

**XI SILUBESA****Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**

28/03 a 02/04/2004 - Natal - Rio Grande do Norte - Brasil

II 153– EFEITO DO pH NA BIOSSORÇÃO DO Cd(II) E Zn(II) PELA ALGA GELIDIUM E RESÍDUO DE EXTRACÇÃO DO AGAR

Vítor J. P. Vilar⁽¹⁾

Licenciatura em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia do Porto, 2001, com uma classificação final de 16 valores. Actualmente aluno de Doutoramento no *Laboratório de Engenharia de Separação e Reacção* (LSRE) pela Faculdade de Engenharia do Porto (FEUP) com uma bolsa da Fundação da Ciência e Tecnologia (FCT). Um artigo submetido a revista internacional (Water Research) e duas comunicações em reuniões científicas internacionais.

Cidália M. S. Botelho

Licenciatura em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia do Porto, 1987. Mestrado em Química Aplicada pelo Instituto Superior Técnico de Lisboa, 1992. Doutoramento em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia Porto, 1998. Orienta 2 doutoramentos e 4 mestrados. Co-autora de 10 publicações em revistas internacionais, de 10 comunicações em reuniões científicas internacionais e de 6 em reuniões científicas nacionais.

Rui A. R. Boaventura

Licenciatura em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia do Porto, 1969. Doutoramento em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia Porto, 1986. Orientou ou co-orientou 3 teses de doutoramento e 25 de mestrado. Actualmente orienta ou co-orienta 5 teses de doutoramento e 4 de mestrado. Co-autor de 30 artigos em livros e revistas internacionais, 8 artigos em revistas nacionais, 56 comunicações em reuniões científicas internacionais e 45 em reuniões científicas nacionais.

Endereço⁽¹⁾: LSRE - Laboratório de Engenharia de Separação e Reacção, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto - Portugal - Telefone 225081683 Fax 225081674

vilar@fe.up.pt

RESUMO

Biomassa morta de bactérias, fungos, leveduras e algas constitui actualmente uma nova família de adsorventes com potencial uso em várias aplicações industriais. Neste estudo, um resíduo industrial foi convertido num biossorvente barato e eficiente, utilizado para remover iões Cd^{2+} e Zn^{2+} presentes em solução aquosa. O resíduo, proveniente da indústria de extracção de agar, foi comparado com a alga *Gelidium*, a matéria-prima utilizada no processo. O efeito do pH na biossorção de Cd^{2+} e Zn^{2+} foi investigado num sistema fechado de forma a elucidar o mecanismo de adsorção. Experiências de equilíbrio foram realizadas a $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de 5.3. Durante a biossorção dos iões cádmio ou zinco, o pH da solução não foi controlado. A quantidade adsorvida no equilíbrio é descrita pela equação de Langmuir simples. As capacidades máximas de biossorção obtidas foram ($Q = 18 \text{ mg Cd / g}$, 16 mg Zn / g) and ($Q = 10 \text{ mg Cd / g}$; 7 mg Zn / g), respectivamente para a alga *Gelidium* e resíduo do agar.

Neste trabalho, foi ainda derivado um modelo de Langmuir modificado, o qual pressupõe que existe competição entre os iões hidrogénio e os iões metálicos para os grupos carboxílicos carregados negativamente. Por aplicação deste modelo foi determinada a densidade de sítios activos responsáveis pela biossorção dos iões metálicos, obtendo-se valores similares aos do modelo de Langmuir simples.

A competição foi simulada usando uma concentração inicial de 200 ppm, verificando-se que é essencialmente significativa para valores de pH inferiores a pK_H' , cujos valores são de 5.1 e 4.5 para a solução aquosa de Cd(II) e 4.4 e 4.3, para a solução de Zn(II), respectivamente para a alga *Gelidium* e resíduo do agar.

PALAVRAS-CHAVE: Biossorção, Cádmio, Zinco, *Gelidium*, resíduo de extracção do agar

INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos naturais essencial para sustentar a vida e acredita-se desde há muito tempo que seja a causa de muitas doenças humanas. A descoberta e o desenvolvimento suplementar dos fenómenos de biossorção fornecem uma base para uma nova tecnologia com vista à remoção de espécies metálicas de soluções diluídas e/ou de recuperação de, pelo menos, alguns destes metais. Metais pesados, como cobre, cádmio, chumbo, zinco, crómio, etc., em águas residuais são perigosos para o meio ambiente. A poluição através de cádmio é normalmente originada em vários processos industriais: cromagem, fabrico de plásticos, baterias de níquel-cádmio, fertilizantes, corantes, indústria mineira e processos metalúrgicos (2,3). O zinco também é usado muito extensivamente na indústria, principalmente na galvanização e no fabrico de bronze e outras ligas (1-3).

A biossorção em biomassa morta de algas implica uma combinação de diferentes reacções que podem ocorrer na parede celular, tais como, complexação, permuta iónica, adsorção e microprecipitação inorgânica. A remoção de metais pesados da solução é possível devido a interacções electrostáticas (atrações) entre catões metálicos e grupos activos negativamente carregados na superfície da biomassa. Vários ligandos aniónicos participam na ligação do metal: grupos fosforilo, carboxilo, sulfidrido e hidroxilo.

A biossorção de iões cádmio e zinco pelo resíduo proveniente do processo de extracção do agar e pela alga *Gelidium*, que é a matéria-prima usada no processo, é um processo interessante do ponto de vista económico e ambiental. Faz-se um aproveitamento de grandes quantidades de resíduo produzidas diariamente, sem qualquer valor económico no mercado.

O principal objectivo deste trabalho é a análise do efeito de pH na capacidade de remoção de Cd (II) e Zn(II) pela alga marinha *Gelidium* e pelo resíduo industrial originado no processo de extracção do agar.

MODELOS DE EQUILÍBRIO

Modelo de Langmuir simples

Os pontos experimentais de equilíbrio, usualmente referidos como isotérmicas de adsorção, podem ser descritos por modelos matemáticos. O modelo de adsorção clássico de Langmuir foi usado para descrever o equilíbrio entre as espécies adsorvidas no sólido, q_M , e os iões metálicos em solução aquosa, C_M , a temperatura constante.

O principal pressuposto necessário para a derivação deste modelo consiste em considerar que cada centro activo da superfície, L , só pode acomodar uma entidade adsorvida (4-8).

A reacção de complexação do metal, M , com o ligando, L , é descrita por:



Do balanço material para os ligandos vem:

$$Q = [L] + [ML] \quad \text{equação (2)}$$

A constante de equilíbrio da reacção (1) é dada por:

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad \text{equação (3)}$$

Combinando a equação (2) com a equação (3) e fazendo $[ML] = q_M$ e $[M] = C_M$, obtém-se a equação de Langmuir simples para um determinado pH:

$$q_M = \frac{Q K C_M}{1 + K C_M} \quad \text{equação (4)}$$

onde C_M e q_M representam a concentração residual do ião metálico em solução (mol/l) e a quantidade de ião metálico adsorvido pelo bioissorvente no equilíbrio (mol ião metálico/g bioissorvente), respectivamente. Q é a capacidade máxima de adsorção para um determinado valor de pH (mol ião metálico/g bioissorvente) e K é a constante média de equilíbrio de complexação para um determinado valor de pH (l/mol). Neste modelo supõe-se a inexistência de competição entre os iões metálicos e os iões hidrogénio.

Modelo de Langmuir modificado

Este modelo é capaz de prever as propriedades da bioissorção em função do pH. O primeiro pressuposto na descrição do efeito do pH é assumir a existência de competição entre os iões de hidrogénio e os iões metálicos para os grupos funcionais responsáveis pela adsorção.

Assumindo que os bioissorventes possuem principalmente um tipo de sítios activos (grupos carboxílicos) e não incorporando o efeito da força iónica, podem ser consideradas as reacções seguintes (6,7,9-11):



Cada uma das reacções anteriores é caracterizada pela respectiva constante de equilíbrio:

$$K_H = \frac{[HL]}{[H][L]} \quad \text{equação (7)}$$

$$K_M = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad \text{equação (8)}$$

L representa a densidade de sítios livres para adsorção (mol/g bioissorvente), e o seu valor pode ser obtido por um balanço material:

$$L_{\text{total}} = [L] + [HL] + [ML] \quad \text{equação (9)}$$

onde L_{total} representa a densidade total de sítios livres existentes no bioissorvente.

Combinando a equação de balanço material com as constantes de equilíbrio, pode obter-se a relação entre a quantidade adsorvida no equilíbrio ($[ML] = q_M$) e a concentração de equilíbrio dos iões metálicos ($[M] = C_M$) e protões ($[H] = 10^{-pH}$):

$$q_M = \frac{L_{\text{total}} K_M C_M}{1 + K_H 10^{-pH} + K_M C_M} \quad \text{equação (10)}$$

Uma expressão similar baseada na concentração do ião hidrogénio pode ser obtida da mesma forma:

$$q_H = \frac{L_{\text{total}} K_H 10^{-pH}}{1 + K_H 10^{-pH} + K_M C_M} \quad \text{equação (11)}$$

Rearranjando as equações (10) e (11), obtém-se uma equação linear equivalente para o ião metálico,

$$\frac{C_M}{q_M} = \frac{1}{K_M L_{\text{total}}} + \frac{C_M}{L_{\text{total}}} \left[1 + \frac{q_H}{q_M} \right] \quad \text{equação (12)}$$

e para o ião hidrogénio:

$$\frac{C_H}{q_H} = \frac{1}{K_H L_{\text{total}}} + \frac{C_H}{L_{\text{total}}} \left[1 + \frac{q_M}{q_H} \right] \quad \text{equação (13)}$$

Os parâmetros K_M , K_H e L_{total} podem ser determinados a partir da representação gráfica C_M/q_M vs $C_M[1 + q_H/q_M]$

e C_H/q_H vs $C_H[1 + q_M/q_H]$.

A quantidade adsorvida do ião metálico e hidrogénio por grama de biossorvente é calculada a partir do balanço material ao sistema fechado de biossorção, a cada componente:

$$q_M = \frac{V(C_{M_i} - C_M)}{W} \quad \text{equação (14)}$$

e

$$q_H = \frac{V(C_{H_i} - C_H)}{W} \quad \text{equação (15)}$$

onde C_M é a concentração inicial do ião metálico em solução (mol/l), V o volume de solução (l), W a massa seca de biossorvente adicionado (g) e C_H a concentração inicial do ião hidrogénio em solução (mol/l).

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação dos biossorventes

Gelidium sesquipedale é uma alga vermelha, colhida nas costas do Algarve e São Martinho do Porto, Portugal. O resíduo industrial é composto essencialmente por 35% de alga *Gelidium* sem agar e 65% de terra de diatomáceas, usada como adjuvante de filtração, na sequência do processo de extracção. A terra de diatomáceas é composta por 72% SiO₂, 14% Al₂O₃, 8.8% K₂O, 4% Na₂O e 1.2% de outros elementos em proporções muito pequenas.

As amostras de resíduo foram fornecidas por uma indústria de extracção de agar em forma de bolos produzidos no filtro-prensa, sendo secos ao ar livre para remover odores e alguma água. Dois dias depois, o resíduo e a alga *Gelidium* foram secos no laboratório a 60°C e moídos (moinho de lâminas Retsch, modelo ZM 100). Usando um agitador de peneiros (AS200 digit Retsch shaker) foram obtidas partículas da alga *Gelidium* com tamanhos entre 0.25 a 1mm.

Preparação das soluções de cádmio e zinco

As soluções de Cd(II) e Zn(II) foram preparadas por dissolução de uma determinada quantidade dos respectivos sais, nitrato de cádmio(II) tetrahidratado e cloreto de zinco(II) anidro em água destilada. O pH inicial foi ajustado por adição de soluções de HCl e NaOH 0.01M.

Estudos de equilíbrio de sorção

As experiências foram realizadas em duplicado, usando matrizes de 100 ml, variando a concentração inicial de metal entre 10 a 200 mg/l. O pH das soluções foi inicialmente ajustado, tendo-se deixado evoluir naturalmente durante o processo de biossorção. A temperatura foi mantida a 20°C durante a experiência (banho termostático HOTTECOLD). O procedimento experimental foi o seguinte: (1) adicionaram-se 100 ml de solução com concentração conhecida de metal a cada matriz, (2) o pH inicial foi ajustado a 5.3 com soluções diluídas de NaOH e HCl; (3) adicionaram-se 0.2 g de *Gelidium* ou 0.3 g de resíduo à solução sob agitação (200 rpm); (4) depois de se atingir o equilíbrio (1 hora), foram retiradas amostras de solução e posteriormente centrifugadas (centrífuga Eppendorf 5410); (5) o sobrenadante foi analisado para determinar a concentração residual de metal em solução.

Procedimento analítico

As concentrações de Cd e Zn foram determinadas por espectrometria de absorção atómica (GBC 932 Plus Atomic Absorption Spectrometer). Foi utilizada a correcção de Deutério e seleccionada uma abertura de fenda de 0.5 nm. A intensidade de corrente/comprimento de onda foi ajustada para 3.0 mA / 228.8 nm e 5.0 mA / 213.9 nm, respectivamente para o Cd e Zn, permitindo um limite de detecção de 0.2 ppm. A resposta do aparelho foi verificada

periodicamente com soluções padrão de Cd(II) e Zn(II).

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Parâmetros estatísticos

Os dados de equilíbrio obtidos para os dois bio sorventes foram ajustados a modelos matemáticos por um programa de regressão não linear (Fig.P para Windows da BIOSOFT). Os parâmetros dos diferentes modelos foram obtidos por minimização da soma do quadrado dos desvios entre os valores experimentais e os calculados.

Os valores dos parâmetros determinados para cada modelo são apresentados nas Tabelas 1 e 2, assim como outros parâmetros estatísticos que permitem avaliar o respectivo ajuste. A definição desses parâmetros está descrita em trabalho anterior (4).

Evolução do pH

O pH da solução desempenha um papel importante na capacidade de bio sorção dos iões metálicos. Pode-se observar na figura 1 que, após um determinado tempo de contacto entre os bio sorventes e água destilada, o pH aumentou desde 5.3 até 7.6 e 8.4, respectivamente para a alga *Gelidium* e o resíduo. No caso dos bio sorventes estarem em solução de cádmio ou zinco de concentração inicial de 100 mg/l, observou-se um aumento de 5.3 para 6.0 e 6.5, respectivamente para a alga *Gelidium* e o resíduo. Este aumento do pH da solução, poderá ser um indicador da bio sorção de hidrogeniões ou o resultado da dissolução de alguns componentes citoplasmáticos ou da libertação de alguns iões, como carbonatos, que causam alcalinidade moderada (1,6,14,15).

A bio sorção de H^+ faz diminuir a acidez da solução e leva a um aumento do pH. Por sua vez, a dissolução de alguns componentes alcalinos existente nos bio sorventes também conduz a um aumento do pH.

À medida que aumenta a concentração de ião metálico em solução, a variação do pH desde o instante inicial até atingir o equilíbrio diminui. Para baixas concentrações de ião metálico, a competição do ião hidrogénio aumenta, originando um maior decréscimo da concentração deste último na solução e fazendo, portanto, subir o pH final.

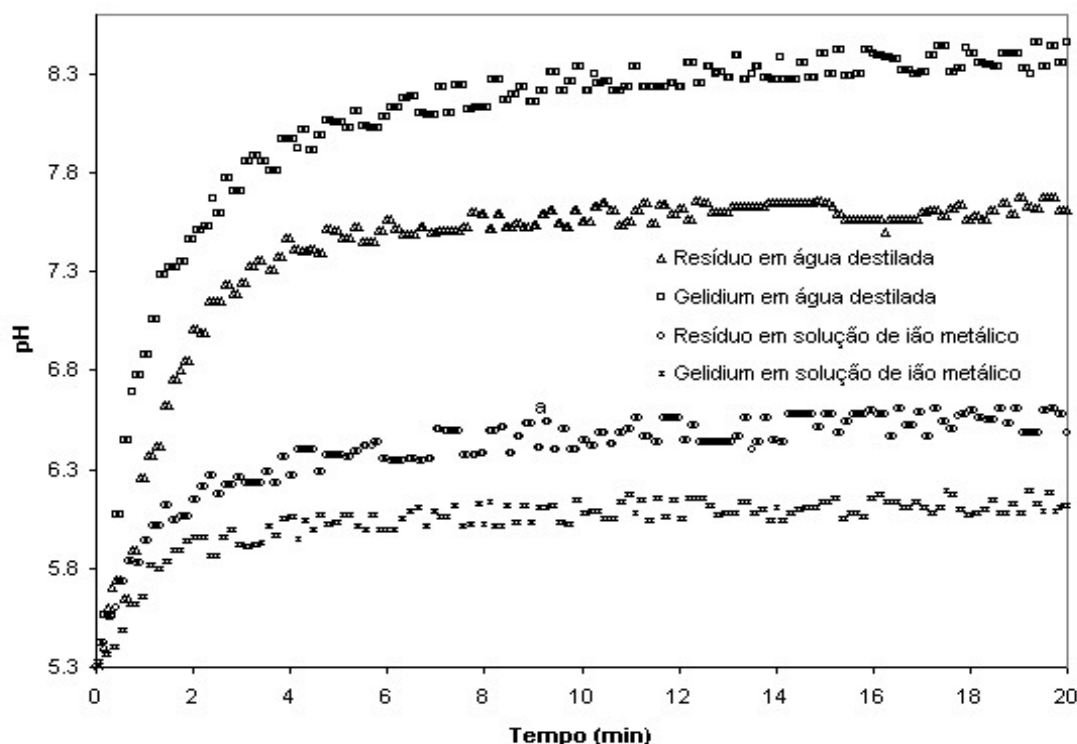


Figura 1: Evolução do pH após adição dos bioabsorventes à solução com íon metálico ($\text{pH}_{\text{inicial}} 5.3$ e concentração inicial de 100 mg/l) ou à água destilada ($\text{pH}_{\text{inicial}} 5.3$) ao longo do tempo.

Para verificar se existe competição dos íons hidrogénio com os íons metálicos, foi desenvolvido um modelo matemático que inclui o efeito do pH no processo de adsorção dos íons metálicos.

Modelos de equilíbrio

As figuras 2 (a), 2 (b) e 3 (a), 3 (b) representam respectivamente as curvas previstas pelos modelos de Langmuir para os dois íons metálicos e respectivos bioabsorventes. Os parâmetros dos modelos de Langmuir, simples e modificado (Q , K , e L_{total} , K_M , K_H , respectivamente), e respectivo desvio padrão, são apresentados nas tabelas 1 e 2. Por análise dos parâmetros estatísticos, pode afirmar-se que os modelos de Langmuir simples e modificado se ajustam bem aos dados experimentais, com um nível de confiança superior a 90%. O somatório do quadrado dos desvios é inferior a $1 \cdot 10^{-10} (\text{mg g}^{-1})^2$ e $1 \cdot 10^{-2} (\text{mol g}^{-1})^2$ para os modelos de Langmuir simples e modificado, respectivamente.

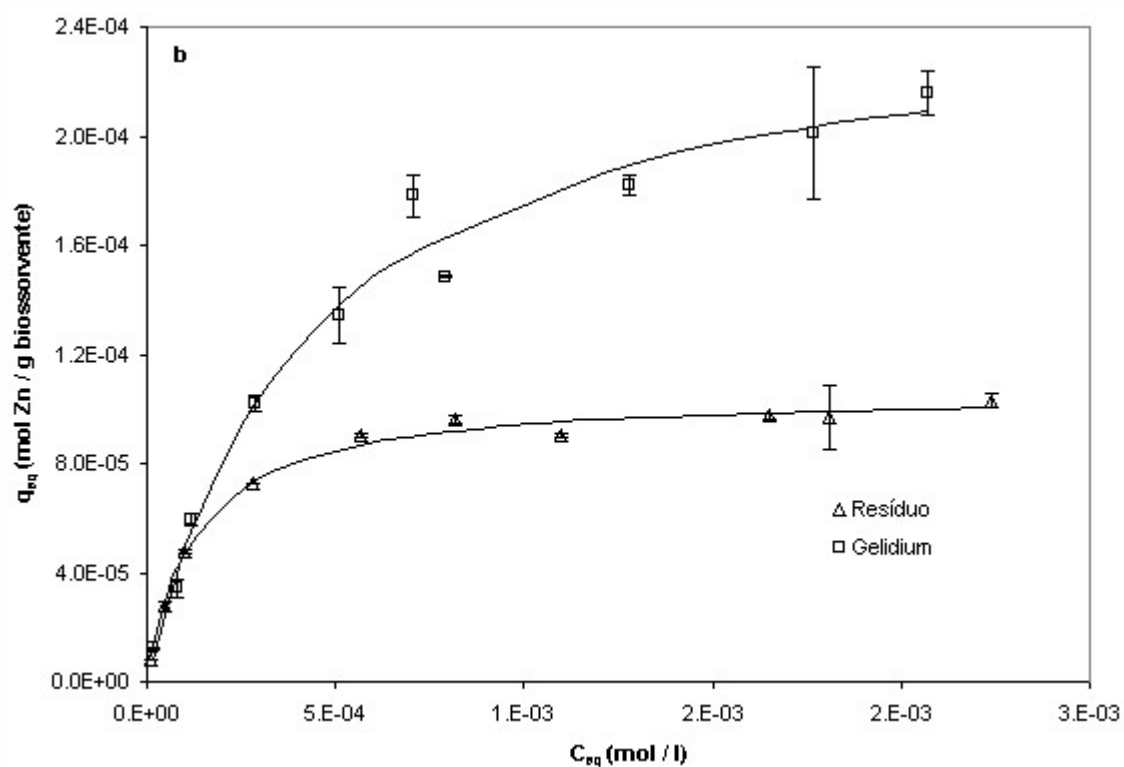
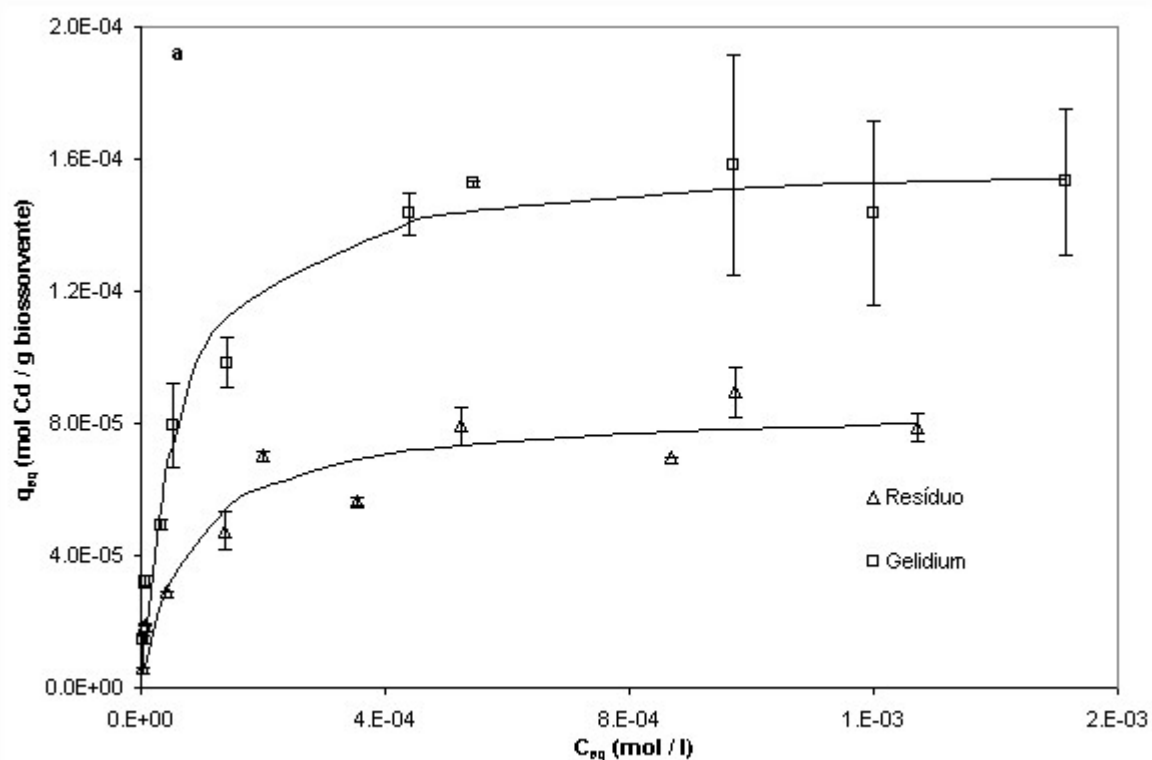


Figura 2: Isotérmicas de biossorção do Cd(II) (a) e Zn(II) (b) pela alga *Gelidium* e resíduo: ajuste ao modelo de Langmuir simples.

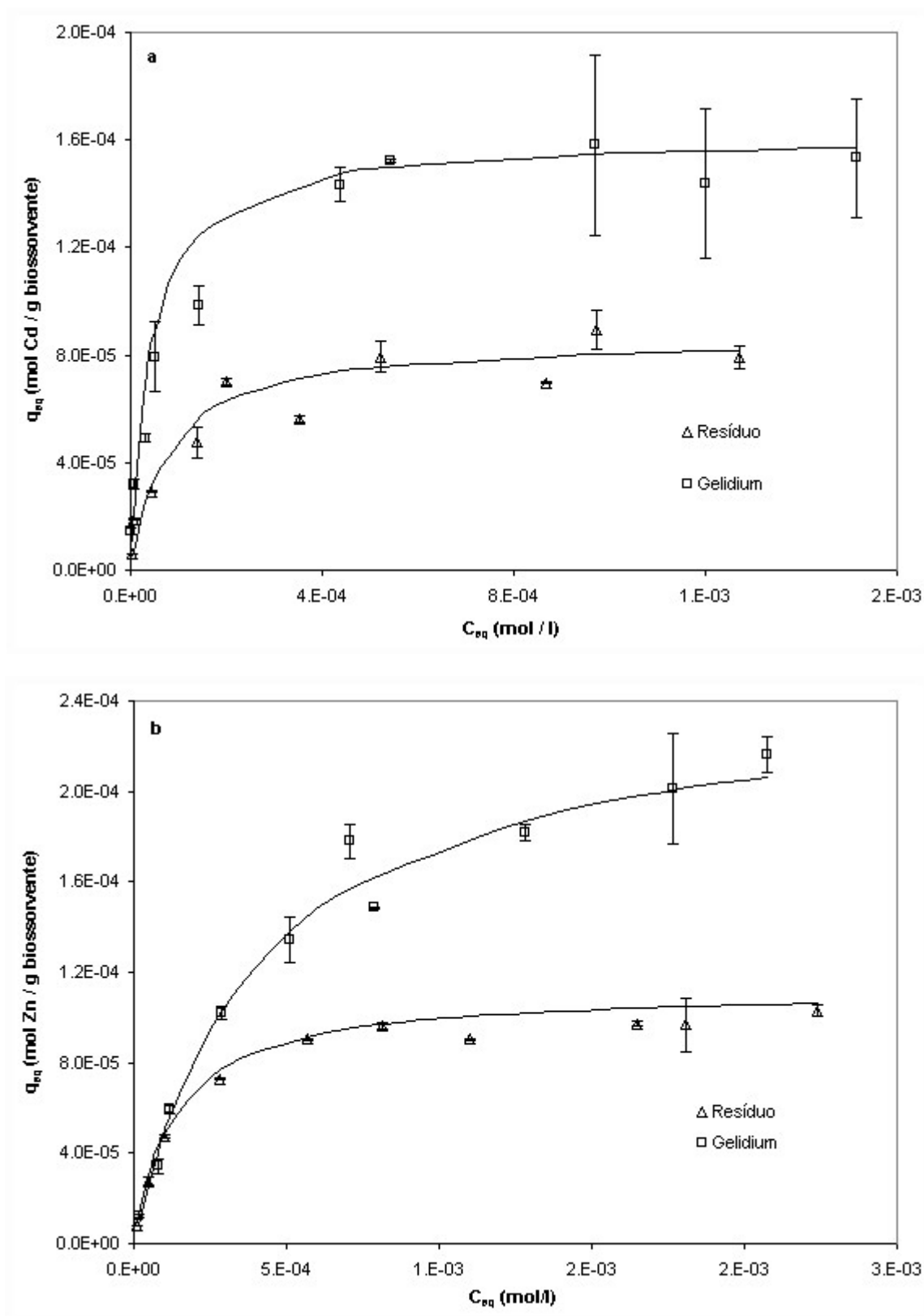


Figura 3: Isotérmicas de biossorção do Cd(II) (a) e Zn(II) (b) pela alga *Gelidium* e resíduo: ajuste ao modelo de Langmuir modificado.

Os biossorbentes podem ser comparados pela sua capacidade máxima de adsorção (Q), parâmetro da equação de Langmuir. Outra característica da isotérmica é o declive inicial da curva. Uma curva com um declive inicial abrupto ($\left. \frac{dq_M}{dC_M} \right|_{C_M=C_{M_0}} = K Q$), indica um biossorbente com uma elevada capacidade para espécies com baixas

concentrações em solução. Quanto maior o valor de K , maior a afinidade. O declive inicial ($K \times Q$) tem os valores de 2.6 e 1.1 (l/g) para o Cd(II) e 0.6 e 0.8 (l/g) para o Zn(II), respectivamente para a alga *Gelidium* e o resíduo. A diferença de valores indica uma maior afinidade do Cd(II) para os bio sorventes. Além disso, a afinidade do Cd(II) para a alga *Gelidium* é superior ao dobro da sua afinidade pelo resíduo. A afinidade é importante quando o bio sorvente é utilizado para remover espécies iónicas em baixas concentrações, como acontece, por exemplo, quando se impõe um limite muito baixo à concentração máxima de um poluente em descargas de efluentes (1-3).

Quando o objectivo é saturar o bio sorvente tanto quanto possível, a alga *Gelidium* apresenta capacidades máximas de adsorção superiores: ($Q = 1.6 \times 10^{-4}$ mol Cd / g e 2.5×10^{-4} mol Zn / g) ou ($Q = 18$ mg Cd / g e 16 mg Zn / g) em comparação com a capacidade máxima do resíduo ($Q = 0.85 \times 10^{-4}$ mol Cd / g e 1.1×10^{-4} mol Zn / g) ou ($Q = 10$ mg Cd / g e 7 mg Zn / g).

No entanto, a reutilização do resíduo na bio sorção de metais antes da deposição final, se for esta a solução adoptada para a eliminação do resíduo, representa uma vantagem económica.

Tabela 1: Parâmetros estimados (Q and K) e respectivo desvio padrão (s_i) para o modelo de equilíbrio de Langmuir simples (Eq. (4)).

Adsorvente		Parâmetros do modelo		
		$Q \pm s_Q$ (mmol g ⁻¹)	$K \pm s_K$ (l mmol ⁻¹)	R^2
<i>Gelidium</i>	Cd	0.16 ± 0.01	17 ± 3	0.977
	Zn	0.25 ± 0.02	2.4 ± 0.4	0.983
Resíduo	Cd	0.085 ± 0.007	13 ± 5	0.916
	Zn	0.106 ± 0.002	7.8 ± 0.7	0.993

Durante a remoção de zinco e cádmio pela alga *Gelidium* e pelo resíduo ocorreu um aumento de pH, tendo sido, por isso, desenvolvido um modelo de Langmuir modificado que considera a competição entre os iões metálicos e H⁺ para os sítios activos. Na Tabela 2 verifica-se que a densidade total de sítios livres existentes no bio sorvente, L_{total} , calculada pelas Eqs (10) e (11), é muito semelhante para cada metal e respectivo bio sorvente, como seria de esperar, uma vez que se admitiu um único valor para L_{total} , o que indica que o modelo pode descrever o mecanismo de bio sorção. Estes valores são semelhantes aos valores Q , calculados pela equação de Langmuir simples.

As constantes de equilíbrio para cada metal são também apresentadas na Tabela 2. Com excepção do sistema Cd(II) / alga *Gelidium*, tendo em conta os erros experimentais, os valores de K_M não são estatisticamente diferentes dos calculados (K) pela equação de Langmuir simples.

Tabela 2: Parâmetros estimados (K_M , K_H e L_{total}) e respectivo desvio padrão (s_i) para o modelo de Langmuir modificado (Eqs. (10) e (11)).

Adsorvente		Parâmetros do modelo						
		$K_M \pm s_{KM}$ (l mmol ⁻¹)	$K_H \pm s_{KH}$ (l mmol ⁻¹)	pK_H'	$L_{total} \pm s_{Ltotal}$ (mmol g ⁻¹)		R ²	
					Eq. 10	Eq. 11		
<i>Gelidium</i>	Cd	24 ± 1.0	1.1 ± 0.2	5.1	0.157 ± 0.004	0.167 ± 0.004	0.996	0.997
	Zn	2.5 ± 0.4	0.28 ± 0.05	4.5	0.25 ± 0.01	0.25 ± 0.01	0.986	0.981
Resíduo	Cd	14 ± 7.0	0.3 ± 0.1	4.4	0.085 ± 0.005	0.088 ± 0.009	0.976	0.918
	Zn	8 ± 1	0.22 ± 0.04	4.3	0.107 ± 0.002	0.119 ± 0.005	0.998	0.986

A variação da capacidade de adsorção com o pH sugere que grupos carboxílicos ligeiramente ácidos, R-COOH (pK_a no intervalo de 3.5-5.5), presentes nos bioadsorventes, constituem os sítios prováveis de bioadsorção (1, 3, 4).

A Tabela 2 apresenta os valores de $pK_H' = -\log([K_H'])$, sendo $K_H' = 1/K_H$ para os dois bioadsorventes e respectivos metais. Os valores obtidos são muito similares e estão todos dentro do intervalo referido. Pode, então, concluir-se que os iões metálicos se fixaram essencialmente nos grupos carboxílicos (3, 16, 17).

A remoção dos iões Cd(II) e Zn(II) pela alga *Gelidium* e resíduo a diferentes valores de pH pode ser prevista utilizando o modelo Langmuir modificado, com os respectivos parâmetros obtidos experimentalmente. Rearranjando a equação (7), obtém-se:

$$[L] = \frac{q_H}{K_H [H]} \quad \text{equação (17)}$$

Ao substituir a equação (17) na equação (8) obtém-se:

$$q_M = \left\{ \frac{K_M [M]}{K_H [H]} \right\} \times q_H = \alpha q_H \quad \text{equação (18)}$$

Por outro lado, a equação (17) pode rescrever-se como

$$[L] = \frac{1}{K_H [H]} q_H = \beta q_H \quad \text{equação (19)}$$

Ao substituir as equações (18) e (19) na equação (9) obtém-se:

$$q_H = \frac{L_{total}}{1 + \alpha + \beta} \quad \text{equação (20)}$$

Os cálculos seguintes obedecem a determinadas condições iniciais: $1 \leq pH \leq 6$ e concentração de metal em solução, $C_M = 100 \text{ ppm}$. Usando os parâmetros K_M , K_H , e a média dos valores L_{total} apresentados na Tabela 2, pode calcular-se os parâmetros α e β para as condições iniciais estabelecidas. A partir de equação (20) determina-se o valor de q_H , e as equações (18) e (19) permitem calcular q_M e $[L]$, respectivamente. Estes cálculos foram repetidos para o intervalo de pH acima referido.

Nas figuras 4 (a) e (b) observa-se a evolução dos grupos carboxílicos em diferentes formas - protonados ($q_H/[L_{total}]$), utilizados na bioadsorção dos iões metálicos ($q_M/[L_{total}]$) e os que permaneceram ionizados ($[L]/[L_{total}]$) — em função do pH, respectivamente para os iões Cd(II) e Zn(II). Verifica-se que a diminuição do pH aumenta o efeito da

competição dos iões hidrogénio. O efeito do pH na bioissorção pela alga *Gelidium* observa-se a pH superior ao do resíduo, pois a alga apresenta um valor superior de pK_H' . A elevação do pH fez aumentar os grupos carboxílicos que permaneceram ionizados, o que significa que esses sítios activos têm pouca afinidade para os iões metálicos.

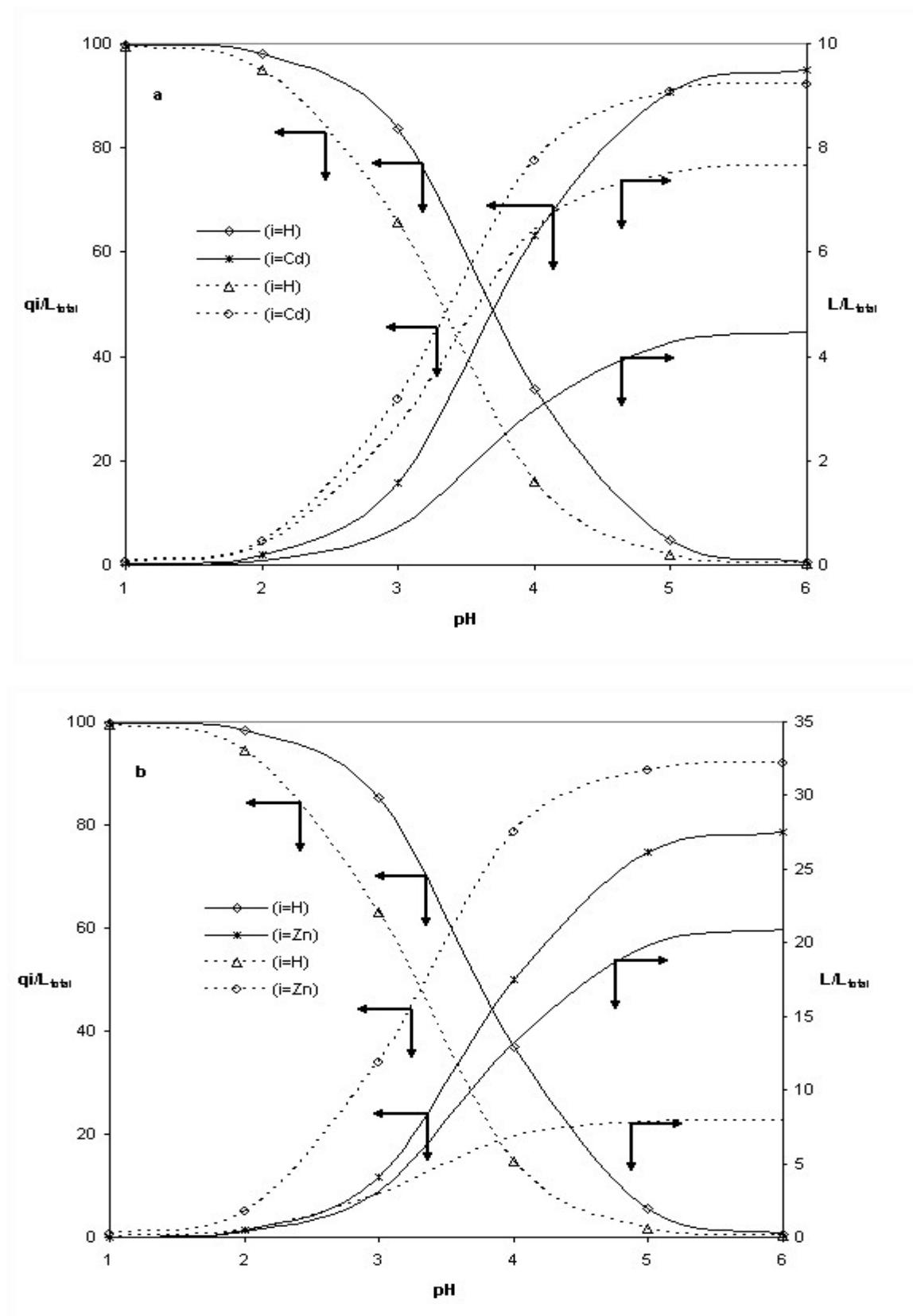


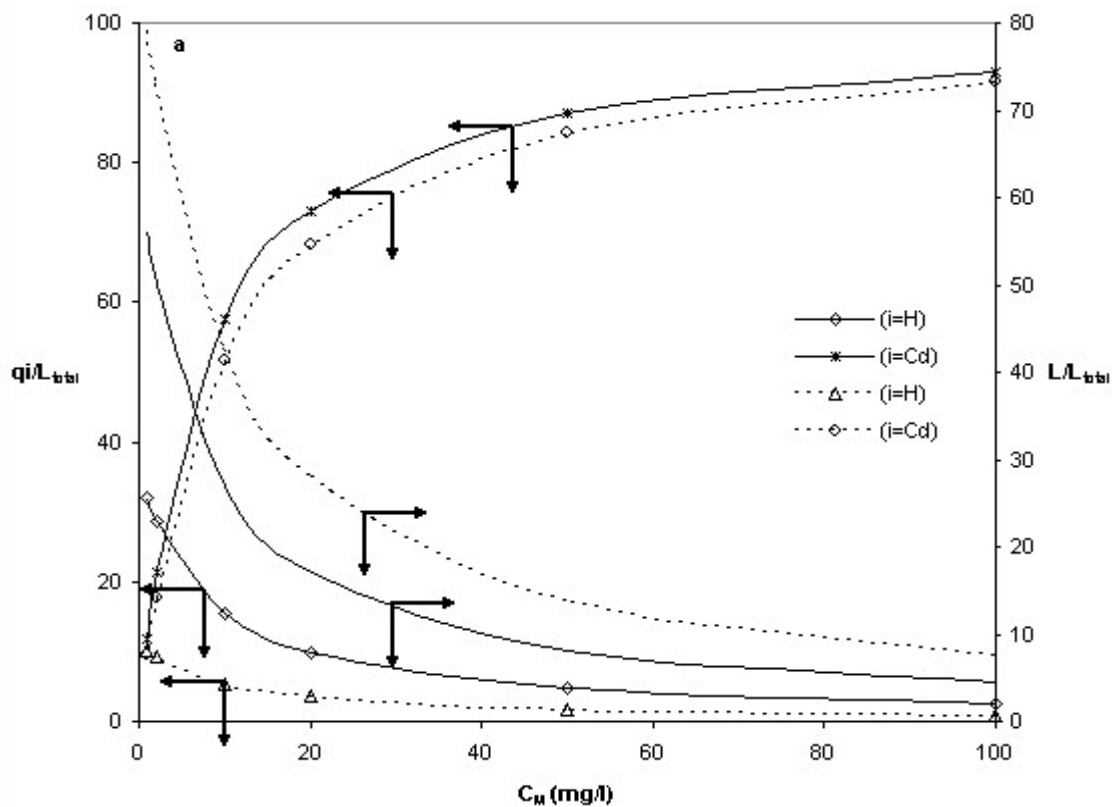
Figura 4: Variação da quantidade adsorvida de Cd(II) (a) e Zn(II) (b) em função do pH para a alga *Gelidium* (linhas contínuas) e resíduo (linhas tracejadas) ($C_M=100$ mg/l).

A partir das figuras 4 (a) e (b), constata-se que o valor de q_H iguala q_M a pH entre 3 e 4. O modelo desenvolvido neste

trabalho pode ser também utilizado para prever o pH necessário para dessorver os metais.

Analisando os dados experimentais obtidos, que representam um ponto na Fig. 4 (a) e (b), pode-se concluir que o efeito da competição de iões de hidrogénio com os iões metálicos não é apreciável para pH superior a ~5 para uma concentração de iões metálicos de 100 mg/l. Isto deve-se ao facto de a concentração de iões hidrogénio presentes na solução ser muito pequena face aos iões metálicos.

Para concentrações inferiores de iões metálicos, a competição observada, utilizando o modelo de Langmuir modificado, aumenta consideravelmente como se pode observar nas figuras 5 (a) e (b).



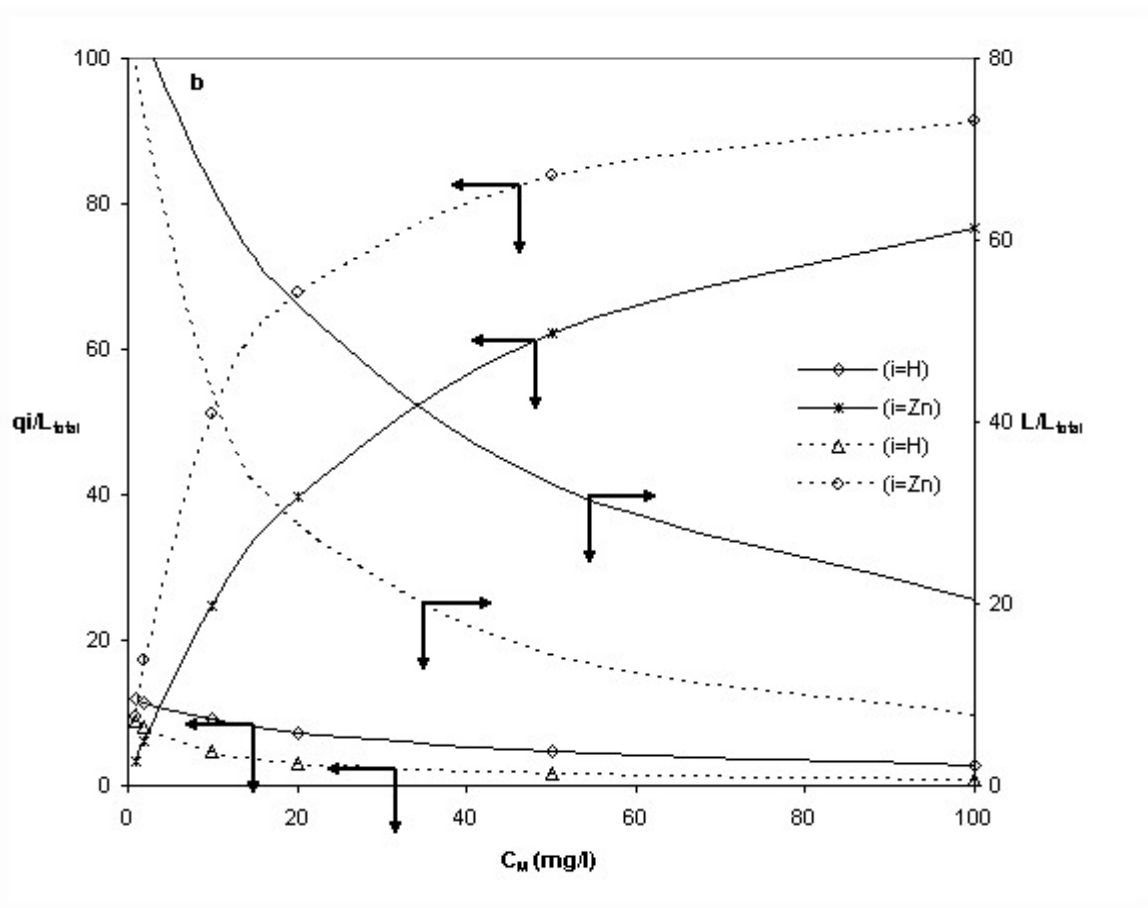


Figura 5: Variação da quantidade adsorvida de Cd(II) (a) e Zn(II) (b) em função da concentração de espécie metálica para a alga *Gelidium* e resíduo a pH=5.3.

Este efeito é mais forte na alga *Gelidium* do que no resíduo e também para Cd(II) relativamente a Zn(II). Também se observa um aumento de número de grupos que permanecem ionizados, em resultado da diminuição da quantidade de iões metálicos adsorvidos.

Analisando os resultados, é necessário ter em conta que o aumento do pH durante a experiência é, em parte, devido à biossorção de iões hidrogénio, mas a parcela maior dever-se-á à libertação de compostos alcalinos já referidos anteriormente, o que foi comprovado por outros autores que obtiveram resultados semelhantes (1,6,14,15).

São necessárias futuras investigações neste campo para esclarecer o mecanismo de biossorção a diferentes valores de pH e força iónica.

CONCLUSÕES

A alga *Gelidium* e o resíduo da extração do agar apresentam potencial para remover e acumular Cd^{2+} e Zn^{2+} em solução aquosa, mesmo em baixas concentrações.

A alga *Gelidium* mostrou-se mais eficiente que o resíduo, mas para concentrações baixas de metal a diferença não é apreciável. No entanto, o resíduo industrial é um material mais barato (não apresenta qualquer valor comercial) que a alga *Gelidium*. Outro ponto positivo é a possibilidade da sua reutilização antes da deposição final.

Os resultados obtidos mostram que o pH afecta a capacidade de biossorção dos dois materiais.

Foram utilizadas as equações de Langmuir simples e modificada para descrever matematicamente a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração residual no equilíbrio para o Cd(II) e Zn(II).

A capacidade de adsorção dos metais diminui com o pH, como resultado da competição entre os iões hidrogénio e os iões metálicos para os grupos ligandos carregados negativamente.

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho podem ser considerados como um primeiro passo na percepção do mecanismo envolvido no processo de bioissorção.

A alga *Gelidium* e o resíduo industrial podem ser considerados como materiais alternativos para a remoção de cádmio e zinco de efluentes industriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Volesky B., Biosorption of Heavy Metals, CRC Press, Florida, 2000.
2. Wong Y. S.; Tam N.F.Y., Algal wastewater Treatment with Algae, Springer, USA, 1998.
3. Wase J., Forster C., Biosorbents for Metal Ions, Taylor and Francis, England, 1997.
4. Vilar V. J. P.; Cidália M. S. B.; Boaventura R. A. R., Wat. Res., submitted.
5. Buffle J., Complexation Reactions in Aquatic Systems – an analytical approach, Ellis Horwood Limited, England, 1988.
6. Jang L. K.; Nguyen D.; Geesey G. G., Wat. Res. 1995, 29, 315-321.
7. Jang L. K.; Nguyen D.; Geesey G. G., Wat. Res. 1995, 29, 307-313.
8. Stumm W.; Morgan J. J., Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, Third Edition, Wiley, 1996.
9. Schiewer S.; Wong M. H., Environ. Sci. Technol. 1999, 33, 3821-3828.
10. Schiewer S.; Volesky B., Environ. Sci. Technol. 1995, 29, 3049-3058.
11. Esposito A.; Pagnanelli F.; Vegliò F., Chem. Eng. Sci. 2002, 57, 307-313.
12. Montgomery D. C.; Runger G. C., Applied Statistics and Probability for Engineers, Wiley, New York, 1999.
13. Montgomery D. C., Design and Analysis of Experiments, Wiley, New York, 2001.
14. Marques P. A.; Pinheiro H. M.; Teixeira J. A.; Rosa M. F., Desalination 1999, 124, 137-144.
15. Kuyucak N.; Volesky B., Biotechn. Bioeng. 1989, 33, 809-814.
16. Schiewer S.; Volesky B., Environ. Sci. Technol. 1997, 31, 1863-1871.
17. Kinniburgh D. G.; Milne C. J.; Benedetti M. F.; Pinheiro J. P.; Filius J.; Koopal L. K.; Riemsdijk W. H. V., Environ. Sci. Technol. 1996, 30, 1687-1698.