



## II-094 - ADSORÇÃO DE METAIS POR ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO COMO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

**Rodrigo de Oliveira Marques<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Ambiental formado pela UNESP – Campus de Sorocaba.

**Cauê Soares Lopes<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Ambiental formado pela UNESP – Campus de Sorocaba.

**André Henrique Rosa<sup>(1)</sup>**

Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Ambiental da UNESP – Campus de Sorocaba.

**Fabiana Aparecida Lobo<sup>(2)</sup>**

Professora Doutora do Departamento de Ciências Exatas e Aplicadas da Universidade Federal de Ouro Preto.

**Leonardo Fernandes Fraceto<sup>(1)</sup>**

Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Ambiental da UNESP – Campus de Sorocaba.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Três de Março, 511 – Alto da Boa Vista - Sorocaba - SP - CEP: 18087-180 - Brasil - Tel: +55 (15) 3238-3400 - Fax: +55 (15) 3228-2842 - e-mail: [r\\_marques87@yahoo.com.br](mailto:r_marques87@yahoo.com.br)

**Endereço<sup>(2)</sup>:** Rua 36, 115 – Loanda – João Monlevade - MG - CEP: 35931-008 - Brasil - Tel: +55 (31) 3852-8709 - Fax: +55 (15) 3852-8709.

### RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo estudar a adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em esferas de alginato de cálcio como alternativa para o tratamento de efluentes industriais, analisando-se as cinéticas e isotermas de adsorção. Para ambos os íons estudados, o modelo de cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste. A adsorção dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  foi ajustada satisfatoriamente pelo modelo de isoterma de adsorção de Langmuir, obtendo-se até 97% de remoção.

**PALAVRAS-CHAVE:** Alginato de Cálcio, Metais Pesados, Efluentes Industriais, Cobre, Chumbo.

### INTRODUÇÃO

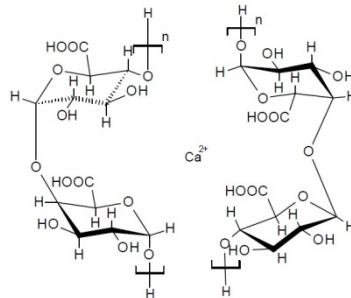
Uma das formas de prevenir a contaminação de recursos hídricos é o tratamento de efluentes industriais (correntes líquidas ou suspensões resultantes de processos nas indústrias) ao invés do descarte dos mesmos na natureza. Este tipo de efluente apresenta grande variabilidade em sua composição, e geralmente têm como constituintes substâncias que podem ocasionar efeitos tóxicos nos corpos receptores ou na rede coletora de esgotos [1,2].

Dentre os diversos constituintes dos efluentes industriais, destacam-se os metais pesados devido aos seus efeitos tóxicos e capacidade de biocumulação. Alguns metais como o zinco e o magnésio podem ser considerados micronutrientes, porém apresentam toxicidade ao passar de certa concentração limite. Entretanto, outros metais, como o chumbo, não estão presentes em nenhum organismo naturalmente, ou seja, são tóxicos em qualquer concentração [2,3].

Diversos processos podem ser utilizados para a remoção de metais pesados de efluentes industriais, e atualmente o processo de adsorção tem sido amplamente investigado e aplicado. Além disso, é tendência atual a utilização de biopolímeros para diversas atividades industriais, dentre elas o tratamento de efluentes [4].

Os biopolímeros à base de alginato podem ser destacados em função da abundância natural dos mesmos e da diversidade de aplicações possíveis (como na indústria alimentícia e biomédica). O termo “alginato” refere-se a um grupo de polissacarídeos (na forma de sais de cálcio-sódio-potássio do ácido algínico) existentes na parede celular de algas marinhas marrons, nas quais agem como componentes estruturais da parede celular. A principal fonte de suprimento mundial de alginato é a alga gigante *Macrocystis pyrifera*, encontrada nas costas da América do Norte e do Sul, Nova Zelândia, Austrália e África, sendo principalmente comercializado como alginato de sódio, em forma de pó [4,5].

Constituído por unidades de sais dos ácidos  $\beta$ -D-manurônico e  $\alpha$ -L-gulurônico, ligadas entre si e solúveis em meio aquoso a temperatura ambiente, o alginato de sódio é um polímero que apresenta alta afinidade com íons bivalentes. Uma solução aquosa de alginato de sódio, ao entrar em contato com íons como o  $\text{Ca}^{2+}$ , passa por um processo de formação de gel de acordo com o modelo “caixa de ovo”. Neste modelo, os íons bivalentes substituem os íons  $\text{Na}^+$  do ácido gulurônico e se ligam a dois grupos carboxílicos de moléculas de alginato adjacentes, dando origem ao alginato de cálcio, uma estrutura tridimensional gelatinosa insolúvel na forma de esferas; Estas, apresentam grande potencial para captação de íons metálicos através de um processo de troca iônica [4,5,6,7].



**Figura 01: Representação esquemática do alginato de cálcio.**

Para a proposição de um sistema de tratamento através de adsorção de uma substância em um sólido, se faz necessária a determinação de dois parâmetros principais: a cinética de adsorção e a relação da quantidade da substância adsorvida no sólido em função da concentração de equilíbrio na solução, relação esta dada pela curva de isoterma [8].

Para a determinação da cinética de adsorção, geralmente são analisados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, descritos pelas equações 1 e 2, respectivamente:

$$dq_t/dt = k_1 \times (q_e - q_t) \quad \text{equação (1)}$$

$$dq_t/dt = k_2 \times (q_e - q_t)^2 \quad \text{equação (2)}$$

Onde  $q_t$  é a massa da substância adsorvida por massa de adsorvente em um determinado tempo  $t$  (mg/g);  $q_e$  é massa da substância adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio da reação (mg/g);  $k_1$  é a constante de cinética de pseudo-primeira ordem (g/mg.min) e  $k_2$  é a constante de cinética de pseudo-segunda ordem (g/mg.min) [9].

Para a análise das isotermas de adsorção, os modelos de Langmuir e Freundlich são amplamente utilizados. A isoterma de Langmuir considera que a adsorção de certo componente se dá em monocamadas na superfície do adsorvente [4], sendo descrita pela seguinte equação:

$$q_e = (Q_0 \times K_L \times C_e) / (1 + K_L \times C_e) \quad \text{equação (3)}$$

Onde  $q_e$  é a quantidade da substância adsorvida no equilíbrio por massa de adsorvente utilizado (mg/g),  $C_e$  é a concentração de equilíbrio (mg/L),  $K_L$  é a constante de equilíbrio e  $Q_0$  é a capacidade máxima de adsorção (mg/g). A forma linear da isoterma de Langmuir é:

$$C_e/q_e = (1/K_L \times Q_0) + (C_e/Q_0) \quad \text{equação (4)}$$

Assim, pode-se obter os parâmetros  $Q_0$  e  $K_L$  através de análise de linearização, plotando-se  $C_e/q_e$  em função de  $C_e$  [9,10]. Deve-se determinar também o parâmetro de equilíbrio  $R_L$ , que indica que a adsorção é favorável ao modelo de Langmuir caso seu valor esteja entre 0 e 1 [11]:

$$R_L = 1 / (1 + (K_L \times C_0)) \quad \text{equação (5)}$$

A isoterma de Freundlich considera sítios heterogêneos para adsorção, com afinidades variadas e que os sítios com ligações mais forte são preenchidos primeiro [4], sendo descrita pela seguinte equação:

$$q_e = K_F \times C_e^{(1/n)} \quad \text{equação (6)}$$

Onde  $K_F$  é a capacidade de adsorção em uma dada concentração e  $1/n$  é a intensidade de adsorção, sendo que valores menores que 1 indicam que a adsorção é favorável ao modelo de Freundlich. A forma linearizada desta isoterma é:

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \times \log C_e \quad \text{equação (7)}$$

Assim, os valores de  $K_F$  e  $1/n$  podem ser obtidos através de análise de linearização, plotando-se  $\log q_e$  em função de  $\log C_e$ . O parâmetro  $C_e$  é a concentração de equilíbrio (mg/L) [8,10].

## MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os testes foram realizados no laboratório do Grupo de Estudos Ambientais (GEA) da UNESP – Campus de Sorocaba. As soluções de  $\text{Cu}^{2+}$  utilizadas foram preparadas a partir de um padrão de 1228,00 mg de  $\text{Cu}^{2+}$ /L. As soluções de  $\text{Pb}^{2+}$  utilizadas foram preparadas a partir de um padrão de 1030,00 mg de  $\text{Pb}^{2+}$ /L. Foram utilizados béqueres de 50, 100 e 500 mL, agitadores magnéticos, pipetas volumétricas (1,0 mL) e balanças analíticas. Toda a vidraria utilizada permaneceu em banho de  $\text{HNO}_3$  10% por 24 horas antes de ser utilizada. Os metais foram determinados por espectrômetro de absorção atômica com atomização por chama (Varian, AA240FS).

### Preparo das esferas de alginato de cálcio

A solução de alginato de sódio foi preparada a 3% (p/v). Adicionou-se 0,3 g de alginato em um béquer com 10,00 mL de água destilada medida na proveta. Com um auxílio de um bastão de vidro homogeneizou-se a solução até que ela atingisse um ponto de gel. Em outro béquer foi preparada uma solução de cloreto de cálcio a 2% (p/v). Para isso adicionou-se 1,00 g de cloreto de cálcio em um béquer com 50,00 mL de água destilada. A solução foi homogeneizada com o auxílio de um bastão de vidro.

Para a confecção das esferas de alginato de cálcio, a solução de alginato de sódio foi pipetada, com o auxílio de uma pipeta volumétrica de 1,0 mL, dentro da solução de cloreto de cálcio. As esferas se formaram imediatamente. Em seguida, a solução de cloreto (contendo as esferas) foi levada até um agitador magnético por 24 horas. Por fim, foi determinado o peso médio das esferas com base em 20 amostras de 20 esferas, pesadas em balança analítica.

### Estudos de cinéticas de adsorção

O estudo da cinética de adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$ , foi realizado a partir do preparo de uma solução de 200,00 mL com concentração aproximada de 115,00 mg/L de  $\text{Cu}^{2+}$ . Foram colocadas 200 esferas de alginato de cálcio dentro do béquer contendo a solução e esta foi mantida em agitação por 18 horas, através de agitador magnético. Retiraram-se alíquotas de 5,00 mL do sobrenadante nos seguintes tempos de reação: 1 min., 2 min., 3 min., 4 min., 5 min., 10 min., 20 min., 30 min., 40 min., 50 min., 1 hora, 1:30 horas, 2:00 horas, 2:30 horas, 7:00 horas e 18:00 horas, conforme apresentado na Tabela 01.

Para a reação de cinética de adsorção do  $\text{Pb}^{2+}$ , preparou-se uma solução de 200,00 mL com concentração aproximada de 250,00 mg/L de  $\text{Pb}^{2+}$ . Foram colocadas 200 esferas de alginato de cálcio dentro do béquer contendo a solução e esta foi mantida em agitação por 36 horas, através de agitador magnético. Repetiu-se o procedimento de amostragem utilizado na cinética de adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$ , desta vez retirando-se alíquotas também nos seguintes tempos: 3:00 horas, 4:00 horas, 5:00 horas, 6:00 horas e a última alíquota depois de 36 horas, conforme apresentado na Tabela 01.

## Estudos de isotermas de adsorção

Para a determinação da isoterma de adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$ , foram preparadas 10 soluções de concentração aproximada de 140,00 mg/L de  $\text{Cu}^{2+}$  em balões volumétricos de 200 mL, transferindo-as em seguida para béqueres de 500 mL. Estes foram mantidos sob agitação magnética visando à homogeneização das soluções por um período de dois minutos. Retiraram-se alíquotas de todas as soluções e em seguida, adicionaram-se às soluções os seguintes números de esferas de alginato de cálcio: 5, 50, 100, 150 e 200 (experimento realizado em duplicata). Após 7 horas, tempo em que o sistema já atingiu o equilíbrio conforme determinado na Figura 03, foram recolhidas alíquotas de 5,0 mL do sobrenadante em cada béquer e completaram-se as mesmas com 5,00 mL de  $\text{HNO}_3$  10%.

Para a determinação da isoterma de adsorção do  $\text{Pb}^{2+}$ , repetiu-se o procedimento descrito acima, sendo a concentração inicial da solução de  $\text{Pb}^{2+}$  a ser adsorvida aproximadamente 230,00 mg/L e o tempo de equilíbrio 36 horas, conforme determinado na Figura 03.

Além dos estudos acima, foi realizado também um experimento de competição, com ambos os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  presentes nas soluções aquosas. O procedimento realizado foi o mesmo descrito acima, utilizando o tempo de 36 horas como tempo de equilíbrio do processo de adsorção.

## RESULTADOS

### Esferas de alginato de cálcio

Obteve-se um valor médio de massa para as esferas de alginato de cálcio de 0,01 g/esfera. Na Figura 02, é possível visualizar o aspecto das esferas de alginato de cálcio utilizadas nos experimentos.

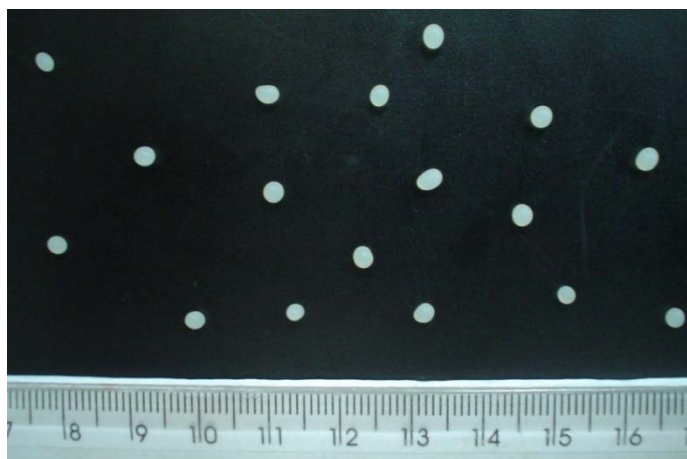


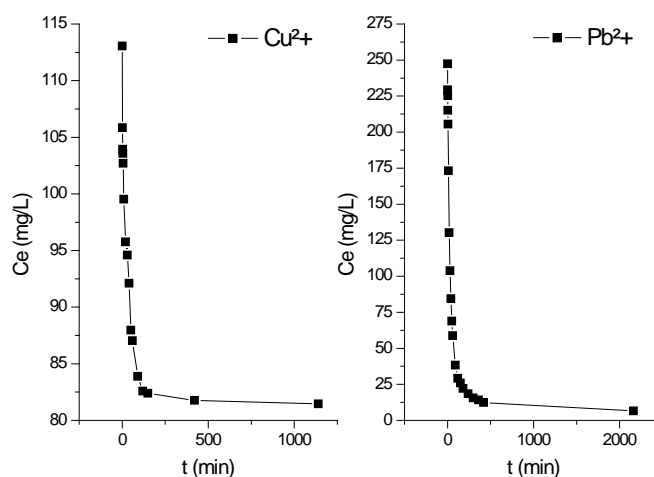
Figura 02: Esferas de alginato de cálcio.

### Estudos de cinética de adsorção

A Tabela 01 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de cinética de adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  e a partir destes resultados, foi possível elaborar as curvas de cinéticas de adsorção, apresentadas na Figura 03. Como é possível observar para íons  $\text{Cu}^{2+}$ , a adsorção tende ao equilíbrio com apenas 40 minutos de reação. Entretanto, de modo a considerar o máximo da capacidade de adsorção das esferas de alginato de cálcio, optou-se por considerar a adsorção em equilíbrio com 420 minutos (7 horas). O mesmo raciocínio aplicou-se à adsorção dos íons  $\text{Pb}^{2+}$ . Observa-se que a adsorção neste caso tende ao equilíbrio com 240 minutos. Novamente, de modo a considerar a máxima capacidade de adsorção das esferas de alginato de cálcio, optou-se por considerar que a adsorção entra em equilíbrio com 2160 minutos (36 horas).

**Tabela 01: Resultados dos ensaios de cinéticas de adsorção.**

Tempo de reação (minutos)	Concentração de $\text{Cu}^{2+}$ no equilíbrio (mg/L)	Concentração de $\text{Pb}^{2+}$ no equilíbrio (mg/L)
1	113,05	247,31
2	105,85	229,31
3	103,95	225,29
4	103,57	215,19
5	102,70	205,53
10	99,54	173,23
20	95,76	130,25
30	94,60	103,79
40	92,10	84,47
50	87,97	68,92
60	87,03	58,78
90	83,89	38,36
120	82,59	29,11
150	82,39	25,98
180	-	22,15
240	-	18,46
300	-	15,59
360	-	14,27
420	81,78	12,30
1080	81,47	-
2160	-	6,55



**Figura 03: Curvas de cinéticas de adsorção.**

A partir dos dados apresentados na Tabela 01 e das curvas de cinéticas apresentadas na Figura 03, foram realizados ajustes para os modelos de pseudo-primeira ordem (equação 1) e pseudo-segunda ordem (equação 2) de cinética de adsorção. Como é possível observar na Tabela 02, o modelo de cinética de adsorção que melhor se ajustou à adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foi o modelo de pseudo-segunda ordem.

**Tabela 02: Parâmetros cinéticos determinados para adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .**

Parâmetros	Unidades	$\text{Cu}^{2+}$		$\text{Pb}^{2+}$	
		pseudo-primeira ordem	pseudo-segunda ordem	pseudo-primeira ordem	pseudo-segunda ordem
$C_0$	mg/L	115,00	115,00	250,00	250,00
$k_1$	g/mg.min	0,0113	-	0,004	-
$k_2$	g/mg.min	-	0,036	-	0,002
$q_e$	mg/g	1,51	3,19	13,89	24,51
$R^2$	-	0,9899	0,9997	0,8725	0,9998
<b>Modelo</b>	-	$dq_t/dt = 0,0113 \times (1,51 - q_t)$	$dq_t/dt = 0,036 \times (3,19 - q_t)^2$	$dq_t/dt = 0,004 \times (13,89 - q_t)$	$dq_t/dt = 0,002 \times (24,51 - q_t)^2$

Pode-se observar que a constante de equilíbrio  $k_2$  obtida para a cinética de adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  é maior do que a obtida para a adsorção dos íons  $\text{Pb}^{2+}$ . Isso indica que o equilíbrio será atingido mais rapidamente na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ , fato comprovado experimentalmente. Além disso, pode-se supor uma preferência das esferas de alginato de cálcio pelos íons  $\text{Pb}^{2+}$ , uma vez que a adsorção leva mais tempo para atingir o equilíbrio.

### Estudos de isoterma de adsorção

A seguir, são apresentados os resultados obtidos nos estudos das isotermas de adsorção. São apresentados os valores das concentrações iniciais dos íons a serem adsorvidos ( $C_0$ ), as concentrações finais destes íons após o equilíbrio ( $C_e$ ), a massa de íons adsorvida, a massa de íons adsorvida por massa de adsorvente ( $q_e$ ) e as eficiências de remoção de cada íon, em função das concentrações de esferas de alginato de cálcio utilizadas. Com estes parâmetros determinados, buscou-se o ajuste dos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir (equação 3) e Freundlich (equação 6), através de processos de linearização.

**Tabela 03: Resultados obtidos para as isotermas de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$ .**

Parâmetros	Unidades	0,25 g/L	2,5 g/L	5,0 g/L	7,5 g/L	10,0 g/L
$C_0$	mg/L	141,17	141,17	141,17	141,17	141,17
$C_e$	mg/L	131,38	130,53	123,48	113,52	105,75
Massa adsorvida	mg	9,79	10,64	17,69	27,65	35,41
$q_e$	mg/g	39,16	4,25	3,54	3,69	3,54
Remoção	%	6,94	7,54	12,53	19,58	25,09

**Tabela 04: Resultados obtidos para as isotermas de adsorção de íons  $\text{Pb}^{2+}$ .**

Parâmetros	Unidades	0,25 g/L	2,5 g/L	5,0 g/L	7,5 g/L	10,0 g/L
$C_0$	mg/L	230,19	230,19	230,19	230,19	230,19
$C_e$	mg/L	218,67	32,01	9,18	6,81	7,30
Massa adsorvida	mg	11,53	198,19	221,01	223,39	220,90
$q_e$	mg/g	46,10	79,27	44,20	29,78	22,29
Remoção	%	5,01	86,10	96,01	97,04	96,83

Não foram obtidos bons ajustes com nenhum dos modelos testados para a adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Já para a adsorção de íons  $\text{Pb}^{2+}$ , o modelo de isoterma de Langmuir apresentou um bom ajuste. Determinou-se também o parâmetro de equilíbrio  $R_L$  (equação 5), conforme apresentado na Tabela 05.

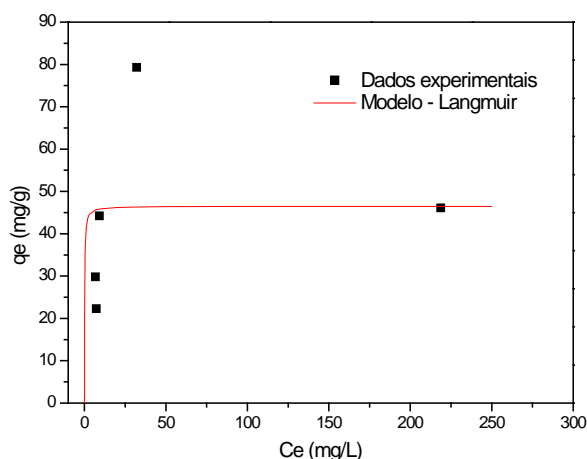
**Tabela 05: Parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir obtidos para a adsorção de íons  $\text{Pb}^{2+}$ .**

Modelo	$Q_0$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R_L$	$R^2$
Langmuir	46,51	7,68	0,00056	0,9925

O parâmetro  $R_L$  apresentou um valor próximo à zero, indicando que a adsorção é favorável ao modelo de Langmuir. Determinou-se a equação descrita pelo modelo de Langmuir para a adsorção de íons  $\text{Pb}^{2+}$  em esferas de alginato de cálcio (equação 8) e em seguida, plotou-se esta equação juntamente com os dados experimentais obtidos na Tabela 04:

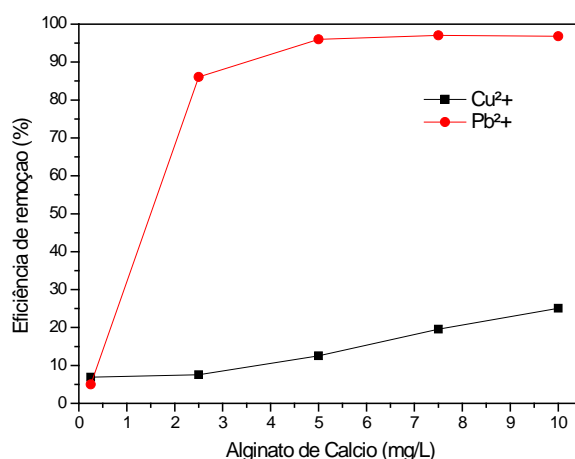
$$q_e = (46,51 \times 7,68 \times C_e) / (1 + (7,68 \times C_e)) \quad \text{equação (8)}$$





**Figura 04: Isoterma de Langmuir para adsorção de íons  $Pb^{2+}$  por esferas de alginato de cálcio.**

Após este estudo, realizou-se ainda a análise de eficiência de remoção dos íons  $Cu^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  em função da concentração de esferas de alginato de cálcio utilizada (Figura 05).



**Figura 05: Eficiência de remoção de íons  $Cu^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  pelas esferas de alginato de cálcio.**

Observa-se que a eficiência de remoção de ambos os íons aumenta conforme a concentração de esferas de alginato de cálcio utilizada também aumenta. Nos ensaios realizados para os íons  $Cu^{2+}$ , atingiu-se o máximo de 25% de remoção utilizando-se 10,0 g/L de esferas de alginato de cálcio (200 esferas). Já para os íons  $Pb^{2+}$ , foram obtidas remoções próximas a 97% quando utilizados 5,0 g/L, 7,5 g/L e 10,0 g/L de esferas de alginato de cálcio. Isso demonstra uma preferência do alginato de cálcio pela adsorção de íons  $Pb^{2+}$ , sendo, portanto a adsorção muito maior que a de íons  $Cu^{2+}$ .

Após a análise da eficiência de remoção dos íons  $Cu^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  separadamente pelas esferas de alginato de cálcio, foi realizado um estudo de competição entre os íons. Os resultados são apresentados nas Tabelas 06 (referente aos íons  $Cu^{2+}$ ) e 07 (referente aos íons  $Pb^{2+}$ ).

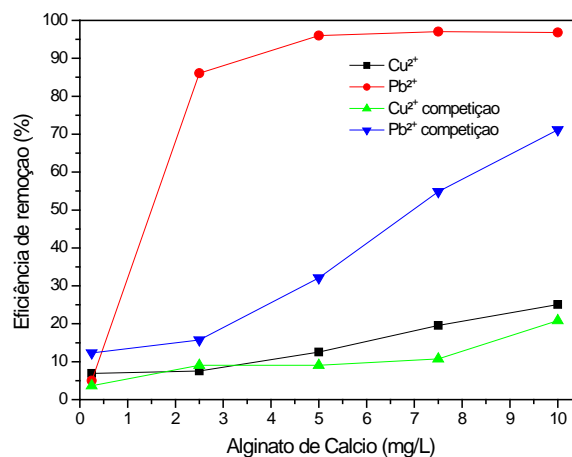
**Tabela 06: Resultados obtidos no ensaio de competição para os íons  $\text{Cu}^{2+}$ .**

Parâmetros	Unidades	0,25 g/L	2,5 g/L	5,0 g/L	7,5 g/L	10,0 g/L
$C_0$	mg/L	123,51	123,51	123,51	123,51	123,51
$C_e$	mg/L	119,00	112,31	112,34	110,24	97,77
Remoção	%	3,65	9,07	9,05	10,74	20,84

**Tabela 07: Resultados obtidos no ensaio de competição para os íons  $\text{Pb}^{2+}$ .**

Parâmetros	Unidades	0,25 g/L	2,5 g/L	5,0 g/L	7,5 g/L	10,0 g/L
$C_0$	mg/L	226,45	226,45	226,45	226,45	226,45
$C_e$	mg/L	198,62	190,90	153,79	102,25	65,29
Remoção	%	12,29	15,70	32,09	54,85	71,17

Em seguida, plotou-se as eficiências de remoção obtidas no ensaio de competição juntamente com as eficiências obtidas nos ensaios com os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  separadamente, apresentadas anteriormente nas Tabelas 03 e 04 e na Figura 05. As curvas obtidas são apresentadas na Figura 06 a seguir.



**Figura 06: Eficiências de remoção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  no ensaio de competição.**

A partir da Figura 06, observa-se que a eficiência de remoção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  é pouco alterada pela presença de íons  $\text{Pb}^{2+}$  na solução, mantendo-se praticamente constante em relação à obtida no ensaio apenas com íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Já no caso da eficiência de adsorção de íons  $\text{Pb}^{2+}$ , observa-se que a eficiência de remoção no ensaio de competição decaiu consideravelmente em relação à eficiência obtida anteriormente no ensaio apenas com íons  $\text{Pb}^{2+}$ . Isso demonstra que a presença de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na solução interfere na adsorção de íons  $\text{Pb}^{2+}$ , prejudicando-a, fato que pode ser explicado pela diferença de raios iônicos entre os três íons presentes na solução aquosa:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ . Íons cujo raio iônico tem comprimento entre 0,9 e 1,3 Angstroms substituem mais facilmente os íons de  $\text{Ca}^{2+}$ , cujo raio iônico é de 0,99 Angstroms. Assim, supõe-se que a diferença de adsorção entre os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  por esferas de alginato de cálcio segue esta relação apresentada, uma vez que os íons  $\text{Pb}^{2+}$  apresentam raio iônico de 1,20 Angstroms e os íons  $\text{Cu}^{2+}$ , 0,73 Angstroms [12].

No ensaio de competição, apenas a adsorção de íons  $\text{Pb}^{2+}$  sofre interferência com a presença de outro íon, no caso o  $\text{Cu}^{2+}$ . Presume-se que isso ocorra justamente devido ao fato do raio iônico do íon  $\text{Pb}^{2+}$  ser maior que o do íon  $\text{Cu}^{2+}$ , ou seja, o íon  $\text{Pb}^{2+}$  é adsorvido quando não existe outro íon “ocupando” os espaços intersticiais existentes na esfera de alginato de cálcio. Já o íon  $\text{Cu}^{2+}$ , por possuir um menor raio iônico, pode ser adsorvido independentemente da presença de outro íon, ocupando os mesmos espaços intersticiais que outros íons. Entretanto, a ligação do íon  $\text{Cu}^{2+}$  com as esferas de alginato aparenta ser mais “fraca”, o que favoreceria a dessorção e explicaria a baixa eficiência de adsorção do mesmo pelas esferas de alginato de cálcio.





## CONCLUSÕES

A adsorção dos íons  $Pb^{2+}$  em solução foi mais eficiente que a observada para os íons  $Cu^{2+}$ , uma vez que foram atingidos valores de adsorção próximos a 97% quando utilizados concentrações de 5,0; 7,5 e 10,0 g/L de esferas de alginato de cálcio. A adsorção de íons  $Cu^{2+}$  em solução obteve uma eficiência menor que a de íons  $Pb^{2+}$ , atingindo um máximo de 25% quando utilizada concentração de 10,0 g/L de esferas de alginato de cálcio. Quando ambos os íons estão em solução, parece ocorrer uma competição por parte dos íons  $Cu^{2+}$ , reduzindo a capacidade de adsorção de íons  $Pb^{2+}$  pelas esferas de alginato de cálcio. Esta interferência no processo de adsorção causada por outros íons presentes na mesma solução é um fato que deve continuar a ser avaliado. Uma vez que as esferas de alginato de cálcio são formadas por matéria prima abundante e renovável, e apresentam grande potencial para adsorção de íons  $Pb^{2+}$ , recomenda-se dar continuidade aos estudos de aplicação das mesmas no tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos, Editora UFMG, Minas Gerais, 3ª ed., 2005, cap. 1 e 2.
2. CAVALCANTI, J. E. W. de A. Manual de Tratamento de Efluentes Industriais, São Paulo, 1ª Ed., 2009, cap. 7 e 8.
3. NUNES, J. A. Nunes. Tratamento Físico-Químico de Águas Residuárias Industriais, Editora J. Andrade Ltda., Sergipe, 4ª ed., 2004, cap. 1 e 2.
4. BANDEIRA, L. F. M. Remoção de metal pesado de efluentes aquosos através da combinação dos processos de osmose inversa e adsorção. Rio de Janeiro, 2007. Dissertação de mestrado-Faculdade de Engenharia Química-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
5. GARCIA-CRUZ, C. H., FOGGETTI, U., SILVA, A. N. Alginato bacteriano: aspectos tecnológicos, características e produção. Química Nova. v.31, n. 7, p. 1800-1806, 2008.
6. SOUZA, K. V.; PERALTA-ZAMORA, P.; ZAWADZKI, S. F. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton. Química Nova. v.31, n.5, p.1145-1149, 2008.
7. DÍAZ, E. et.al. Utilización de adsorbentes basados en quitosano y alginato sódico para la eliminación de iones metálicos:  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  y  $Co^{2+}$ . Revista Iberoamericana de Polímeros, Álava, v. 8, p.20-37, jan. 2007.
8. LIMOUSIN, G., GAUDET, J. P., CHARLET, L., SZENKNECT, S., BARTHÈS, V., KRIMISSA, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. Applied Geochemistry. v.22, p.249-275, 2007.
9. PLAZINSKI, W., RUDZINSKI, W., PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. Advances in Colloid and Interfaces Science. v.152, p.2-13, 2009.
10. ARAMI, M., LIMAEE, N.Y., MAHMOODI, N.M. Evaluation of the adsorption kinetics and equilibrium for the potential removal of acid dyes using a biosorbent. Chemical Engineering Journal. v.139, p.2-10, 2007.
11. GOLIN, D. M., PAWLOWSKI, U. Remoção de chumbo de líquido através de adsorção utilizando carvão ativado granulado de babaçu. 25º Congresso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Porto Alegre, 2009.
12. SOUZA, J. F., SALOMÃO, G. C., TEIXEIRA, M. F. Remoção de íons metálicos de soluções aquosas, por apatitas sintéticas, usando o método de troca iônica em coluna. Eclética Química, v. 25, n. 1, p.19-29, 2000.