

# Modelagem do efeito do pH na bioissorção de metais pela alga marinha *Sargassum filipendula*

Márcia Regina Fagundes-Klen<sup>1\*</sup>, Marcia Teresinha Veit<sup>1</sup>, Edson Antônio da Silva<sup>1</sup>, Rosângela Bergamasco<sup>2</sup>, Tiago Dias Martins<sup>3</sup> e Rafael Luan Sehn Canevesi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Rua da Faculdade, 645, Cx. Postal 520, 85903-000, Toledo, Paraná, Brasil. <sup>2</sup>Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil. <sup>3</sup>Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, Brasil. \*Autor para correspondência. E-mail: fklen@bol.com.br

**RESUMO.** Neste trabalho foi estudada a bioissorção, em solução monocomponente, dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  pela alga marinha *Sargassum filipendula* pré-tratada com  $\text{CaCl}_2$  0,5 M. Os experimentos foram realizados em reator batelada, em diferentes pHs fixos (3,0; 4,0; 5,0 e 6,0) e 30°C. Todos os dados de equilíbrio obtidos foram representados empregando dois modelos de isotermas de adsorção dependentes do pH, baseados na isoterma de Langmuir. Redes neurais artificiais também foram utilizadas para representar o efeito do pH sobre o equilíbrio da bioissorção, sendo as variáveis de entrada da rede a concentração de equilíbrio do metal e o respectivo pH e, como variável de saída, a quantidade adsorvida pela biomassa. Os resultados mostraram que a modelagem utilizando as redes neurais artificiais foi mais eficiente do que a modelagem através das isotermas de adsorção.

**Palavras-chave:** cobre, cádmio, zinco, remoção.

**ABSTRACT. Modelling of the pH effect on the biosorption of heavy metals by marine algae *Sargassum filipendula*.** In this paper the biosorption of metal ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  in single-component system by *Sargassum filipendula* pre-treated with 0.5 M  $\text{CaCl}_2$  was studied. The experiments were carried out in a batch reactor at different fixed pH (3.0, 4.0, 5.0 and 6.0) and 30°C. All the equilibrium data obtained were described using two pH-dependent isotherm models, based on the Langmuir isotherm. Artificial neural networks was also used to represent the pH effect on the biosorption equilibrium. The input of the networks were the equilibrium concentration of the metal in the fluid phase and the pH. As output the concentration of the metallic specie in the biosorbent was used. The results showed that the modeling using artificial neural networks technique represented the equilibrium data much better than the conventional modeling by the pH-dependent isotherm models.

**Keywords:** copper, cadmium, zinc, uptake.

## Introdução

Os efluentes líquidos contendo metais pesados provenientes principalmente de atividades industriais tem despertado crescente preocupação quanto ao seu despejo nos corpos receptores, uma vez que possuem alta toxidez e efeito cumulativo nos níveis tróficos das cadeias alimentares (VEIT et al., 2009). Dentre as técnicas de remoção de metais pesados disponíveis, a bioissorção vem se destacando como uma tecnologia promissora no tratamento de água residuárias (PAGNANELLI et al., 2004; SEOLATTO et al., 2007).

Diversos fatores interferem no desempenho da bioissorção. Dentre os quais, o pH possui um papel importante, pois influencia a distribuição de carga superficial do bioissorvente e o comportamento dos metais em solução (ESPOSITO et al., 2002). Por

esse motivo, o efeito do pH tem sido alvo de estudo em diversos trabalhos na área de adsorção (STADELLA et al., 2003; VILAR et al., 2008).

Em geral, os trabalhos publicados mostram que comportamentos diferenciados são obtidos dependendo do adsorvente utilizado e dos metais pesados a serem removidos. Isso significa que podem ser aplicadas diferentes estratégias na remoção dos metais dependendo das características do efluente que se deseja purificar. Segundo Ofer et al. (2003), a remoção de metais envolve vários mecanismos que qualitativa e quantitativamente diferem de acordo com as espécies a serem removidas, a origem da biomassa e seu processamento. Consequentemente, o desenvolvimento de um modelo matemático que explique todos os aspectos envolvidos na bioissorção é extremamente complicado e dispendioso.

A modelagem matemática de dados de bioadsorção monocomponente tem se focado, principalmente em dois aspectos: no estudo da cinética de remoção e no ajuste dos dados de equilíbrio utilizando isotermas de adsorção (ELANGO VAN et al., 2008; SCHIEWER; PATIL, 2008). Contudo, quando se estuda os dados de equilíbrio, a principal restrição dos modelos de isotermas de adsorção é que geralmente as equações não podem ser utilizadas para prever como o sistema irá se comportar se estiver em condições distintas de pH e/ou temperatura em que seus parâmetros foram determinados, já que esses efeitos não são levados em conta em sua formulação.

Uma forma de modelar o efeito do pH foi proposta por Esposito et al. (2002), que empregaram um modelo empírico considerando o efeito do pH sobre a capacidade máxima de adsorção ( $q_m$ ) na isoterma de Langmuir:

$$q_j^* = \frac{q_m(pH)b_j C_j^*}{1 + b_j C_j^*} \quad (1)$$

em que:

$q_j^*$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio (meq  $g^{-1}$ ),  $C_j^*$  é a concentração de equilíbrio (meq  $L^{-1}$ ) e  $b_j$  é a razão sorção/dessorção do soluto ( $L \text{ meq}^{-1}$ ).

A relação proposta pelos autores (Isoterma Logística de Langmuir Sensitiva ao pH – modelo ILLSpH, Equação (2)) gerou excelentes resultados na descrição da adsorção monocomponente dos íons cádmio e cobre pela bactéria *Sphaerotilus natans*. Os autores também aplicaram um modelo de isoterma binária não-competitiva para levar em conta a influência dos co-íons  $H^+$  no processo de adsorção dos metais pesados e nesse caso, os resultados foram similares ao modelo empírico.

$$q_m(pH) = \frac{q_0 e^{k \cdot pH}}{1 - \left[ \frac{q_0 (1 - e^{k \cdot pH})}{q_\infty} \right]} \quad (2)$$

em que:

$k$  e  $q_\infty$  são parâmetros do modelo.

A influência do pH sobre a capacidade máxima de adsorção pode assumir diversas formas. Neste trabalho, é proposta uma nova relação para a dependência da capacidade máxima de adsorção ( $q_m$ ) com o pH: considera-se que o parâmetro  $q_m$  se comporta como uma função gaussiana (Isoterma Gaussiana de Langmuir Sensitiva ao pH – modelo IGLSpH) e é representado pela seguinte equação:

$$q_m(pH) = q_0 \exp \left[ - \left( \frac{pH - K}{k'} \right)^2 \right] \quad (3)$$

em que:

$q_0$  é a saturação máxima do bioadsorvente (meq  $g^{-1}$ ) e  $K$  e  $k'$  são constantes adimensionais.

### Modelagem alternativa em processos de adsorção

Uma alternativa à modelagem convencional dos dados de equilíbrio do processo de adsorção, é a utilização de redes neurais artificiais (RNAs) para representar esses dados de equilíbrio como uma função do pH.

RNAs são um algoritmo computacional que apresentam um modelo matemático inspirado na estrutura neuronal de organismos inteligentes e que adquirem conhecimento através da experiência. São compostas por um conjunto de neurônios artificiais interconectados e organizados em camadas (WARNER; MISRA, 1996).

O processamento da informação em uma RNA se inicia relacionando as entradas ( $x_i$ ) de cada neurônio a um peso sináptico ( $w_{ij}$ ) que avalia a influência dessa entrada na resposta de saída deste neurônio (coeficiente de ativação). A soma de todos os coeficientes de ativação forma a ativação do neurônio na qual é aplicada uma função de ativação, geralmente a função sigmóide ou tangente hiperbólica, gerando a resposta ao estímulo de entrada. Esse procedimento se estende até a camada de saída da rede, onde a resposta do neurônio corresponde à variável dependente do problema em questão.

Quando se trabalha com redes neurais, o objetivo é encontrar quais os pesos sinápticos adequados para o fenômeno em estudo. Uma vez ajustados esses pesos, é então efetuada a validação do modelo, que consiste em fornecer informações não conhecidas pela rede a fim de se prever a variável de saída em questão. Se a RNA aprendeu o processo adequadamente, as respostas na etapa de validação serão próximas aos valores experimentais.

As RNAs vêm sendo aplicadas com sucesso em diversas áreas da Indústria de Processos Químicos, tais como: resolução de equações diferenciais, interpolação de dados de GPS (Sistema de posicionamento global), estudo de equilíbrio de dados mono e multicomponente de adsorção etc. (SILVA et al., 2003; JHA; MADRAS, 2005; SOUZA et al., 2006; FAGUNDES-KLEN et al., 2007; PRAKASH et al., 2008; KLASSEN et al., 2009). Assim, o principal objetivo deste trabalho foi modelar o efeito do pH no equilíbrio da bioadsorção monocomponente dos íons cobre, cádmio e zinco pela alga marinha pré-tratada *Sargassum filipendula* utilizando a modelagem convencional (isotermas de adsorção) e RNAs.

## Material e métodos

A biomassa de alga marinha *Sargassum filipendula* usada nos ensaios experimentais inicialmente foi lavada em água corrente para retirar as impurezas e a areia e secas em estufa a temperatura de 60°C por um período de 24 horas. Posteriormente a biomassa foi submetida a um tratamento químico com uma solução de cloreto de cálcio por um período de 24 horas, lavada com água deionizada e seca em estufa a 60°C (MATHEICKAL; YU, 1999; MATHEICKAL et al., 1999). As soluções de cobre, cádmio e zinco foram preparadas a partir da dissolução dos sais cloreto de cobre ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e cloreto de zinco ( $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) em água deionizada e na faixa de concentração inicial de 40 a 450 mg L<sup>-1</sup>.

No estudo do equilíbrio da biossorção monocomponente dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  pela biomassa foram realizados experimentos em batelada, em pH 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0. Frascos erlenmeyer contendo cerca de 0,23 g de biomassa (base seca) e 50 mL de solução da mistura binária dos metais foram mantidos sob agitação constante em *shaker* com temperatura controlada a 30°C. Para a correção do pH da solução foram utilizadas as soluções 0,01 N de hidróxido de sódio e 0,01 N de ácido clorídrico. Ao final de cada ensaio, a fase líquida foi separada do biossorvente por meio de filtração com membrana Millipore 0,45 µm. As concentrações, inicial e de equilíbrio, das espécies metálicas presentes originalmente na solução, em cada frasco, foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica (AA 932 - GBC). Os ensaios de equilíbrio foram realizados em duplicata.

A concentração de equilíbrio do íon metálico  $j$  retido pelo material biossorvente, foi calculada pela seguinte expressão:

$$q_j^* = \frac{V(C_j^0 - C_j^*)}{m_s} \quad (4)$$

em que:

$C_j^0$  e  $C_j^*$  são as concentrações inicial e de equilíbrio do íon metálico  $j$  na solução,  $V$  é o volume da solução no erlenmeyer e  $m_s$  a massa do biossorvente (base seca).

Após os experimentos, todos os dados de equilíbrio para cada sistema monocomponente foram representados pelas isoterms dependentes do pH (ILLSpH e IGLSpH models). O método *downhill simplex* (NELDER; MEAD, 1965) foi utilizado para estimar os parâmetros de cada isoterma minimizando a função objetivo, apresentada pela Equação (5).

$$F_{OBJ} = \sum_{j=1}^N (q_j^{Exp} - q_j^{Mod})^2 \quad (5)$$

em que:

$q_j^{Exp}$  é a concentração experimental do metal no biossorvente (meq g<sup>-1</sup>);  $q_j^{Mod}$  é a concentração do metal no biossorvente calculada pelo modelo (meq g<sup>-1</sup>) e  $N$  é o número de dados experimentais.

RNAs também foram empregadas para representar os dados de equilíbrio de cada sistema monocomponente estudado. As arquiteturas de rede testadas possuíam uma camada escondida, além da camadas de entrada e saída. Para avaliar o desempenho das RNAs, diferentes números de neurônios foram utilizados nas camadas de entrada e saída. As variáveis de entrada utilizadas foram a concentração de equilíbrio do metal de interesse na fase fluida e o respectivo pH. Como variável de saída foi utilizada a concentração do metal no biossorvente.

Para o treinamento das RNAs é necessário um conjunto de dados com um número apropriado de pontos experimentais. Quando a quantidade de pontos experimentais é insuficiente para este fim, o que se faz geralmente, é gerar um grande número de dados através de uma rotina específica ou utilizar equações matemáticas ajustadas aos dados experimentais (SCHMITZ et al., 2006; PRAKASH et al., 2008). Assim, aos dados de equilíbrio obtidos para cada pH (3,0; 4,0; 5,0 e 6,0) foram ajustadas as isoterms de Langmuir, Freundlich, Toth and Jovanovic-Freundlich (Tabela 1) e gerados 100 pontos utilizando a isoterma que melhor representou esses dados, para cada pH estudado, totalizando 400 pontos de equilíbrio para efetuar o treinamento das RNAs, para cada espécie metálica. A validação do modelo foi realizada utilizando os dados experimentais (28 dados para o  $\text{Cd}^{2+}$ , 24 dados para o  $\text{Cu}^{2+}$  e 26 dados para o  $\text{Zn}^{2+}$ ).

**Tabela 1.** Equações das isoterms de adsorção utilizadas neste trabalho.

Modelo	Equação
1. Langmuir	$q_{eq} = \frac{q_m b C_{eq}}{1 + b C_{eq}}$
2. Freundlich	$q_{eq} = b C_{eq}^n$
3. Toth	$q_{eq} = \frac{q_m C_{eq}}{(b^{-1} + C_{eq}^n)^{1/n}}$
4. Jovanovic-Freundlich	$\frac{q_{eq}}{q_m} = 1 - \exp(-b C_{eq}^n)$

Para determinar os valores dos pesos dos neurônios das RNAs, o método *Simulated Annealing* (ALBRECHT; WONG, 2001) foi utilizado para determinar o mínimo da Equação (5). Todas as rotinas foram escritas em linguagem Fortran77.

## Resultados e discussão

### Modelagem utilizando as isotermas de adsorção

Todos os dados de equilíbrio obtidos na bioadsorção individual dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  nos pHs 3,0, 4,0, 5,0 e 6,0 e temperatura de  $30^\circ\text{C}$  foram utilizados para ajustar os parâmetros dos modelos ILLSpH e IGLSpH. Na Tabela 2 são apresentados os valores das constantes ajustadas para os dois modelos de isoterma, bem como os parâmetros estatísticos: correlação e erro relativo médio (AAD).

Pode-se verificar na Tabela 2, que de uma forma geral, os dois modelos de isoterma mostraram-se equivalentes e que ambos os modelos não representaram os dados de equilíbrio de forma eficiente (o que se confirma a partir dos valores dos parâmetros estatísticos).

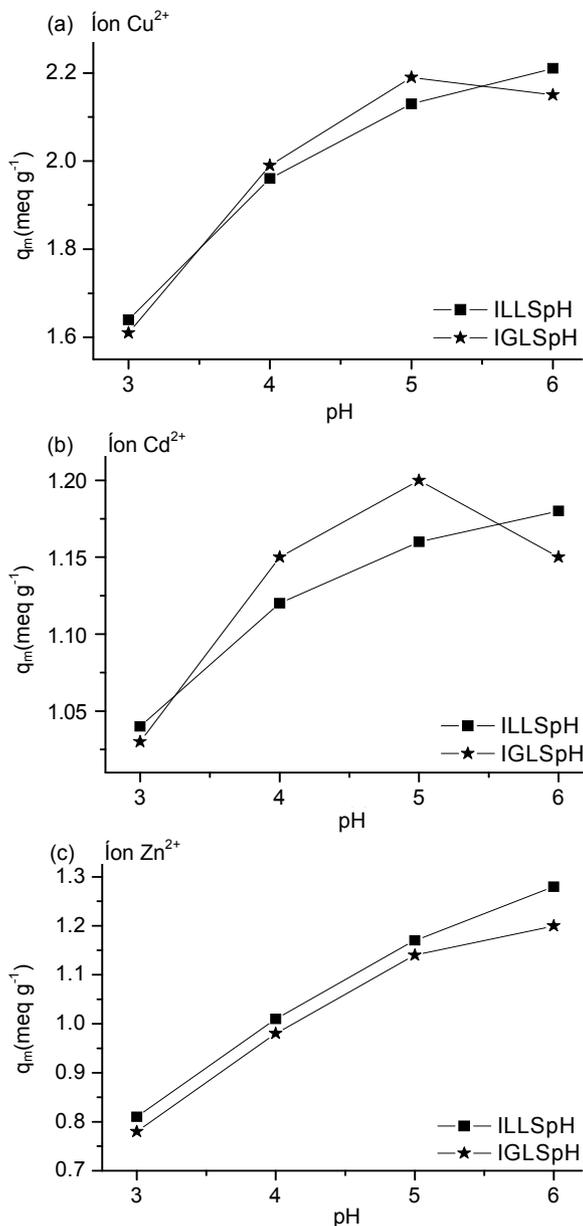
**Tabela 2.** Parâmetros estimados para as isotermas sensíveis ao pH.

Cobre	Cádmio	Zinco
ILLSpH*		
$q_0 = 0,37; K = 0,89$	$q_0 = 0,51; K = 0,73$	$q_0 = 0,25; K = 0,60$
$q_\infty = 2,28; b = 3,14$	$q_\infty = 1,21; b = 3,16$	$q_\infty = 1,39; b = 11,54$
$r^2 = 0,76; \text{AAD} = 11,20$	$r^2 = 0,76; \text{AAD} = 11,19$	$r^2 = 0,79; \text{AAD} = 7,27$
IGLSpH**		
$q_0 = 2,21; K = 5,32$	$q_0 = 1,20; K = 5,01$	$q_0 = 1,20; K = 6,06$
$k' = 4,12; b = 3,19$	$k' = 5,12; b = 3,17$	$K' = 4,62; b = 12,72$
$r^2 = 0,78; \text{AAD} = 11,39$	$r^2 = 0,78; \text{AAD} = 11,19$	$r^2 = 0,80; \text{AAD} = 7,36$

\*[ $q_0$ ] = [ $q_\infty$ ] = [ $\text{meq g}^{-1}$ ]; [ $b$ ] = [ $\text{L meq}^{-1}$ ]; [ $K$ ] = [Adimensional]; [AAD] = [%]. \*\*[ $q_0$ ] = [ $\text{meq g}^{-1}$ ]; [ $b$ ] = [ $\text{L meq}^{-1}$ ]; [ $k'$ ] = [ $K$ ] = [Adimensional]; [AAD] = [%]

Analisando a Figura 1(a, b e c), que representa o comportamento da capacidade máxima de adsorção para cada sistema estudado como função do pH, percebe-se que, como esperado, há pequenos desvios entre os valores calculados para os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , sendo que esses desvios são maiores para o íon  $\text{Cd}^{2+}$ . Além disso, pode-se verificar que, para todos os experimentos realizados a biomassa de alga marinha *Sargassum filipendula* possui a seguinte ordem de capacidade de remoção:  $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn}$ .

Esposito et al. (2002) utilizaram o modelo ILLSpH para representar os dados de equilíbrio de bioadsorção de cobre e cádmio pela biomassa da bactéria *Sphaerotilus natans* nos mesmos valores de pH avaliados no presente trabalho. Os autores obtiveram melhores coeficientes de regressão para as duas espécies metálicas, na faixa de 0,977 a 0,995 e ainda uma melhor representação dos dados de equilíbrio de bioadsorção. Os autores atribuem os resultados de bioadsorção obtidos ao fato da biomassa empregada ser liofilizada, o que permitiria resultados mais confiáveis em relação à biomassa in natura.



**Figura 1.** Comparação da capacidade máxima de adsorção obtida entre os modelos ILLSpH e IGLSpH.

### Modelagem utilizando as redes neurais artificiais

Na modelagem do efeito do pH pelas RNAs, na bioadsorção monocomponente dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  pela alga marinha pré-tratada *Sargassum filipendula*, foram testadas diversas arquiteturas da rede variando o número de neurônios da camada de entrada e do número das camadas intermediárias. Para formar o conjunto de entrada utilizado no treinamento das RNAs, os dados experimentais da bioadsorção foram utilizados para determinar os valores dos parâmetros dos diversos modelos de isotermas de adsorção monocomponente (Tabela 1) nos diferentes valores de pH fixo. O valor dos

parâmetros estimados, do coeficiente de correlação e do erro médio relativo (AAD) para os íons cobre, cádmio e zinco estão apresentados nas Tabelas 3, 4 e 5, respectivamente.

**Tabela 3.** Parâmetros das isotermas ajustados para o íon cobre.

Modelo*	Parâmetros Estimados
<b>pH 3,0</b>	
1. Langmuir	$q_m = 1,43; b = 12,32; r^2 = 0,92; AAD = 1,72$
2. Freundlich	$K = 1,28; n = 0,079; r^2 = 0,71; AAD = 3,76$
3. Tóth	$q_m = 1,43; b = 12,33; n = 0,99; r^2 = 0,92; AAD = 1,91$
4. Jovanovic-Freundlich	$q_m = 1,38; b = 7,16; n = 0,65; r^2 = 0,94; AAD = 1,45$
<b>pH 4,0</b>	
1. Langmuir	$q_m = 1,59; b = 5,31; r^2 = 0,94; AAD = 2,60$
2. Freundlich	$K = 1,29; n = 0,12; r^2 = 0,75; AAD = 5,81$
3. Tóth	$q_m = 1,59; b = 5,55; n = 0,99; r^2 = 0,97; AAD = 2,77$
4. Jovanovic-Freundlich	$q_m = 1,49; b = 3,37; n = 0,75; r^2 = 0,97; AAD = 1,69$
<b>pH 5,0</b>	
1. Langmuir	$q_m = 2,40; b = 2,66; r^2 = 0,94; AAD = 5,75$
2. Freundlich	$K = 1,60; n = 0,23; r^2 = 0,93; AAD = 4,79$
3. Tóth	$q_m = 3,16; b = 2,83; n = 0,47; r^2 = 0,96; AAD = 4,07$
4. Jovanovic-Freundlich	$q_m = 2,50; b = 1,20; n = 0,50; r^2 = 0,96; AAD = 4,01$
<b>pH 6,0</b>	
1. Langmuir	$q_m = 2,36; b = 1,98; r^2 = 0,83; AAD = 7,22$
2. Freundlich	$K = 1,43; n = 0,34; r^2 = 0,94; AAD = 6,71$
3. Tóth	$q_m = 3,00; b = 2,13; n = 0,55; r^2 = 0,88; AAD = 9,39$
4. Jovanovic-Freundlich	$q_m = 3,00; b = 0,44; n = 0,48; r^2 = 0,91; AAD = 8,12$

\*[ $q_m$ ] = [meq g<sup>-1</sup>]; [b] = [L meq<sup>-1</sup>]; [K] = [(meq g<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>]; [n] = [Adimensional]; [AAD] = [%].

De acordo com os resultados obtidos verifica-se que em geral todos os modelos de isoterma de adsorção representaram adequadamente os dados de equilíbrio para o íon cobre, uma vez que apresentaram erros relativos médios abaixo de 10% e altos coeficientes de correlação. Diferentemente, observa-se que os modelos empíricos com dependência do pH não representaram de forma eficiente os dados de equilíbrio dos três sistemas (cobre, cádmio, zinco). Isso pode ser comprovado por meio dos baixos valores de correlação e altos valores do AAD (Tabela 2), comparado aos valores obtidos pelo ajuste das isotermas em pH fixo.

Além disso, comparando-se os valores de  $q_m$  entre o modelo de Langmuir para pH fixo (Tabelas 3, 4 e 5) e o modelo de isoterma pH-sensitiva, observa-se que os valores da capacidade máxima de adsorção para os três íons metálicos, apresentaram desvios significativos (Figura 1a, b e c e Tabela 2).

**Isoterma de Langmuir**

Dos resultados obtidos no ajuste pela isoterma de Langmuir, pode-se perceber que em geral, este modelo representou os dados de equilíbrio dos três sistemas (cobre, cádmio e zinco) nos diferentes pHs satisfatoriamente, como pode ser verificado nas Tabelas 3, 4 e 5.

**Tabela 4.** Parâmetros das isotermas ajustados para o íon cádmio.

Modelo*	Parâmetros Estimados
<b>pH 3,0</b>	
1. Langmuir	$q_m = 1,03; b = 4,04; r^2 = 0,93; AAD = 4,32$
2. Freundlich	$K = 0,77; n = 0,17; r^2 = 0,89; AAD = 5,09$
3. Tóth	$q_m = 1,17; b = 4,04; n = 0,59; r^2 = 0,95; AAD = 3,70$
4. Jovanovic-Freundlich	$q_m = 1,03; b = 2,28; n = 0,50; r^2 = 0,96; AAD = 3,43$
<b>pH 4,0</b>	
1. Langmuir	$q_m = 1,18; b = 1,56; r^2 = 0,97; AAD = 4,71$
2. Freundlich	$K = 0,67; n = 0,29; r^2 = 0,83; AAD = 1,64$
3. Tóth	$q_m = 1,24; b = 1,40; n = 1,00; r^2 = 0,96; AAD = 6,53$
4. Jovanovic-Freundlich	$q_m = 1,02; b = 1,34; n = 0,99; r^2 = 0,96; AAD = 6,34$
<b>pH 5,0</b>	
1. Langmuir	$q_m = 1,26; b = 4,22; r^2 = 0,91; AAD = 6,82$
2. Freundlich	$K = 0,94; n = 0,18; r^2 = 0,93; AAD = 3,84$
3. Tóth	$q_m = 2,99; b = 4,28; n = 0,18; r^2 = 0,93; AAD = 4,29$
4. Jovanovic-Freundlich	$q_m = 2,71; b = 0,03; n = 0,23; r^2 = 0,94; AAD = 3,98$
<b>pH 6,0</b>	
1. Langmuir	$q_m = 1,05; b = 4,44; r^2 = 0,96; AAD = 2,78$
2. Freundlich	$K = 0,81; n = 0,17; r^2 = 0,89; AAD = 5,36$
3. Tóth	$q_m = 1,07; b = 4,39; n = 0,91; r^2 = 0,96; AAD = 3,20$
4. Jovanovic-Freundlich	$q_m = 1,02; b = 2,80; n = 0,56; r^2 = 0,95; AAD = 3,54$

\*[ $q_m$ ] = [meq g<sup>-1</sup>]; [b] = [L meq<sup>-1</sup>]; [K] = [(meq g<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>]; [n] = [Adimensional]; [AAD] = [%].

**Tabela 5.** Parâmetros das isotermas ajustados para o íon zinco.

Modelo*	Parâmetros Estimados
<b>pH 3,0</b>	
1. Langmuir	$q_m = 0,78; b = 24,4; r^2 = 0,96; AAD = 0,61$
2. Freundlich	$K = 0,74; n = 0,45; r^2 = 0,79; AAD = 1,93$
3. Tóth	$q_m = 0,78; b = 24,46; n = 0,99; r^2 = 0,98; AAD = 0,52$
4. Jovanovic-Freundlich	$q_m = 1,14; b = 1,74; n = 0,08; r^2 = 0,96; AAD = 0,71$
<b>pH 4,0</b>	
1. Langmuir	$q_m = 0,89; b = 17,8; r^2 = 0,90; AAD = 1,80$
2. Freundlich	$K = 0,81; n = 0,66; r^2 = 0,98; AAD = 0,91$
3. Tóth	$q_m = 1,17; b = 13,78; n = 0,19; r^2 = 0,98; AAD = 0,66$
4. Jovanovic-Freundlich	$q_m = 1,30; b = 0,84; n = 0,1; r^2 = 0,98; AAD = 0,79$
<b>pH 5,0</b>	
1. Langmuir	$q_m = 1,28; b = 6,10; r^2 = 0,91; AAD = 4,74$
2. Freundlich	$K = 1,03; n = 0,14; r^2 = 0,96; AAD = 2,36$
3. Tóth	$q_m = 2,99; b = 5,65; n = 0,15; r^2 = 0,96; AAD = 2,63$
4. Jovanovic-Freundlich	$q_m = 2,15; b = 0,14; n = 0,21; r^2 = 0,96; AAD = 2,52$
<b>pH 6,0</b>	
1. Langmuir	$q_m = 1,09; b = 16,3; r^2 = 0,90; AAD = 6,39$
2. Freundlich	$K = 0,99; n = 0,15; r^2 = 0,73; AAD = 10,97$
3. Tóth	$q_m = 1,08; b = 16,43; n = 0,99; r^2 = 0,85; AAD = 7,52$
4. Jovanovic-Freundlich	$q_m = 1,00; b = 10,87; n = 0,99; r^2 = 0,90; AAD = 6,22$

\*[ $q_m$ ] = [meq g<sup>-1</sup>]; [b] = [L meq<sup>-1</sup>]; [K] = [(meq g<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>]; [n] = [Adimensional]; [AAD] = [%].

Os parâmetros obtidos com o ajuste dos dados experimentais pela isoterma de Langmuir demonstraram que a capacidade de biossorção dos íons Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> pela biomassa *Sargassum filipendula* aumentou significativamente com o aumento do pH na faixa de 3,0-5,0. Também, verifica-se que os valores do parâmetro bj variaram para cada sistema metálico (cobre, cádmio, zinco) avaliado, o que implica que a afinidade da biomassa pelos íons não permaneceu a mesma para os experimentos realizados nos diferentes valores de pH, evidenciando a influência do pH na biossorção dos metais.

Este resultado pode ser explicado pela influência do número de cargas negativas existentes na superfície da biomassa, que depende da dissociação de grupos funcionais. A menor adsorção dos íons cobre, cádmio e zinco, em valores de pH abaixo de 4,0, pode ser explicada pelo fato da maioria dos grupos funcionais se dissociar em pH próximo da neutralidade, logo em pH mais ácido ocorre a menor disponibilidade dos sítios. Além disso, a competição entre o próton e o íon metálico pelos mesmos sítios deve ser considerada particularmente em valores de pH baixo (HASHIM; CHU, 2004). Já a queda na capacidade de adsorção em pHs acima de 5,0 se deve à formação de complexos hidratados dos metais e alterações eletrostáticas na superfície da alga (BLÁZQUEZ et al., 2005).

#### Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico que admite uma distribuição logarítmica de sítios ativos, sendo que a magnitude do parâmetro  $n$  indica se a adsorção é favorável ou não.

Dos resultados apresentados nas Tabelas 3, 4 e 5 pode-se verificar que a isoterma de Freundlich ajustou os dados de equilíbrio dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  de forma adequada para todos os pHs testados, apresentando consideráveis coeficientes de correlação ( $R^2 > 0,73$ ) e erros médios entre 0,91 e 10,97%. Além disso, verifica-se que em todos os casos a biomassa mostrou-se favorável para remover os íons metálicos cobre, cádmio e zinco da solução.

#### Isoterma de Tóth

A isoterma de Tóth é uma modificação da isoterma de Langmuir que leva em consideração os efeitos da heterogeneidade do adsorvente, indicada pelo valor do expoente  $n$  da equação (Tabela 1).

A isoterma de Tóth é uma modificação da isoterma de Langmuir que leva em consideração os efeitos da heterogeneidade do adsorvente, indicada pelo valor do expoente  $n$  da equação (Tabela 1).

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 3, 4 e 5, para a maioria dos sistemas estudados em diferentes pHs, os valores do expoente  $n$  desviam significativamente para um valor menor que a unidade, caracterizando um biossorvente heterogêneo. Em geral, observa-se que o modelo de Tóth representou os dados de equilíbrio dos íons cobre, cádmio e zinco de forma superior em relação à isoterma de Langmuir, o que pode ser confirmado pelos maiores valores do coeficiente de correlação.

#### Isoterma de Jovanovic-Freundlich

A isoterma de Jovanovic-Freundlich (JF) é um modelo semi-empírico que considera que a taxa de adsorção é proporcional a alguma potência da pressão parcial do adsorbato. Essa equação foi utilizada para descrever a adsorção de vapores de hidrocarbonetos clorados em sílica gel e, posteriormente, estendida para tratar adsorção de líquidos (QUIÑONES; GUIOCHON, 1996, 1998).

Conforme os resultados apresentados nas Tabelas 3, 4 e 5, a isoterma de JF representou adequadamente os dados experimentais de grande parte dos sistemas estudados, apresentando baixos erros médios e altos coeficientes de correlação. Os valores do parâmetro  $n$  se desviaram significativamente da unidade, confirmando, mais uma vez, a heterogeneidade do adsorvente.

Neste estudo, observa-se que os resultados obtidos foram semelhantes aos de outros autores (SÁNCHEZ et al., 1999; HASHIM; CHU, 2004; SHENG et al., 2004). O modelo de isoterma de adsorção que melhor representou os dados experimentais de equilíbrio não foi o mesmo para todos os sistemas. Na Tabela 6 são apresentados os modelos de isoterma de adsorção que melhor representaram os dados experimentais de equilíbrio para cada íon nos diferentes pHs, verifica-se que a maioria dos experimentos de biossorção foi melhor representado pela isoterma de Jovanovic-Freundlich, seguido pelas isotermas de Langmuir e Tóth. Esse resultado é importante, pois confirma que as interações são diferentes bem como os mecanismos envolvidos na adsorção desses metais pela biomassa.

**Tabela 6.** Modelos de isotermas de adsorção que melhor representaram os dados de equilíbrio para os diferentes pHs.

Íon	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
pH 3	Jovanovic-Freundlich	Jovanovic-Freundlich	Tóth
pH 4	Jovanovic-Freundlich	Langmuir	Tóth
pH 5	Jovanovic-Freundlich	Jovanovic-Freundlich	Freundlich
pH 6	Jovanovic	Langmuir	Jovanovic-Freundlich

Utilizando os parâmetros das isotermas de adsorção apresentadas na Tabela 6, foram gerados 100 pontos experimentais de cada sistema metálico, e utilizados no treinamento das RNAs.

Da Tabela 7, onde são resumidos os resultados obtidos na etapa de treinamento das diferentes arquiteturas, pode-se verificar que as RNAs possuem uma excelente capacidade de aprendizado do processo de biossorção como

função do pH, pois resultaram em valores baixos do AAD e uma alta correlação com os dados gerados pelas isotermas.

**Tabela 7.** Resultados obtidos na etapa de treinamento das RNAs.

	Cobre		Cádmio		Zinco	
	AAD (%)	r <sup>2</sup>	AAD (%)	r <sup>2</sup>	AAD (%)	r <sup>2</sup>
2-4-2-1	65,34	0,12	9,86	0,80	5,70	0,90
2-6-2-1	8,61	0,88	9,11	0,83	2,60	0,96
2-8-2-1	8,48	0,90	9,36	0,84	5,09	0,92
6-6-2-1	0,40	0,99	1,19	0,98	0,48	0,99
6-8-2-1	0,26	0,99	3,08	0,97	0,89	0,99
6-10-2-1	0,22	0,99	0,94	0,99	1,55	0,98
8-4-2-1	0,32	0,99	2,59	0,98	0,85	0,99
8-6-2-1	0,20	0,99	3,46	0,97	2,96	0,97
10-4-2-1	0,25	0,99	0,82	0,99	0,30	0,99
10-6-2-1	0,18	0,99	0,76	0,98	0,78	0,99

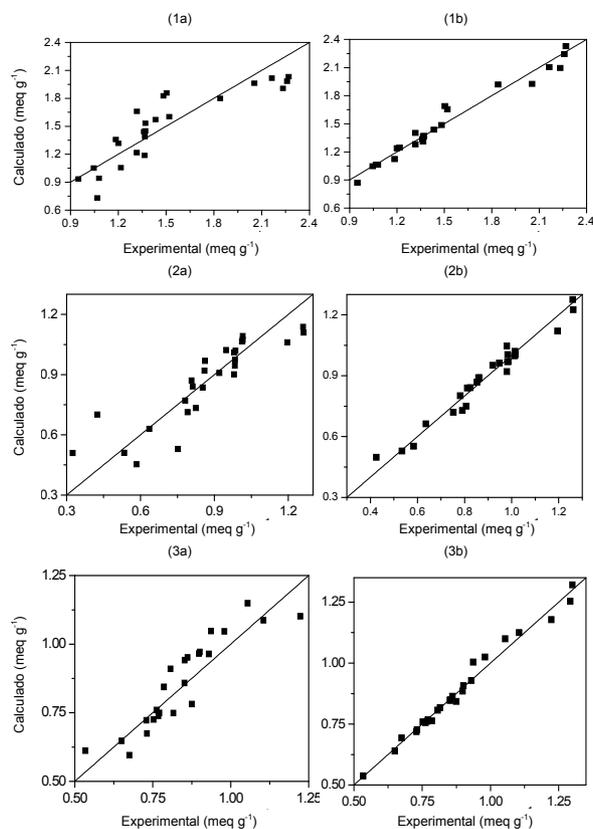
As estruturas com maior capacidade de aprendizado representaram os dados de equilíbrio (10-4-2-1 e 10-6-2-1) gerando erros menores que a unidade. Além disso, a correlação do ajuste foi de 0,99, o que comprova a sua eficiência. Estruturas mais simples de RNA, como a 6-6-2-1, foram capazes de aprender o processo de biossorção mais eficientemente do que os modelos convencionais. Um desempenho muito superior à modelagem por isotermas é obtido com o aumento de neurônios.

A Figura 2 ilustra os resultados obtidos na etapa de validação das RNAs com estruturas 10-6-2-1, 10-4-2-1 e 10-4-2-1 para os íons Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, respectivamente, e os resultados obtidos utilizando o modelo IGLSpH. Observa-se nas figuras que as redes neurais artificiais preveram de forma mais eficiente os dados de equilíbrio experimentais em relação à modelagem convencional utilizando o modelo empírico, já que os pontos estão menos dispersos.

Fagundes-Klen et al. (2007) no estudo do equilíbrio da biossorção da mistura binária cádmio-zinco pela alga marinha *Sargassum* sp., também observaram que as RNAs apresentaram um melhor ajuste dos dados de equilíbrio, quando comparado com os modelos de isotermas de adsorção mais comumente utilizadas.

## Conclusão

Os resultados da modelagem mostraram que os modelos de isotermas ILLSpH e IGLSpH dependentes do pH representaram o equilíbrio da biossorção menos eficientemente que as isotermas convencionais em pH fixo. Além disso, as redes neurais se apresentaram muito eficientes no tratamento da influência do pH sobre a quantidade adsorvida pela biomassa, confirmando que esse tipo de modelagem pode ser uma alternativa viável na representação desses sistemas.



**Figura 2.** Comparação entre os valores experimentais da quantidade adsorvida do íon (1) cobre, (2) cádmio e (3) zinco com a prevista pelo: (a) Modelo IGLSpH, (b) RNA com estrutura 10-6-2-1 para (1), 10-4-2-1 (2) e (3).

## Conclusão

Os resultados da modelagem mostraram que os modelos de isotermas ILLSpH e IGLSpH dependentes do pH representaram o equilíbrio da biossorção menos eficientemente que as isotermas convencionais em pH fixo. Além disso, as redes neurais se apresentaram muito eficientes no tratamento da influência do pH sobre a quantidade adsorvida pela biomassa, confirmando que esse tipo de modelagem pode ser uma alternativa viável na representação desses sistemas.

## Referências

- ALBRECHT, A.; WONG, C. K. Combining the perceptron algorithm with logarithmic simulated annealing. **Neural Processing Letters**, v. 14, n. 1, p. 75-83, 2001.
- BLÁZQUEZ, G.; HERNÁNDEZ, F.; CALERO, M.; RUIZ-NÚÑEZ, L. F. Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 8, p. 2649-2654, 2005.
- ELANGOVAN, R.; PHILIP, L.; CHANDRARAJ, K. Biosorption of chromium species by aquatic weeds: kinetics and mechanism studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 100-112, 2008.

- ESPOSITO, A.; PAGNANELLI, F.; VEGLIÒ, F. pH-related equilibria models for biosorption in single metal systems. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 3, p. 307-313, 2002.
- FAGUNDES-KLEN, M. R.; FERRI, P.; MARTINS, T. D.; TAVARES, C. R. G.; SILVA, E. A. Equilibrium study of the binary mixture of cadmium-zinc ions biosorption by the *Sargassum filipendula* species using adsorption isotherms models and neural network. **Biochemical Engineering Journal**, v. 34, n. 2, p. 136-146, 2007.
- HASHIM, M. A.; CHU, K. H. Biosorption of cadmium by brown, green and red seaweeds. **Chemical Engineering Journal**, v. 97, n. 2-3, p. 249-255, 2004.
- JHA, S. K.; MADRAS, G. Neural network modeling of adsorption equilibria of mixtures in supercritical fluids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 17, p. 7038-7041, 2005.
- KLASSEN, T.; MARTINS, T. D.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, E. A. Modelagem do sistema de resfriamento por imersão de carcaças de frangos utilizando redes neurais artificiais. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 31, n. 2, p. 201-205, 2009.
- 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**, v. 69, n. 3, p. 223-229, 1999.
- MATHEICKAL, J. T.; YU, Q.; WOODBURN, G. M. Biosorption of cadmium(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea potatorum*. **Water Research**, v. 33, n. 2, p. 335-342, 1999.
- NELDER, J. A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. **The Computer Journal**, v. 7, n. 4, p. 308-313, 1965.
- OFER, R.; YERACHMIEL, A.; SHMUEL, Y. Marine macroalgae as biosorbents for cadmium and nickel in water. **Water Environment Research**, v. 75, n. 3, p. 246-253, 2003.
- PAGNANELLI, F.; BEOLCHINI, F.; DI BIASE, A.; VEGLIÒ, F. Biosorption of binary heavy metal systems onto *Sphaerotilus natans* cells confined in an UF/MF membrane reactor: dynamic simulations by different Langmuir-type competitive models. **Water Research**, v. 38, n. 4, p. 1055-1061, 2004.
- PRAKASH, N.; MANIKANDAN, S. A.; GOVINDARAJAN, L.; VIJAYAGOPAL, V. Prediction of biosorption efficiency for the removal of copper(II) using artificial neural networks. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 3, p. 1268-1275, 2008.
- QUIÑONES, I.; GUIOCHON, G. Derivation and application of a Jovanovic-Freundlich isotherm model for single-component adsorption on heterogeneous surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 183, n. 1, p. 57-67, 1996.
- QUIÑONES, I.; GUIOCHON, G. Extension of a Jovanovic-Freundlich isotherm model to multicomponent adsorption on heterogeneous surfaces. **Journal of Chromatography A**, v. 796, n. 1, p. 15-40, 1998.
- SÁNCHEZ, A.; BALLESTER, A.; BLÁZQUEZ, M. L.; GONZÁLEZ, F.; MUÑOZ, J.; HAMMAINI, A. Biosorption of copper and zinc by *Cymodocea nodosa*. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 23, n. 5, p. 527-536, 1999.
- SCHIEWER, S.; PATIL, S. B. Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal. Equilibrium and kinetics. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 1896-1903, 2008.
- SCHMITZ, J. E.; ZEMP, R. J.; MENDES, M. J. Artificial neural networks for the solution of the phase stability problem. **Fluid Phase Equilibria**, v. 245, n. 1, p. 83-87, 2006.
- 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 Scientiarum. Technology**, v. 29, n. 2, p. 157-163, 2007.
- 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**, v. 275, n. 1, p. 131-141, 2004.
- SILVA, L. H. M.; NEITZEL, I.; LIMA, E. P. Resolução de um modelo de reator de leito fixo não adiabático com dispersão axial utilizando redes neurais artificiais. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 25, n. 1, p. 39-44, 2003.
- SOUZA, E. C. B.; RIBEIRO, S. R. A.; BOTELHO, M. F.; KRUEGER, C. P.; CENTENO, J. A. S. Geração de isolinhas, com dados obtidos por levantamento GPS/L1L2, mediante a técnica de redes neurais artificiais. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 25, n. 2, p. 205-212, 2006.
- STADELLA, C. C.; POCRIFKA, J. R. O.; COSSICH, E. S. Efeito da utilização de solução tampão sobre a biosorção de cromo(III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 25, n. 1, p. 77-82, 2003.
- VEIT, M. T.; SILVA, E. A.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; TAVARES, C. R. G.; GONÇALVES, G. C. Biosorção de níquel e cromo de um efluente de galvanoplastia utilizando alga marinha pré-tratada em coluna. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 31, n. 2, p. 175-183, 2009.
- VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Copper removal by algae *Gelidium*, agar extraction algal waste and granulated algal waste: kinetics and equilibrium. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 4, p. 750-762, 2008.
- WARNER, B.; MISRA, M. Understanding neural networks as statistical tools. **The American Statistician**, v. 50, n. 4, p. 284-293, 1996.

Received on July 3, 2009.

Accepted on February 9, 2010.

License information: This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.