - \beta^2 + \delta}{(\alpha^2 + \beta) e^{\frac{t\sqrt{\delta}}{\alpha}} - \beta + \sqrt{\delta}} \quad (9)$$

em que:

$$\alpha = \frac{V}{q_m m_s k_a}, \beta = 1 + \frac{VC_0}{q_m m_s} + \frac{V}{q_m m_s b}, \gamma = \frac{VC_0}{q_m m_s} \text{ e } \delta = -4\beta + \gamma^2 \quad (10)$$

O parâmetro dos modelos cinéticos de primeira ordem, segunda ordem e de Langmuir devem ser determinados a partir de dados experimentais da concentração do íon na fase fluida.

Desta forma, esse trabalho teve como objetivos investigar a cinética de sorção individual dos íons cromo e níquel da biomassa de alga marinha *Sargassum filipendula* com intuito de avaliar os três modelos de cinética de adsorção apresentados na representação dos dados experimentais de bioadsorção desses íons em reator batelada.

Materiais e Métodos

Biomassa

A biomassa utilizada neste trabalho foi a alga marinha *Sargassum filipendula* comumente encontrada na costa litorânea brasileira. Esta foi lavada com água deionizada e seca a 60°C por 24 horas. Parte desta alga seca foi submetida a um pré-tratamento de acordo com a metodologia descrita em Matheickal e Yu (1999), imergindo-a em solução de CaCl₂ 0.2 M por 24 horas (relação de 25 g de biomassa *in natura* por litro de solução de cálcio) a 25°C, sob baixa agitação. Ao final do tratamento, a biomassa foi lavada 3 vezes com água destilada e seca a 60°C por 24 horas. A biomassa seca tratada e a não tratada foi separada em diferentes tamanhos de partículas por peneiramento.

Os experimentos foram realizados com biomassas de diâmetro médio de 0.22 e 2.20 mm para biomassa tratada e de 2.20 mm para biomassa sem tratamento. O peso seco da biomassa para cada experimento foi obtido após secagem a 105°C por 24 horas.

Testes Cinéticos

Todos os testes cinéticos foram realizados em frascos erlenmeyer de 2 litros de volume, contendo 1 litro de solução e aproximadamente 1.5 gramas de biomassa seca (o volume inicial de 1 litro foi utilizado para garantir que a retirada das amostras não influenciasse significativamente no volume total do sistema). Tanto para os experimentos com o cromo quanto para o níquel, as concentrações iniciais das soluções utilizadas foram de 150 mg/L. O pH inicial utilizado nos testes cinéticos foi igual a 3.0, sendo este ajustado com o auxílio de uma solução de HCl 1M. Os frascos foram

mantidos à temperatura de 30°C sob agitação (100 ou 200 rpm), em Shaker (Marconi MA830) ou sem agitação (em banho termostático). Em intervalos de tempo pré-determinados, foram retiradas amostras de 1.2 mL de volume, com o auxílio de uma pipeta automática.

Em seguida, as amostras foram diluídas com água deionizada e analisadas em relação à concentração de íons presentes na solução inicial (níquel e/ou cromo) e dos íons liberados pelo bioissorvente (cálcio e magnésio), em espectrofotômetro de absorção atômica (Varian SpectrAA-10 plus). Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Tempo de Equilíbrio e Modelagem da Cinética de Remoção

A determinação do tempo de equilíbrio para os sistemas cromo-biomassa, níquel-biomassa e da mistura binária-biomassa, foi realizada com biomassa tratada de diâmetro médio de 2.20 mm. Para os sistemas com um íon foram realizados quatro testes, sendo dois testes para o níquel e dois para o cromo. As concentrações iniciais (aproximadas) utilizadas, tanto para o níquel quanto para o cromo foram de 50 e 150 mg/L de metal.

O cálculo da quantidade de íon metálico presente no bioissorvente (q) em cada instante de tempo foi realizado a partir da concentração inicial (C_i) de metal na solução e em cada tempo t ($C(t)$), dado pela Eq.(11):

$$q(t) = \frac{V \cdot (C_i - C(t))}{m_s} \quad (11)$$

Em seguida, o parâmetro cinético do modelos representados pelas equações (1)-(10) foram ajustados utilizando uma rotina escrita em linguagem FORTRAN77 do método *Downhill Simplex* (Nelder e Mead, 1965), de modo a minimizar a função objetivo:

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^N (C(t)_i^{MOD} - C(t)_i^{EXP})^2 \quad (12)$$

onde: os sobrescritos *MOD* e *EXP* correspondem à valor calculado e experimental, respectivamente e N é o número de dados experimentais.

Na Eq.(9), referente ao modelo cinético de Langmuir, os valores dos parâmetros da Isoterma (q_m , b) utilizados nesta equação, para os íons cromo e níquel, foram os obtidos pelo ajuste dos dados de equilíbrio, em pH 3.0, realizado por Seolatto (2003) e são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros das isotermas monocomponentes ajustadas para os íons cromo e níquel

Sistema	q_{max} (meq/g)	b (L/meq)
Cromo	2.077	4.264
Níquel	1.577	0.269

Resultados e Discussão

Determinação do tempo de equilíbrio

O objetivo principal deste trabalho foi de determinar o tempo de contato necessário para que o equilíbrio entre a biomassa e a solução de metal fosse atingido. A determinação deste tempo de contato é de grande importância, pois posteriormente, este parâmetro é utilizado para a obtenção das isotermas de equilíbrio.

Os resultados apresentados nas Figuras 1 e 2, que apresentam as cinéticas de sorção para o cromo e níquel, respectivamente, nas concentrações de 50 e 150 mg/L, mostram que para o cromo um tempo mínimo de 24 horas foi necessário para que o sistema alcançasse o equilíbrio. No entanto, observou-se que após 24 horas de experimento ainda ocorria uma pequena diminuição no valor da concentração da solução. Entre 48 e 72 horas, a concentração de cromo diminuiu mais um pouco e por este motivo, diz-se que tempo para o equilíbrio na biossorção do íon cromo foi de 72 horas.

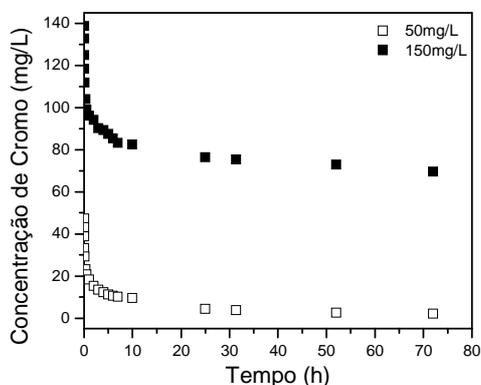


Figura 1 - Cinética de biossorção do cromo pela alga marinha *Sargassum filipendula*

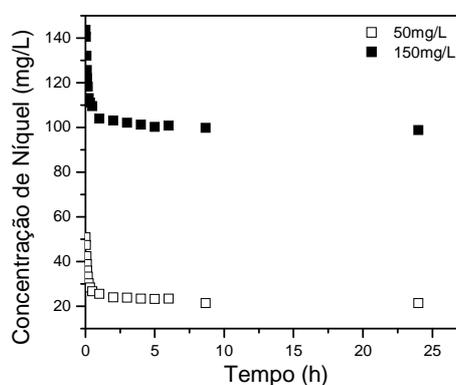


Figura 2 - Cinética de biossorção do cromo pela alga marinha *Sargassum filipendula*

Para o níquel, o tempo necessário para atingir o equilíbrio foi menor: aproximadamente 4 horas após o início dos experimentos, o equilíbrio já havia sido alcançado. Porém, por garantia estabelece-se um tempo de 12 horas para o estabelecimento do equilíbrio na biossorção do íon níquel.

Analisando as Figuras 1 e 2, é possível perceber também, que inicialmente a biossorção ocorre mais rapidamente e que conforme o tempo passa, a velocidade de biossorção vai diminuindo até o equilíbrio ser alcançado.

O tempo necessário para atingir o equilíbrio do sistema metal-sorvente, depende tanto do sorvente e do metal, quanto das condições operacionais utilizadas. Outros autores, tais como Sheng et al., (2004), Hashim e Chu (2004) e Gong et al., (2005) estudaram a biossorção de diferentes metais por diferentes tipos de algas marinhas, e verificaram que a cinética de biossorção é mais rápida no início do experimento, diminuindo a velocidade de sorção até ser atingido o equilíbrio, ao final do experimento.

Modelagem dos dados experimentais

Os modelos cinéticos de adsorção de primeira ordem, segunda ordem e de Langmuir foram testados para representar a bioadsorção dos íons níquel e cromo pela alga *Sargassum filipedula*. O método *Downhill Simplex* (Nelder e Mead, 1965) foi utilizado para encontrar as constantes cinéticas dos modelos, K_1 , K_2 , K_a , que tiveram seus valores ajustados minimizando a soma quadrática dos erros. Os valores das constantes cinéticas, para os íons cromo e níquel, e da função objetivo são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros estimados para os modelos cinéticos de bioadsorção

Modelo	Concentração Inicial	
	50 mg/L	150 mg/L
Cromo		
Primeira Ordem	$k_1 = 0.445 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$k_1 = 0.641$
	$F_{obj} = 4.068$	$F_{obj} = 0.318$
Segunda Ordem	$k_2 = 0.701 \text{ (meq}^{-1} \text{ g h}^{-1}\text{)}$	$k_2 = 0.538$
	$F_{obj} = 1.271$	$F_{obj} = 0.124$
Langmuir	$k_a = 0.837 \text{ (meq}^{-1} \text{ L h}^{-1}\text{)}$	$k_a = 0.524$
	$F_{obj} = 26.774$	$F_{obj} = 0.214$
Níquel		
Primeira Ordem	$k_1 = 4.664 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$k_1 = 4.247$
	$F_{obj} = 0.074$	$F_{obj} = 0.010$
Segunda Ordem	$k_2 = 11.775 \text{ (meq}^{-1} \text{ g h}^{-1}\text{)}$	$k_2 = 6.702$
	$F_{obj} = 0.021$	$F_{obj} = 0.003$
Langmuir	$k_a = 1.500 \text{ (meq}^{-1} \text{ L h}^{-1}\text{)}$	$k_a = 0.786$
	$F_{obj} = 2.091$	$F_{obj} = 0.059$

Pode-se verificar da Tabela 2, que em geral os modelos de primeira e segunda ordem se ajustaram razoavelmente bem aos dados de bioadsorção para as duas espécies metálicas. Os resultados obtidos pelo modelo de Langmuir, em todos os casos, foram inferiores aos outros dois modelos. O que é comprovado pelo maior valor da função objetivo obtido.

Dentre os três modelos empregados, o modelo de cinética de segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, visto que apresentou os menores valores da função objetivo.

Além disso, pode-se verificar que o valor da constante k_2 diminuiu com o aumento da concentração, o que indica uma taxa de adsorção mais lenta para esse sistema.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3 e nas Figuras 3, 4, 5 e 6, pode-se confirmar os resultados apresentados acima. Dessa Tabela, pode-se verificar que o menor erro médio foi obtido do ajuste empregando o modelo de segunda ordem.

Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com diversos trabalhos encontrados na literatura (Chen, et al., 2008; Özer, et al., 2008; Sarl e Tuzen, 2008; Elangovan, et al., 2008a; Elangovan, et al., 2008b; Padmavathy, 2008; Yao, et al.), os quais estudaram a bioadsorção de níquel e cromo em solução monocomponente, usando diversos adsorventes e em reator batelada e obtiveram uma melhor descrição da cinética da bioadsorção das espécies metálicas usando o modelo de segunda ordem.

Tabela 3 - Erros médios obtidos dos ajustes da bioadsorção dos metais

Modelo	Concentração Inicial	
	50 mg/L	150 mg/L
Cromo		
Primeira Ordem	38.292%	11.265%
Segunda Ordem	23.985%	7.761%
Langmuir	59.677%	8.058%
Níquel		
Primeira Ordem	5.059%	2.021%
Segunda Ordem	3.454%	1.095%
Langmuir	2.842%	4.189%

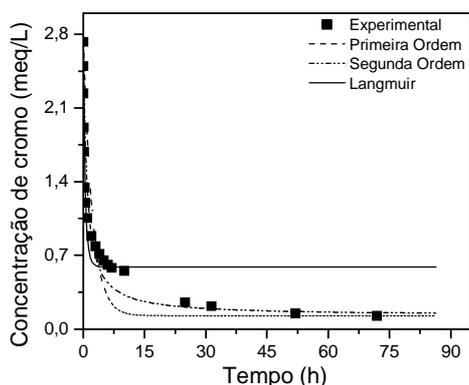


Figura 3 – Modelagem da bioadsorção do cromo pela alga marinha *Sargassum filipendula* na concentração de 50mg/L

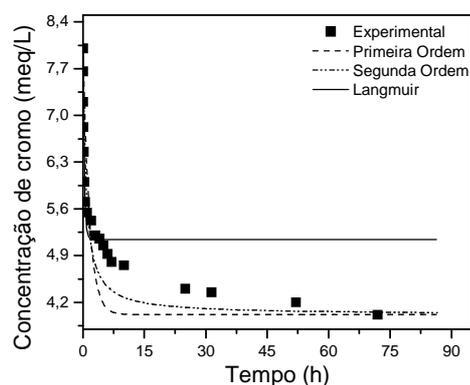


Figura 4 - Modelagem da bioadsorção do cromo pela alga marinha *Sargassum filipendula* na concentração de 150mg/L

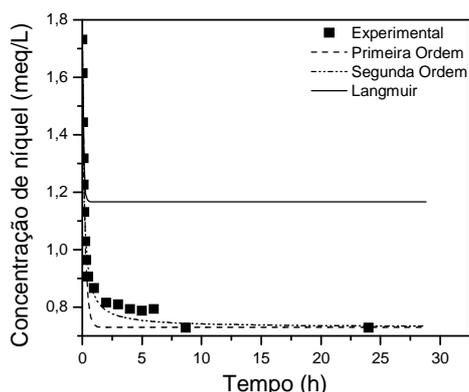


Figura 5 – Modelagem da bio sorção do níquel pela alga marinha *Sargassum filipendula* na concentração de 50mg/L

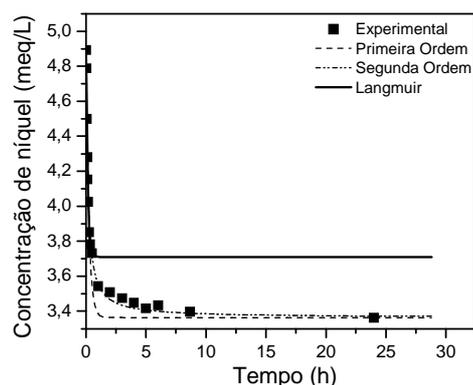


Figura 6 - Modelagem da bio sorção do níquel pela alga marinha *Sargassum filipendula* na concentração de 150mg/L

Conclusões

O objetivo principal deste trabalho era estudar a cinética de remoção dos íons níquel e cromo em solução monocomponente pela alga marinha *Sargassum filipendula* e em reator batelada. Para isso foram realizados experimentos em dois níveis de concentração (50 e 150mg/L) a 30°C e pH3. Os resultados mostraram que a solução contendo o íon níquel entrou em equilíbrio em 12 horas de experimento, quanto que a solução do íon cromo, em 72 horas. Além disso, a modelagem dos dados experimentais usando o modelo de segunda ordem foi mais eficiente em relação aos outros modelos.

Referências

- Seolatto A.A., Cossich E.S., Tavares C.R.G., Silva E.A. Tratamento de efluentes de galvanoplastia através da bio sorção em batelada dos metais cromo (III) e níquel (II) utilizando a alga marinha *Sargassum filipendula* In VI EBA - VI Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, Maringá, 2006.
- Sandau E., Sandau P., Pulz O. Heavy metal sorption by microalgae. *Acta Biotechnologica*. 1996, 16, 227.
- Veit M.T. Estimação de parâmetros de transferência de massa para bio sorção de cromo(III) e níquel (II) num sistema contínuo em coluna de leito fixo pela biomassa de alga marinha *Sargassum filipendula*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2006.
- Trujillo E.M., Jeffers T.H., Ferguson C., Stevenson H.Q. Mathematically modeling the removal of heavy metals from a wastewater using immobilized biomass. *Environmental Science & Technology*. 1991, 25, 1559.
- Kumar Y.P., King P., Prasad V.S.R.K. Removal of copper from aqueous solution using *Ulva fasciata* sp.--A marine green algae. *Journal of Hazardous Materials*. 2006, 137, 367.

Puranik P.R., Modak J.M., Paknikar K.M. A comparative study of the mass transfer kinetics of metal biosorption by microbial biomass. *Hydrometallurgy*. 1999, 52,

Ho Y.-S. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*. 2006, 136, 681.

Matheickal J.T., Yu Q. Biosorption of lead(II) and copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of Australian marine algae. *Bioresource Technology*. 1999, 69,

Nelder J.A., Mead R. A Simplex Method for Function Minimization. *The Computer Journal*. 1965, 7, 308.

Seolatto A.A. Biossorção de cromo e níquel por biomassa da alga marinha *Sargassum filipendula*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2003.

Sheng P.X., Ting Y.-P., Chen J.P., Hong L. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004, 275,

Hashim M.A., Chu K.H. Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds. *Chemical Engineering Journal*. 2004, 97, 249.

Gong R., Ding Y., Liu H., Chen Q., Liu Z. Lead biosorption and desorption by intact and pretreated spirulina maxima biomass. *Chemosphere*. 2005, 58, 125.

Chen Z., Ma W., Han M. Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetic models. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 155,

Özer A., Gürbüz G., Çalimli A., Körbahti B.K. Investigation of nickel(II) biosorption on *Enteromorpha prolifera*: Optimization using response surface analysis. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 152,

Sarl A., Tuzen M. Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 160,

Elangovan R., Philip L., Chandraraj K. Biosorption of chromium species by aquatic weeds: Kinetics and mechanism studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2008a, 152,

Elangovan R., Philip L., Chandraraj K. Biosorption of hexavalent and trivalent chromium by palm flower (*Borassus aethiopum*). *Chemical Engineering Journal*. 2008b, 141,

Padmavathy V. Biosorption of nickel(II) ions by baker's yeast: Kinetic, thermodynamic and desorption studies. *Bioresource Technology*. 2008, 99,

Yao L., Ye Z.-f., Tong M.-p., Lai P., Ni J.-r. Removal of Cr³⁺ from aqueous solution by biosorption with aerobic granules. *Journal of Hazardous Materials*. In Press, Corrected Proof,