



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

SAULO LUIZ CARDOSO

**AVALIAÇÃO DO RESÍDUO DE EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDA DE
ALGINATO DA ALGA *Sargassum filipendula* PARA BIOADSORÇÃO DE ÍONS
METÁLICOS (Zn^{2+}) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DILUÍDAS**

CAMPINAS

2017

SAULO LUIZ CARDOSO

**AVALIAÇÃO DO RESÍDUO DE EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDA DE
ALGINATO DA ALGA *Sargassum filipendula* PARA BIOADSORÇÃO DE
SOLUÇÕES CONTAMINADAS COM ÍONS METÁLICOS (Zn^{2+}) EM
SOLUÇÕES AQUOSAS DILUÍDAS**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. MEURIS GURGEL CARLOS DA SILVA

Co-orientadora: Profa. Dra. MELISSA GURGEL ADEODATO VIEIRA

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELO ALUNO SAULO LUIZ
CARDOSO, E ORIENTADA PELA PROFA.
DRA. MEURIS GURGEL CARLOS DA SILVA.

CAMPINAS

2017

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

C178a Cardoso, Saulo Luiz, 1992-
Avaliação do resíduo de extração sólido-líquido de alginato da alga *Sargassum filipendula* para bioadsorção de íons metálicos (Zn^{2+}) em soluções aquosas diluídas. / Saulo Luiz Cardoso. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Meuris Gurgel Carlos da Silva.
Coorientador: Melissa Gurgel Adeodato Vieira.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Zinco. 2. Resíduo. 3. Sargassum. I. Silva, Meuris Gurgel Carlos da, 1955-. II. Vieira, Melissa Gurgel Adeodato, 1979-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Evaluation of solid-liquid alginate extraction residue from algae *Sargassum filipendula* for biosorption of metallic ions (Zn^{2+}) from dilute aqueous solution

Palavras-chave em inglês:

Zinc

Residue

Sargassum

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Meuris Gurgel Carlos da Silva [Orientador]

Marcelino Luiz Gimenes

Mônica Lopes Aguiar

Data de defesa: 22-02-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendido por Saulo Luiz Cardoso e aprovada em 22 de
Fevereiro de 2017 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof^a. Dr^a. Meuris Gurgel Carlos da Silva

Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes

Prof^a. Dr^a Mônica Lopes Aguiar

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo
de vida acadêmica do aluno.

Dedico esta dissertação aos meus queridos pais, Edio e Vicelma que sempre me apoiaram emocionalmente e possibilitaram a realização deste sonho. A minha namorada Camila, por sempre estar ao meu lado em momentos difíceis. Ao grupo LEA/LEPA que constantemente me ajudaram nesta trajetória.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado esta oportunidade, me ajudado em decisões difíceis neste caminho e de me ter dado fé e saúde para continuar.

À Professora Meuris Gurgel Carlos da Silva, por ter me concedido toda sua sabedoria e me guiado à excelência.

À Professora Melissa Gurgel Adeodato Vieira pela co-orientação e ajuda nas horas difíceis, demonstrando estar sempre disposta a retirar minhas dúvidas.

A toda minha família, em especial meus pais Edio e Vicelma, que além de realizar este sonho de tentar fazer a diferença neste mundo, ainda me proporcionaram o conforto dos seus colos em horas de luta.

A Camila, que por um acaso do destino se tornou uma das pessoas mais importantes em minha vida, sempre me apoiando e me desejando todo o melhor, além de sempre me ajudar e me ensinar a ser determinado.

Aos amigos que sempre estavam dispostos a me ouvir, dentre eles André, Bárbara, Felipe, Fernando e a galera da república, Jander e Alex.

A todo grupo LEA/LEPA da UNICAMP, uma parte que se tornou fundamental em todos meus dias da semana, em especial ao Thiago, Letícia, Geovani, Camila, Bárbara, Júlia e Jacyara e Emily.

A todo o corpo de professores da Engenharia Química da Unicamp que me possibilitaram ter a estrutura e ensino em todo meu mestrado com aulas e atendimento.

Aos professores da Universidade Federal de Uberlândia que me deram a base do conhecimento para estar aqui em especial Profa. Miria, Prof. Eloízio, Profa. Carla, Prof. Bira, Prof. Carlos, Prof. Mário e Prof. Marquinhos.

Por fim, agradeço a FAPESP e CNPQ pelo apoio financeiro e bolsa concedida.

RESUMO

A bioadsorção é aplicada para tratamento de efluentes contaminados por metais tóxicos, enquanto o resíduo da extração sólido-líquida de alginato da alga marrom *Sargassum filipendula* e seus derivados apresentam alta capacidade de bioadsorção, mas ainda não têm sido efetivamente explorado como bioadsorvente, assim este trabalho teve como principal objetivo avaliar a aplicabilidade do resíduo de extração do alginato como bioadsorvente na remoção de zinco de soluções aquosas diluídas em sistema de batelada e contínuo. Foram realizados dois ciclos de extração de alginato a fim de escolher o biomaterial a ser utilizado como bioadsorvente, o rendimento de extração de alginato foi de 24% e 11,63% para os dois ciclos, respectivamente. Os testes de afinidade mostraram que ambos os resíduos apresentaram similaridade na afinidade pelo zinco de $\text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Ni}^{2+}$ (resíduo I) e $\text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ag}^+$ (resíduo II) e as análises por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva por raios-X (MEV-EDX) mostraram que não houve mudanças significativas na estrutura e na composição química dos biomateriais. A avaliação da cinética de bioadsorção possibilitou determinar que o tempo de equilíbrio do sistema foi de 6 h e que o modelo transferência de massa no filme externo na concentração de 1,5 mmol/L foi o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, indicando que a difusão externa atua como mecanismo predominante. Pelos ensaios de equilíbrio verificou-se que a máxima capacidade de adsorção (0,781 mmol/g) ocorreu a 50 °C, que o mecanismo do processo era endotérmico (variação de entalpia positiva) e que o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais. A variação de entropia (ΔS) positiva e energia de Gibbs (ΔG) negativa indicam afinidade entre íons zinco e bioadsorvente e a espontaneidade do processo, respectivamente. Em coluna de leito fixo a condição de vazão (0,5 mL/min) e concentração inicial (1 mmol/L) utilizados nos ciclos de adsorção e dessorção forneceram a menor zona de transferência de massa (*ZTM*) e a maior capacidade de remoção (*%Rem_t*). Foram realizados dois ciclos de adsorção e dessorção utilizando CaCl_2 como eluente, sendo obtidos 52 % e 73 % de eluição (*%E*) para o primeiro e segundo ciclo de dessorção, respectivamente. No primeiro ciclo de adsorção a curva de ruptura se mostrou próxima à idealidade, aproximando-se de uma função degrau, enquanto no segundo ciclo ocorreu um distanciamento entre o ponto de ruptura e o ponto de saturação, indicando que o biomaterial encontra-se próximo a saturação. Dentre os modelos avaliados, o modelo de Yan *et al.* (2001) foi o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais. Todos os ensaios foram realizados em pH 3,5 a partir dos resultados obtidos por especiação metálica (Hydra/Medusa) e pH_{zpc} . Pelos resultados da análise dos grupos funcionais por FTIR antes e após adsorção de zinco, os principais grupos funcionais envolvidos na remoção do metal são os grupos carboxílicos, sulfurosos e amino. As análises de morfologia, mapeamento metálico e composição química qualitativa mostraram que o mecanismo do processo de bioadsorção envolvem trocas iônicas entre íons zinco presentes na solução e metais leves (Ca, Na, K e Mg), encontrados naturalmente em diversos recursos hídricos e na superfície do biomaterial. Pela picnometria a gás hélio verificou-se que ocorreu uma redução da densidade real de 1,547 para 1,508 g/cm³, assim como pela porosimetria de mercúrio ocorreu uma redução da densidade aparente de 1,086 para 1,025 g/cm³.

Enquanto a porosidade final do complexo bioadsorvente-metal aumentou de 29,8% para 32%. Por fim, verificou-se na investigação do resíduo de extração sólido-líquida de alginato da alga *Sargassum filipendula*, sua viabilidade para uso como bioadsorvente de íons metálicos em sistemas diluídos.

Palavras-chave: bioadsorção, zinco, resíduo, adsorvente, alga *Sargassum filipendula*.

ABSTRACT

The bioadsorption has been widely applied for treat contaminated wastewater by toxic metals. The residue of the alginate extraction from the brown algae *Sargassum filipendula* shows high bioadsorption capacity, but has not yet been effectively explored as alternative bioadsorbent. Thus, the goal of this study was explore the applicability of this waste on zinc removal from aqueous solutions in batch or continuous mode. The alginate extraction process was realized twice, in order to define the material to be employed as bioadsorbent, wherein affinity tests with several toxic metals and Fourier transform infrared spectroscopy analyzes (FTIR) were conducted. Despite the high percentage of alginate was obtained in the second cycle (11.63 %), comparing with the first (24.00 %), the affinity tests results found that both of materials (residue from the first and second cycles) have a similar affinity with zinc ions [$\text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Ni}^{2+}$ (first) e $\text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ag}^+$ (second)]. In addition, the infrared spectroscopy and scanning electron microscopy not found significant changes on chemical composition and on the structure of the materials. The equilibrium time of 6 hours was determined by kinetic study and the external mass transfer resistance model was found to be the best suited model in the concentration of 1.5 mmol/L (R^2 0.992), indicating that the bioadsorption process is predominantly controlled by external diffusion. Through equilibrium tests, an increase on bioadsorption capacity was observed with the increase of the temperature, wherein the maximum was observed with 50 °C, indicating that the process has characteristic endothermic (positive enthalpy variation), and the Langmuir model was fitted to experimental data with the best coefficient of determination (R^2 0.985). The positive entropy variation (ΔS) with the negative Gibbs energy (ΔG) indicate the affinity and between zinc ions and the bioadsorbent, and the spontaneity of the process, respectively. The lower flow (0.5 mL/min) and initial concentration (1.0 mmol/L) applied on adsorption/desorption cycles in fixed bed column provided the narrow mass transfer zone (MTZ) and the higher removal capacity ($\%Rem_t$). Two cycles of adsorption/desorption were realized. The breakthrough curve obtained for the first zinc ions adsorption cycle was close to the ideality, i.e. approaching a step function, while there was an increase on the distance between the breakthrough point and saturation point, indicating that the biomaterial was close to saturation. Thus, it would not feasible to carry out a third adsorption cycle. Percentages of elution ($\%E$) of 52 % and 73 % were obtained for the first and second desorption cycles, respectively, indicating that the application of calcium chloride (CaCl_2) is suited to recovery and reutilization of residue as bioadsorbent. Among the models evaluated, the model proposed by Yan *et al.* (2001) fitted best the experimental data with the higher coefficient of determination (R^2) and the lower relative mean deviations (RMD) for all trials in fixed-bed column. All experiments of this study were conducted in pH 3.5 defined from the results of metallic speciation (Hydra/Medusa) and pH_{ZPC} . According to the functional groups analyze by FTIR before and after zinc adsorption, the main functional groups responsible for the metallic ions removal are carboxylic, sulphurous and amine. The analyzes of morphology, metallic ions mapping and qualitative chemical composition showed that the bioadsorption process involves ion exchange between the toxic metals present in the solution and light metals (Ca, Na, K and Mg) naturally found in seawater and on

biomaterial's surface. The pycnometry technique using helium gas showed a decrease in the real density from 1.547 to 1.508 g/cm³, as well as the mercury porosimetry found a decrease in the bulk density (from 1.086 to 1.025 g/cm³). In view of the porosity is calculated from these parameters (real and bulk density), the decrease observed for two densities caused an increase from 29.8 % to 32 % in the final porosity of the complex bioadsorbent-metal. Finally, the techniques employed to investigate the residue of alginate solid-liquid extraction from *Sargassum filipendula* showed viability on its application as bioadsorbent, allowing to ennoble something abundantly found in Brazilian coast and that there was no specific utility.

Keywords: biosorption, zinc, residue, algae *Sargassum filipendula*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Amostra da alga <i>Sargassum filipendula</i> coletada no litoral de São Paulo.	30
Figura 2.2 - Estrutura do alginato: monômeros G e M e distribuição dos blocos. ...	31
Figura 2.3 - Representação da formação da estrutura “caixa de ovos”.	33
Figura 2.4 - Isotermas de adsorção.	40
Figura 2.5 - Representação esquemática dos diferentes modelos para superfície heterogênea: A- “patchwise”, B- Randômica.	41
Figura 2.6 - Curva de ruptura em uma coluna de leito fixo.	46
Figura 3.1 - Alga e produto de extração de alginato: a) <i>Sargassum filipendula</i> triturada; b) alginato precipitado antes da secagem; c) resíduo/bioadsorvente antes da secagem.	56
Figura 3.2 - Esquema de balanço simplificado de processo em batelada.	62
Figura 4.1 - Porcentagem mássica de remoção de íons metálicos em resíduo de extração de 2 ciclos. (Res I) 1° ciclo de extração e (Res II) 2° ciclo na concentração de 1 mmol/L.	67
Figura 4.2 - Capacidade de remoção de íons metálicos em resíduo de extração de 2 ciclos. (Res I) 1° ciclo de extração e (Res II) 2° ciclo na concentração de 1 mmol/L.	67
Figura 4.3 - Microscopia de varredura em ampliação de 500x para (a) <i>Sargassum filipendula</i> , (b) Resíduo do primeiro ciclo e (c) Resíduo do segundo ciclo.	68
Figura 4.4 - Microscopia de varredura em ampliação de 1500x para (a) <i>Sargassum filipendula</i> , (b) Resíduo do primeiro ciclo e (c) Resíduo do segundo ciclo.	70
Figura 4.5 - Diagrama esquemático da sucessão de comunidades de epífitas sobre folhas de <i>Thalassiate studinum</i>	71
Figura 4.6 - Espectro de infravermelho para <i>Sargassum filipendula</i> , Res I e Res II.	72
Figura 4.7 - Diagramas de especiação metálica em solução aquosa, (a) Ag ⁺ , (b) Cd ²⁺ , (c) Cr ³⁺ , (d) Cu ²⁺ , (e) Ni ²⁺ , (f) Pb ²⁺ e (e) Zn ²⁺	74
Figura 4.8 - Determinação do pH _{zpc} do resíduo de extração de alginato.	75
Figura 4.9 - Comportamento cinético de bioadsorção de Zn ²⁺ nas concentrações de 1, 1,5 e 2 mmol/L.	76
Figura 4.10 - Ajustes das curvas experimentais para a concentração inicial de zinco de 1 mmol/L pelos modelos cinéticos: a) Pseudoprimeira ordem e Pseudossegunda ordem; b) Transferência de massa em filme externo; c) Modelo de Boyd e d) Difusão intrapartícula.	78
Figura 4.11 - Ajustes das curvas experimentais para a concentração inicial de zinco de 1,5 mmol/L pelos modelos cinéticos: a) Pseudoprimeira ordem e Pseudossegunda ordem; b) Transferência de massa em filme externo; c) Modelo de Boyd e d) Difusão intrapartícula.	78
Figura 4.12 - Ajustes das curvas experimentais para a concentração inicial de zinco de 2 mmol/L pelos modelos cinéticos: a) Pseudoprimeira ordem e Pseudossegunda ordem; b) Transferência de massa em filme externo; ...	79

c) Modelo de Boyd e d) Difusão intrapartícula.	81
Figura 4.13 - Isoterma de bioadsorção de zinco na temperatura de 20 °C.	81
Figura 4.14 - Isoterma de bioadsorção de zinco na temperatura de 30 °C.	82
Figura 4.15 - Isoterma de bioadsorção de zinco na temperatura de 40 °C.	82
Figura 4.16 - Isoterma de bioadsorção de zinco na temperatura de 50 °C.	82
Figura 4.17 – Constante de Henry (K_d) em função do inverso da temperatura para obtenção dos parâmetros termodinâmicos da remoção de Zn^{2+}	85
Figura 4.18 - Massa de bioadsorvente necessária para remoção de 40, 60 e 90% de íons Zn^{2+} para diferentes volumes de efluentes contaminados à temperatura ambiente.	87
Figura 4.19 - Curvas de ruptura para as três vazões analisadas no estudo fluidodinâmico: 0,5, 0,8 e 1,0 mL/min para uma concentração inicial de 1 mmol/L.	88
Figura 4.20 - Ajuste dos modelos para as curvas de ruptura obtidas pela bioadsorção de Zn^{2+} em leito fixo em diferentes vazões: a) 0,5 mL/min; b) 0,8 mL/min e c) 1 mL/min na concentração inicial de 1 mmol/L.	90
Figura 4.21 - Curvas de ruptura para as três concentrações iniciais de solução aquosa de Zn^{2+} : 1, 1,5 e 2 mmol/L, à vazão de 0,5 mL/min.	93
Figura 4.22 - Ajuste dos modelos para as curvas de ruptura obtidas pela remoção de Zn^{2+} em leito fixo em concentrações iniciais: a) 1,0 mmol/L; b) 1,5 mmol/L e c) 2,0 mmol/L, para vazão de 0,5 mL/min.	95
Figura 4.23 - Curvas de ruptura para os dois ciclos de bioadsorção de Zn^{2+} em leito fixo, para vazão de 0,5 mL/min e concentração inicial de 1 mmol/L. ...	97
Figura 4.24 - Curvas de dessorção para dois ciclos de adsorção de Zn^{2+} em leito fixo, com $CaCl_2$ como eluente.	99
Figura 4.25 - Curva de ruptura para primeiro ciclo de adsorção de Zn^{2+} , com $CaCl_2$ como eluente na concentração inicial de 1 mmol/L e vazão de 0,5 mL/min.	100
Figura 4.26 - Resultados de espectros de infravermelho (FTIR) para o bioadsorvente pré e pós-adsorção.	102
Figura 4.27 - Micrografias do bioadsorvente pré-processo (a) e bioadsorvente pós-processo (b).	104
Figura 4.28 - Micrografia de superfície adsorvida com íons zinco (a) e mapeamento de zinco na superfície do biomaterial por EDX (b).	106
Figura 4.29 - Perfil de liberação dos íons metálicos no processo de bioadsorção de zinco.	107
Figura 4.30 - Perfil de concentração das espécies na troca iônica.	107
Figura 4.31 - Variação de concentração dos metais leves liberados experimentalmente em solução e calculados pela estequiometria.	109
Figura 4.32 - Concentrações experimentais na presença de zinco e das concentrações do branco somado as concentrações teóricas (estequiometria).	109
Figura 4.33 - Liberação individual dos metais trocáveis (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) em presença de Zn^{2+} e em uma solução branco (sem a presença de Zn^{2+}).	110
Figura 4.34 - Comportamento dos íons metálicos envolvidos na bioadsorção.	111
Figura 4.35 - Porosímetro de intrusão de Hg em função do diâmetro de poros para o bioadsorvente (a) pré-processo e (b) pós-processo.	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Padrões para descarte de efluentes industriais.	23
Tabela 2.2 - Íons tóxicos com maior relevância no contexto ambiental e suas toxicidades.	24
Tabela 2.3 - Principais minérios de zinco e sua porcentagem mássica.	26
Tabela 2.4 - Definições relacionadas à adsorção.	28
Tabela 2.5 - Características de fisissorção e quimissorção.	29
Tabela 2.6 - Contribuições de cada grandeza termodinâmica.	44
Tabela 4.1 - Porcentagem em composição química da alga <i>Sargassum filipendula</i> e dos Res (I) e Res (II) em base livre de carbono e oxigênio.	71
Tabela 4.2 - Bandas e ligações para os espectros de infravermelho da alga <i>Sargassum filipendula</i> e resíduos de extração do alginato.	72
Tabela 4.3 - Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos aos dados experimentais.	79
Tabela 4.4 - Parâmetros das isotermas nas respectivas temperaturas.	83
Tabela 4.5 - Capacidade máxima de adsorção de íons Zn^{2+} em diferentes biomateriais.	84
Tabela 4.6 - Variação das grandezas termodinâmicas (ΔH , ΔS e ΔG).	86
Tabela 4.7 - Parâmetros experimentais obtidos para as curvas de ruptura nas vazões de 0,5, 0,8 e 1 mL/min.	88
Tabela 4.8 - Parâmetros dos modelos das curvas de ruptura de bioadsorção de Zn^{2+} para as três vazões na concentração inicial de 1 mmol/L.	91
Tabela 4.9 - Parâmetros experimentais obtidos para as curvas de ruptura nas três concentrações estudadas, à vazão de 0,5 mL/min.	94
Tabela 4.10 - Parâmetros dos modelos das curvas de ruptura para as três concentrações iniciais, à vazão de 0,5 mL/min.	96
Tabela 4.11 - Parâmetros experimentais obtidos para as curvas de ruptura em dois ciclos de adsorção.	98
Tabela 4.12 - Parâmetros experimentais obtidos para as curvas de ruptura em dois ciclos de dessorção.	99
Tabela 4.13 - Parâmetros dos modelos das curvas de ruptura para primeiro ciclo de adsorção de Zn^{2+} , com $CaCl_2$ como eluente	101
Tabela 4.14 - Posições das bandas do espectro de infravermelho para o resíduo pré e pós-adsorção.	103
Tabela 4.15 - Composição química do bioadsorvente pré e pós-processo de bioadsorção de íon Zn^{2+}	105
Tabela 4.16 - Propriedades físico-químicas dos metais em sistemas multicomposto.	112
Tabela 4.17 - Densidade real, densidade aparente e porosidade para o bioadsorvente pré e pós-processo.	113
Tabela 4.18 - Resumo dos principais resultados em relação aos objetivos descritos no Tópico 1.2.	115

LISTA DE SÍMBOLOS

$\%E$ – porcentagem de eluição

$\%Rem_t$ – porcentagem de remoção total

$\%Rem_u$ – porcentagem de remoção útil

A_c – constante de Clark

AIC – constante de Akaike

c – espessura da camada limite

$C(t)$ – concentração de metal no tempo t [mmol/L]

C_0 – concentração inicial de metal [mmol/L]

D_i – coeficiente de difusividade efetiva [cm^2/min]

DMR – desvio médio relativo

E – parâmetro de avaliação do tipo de adsorção envolvida no processo [kJ/mol]

EM – erro médio

k – constante de equilíbrio de Langmuir [L/mmol]

k' – constante de Freundlich [mmol/g]

k_1 – constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem [min^{-1}]

k_2 – constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem [g/mmol.min]

k_{ba} – constante cinética de adsorção para o modelo de Bohart-Adams [L/mmol.min]

K_d – Constante de Henry

k_i – parâmetro característico da taxa de adsorção intrapartícula [mmol/g.min^{0.5}]

K_{TH} – constante cinética de adsorção para o modelo de Thomas [L/mmol.min]

K_{TM} – coeficiente de transferência de massa da fase líquida [min^{-1}]

K_y – constante cinética de adsorção para o modelo de Yan [L/min.mg]

K_{YN} – constante cinética de adsorção para o modelo de Yoon Nelson [min^{-1}]

m – massa de bioadsorvente [g]

n – constante adimensional relacionada à intensidade de adsorção

P_{rup} – tempo para o ponto de ruptura [min]

P_{sat} – tempo para o ponto de saturação [min]

$q(t)$ – capacidade de adsorção no tempo t [mmol/g]

q_e – capacidade de adsorção no equilíbrio [mmol/g]

q_{el} – quantidade de metal eluída

q_{exp} – capacidade de adsorção obtida experimentalmente [mmol/L]

q_{max} – capacidade máxima de adsorção [mmol/g]

q_t – capacidade de adsorção até o ponto de ruptura [mmol/g]

q_u – capacidade de adsorção até a saturação [mmol/g]

R^2 – coeficiente de determinação

R^2 – coeficiente de determinação ajustado

r_m – coeficiente de transferência de massa [mg^{-1}]

SQE – soma dos quadrados explicada

V – volume [L]

ZTM – zona de transferência de massa [cm]

τ – tempo necessário para que o adsorvente sature em 50% [min]

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	18
1.1 RELEVÂNCIA DO TRABALHO	18
1.2 OBJETIVOS	20
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL	22
2.2 METAIS TÓXICOS	23
2.3 ZINCO	25
2.4 ADSORÇÃO	27
2.5 BIOADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS	29
2.6 BIOADSORÇÃO EM SISTEMA DE BATELADA	35
2.6.1 Cinética do Processo e Modelos Cinéticos	35
2.6.1.1 Modelo de pseudoprimeira ordem	36
2.6.1.2 Modelo de pseudossegunda ordem	37
2.6.1.3 Modelo de difusão intrapartícula	37
2.6.1.4 Modelo de Boyd	38
2.6.1.5 Modelo de transferência de massa em filme externo	38
2.6.2 Isotermas de Adsorção e Modelos de Equilíbrio	40
2.6.2.1 Modelo de Langmuir	42
2.6.2.2 Modelo de Freundlich	43
2.6.2.3 Modelo de Dubinin-Radushkevich	43
2.6.3 Estudo Termodinâmico	44
2.7 BIOADSORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO DE LEITO FIXO	45
2.8 MODELOS MATEMÁTICOS EM LEITO FIXO	48
2.8.1 Modelo de Bohart e Adams	49
2.8.2 Modelo de Clark	49
2.8.3 Modelo de Thomas	50
2.8.4 Modelo de Yan	50
2.8.5 Modelo de Yoon e Nelson	51
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	53
3.1.1 Material	53
3.1.2 Equipamentos	54
3.2 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS DE ESTUDO	54
3.2.1 Solução de Zinco	54
3.2.2 Bioadsorvente	55
3.2.2.1 Preparo da alga marinha e extração do alginato	55
3.2.2.2 Especiação metálica	56
3.2.2.3 pH_{zpc} : Potencial Zeta	56
3.2.2.4 Afinidade entre bioadsorvente e íons metálicos	57
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE	58
3.3.1 Investigação dos Grupos Funcionais	58
3.3.2 Morfologia, Mapeamento Metálico de Superfície e Composição Química Qualitativa	58
3.3.3 Área Superficial (BET)	59
3.3.4 Massa Específica	59
3.3.5 Estrutura Porosa	59

3.4 ENSAIOS DE BIOADSORÇÃO	60
3.4.1 Ensaio em sistema estático	60
3.4.1.1 Cinética em banho finito	60
3.4.1.2 Isoterma de equilíbrio e parâmetros termodinâmicos	61
3.4.1.3 Projeto simplificado em batelada	61
3.4.2 Ensaio em Sistema Dinâmico: Coluna de Leito Fixo	62
3.4.2.1 Comportamento fluidodinâmico	63
3.4.2.2 Efeito da concentração inicial	63
3.4.2.3 Ciclos de adsorção e dessorção	63
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
4.1 PREPARO DO BIOADSORVENTE	65
4.2 TESTE DE AFINIDADE EM DIFERENTES METAIS	66
4.3 MORFOLOGIA, MAPEAMENTO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA	67
4.4 GRUPOS FUNCIONAIS	72
4.5 ESPECIAÇÃO METÁLICA DE DIVERSOS METAIS EM SOLUÇÃO AQUOSA	73
4.6 POTENCIAL ZETA (pH_{zpc})	75
4.7 BIOADSORÇÃO EM SISTEMA ESTÁTICO	76
4.7.1 Cinética do processo	76
4.7.2 Isotermas de Adsorção	81
4.7.3 Termodinâmica do processo	85
4.7.4 Projeto Simplificado de Bioadsorção Batelada	86
4.8 BIOADSORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO	87
4.8.1 Comportamento Fluidodinâmico	87
4.8.2 Modelos de Ajuste – Efeito da Vazão	87
4.8.3 Efeito da Concentração Inicial	93
4.8.4 Modelos de Ajuste – Efeito da Concentração Inicial	94
4.8.5 Ciclos de Bioadsorção e Dessorção	97
4.8.6 Modelos de Ajuste - Ciclos de Bioadsorção	100
4.9 CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE PÓS-ADSORÇÃO	102
4.9.1 Investigação dos Grupos Funcionais	102
4.9.2 Morfologia, Mapeamento Metálico e Composição Química Qualitativa	103
4.9.3 Mecanismo de Troca Iônica	106
4.9.4 Análise de Estrutura Física e Porosidade do Bioadsorvente	113
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	116
5.1 CONCLUSÕES	116
5.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	117
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Neste capítulo serão apresentadas as motivações e os objetivos gerais e específicos deste trabalho.

1.1 RELEVÂNCIA DO TRABALHO

Segundo a ONU (Organização das Nações Unidas), no ano de 2025 está prevista a “Crise da Água” e esta poderá afetar aproximadamente cinco bilhões de pessoas. Se não houver uma mudança nos padrões de consumo, uso e conservação dos mananciais algumas pessoas terão dificuldades para satisfazer suas necessidades de água e outras enfrentarão uma extrema escassez.

Ecossistemas aquáticos e terrestres têm sido degradados, com o aumento da utilização e dispersão de metais tóxicos, resultantes principalmente de atividades industriais, como metalúrgicas, petrolíferas, siderúrgicas e de mineração (SENTHILKUMAAR *et al.*, 2000). Devido aos seus efeitos tóxicos, os metais constituem um grande problema de contaminação ambiental. Efluentes industriais podem ser constituídos de uma mistura de dois ou mais metais, sendo que em resíduos oriundos da galvanoplastia em particular são encontrados metais como Zn, Cu, Ni e Cr. O estudo de tecnologias para remoção de íons metálicos vem sendo intensificado, visto que estes compostos não se decompõem como a matéria orgânica, e se acumulam nas cadeias alimentares. Além disso, mesmo em concentrações diluídas, mas ainda acima do limite legal, são considerados tóxicos, o que dificulta o processo de depuração das águas e geralmente torna economicamente inviável a utilização do tratamento convencional deste efluente.

Em particular, o zinco, foco deste trabalho quando presente em excesso nos organismos vivos se associa com baixos níveis de cobre, proporcionando alterações na função do ferro, diminuição da função imunológica e dos níveis de colesterol bom (FOSMIRE, 1990). Segundo a Resolução CONAMA n° 430 de 2011 (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2011) o zinco metálico não é considerado tóxico em baixas concentrações (< 0,18 mg/L), sendo própria para o consumo humano, porém

alguns de seus compostos, como o óxido e o sulfeto e certos sais de zinco, são nocivos e sua ingestão provoca náuseas e diarreia. A inalação de óxido de zinco pode provocar lesões nos pulmões e, de um modo geral, em todo o sistema respiratório. Neste panorama verifica-se a necessidade de tratamento de efluentes que contenham este íon metálico empregando bioadsorvente de baixo custo.

As tecnologias disponíveis para a recuperação de metais incluem a precipitação, a eletrólise, a extração com solvente, o uso de resinas para troca iônica, agentes quelantes, entre outros. Estes processos geralmente não são eficientes para baixas concentrações (menor que 100 ppm) mas ainda acima do limite legal e/ou apresentam alto custo (JALALI *et al.*, 2002). Assim, torna-se necessário a utilização de tratamentos complementares denominados tratamentos terciários ou de polimento, para atender a legislação ambiental. Atualmente pesquisas envolvendo processo de adsorção para remoção de íons metálicos de soluções aquosas em concentrações diluídas têm apresentado materiais adsorventes com uma alta eficiência de remoção e adequado desempenho econômico e ambiental (ALMEIDA NETO *et al.*, 2012; VIEIRA *et al.*, 2010a,b).

Neste contexto, a bioadsorção utilizando diversos tipos de biomateriais adsorventes apresenta vantagens, como menor geração de lodo a ser descartada, alta eficiência no tratamento de efluentes muito diluídos e possibilidade de utilização de materiais alternativos de baixo custo (VOLESKY, 2007). Dentre os materiais adsorventes, destacam-se os resíduos agrícolas (MIRETZKY e CIRELLI, 2010), subprodutos industriais, casca de ovo (CHOJNACKA, 2005), cinza de casca de arroz (WANG *et al.*, 2008), bactérias e fungos (SAĚ, 2001), macrófitas (LIMA *et al.*, 2016) e as algas marinhas como *Sargassum filipendula* e seus derivados (KLEINÜBING *et al.*, 2010) e outros.

Entre os diversos tipos de bioadsorventes renováveis as algas marinhas são naturalmente abundantes, não cumprem funções vitais para o ecossistema marinho quando arribadas (LINS, 2000) e vem sendo bastante estudadas (DAVIS *et al.*, 2003; MURPHY *et al.*, 2009; KLEINÜBING *et al.*, 2010). Das algas marrons pode ser obtido o biopolímero alginato de alto valor agregado sendo que o resíduo dessa extração sólido-líquido que é considerado um rejeito do processo, vem apresentando potencial para aplicação como bioadsorvente na remoção de metais tóxicos. Desta forma, bioadsorventes como algas marinhas e seus derivados apresentam-se como uma alternativa eficiente e de baixo custo para o tratamento de polimento, dos efluentes de

diversas indústrias, inclusive de galvanoplastia, que são aqueles que contêm baixas concentrações residuais de íons metálicos, como o zinco, e que podem ser alcalinos ou ácidos.

A utilização de destes bioadsorventes está relacionada às propriedades de sua parede celular, possibilitando a atração eletrostática e complexação dos íons metálicos (DAVIS *et al.*, 2003). Segundo Bold e Wynne (1985), os principais componentes da parede celular das algas marrons são a celulose, ácido algínico e mucopolissacarídeos sulfatados (fucoídano). O alginato é o principal componente da parede celular das algas marrons, sendo responsável pela resistência mecânica da membrana e apresenta grande interesse comercial devido a seu amplo uso como gelificante e espessante. O resíduo proveniente da extração do alginato mantém grande parte dos constituintes da alga, apresentando, portanto, grande potencial para sorção de metais tóxicos, porém ainda não explorado, sendo atualmente destinado, principalmente, para ração animal.

Dentre as espécies de algas, a *Sargassum filipendula* vem sendo amplamente investigada e tem se mostrado bastante promissora como bioadsorvente.

Diversos grupos funcionais presentes nessa alga, além das carboxilas do alginato, como fosfato, sulfato, amino e hidroxila, também são apontados como responsáveis por interações físicas e químicas entre metais tóxicos em solução e o bioadsorvente (DAVIS *et al.*, 2003). A composição similar do resíduo da extração sólido-líquido do alginato da alga aponta que o uso do mesmo como bioadsorvente é economicamente viável, pois consiste no reaproveitamento de um rejeito do processo.

Neste contexto, este trabalho propõe estudar o processo de bioadsorção de zinco com o resíduo da extração do alginato presente na alga marinha brasileira *Sargassum filipendula* em sistema estático e dinâmico, visando avaliar o potencial de utilização deste material envolvido no processo. A pesquisa envolverá a extração sólido-líquido, preparação do material, sua caracterização pré/pós-processo, de forma a fornecer informações das propriedades do bioadsorvente e avaliação dos parâmetros de eficiência de remoção e de transferência de massa no processo de bioadsorção.

1.2 OBJETIVOS

Esta proposta de mestrado tem como objetivo avaliar o fenômeno de bioadsorção de zinco presente em solução aquosa diluída, utilizando como

bioadsorvente o resíduo da extração sólido-líquido de alginato da alga marinha marrom *Sargassum filipendula*. Com os resultados, pretende-se contribuir para minimização de questões ambientais pelo tratamento do efluente com valorização do aproveitamento do metal e a redução do descarte de rejeitos de processo. O desenvolvimento do trabalho foi realizado nas seguintes etapas:

- a) realização do processo de extração sólido-líquido do alginato, avaliando o rendimento de dois ciclos de processo;
- b) preparação do resíduo da extração de alginato da alga marinha marrom *Sargassum filipendula*, para uso como bioadsorvente;
- c) realização dos ensaios de afinidade, especiação metálica e de pH;
- d) ensaios em sistema estático, visando à avaliação da cinética e do equilíbrio da bioadsorção de zinco;
- e) ensaios em sistema dinâmico, em coluna de leito fixo e estudo de ciclos de bioadsorção e dessorção;
- f) caracterização do bioadsorvente e o complexo metal-bioadsorvente, visando compreender os mecanismos e grupos funcionais do bioadsorvente envolvidos na bioadsorção e
- g) avaliação do potencial do bioadsorvente, objeto deste estudo, para uso em processos de remoção de íons metálicos.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica, abordando tópicos relacionados à pesquisa, como a problemática ambiental, íons metálicos, descrição de suas características e aplicações; bioadsorção de soluções contaminadas com íons metálicos; caracterização de bioadsorvente; modelos cinéticos e de equilíbrio em sistema estático; modelos para sistema dinâmico e processo de dessorção dos íons metálicos em leito fixo.

2.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

O aumento da contaminação de recursos hídricos e poluição ambiental provocada pelo crescimento populacional, exigência de consumo da sociedade e desenvolvimento da indústria vêm preocupando órgãos de controle e monitoramento ambiental, forçando a elaboração e estabelecimento de padrões rígidos de lançamento de efluentes no meio e, conseqüentemente, o desenvolvimento de tecnologias voltadas para este fim (SCHNEIDER, 1995).

Além da contaminação por efluentes industriais, problemas como o desmatamento próximo das nascentes prejudica ainda mais o ecossistema. Apesar de a Terra possuir elevada quantidade de água cerca de 97,5% são águas salgadas (oceano), impróprias ao consumo, 1,5% estão localizadas nos polos em forma de geleiras e apenas 1% pode ser considerada água doce. Parte desses 1% de água doce, que poderá sofrer pré-tratamento para consumo humano, são de difícil captação (UNESCO, 2015).

Após a Revolução Industrial, esforços para remoção de poluentes do ambiente natural mostraram-se insatisfatórios em decorrência do aumento da quantidade de resíduos. Com isso, lagos, rios e águas litorâneas são eventualmente transformados em depósito de resíduos, prejudicando severamente o balanço natural e a capacidade de autodepuração do meio.

A Norma Brasileira – NBR 9800/1987, define como “efluente líquido é a combinação de líquido e resíduo arrastado pela água a partir de plantas industriais, residências e empresas ou atividades de serviços, combinado também com água de

subsolo, águas superficiais ou águas de chuva, prejudica o ecossistema natural” (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1987).

Conforme o Artigo 16 da Resolução CONAMA n° 430 de 2011 (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2011), efluentes de fonte poluidora poderão ser lançados direta ou indiretamente em corpos de água, obedecendo às condições resguardadas por esse artigo, dentro das exigências cabíveis, o efluente não poderá prejudicar os organismos aquáticos, não possuindo efeitos tóxicos ou dentro do permitido.

Em relação aos metais, os padrões legais encontram-se definidos pela resolução CONAMA n° 430 (2011) de acordo com padrões de lançamentos. A Tabela 2.1 apresenta de forma sumarizada as concentrações limites para os íons metálicos mais comumente encontrados nos efluentes industriais.

Tabela 2.1 - Padrões para descarte de efluentes industriais.

Metal	Concentração máxima (mg/L)
Cádmio	0,2
Cobre	1,0
Níquel	2,0
Chumbo	0,5
Zinco	5,0
Cromo trivalente	1

Fonte: CONAMA n°430 (2011).

2.2 METAIS TÓXICOS

São diversas as formas de contaminação do ambiente, resultantes principalmente da indústria. A contaminação hídrica por metais interfere severamente no equilíbrio natural, tendo em vista que o meio líquido é de rápida dispersão da matéria e a maioria dos metais em elevadas concentrações torna-se tóxico e nocivo aos animais e ao próprio homem. Há um grande interesse na identificação tanto da concentração de metais em um efluente como dos tipos de tratamento antes do descarte ao ambiente.

Íons metálicos acumulam-se em leitos de rios ou no meio aquático, na forma de íons dissolvidos, quelatos organometálicos não ionizados ou como precipitado em suspensão (hidróxidos, óxidos, cloretos etc.) (FU e WANG, 2011).

Por não sofrerem biodegradação, em pouco tempo chegam a altas concentrações, principalmente em pontos de descarte industrial (AMORIM, 2002). Em consequência, poderão ocorrer alterações significativas nas propriedades físico-químicas e bioquímicas do recurso hídrico.

Mesmo que o lançamento de íons metálicos em um corpo receptor ocorra em condições de baixas concentrações, o meio ainda poderá sofrer o efeito denominado Amplificação Biológica. Este efeito ocorre quando estes compostos não integram o ciclo metabólico da fauna do corpo receptor, sendo gradativamente armazenado em seus tecidos causando, assim, a contaminação de todo ciclo biológico através da cadeia alimentar (RUPP, 1996).

Metais tóxicos geralmente possuem densidade superior a 5 g/cm^3 , altos valores de número atômico, massa específica e massa atômica.

A grande maioria das indústrias que geram contaminação por metais tóxicos são a de galvanoplastia, curtumes, fabricação de alcalinos, radiadores, indústrias de liga leve e armazenamento de baterias (KADIRVELU *et al.*, 2001).

Estes elementos provocam o crescimento e o desenvolvimento de câncer, lesão de órgãos, danos no sistema nervoso e até a morte. Em casos de exposição, como ao mercúrio e ao chumbo, o sistema imunológico ataca suas próprias células, ocasionando artrite reumatóide, problemas nos rins, nos sistemas circulatório e nervoso e prejuízos no cérebro do feto, causando até, em adultos, danos cerebrais irreversíveis (BARAKAT, 2011). Na Tabela 2.2 estão listados os principais íons tóxicos e o seu efeito tóxico no homem, conforme Barakat (2011).

Tabela 2.2- Íons tóxicos com maior relevância no contexto ambiental e suas toxidades.

Metal Pesado	Toxicidade
Arsênio	Manifestações cutâneas, doenças vasculares, câncer visceral
Cádmio	Danos aos rins, distúrbio renal, carcinógeno humano
Cromo	Dor de cabeça, diarreia, náusea, vômitos, carcinogênico
Cobre	Danos ao fígado, doença de Wilson, insônia
Níquel	Dermatites, náuseas, asma crônica, tosse, carcinógeno humano
Zinco	Depressão, sinais neurológicos e aumento da sede
Chumbo	Dano ao cérebro do feto, doenças nos rins e danos aos sistemas circulatório e nervoso
Mercúrio	Artrite reumatóide, doenças nos rins e danos aos sistemas circulatório e nervoso

Fonte: Barakat (2011).

Entretanto, a ingestão de alguns íons metálicos, como o Zn^{2+} e Cd^{2+} , não geram apenas malefícios, sendo, às vezes, essenciais em uma dieta balanceada de micronutrientes, tendo um importante papel em processos metabólicos, biológicos e químicos, contudo as concentrações devem estar de acordo com os níveis de segurança (MOORE, 1984).

Neste trabalho será avaliada a remoção de zinco presente em concentrações diluídas em solução aquosa por processo de bioadsorção em resíduo de extração sólido-líquida do alginato de alga marinha, conforme descrito no objetivo constante do capítulo 1.

2.3 ZINCO

Este metal tóxico é um elemento químico encontrado em 0,007% da crosta terrestre, presente em ambientes naturais (água e solo), muito utilizado na indústria de galvanização, como proteção de peças de aço e ferro da corrosão, além de ser importante à sobrevivência humana (PANKIEWICS *et al.*, 2014).

O zinco é usado a milhares de anos, de acordo com pesquisa relativa à identificação de artefatos na Palestina, onde haviam ligas metálicas contendo 23% latão (constituído pela mistura de zinco e cobre), em torno de 1400 a 1000 a.C., (RIBEIRO JR., 1999; GREENWOOD e EARNSHAW, 1997). Nesta época, o latão era obtido por misturas predefinidas de cobre e zinco, já que não eram conhecidos métodos de purificação de zinco.

Em 2014, as reservas mundiais deste minério foram de 234,5 milhões de toneladas em metal contido (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2015). Pode ser encontrado em diversas formas na natureza, mas principalmente combinado com enxofre e oxigênio, sob a forma de sulfeto e óxido, podendo ser associado a outros metais como chumbo, cobre, prata e ferro. A Tabela 2.3 apresenta a composição e fração de zinco em diferentes minerais. Dentre estes, a esfarelita e a zincita são os mais explorados pela facilidade de purificação e tratamento.

O Brasil possui em média 0,9% das reservas mundiais, sendo que os estados de Minas Gerais e Mato Grosso têm as principais reservas do país. O Brasil produziu em torno de 170 mil toneladas de zinco contido no concentrado em 2014 e encontra-se em

décimo segundo lugar entre os países produtores deste minério (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2015).

Tabela 2.3 - Principais minérios de zinco e sua porcentagem mássica.

Mineral	Composição	Zn (%)
Esfarelita	ZnFeS	67,0
Heminorfita	Zn ₄ Si ₂ O ₇ ·(OH) ₂ ·H ₂ O	54,2
Smithsonita	ZnCO ₃	52,0
Hidrocincita	Zn ₅ (OH) ₆ (CO ₃) ₂	56,0
Zincita	ZnO	80,3
Willemita	Zn ₂ SiO ₄	58,5
Franklinita	(Zn, Mn, Fe) ₂ O ₄	15,0 a 20,0

Fonte: ILZSG – International Zinc and Lead Study Group. (2002).

A larga utilização deste minério pelo homem ocorre devido às suas propriedades químicas e metalúrgicas, sendo vinculado à produção de aço na forma de revestimento de superfície para prevenção da corrosão, processo conhecido como galvanização, é muito usado na indústria automobilística e construção civil. Este metal é ainda, utilizado na produção de várias ligas metálicas, principalmente na mistura com cobre, formando o latão amplamente usado em terminais elétricos, produção de joias ou bijuterias, corpo de cadeados e instrumentos musicais de sopro. O óxido de zinco, de pigmentação branca, é aplicado em indústrias de tintas, cosméticos, fármacos, protetores solares, maquiagem, catalisadores heterogêneos de processos químicos.

A galvanoplastia é o principal consumidor de zinco metálico e de seus compostos, portanto é a principal fonte geradora de resíduos contendo zinco, sejam líquidos ou sólidos. A partir de dados de uma instalação de porte médio foi calculado que o volume gerado de efluentes varia em torno de 2000 L/h com uma concentração média de 80 mg/L de Zn²⁺, ou seja, dezesseis vezes maior que o permitido pela Resolução CONAMA 430 (Zn²⁺ = 5 mg/L) (BRAILE e CAVALCANTE, 1993).

É um metal importante também ao ser humano adulto, que contém 2-3 g de zinco, sendo que 0,1% são reabastecidos diariamente, portanto, deve-se estar ciente do grande número de processos biológicos dependentes deste metal, mostrando ser realmente essencial em valores controlados tanto para o homem como para o ecossistema.

No nível celular, o zinco é criticamente envolvido na proliferação, diferenciação e autodestruição celular. Alguns exemplos clássicos de sua função

incluem os efeitos sobre a imunidade, metabolismo intermediário, reparo do DNA, reprodução, visão, paladar e cognição. Além disso, é essencial para a neurogênese (crescimento neuronal) e sinaptogênese (processo de formação de sinapses entre neurônios) (MARET e SANDSTEAD, 2006).

Entretanto, seu excesso pode provocar intoxicação, causando sérias doenças e muitas vezes a morte (LEVY e MONTE, 2001). Estes efeitos se devem ao fato de que em altas concentrações, o zinco continua a ser transportado, saturando as proteínas, criando uma alta competição entre os outros minerais, como o ferro e o cromo, provocando o estresse oxidativo das células e posteriormente a morte neuronal (SIZER e WHITNEY, 2003).

2.4 ADSORÇÃO

Segundo Ruthven (1984), a descoberta do processo de adsorção foi verificada por Scheele e Fontana, na segunda metade do século XVIII, com experimentos de gases na presença de carvão vegetal. Por ser uma tecnologia até hoje não totalmente compreendida e que somente se despertou para sua importância quando carvão ativo passou a ser utilizada como adsorvente em máscaras de gases tóxicos, a comunidade científica nos últimos anos vêm dando devida importância a este tratamento de polimento. No âmbito industrial, a adsorção foi inicialmente empregada na purificação de gás natural e de água, removendo mercaptanas e componentes orgânicos.

Devido ao desenvolvimento de novos materiais sólidos e com o surgimento de novos processos houve uma contínua expansão da tecnologia voltada à adsorção, principalmente na área ambiental, onde vários estudos comprovaram a grande eficiência deste processo como tratamento terciário, ou normalmente chamado de polimento (ROMANIELO, 1999).

Para melhor compreensão do processo de adsorção, primeiramente deve-se entender a nomenclatura e definições simplificadas sobre a adsorção apresentadas na Tabela 2.4.

Sendo um fenômeno de superfície, a adsorção é considerada viável para sólidos com grandes áreas superficiais e internas e ocorre principalmente nas paredes dos poros ou em sítios ativos no interior da partícula. A seletividade entre adsorvente e adsorvivos dependerá da diferença na massa molar dos adsorvivos, na forma ou na polaridade,

fazendo algumas moléculas se prender mais fortemente na superfície do adsorvente do que em outras, ou ainda, pode-se dizer que o tamanho dos poros deve ser estudado já que, se muito pequeno, não poderá admitir moléculas grandes (RUTHVEN, 1984).

Tabela 2.4 - Definições relacionadas à adsorção.

Termo	Definição
Adsorção	Processo de enriquecimento de um ou mais componentes em uma camada interfacial
Adsorbato	Substância em estado adsorvido
Adsorativo	Nome dado ao adsorbato quando na fase fluida
Adsorvente	Material sólido no qual a adsorção ocorre
Quimissorção	Adsorção envolvendo ligação química
Fisissorção	Adsorção sem ligação química, resultante de forças de Van der Walls

Fonte: adaptado de Rouquerou *et al.* (1999).

Dificuldades decorrentes da adsorção podem ser atribuídas a não uniformidade da maioria dos sólidos, considerando sua grande heterogeneidade, distribuição aleatória de tamanho de poros a depender de cada material, formas diferentes de poros, além de uma distribuição de energia dos sítios ativos que pode ser diferente mesmo em uma mesma amostra, apenas analisando diferentes sessões. Outro ponto importante a se ressaltar são as interações intermoleculares entre o adsorativo e o adsorvente, que depende da temperatura, concentração de adsorativo e quantidade de adsorvente.

As forças envolvidas neste processo podem ser classificadas em fisissorção e quimissorção. Segundo Prausnitz *et al.* (1986), a adsorção física têm diferentes aspectos, como: forças eletrostáticas entre partículas carregadas (íons) e entre dipolos permanentes, forças de indução entre um dipolo permanente (ou quadrupolo) e um dipolo induzido, forças de atração (também chamadas de forças de dispersão) e forças de repulsão de curto alcance.

Na quimissorção há uma transferência de elétrons entre sólidos e a molécula adsorvida, resultando na formação de um novo componente químico. Portanto, por se tratar de forças “químicas” específicas pode-se dizer que são de maior interação, obtendo-se a formação de complexos, para formação de ligações químicas livres, através de ponte de hidrogênio contida em carboxilas e carbonilas.

A Tabela 2.5 apresenta as principais características e diferenças entre fisissorção e quimissorção.

Tabela 2.5 - Características de fisissorção e quimissorção.

Característica	Adsorção Física	Quimissorção
Forças de ligação	Forças de Valência Secundária (forças intermoleculares)	Forças de Valência Primária (forças intramoleculares)
Calor de adsorção	Baixo (2 a 3 vezes menor que o calor de vaporização)	Alto (2 a 3 vezes maior que o calor de vaporização)
Especificidade	Não específica	Alto valor de especificidade
Cobertura	Mono ou multicamadas	Usualmente monocamadas
Dependência com a temperatura	Decrescente com o aumento da temperatura	Complexa
Reversibilidade	Reversível	Irreversível
Principal aplicação	Sistemas de separação/Determinação de área superficial e distribuição de tamanho de poros	Catálise

Fonte: Ruthven (1984).

O termo bioadsorção é utilizado quando o processo de adsorção envolve um material biológico como superfície adsorvente (GADD, 2009). Vários autores utilizam o termo biossorção para uma ampla variedade de processos, incluindo bioadsorção, bioabsorção, bioacumulação. Segundo Fomina e Gadd (2014), o termo biossorção pode substituir qualquer processo de sorção que envolva adsorção entre biomassa viva ou morta e o poluente. Para Volesky (1988) a principal diferença termológica é dividida em:

- Bioacumulação que se utiliza de células vivas, envolvendo ou não atividade metabólica;
- Bioadsorção que emprega biomassa morta com remoção passiva, baseia-se somente nas interações químicas do bioadsorvente.

Neste estudo, será considerada a definição de Volesky (1988), pois trata-se de um biomaterial proveniente de um material biológico submetido a um processo de extração sólido-líquido.

2.5 BIOADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

A bioadsorção é uma alternativa do processo de adsorção que utiliza adsorventes de origem biológica, incluindo bactérias, fungos, leveduras, algas, polissacarídeos, entre outros, sendo que estes materiais apresentam a capacidade de captação de metais ou poluentes orgânicos, podendo reduzir a concentração destes de ppm para ppb (RUTHVEN, 1984; VOLESKY, 1990).

A bioadsorção de íons metálicos segue mecanismos complexos, principalmente quelação, troca iônica, fisissorção e aprisionamento de íons em capilares inter e intrafibrilares e em redes de polissacarídeos estruturais, pela existência de um gradiente de concentração e difusão através da parede celular (VOLESKY e HOLAN, 1995).

Além disso, a possibilidade de realização de um processo de dessorção permite que a biomassa seja reutilizada em vários ciclos de adsorção, tornando o processo mais economicamente viável e atrativo (VEGLIO e BEOLCHINI, 1997).

Alguns tipos de bioadsorventes podem remover vários íons metálicos, enquanto outros podem ser mais específicos (WANG e CHEN, 2009). A biomassa de algas marinhas tem sido estudada por apresentar um grande potencial para remoção de diversos metais tóxicos de soluções aquosas e, além disso, tem como vantagem a sua grande disponibilidade nos oceanos, caracterizando-a como biomassa natural, abundante e de baixo custo (YUN *et al.*, 2001).

O termo “alga” se refere a um grande e diversificado grupo de organismos que podem ser classificados de acordo com algumas características, como: natureza da clorofila, química da parede celular e pigmentos característicos. Os grupos mais estudados são os que possuem espécies de algas verdes, marrons e vermelhas, sendo que cada espécie possui uma parede celular de composição distinta (VOLESKY, 1990).

As algas marrons formam um conjunto de 265 gêneros com mais de 1500 espécies, sendo que as espécies do gênero *Sargassum* são muito encontradas em regiões costeiras, tanto tropicais quanto subtropicais, muitas vezes formando os chamados bancos de *Sargassum* (BERTAGNOLLI, 2013). No Brasil, a espécie *Sargassum filipendula*, foco deste trabalho e ilustrada na Figura 2.1, é muito comum no litoral dos estados do Rio de Janeiro, São Paulo e encontra-se em grande abundância no nordeste do Brasil (HAYASHI, 2001; PAULA, 1988).

Figura 2.1 - Amostra da alga *Sargassum filipendula* coletada no litoral de São Paulo.

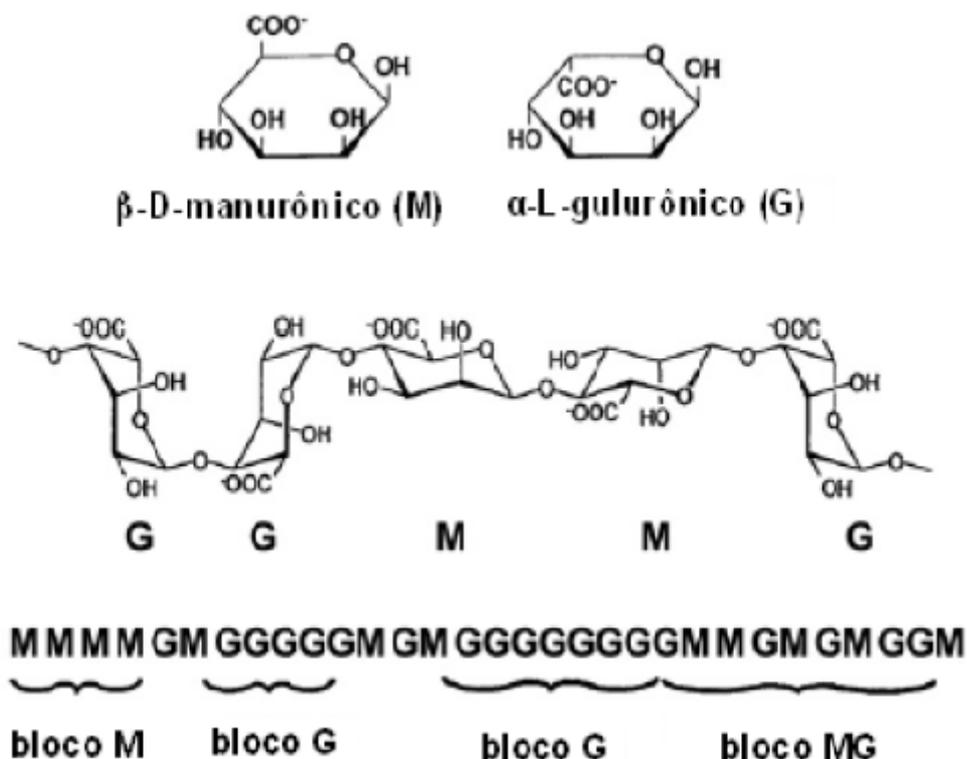


Fonte: acervo pessoal (2016).

Como a bioadsorção é um fenômeno de superfície, a presença e a química da parede celular são de grande importância no processo (WANG e CHEN, 2009). As algas vermelhas possuem a parede celular composta por ágar ou carragena juntamente com xilanos, pectina e celulose. Para a maioria das algas verdes, a parte externa de sua parede é constituída, principalmente, de substâncias pécicas e celulose (VOLESKY, 1990). A parede celular das algas marrons é composta por celulose, ácido algínico e fucoidana.

O ácido algínico (alginato) é um grupo de polissacarídeos que ocorrem como gel, predominantemente, no talo da alga, podendo constituir em até 40%, em peso seco, na parede celular da alga. Estes compostos são os principais responsáveis pela capacidade de bioadsorção das algas marrons devido à sua elevada afinidade por cátions divalentes (DAVIS *et al.*, 2003; SHENG *et al.*, 2004). O alginato é composto pelos ácidos D-manurônico e ácido L-gulurônico, ligados covalentemente e arranjados em sequência ou blocos não regulares ao longo da cadeia conforme Figura 2.2 (ADERHOLD *et al.*, 1996).

Figura 2.2 - Estrutura do alginato: monômeros G e M e distribuição dos blocos.



Fonte: adaptado de Haug, Larsen e Smidsrød (1967).

Nas algas marinhas marrons existem dois grupos responsáveis pela retirada dos metais que dependem da habilidade do grupo taxonômico: polissacarídeos éster sulfatados, com grupos SO_4^- fucoídano, carragenano, galactano e xilano e os poliuronóides, com grupos carboxila. Devido à hidrólise em condições ácidas dos polissacarídeos sulfatados, a importância desses grupos diminui após lavagens ácidas (HAMDY, 2000a).

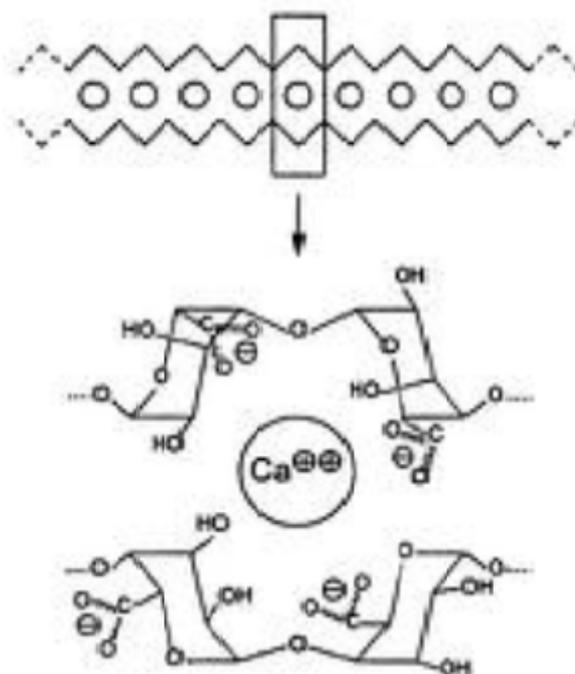
A alga *Sargassum* é constituída por polissacarídeos, alginatos de cálcio, magnésio, sódio e potássio; organizados em cadeias paralelas, estabilizadas por metais alcalinos e metais alcalino terrosos, por reações com grupos carboxila, resultando em uma rede polissacarídica forte, dando força mecânica na superfície da alga. As algas do gênero *Sargassum* possuem polissacarídeos com boa quantidade de grupos ionizáveis (grupos carboxila de ácidos manurônicos e gulurônicos). Conforme a estrutura química do bioadsorvente, as afinidades por metais podem ser diferentes dependendo da espécie e do gênero das algas. A capacidade de bioadsorção das algas marrons por íons metálicos pode alterar, conforme variações na composição do ácido algínico – principal constituinte da parede celular (KLEINUBING, 2009; DAVIS *et al.*, 2003; HAMDY, 2000b; DA COSTA e de FRANÇA, 1996). No trabalho realizado por Sheng *et al.* (2004) a ordem de afinidade das algas *Padina* sp. e *Sargassum* sp. foi a mesma: $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$; enquanto no trabalho envolvendo os mesmos metais, realizado por Raize *et al.* (2004), a sequência de afinidade para as mesmas algas, diferiu para a alga *Padina* sp. – $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ mas continuou sendo a mesma para *Sargassum* sp. – $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

A literatura mostra que a bioadsorção com algas marinhas indica o envolvimento de grupos sulfato, ácidos de fucoídano e carragena na bioadsorção do metal tóxico (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998; MCAFEE *et al.*, 2001). Sheng *et al.* (2004) mostrou o envolvimento dos grupos funcionais bivalentes carboxila, éter, alcóolicos e amino da parede celular, por análise de raios X e infravermelho das algas marrons *Padina* sp. e *Sargassum* sp. Neste estudo, os grupos sulfonato, presentes principalmente em ácidos sulfônicos de polissacarídeos como fucoídano, não apresentaram grande importância na ligação de íons bivalentes. Por outro lado, no estudo realizado por Raize *et al.* (2004), utilizando a *Sargassum vulgare*, obtiveram que os principais grupos envolvidos na bioadsorção dos metais Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} foram

carboxil, amino, sulfidrila e sulfonato. Estes grupos fazem parte dos polissacarídeos - ácidos algínicos e polissacarídeos sulfatados, proteínas e peptídeoglicana.

A razão M/G (ácido manurônico/ácido gulurônico) varia conforme a espécie da alga. A estrutura do ácido gulurônico é em zig-zag podendo acomodar, por exemplo, o íon Ca^{2+} com maior facilidade do que o ácido manurônico (Figura 2.3). O ácido gulurônico possui maior seletividade por íons metais divalentes Ca, Cu, Sr, Ba, Co do que o ácido manurônico. O ácido algínico pode ser constituído por unidades M, G e por resíduos M e G alternados. A diferença na razão M/G assim como sua distribuição influi na bioadsorção (KLEINUBING, 2009). Segundo Davis *et al.* (2003); Figueira *et al.* (2000) e Hamdy (2000b) as biomassas de *Homosira*, *Laminaria*, *Durviellaea* e *Ecklonia* possuem diferentes formas de alginatos, que seriam mais ou menos solúveis, conforme sua forma iônica. Geralmente, os íons metálicos ligam-se preferencialmente aos alginatos, provavelmente devido aos efeitos estereoquímicos dos íons maiores adaptarem-se melhor aos sítios com dois grupos ativos distintos.

Figura 2.3 - Representação da formação da estrutura “caixa de ovos”.



Fonte: adaptado de Haug *et al.* (1967).

Bertagnolli (2013) conclui que para a alga marrom brasileira *Sargassum filipendula* a maior quantidade de ácido gulurônico é encontrada no final de fevereiro, ou seja, algas coletadas ao término do verão obtiveram maior porcentagem de remoção

de íons metálicos, confirmando o obtido por Davis *et al.* (2003) nos quais maiores quantidades de ácido gulurônico no alginato favorecem a remoção de metais tóxicos.

Segundo Jalali *et al.* (2002), a *Sargassum* pode ser usada em 10 ciclos repetidos de bioadsorção e dessorção, com 98% do metal chumbo, sendo retido, sem danos significativos da biomassa. A dessorção completa da maioria dos cátions de metais tóxicos de algas marinhas como bioadsorventes pode ocorrer por pequenas quantidades de eluentes apropriados, geralmente ácidos minerais, isso também foi verificado por Amorim (2002) para o metal cromo.

Segundo Kratochvil e Volesky (1998), os alginatos de sódio e de potássio não são estáveis nas algas marinhas (*Ascophyllum nodosum* e *Sargassum fluitans*) sendo recomendados alginato de cálcio ou ácido algínico, respectivamente, para remoção de íons metálicos de águas com altas e baixas concentrações de metais. Figueira *et al.* (2000) recomendaram um pré-tratamento com Ca^{2+} visando estabilizar os alginatos de *Sargassum fluitans* na forma de ligação cruzada alginato de cálcio. O pré-tratamento com algas marinhas pareceu ser um excelente custo-eficiência (FIGUEIRA *et al.*, 2000), porém a relação entre o custo e a efetividade do processo depende da elevada estabilidade dos bioadsorventes nos ciclos de dessorção. A habilidade em manter praticamente constante a capacidade de retirada do metal após ciclos contínuos de bioadsorção e eluição com ácido é uma propriedade importante das biomassas para serem utilizadas na bioadsorção de metais tóxicos (DA COSTA e DE FRANÇA, 1996).

Em atividade produtiva, o alginato é empregado em indústrias de alimentos, cosméticos, farmacêuticas e têxteis por ter propriedades de geleificação, viscosidade e estabilidade. A produção mundial anual deste composto chegou a 23 mil toneladas, sendo produzida na Europa e Estados Unidos (MCHUGH, 2003; DRAGET e TAYLOR, 2011). Os processos de extração e purificação do alginato têm como objetivo torná-lo solúvel, visando possibilitar a remoção do mesmo da parede celular da alga (LARSEN *et al.*, 2003).

No Brasil, em particular, a abundância e a diversificação de algas ao longo da costa tornam viável o emprego destas como bioadsorventes de íons metálicos, mas este potencial ainda não é bem explorado. Recentemente, alguns pesquisadores vêm introduzindo o resíduo da extração do biopolímero alginato como material promissor para a remoção de metais em sistema monocomposto, tendo em vista que grande parte dos sítios responsáveis pela alta capacidade adsorptiva da biomassa algal permanece no resíduo mesmo após a extração do alginato, tornando válida e encorajadora a utilização

deste rejeito como bioadsorvente (CARDOSO, *et al.*, 2016; BERTAGNOLLI, *et al.*, 2014).

Portanto, optou-se por avaliar a utilização do resíduo de extração sólido-líquido do alginato da alga marinha *Sargassum filipendula* como bioadsorvente na remoção de íons zinco presente em solução aquosa diluída, por se tratar de um material de baixo custo e de pouca aplicação industrial. Para isso será investigado a capacidade adsorptiva do biomaterial buscando-se compreender os grupos funcionais e os mecanismos envolvidos na bioadsorção do íon.

2.6 BIOADSORÇÃO EM SISTEMA DE BATELADA

A utilização de um estudo batelada se torna importante para compreensão dos mecanismos de bioadsorção, de forma a fornecer características de processo como: tempo de saturação do bioadsorvente (resíduo de extração), dados relacionados à eficiência, afinidade e espontaneidade (endotérmico ou exotérmico). Para a validação da pesquisa e comparação entre diferentes bioadsorventes, modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais de cinética e de equilíbrio a fim de contribuir com informações construtivas do processo.

2.6.1 Cinética do Processo e Modelos Cinéticos

A cinética de um processo de adsorção é uma das etapas mais importantes para a avaliação de uma bioadsorção de determinado soluto, sendo um estudo que envolve a análise da velocidade em que o soluto é adsorvido pelo adsorvente, revelando comportamentos importantes do processo. Algumas condições do sistema (como temperatura e pH) devem permanecer constante, durante todo o processo.

O comportamento da cinética de adsorção no sistema líquido-sólido fornece informações sobre o mecanismo de sorção e determina o tempo de contato adsorvente-adsorbato, permitindo prever a taxa na qual determinado composto é removido da fase fluida e, ainda projetar adequadamente o sistema de tratamento (HO e MCKAY, 1999). Outra informação importante é que o estudo cinético auxilia na definição do sistema dinâmico, ou seja, determina se é viável o processo em leito fixo ou a utilização de outro sistema dinâmico (QIU, 2009).

Normalmente após estabelecer um modelo cinético, deve-se determinar qual comportamento é responsável pela taxa de reação (difusão externa ou difusão interna). Esta taxa geralmente é alta na superfície, quando se trata de um catalisador ou um material adsorvente poroso, portanto tem-se uma grande resistência à transferência de massa e calor. Os modelos cinéticos podem ser classificados em diferentes grupos, dependendo do tipo de mecanismo envolvido no processo de adsorção (RUTHVEN, 1984).

A capacidade de adsorção é um parâmetro que fornece informações sobre o potencial adsorvente do material, sendo empregado tanto em modelos cinéticos como em modelos de equilíbrio. Esta capacidade adsorvente $q(t)$ (mmol/g) pode ser calculada pela Equação 2.1, considerando um sistema em batelada com concentração inicial C_0 (mmol/L) até a concentração de equilíbrio $C(t)$ (mmol/L) no tempo final da adsorção t (min), volume constante V (L) e massa de adsorvente constante m (g).

$$q(t) = (C_0 - C(t)) \frac{V}{m} \quad (2.1)$$

2.6.1.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

O modelo de pseudoprimeira ordem é aplicado quando há resistência à camada limite do sólido por parte do soluto. Para este caso a remoção dos íons metálicos é dada pela Equação 2.2 (LAGERGREN, 1898).

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_{eq} - q(t)) \quad (2.2)$$

Sendo que q_{eq} é a quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mmol/g); $q(t)$ é a quantidade de metal adsorvido no tempo t (mmol/g); t é o tempo (min) e k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}).

Resolvendo a Equação 2.2 por separação de variáveis e sabendo que no tempo inicial não há concentração de íons no adsorvente, obtém-se a Equação 2.3 (LAGERGREN, 1898).

$$\ln(q_{eq} - q(t)) = \ln(q_{eq}) - k_1 \cdot t \quad (2.3)$$

Sendo utilizada na forma da Equação 2.4.

$$q(t) = q_{eq}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.4)$$

2.6.1.2 Modelo de pseudossegunda ordem

Baseado na capacidade de adsorção da fase sólida o modelo cinético de pseudossegunda ordem relata o comportamento do processo em toda faixa de tempo de contato entre soluto e bioadsorvente. Este modelo é representado pela Equação 2.5 (HO e McKAY, 1998).

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{eq} - q(t))^2 \quad (2.5)$$

Sendo que k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem (g/mmol.min).

Resolvendo a Equação 2.5 obteve-se a Equação 2.6.

$$\frac{q(t)}{q_{eq}} = \frac{k_2 q_{eq} t}{(1 + k_2 q_{eq} t)} \quad (2.6)$$

2.6.1.3 Modelo de difusão intrapartícula

No caso deste modelo, a difusão ocorre no sólido, seja por transporte no poro ou na superfície. O modelo de Weber e Morris (1963) assume que a adsorção é controlada por três etapas: a primeira é linear e referente à resistência externa e adsorção na superfície; a segunda, a difusão intrapartícula, onde a difusão tem uma razão limitada; e a terceira, a difusão diminui devido à baixa concentração de adsorbato na solução e locais de adsorção menos disponíveis.

O modelo considera que a difusão é controlada somente pela transferência de massa intrapartícula, de acordo com a Equação 2.7.

$$q(t) = k_i t^{0,5} \quad (2.7)$$

Tal que k_i é o parâmetro característico da taxa do processo (mmol/g.min^{0,5}).

O parâmetro k_i é dependente do processo de adsorção e pode ser obtido através do gráfico de q em função de $t^{0,5}$ que fornece uma reta de inclinação k_i . Na presença de multilinearidade, ocorre duas ou mais etapas limitantes, observa-se uma etapa de adsorção rápida, referente à adsorção externa e uma segunda etapa gradual referente à difusão intrapartícula, sendo esta a nova etapa limitante. Para este caso, deve-se utilizar a Equação 2.8.

$$q(t) = k_i t^{0,5} + c \quad (2.8)$$

Em que o valor de c fornece uma aproximação da espessura da camada limite.

2.6.1.4 Modelo de Boyd

O modelo de Boyd *et al.* (1947) é utilizado para avaliar se o processo apresenta como etapa limitante a difusão externa (caminho do soluto até a camada limite dos poros do bioadsorvente) ou a intrapartícula (interior dos poros). Este modelo é representado pela Equação 2.9 e a Equação 2.10.

$$F = \frac{q(t)}{q_{eq}} \quad (2.9)$$

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \exp(-B_t) \quad (2.10)$$

Sendo que F é a fração do soluto adsorvido no tempo; t e B_t são os parâmetros da função F .

A Equação 2.10 pode ser reescrita na forma da Equação 2.11.

$$B_t = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (2.11)$$

Os valores obtidos de B_t são dispostos em gráficos em função de t . A reta passando pela origem indica que a etapa limitante é interna aos poros, caso contrário, a difusão externa controla o processo (AHMAD *et al.*, 2012). Pelo coeficiente angular da reta é determinado o coeficiente de difusividade efetiva, D_i (cm²/s), conforme Equação 2.12 (SARKAR, 2003).

$$\alpha = \frac{\pi^2 D_i}{r^2} \quad (2.12)$$

Em que α é o coeficiente angular da reta e r é o raio médio das partículas do adsorvente, considerando formato esférico.

2.6.1.5 Modelo de transferência de massa em filme externo

O modelo de transferência de massa em filme externo assume que o soluto é adsorvido até atingir o equilíbrio com o filme formado na superfície do adsorvente, ou seja, a cinética do processo é governada pela transferência de soluto da fase líquida até a “porta” dos poros do material adsorvente. A concentração de equilíbrio neste filme externo varia com o tempo (SILVA, 2013).

Algumas hipóteses foram tomadas para desenvolvimento deste modelo (PURANIK *et al.*, 1999):

- a superfície do adsorvente é considerada uniforme;
- a concentração do soluto é distribuída de maneira homogênea;
- a difusão intrapartícula é desprezada devido ao fato da adsorção acontecer na superfície;
- o equilíbrio entre o soluto e a interface é estabelecido rapidamente;
- o volume do sistema permanece constante e
- necessidade da utilização de um modelo de isoterma (Langmuir) para resolução das equações.

Este modelo é descrito pela Equação 2.13.

$$\frac{dC}{dt} = -K_{TM}a(C(t) - C_I(t)) \quad (2.13)$$

Sendo que $C_I(t)$ é a concentração do adsorbato no filme adjacente à superfície (mmol.L^{-1}); K_{TM} é o coeficiente de transferência de massa da fase líquida (min^{-1}) e a é a área superficial específica do adsorvente por unidade de volume do sistema ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$).

Derivando a Equação 2.1 e substituindo na Equação 2.13, obtém-se um modelo que relaciona variação da quantidade de massa adsorvida com o coeficiente de transferência de massa descrita pela Equação 2.14.

$$\frac{dq}{dt} = \frac{K_{TM}a(C(t) - C_I(t))V}{m} \quad (2.14)$$

A diferenciação do modelo de Langmuir apresentado no item 2.6.2.1 que descreve isotermas de adsorção é utilizada para descrever a variação da massa adsorvida com o tempo representado pela Equação 2.15.

$$\frac{dq}{dt} = \frac{q_{max}K}{(1+KC_I(t))^2} \cdot \frac{dC_I(t)}{dt} \quad (2.15)$$

Substituindo a Equação 2.15 na Equação 2.14 obtém-se o modelo cinético para transferência de massa em filme externo dada pela Equação 2.16.

$$\frac{dC_I}{dt} = \frac{K_{TM}aV}{mq_{max}K} (1 + KC_I(t))^2 (C(t) * C_I(t)) \quad (2.16)$$

As Equações 2.14 e 2.16 são determinantes para este modelo cinético e podem ser resolvidas numericamente, sendo as condições iniciais de concentração $C(t)$ e $C_I(t)$ nulas para o tempo igual a zero.

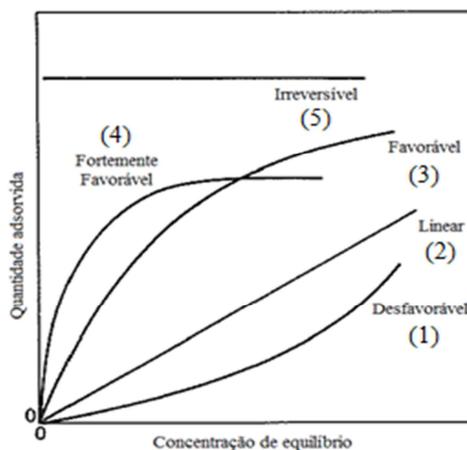
2.6.2 Isotermas de Adsorção e Modelos de Equilíbrio

Vários são os modos de representação de isotermas de adsorção que fornecem informações sobre o mecanismo do processo, a natureza das forças entre adsorvente e adsorvido, além da natureza dos sólidos de estudo (homogêneo-heterogênea). As isotermas geradas permitem avaliar a quantidade máxima adsorvida de uma dada espécie em determinadas condições de temperatura, sendo de grande importância na otimização de processos adsorptivos.

Isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a quantidade de íons adsorvidos e a pressão no caso de gases ou a concentração em líquidos na fase fluida em temperatura constante.

As isotermas de adsorção mais comumente utilizadas consideram o tipo de adsorção, as forças predominantes, as características físico-químicas dos íons metálicos e as propriedades do sistema, as isotermas assumem as formas representadas na Figura 2.4.

Figura 2.4 - Isotermas de adsorção.



Fonte: adaptado de McCabe *et al.* (2000).

A curva de aspecto linear (2) consiste na participação constante do íon metálico entre a solução e o adsorvente; regiões de diferentes graus de solubilidade no adsorvente favorecem este tipo de curva. As curvas (3) e (4) são consideradas favoráveis e extremamente favoráveis, respectivamente. Em ambos os casos baixas concentrações de soluto, tem-se uma alta capacidade de adsorção e a afinidade do adsorvido e adsorvente é grande. Um caso particular ocorre para isoterma irreversível (5) onde a mudança de

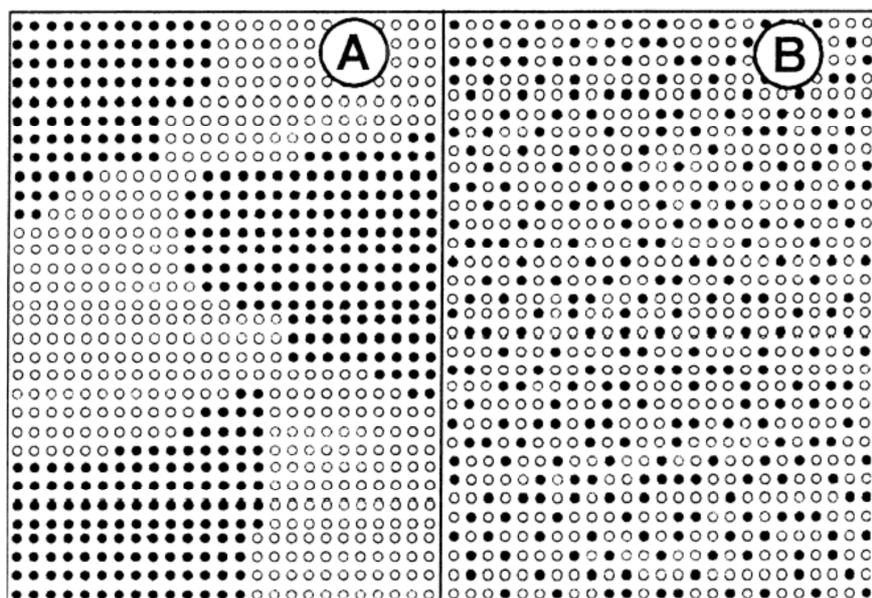
concentração não altera a capacidade de adsorção. As isotermas desfavoráveis (1) ocorrem quando em elevadas concentrações não há uma adsorção pertinente.

Em uma adsorção sólido-líquido, os modelos de adsorção podem ser divididos em relação ao tipo de sólido (homogênea ou heterogênea), sendo que o primeiro considera que o sólido é constituído por apenas um ou dois tipos de sítios ativos, com diferentes energias adsorptivas como demonstrado na Figura 2.5A. Já no processo de adsorção em superfícies heterogêneas, a topografia dos sítios de adsorção na superfície dos sólidos é o aspecto relevante e randômico.

Segundo Jaroniec e Madey (1988) há vários tipos de modelos de topografia adotados na modelagem de superfícies heterogêneas, conforme representados na Figura 2.5. Um exemplo de modelos em superfícies heterogêneas é denominado "patchwise" e apresenta distribuição randômica, sendo o primeiro sugerido por Langmuir. Este modelo é considerado o mais simples, onde o adsorvente é composto de um número de áreas com mesma capacidade de adsorção, totalmente independentes entre suas vizinhanças levando a um comportamento equivalente a faces cristalinas separadas. Já o segundo modelo "randômico", assume uma distribuição desordenada de sítios, com diferentes energias adsorptivas, sobre a superfície do sólido.

Dentre os modelos de isotermas usuais para ajuste dos dados experimentais de adsorção, destacam-se o de Langmuir (1918) e de Freundlich (1926).

Figura 2.5 - Representação esquemática dos diferentes modelos para superfície heterogênea: A- "patchwise", B- Randômica.



Fonte: Charmas e Leborá (2000).

2.6.2.1 Modelo de Langmuir

Este é um dos modelos mais simples de isotermas de adsorção, sendo conhecido como modelo de adsorção idealizado (RUTHVEN, 1984). As isotermas de Langmuir consideram as seguintes hipóteses:

- a superfície do sólido é constituída por um número finito de sítios de adsorção nos quais os íons metálicos são adsorvidos;
- cada sítio tem a capacidade de adsorver apenas uma molécula;
- todos os sítios possuem a mesma energia adsortiva e
- não existem interações entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

Obedecendo a estas condições, pode-se deduzir matematicamente pela termodinâmica estatística as isotermas de Langmuir, sendo o modelo representado pela Equação 2.17.

$$q_{eq} = \frac{q_{max}kC(t)}{1+kC(t)} \quad (2.17)$$

Sendo que q_{eq} é a quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mmol/g); q_{max} é a quantidade máxima de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mmol/g); $C(t)$ é a concentração quando a adsorção entra em equilíbrio (mmol/L) e k é a constante de equilíbrio de Langmuir (L/mmol).

Os parâmetros k e q_{max} têm significado físico sendo o único meio de comparação entre adsorventes diferentes, refletindo a natureza do material adsorvente. O parâmetro K representa a razão entre a taxa de adsorção e a de dessorção, sendo que valores elevados deste indicam forte afinidade dos íons pelo adsorvente, enquanto q_{max} representa o número total de sítios disponíveis no sólido adsorvente (LANGMUIR, 1918).

Para caracterizar o tipo de isoterma, pode-se avaliar a constante adimensional R_L calculada pela Equação 2.18.

$$R_L = \frac{1}{1+kC_0} \quad (2.18)$$

Quando $R_L > 1$, o equilíbrio é desfavorável, para $R_L = 1$ o equilíbrio é linear, quando $0 < R_L < 1$ o equilíbrio é favorável e para $R_L = 0$ o equilíbrio é irreversível.

2.6.2.2 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que considera as seguintes hipóteses (DAVIS *et al.*, 2003; MOURA, 2012):

- estrutura em multicamada e não prevê a saturação da superfície;
- considera-se o sólido heterogêneo, aplicando uma distribuição exponencial para caracterizar os diferentes sítios de adsorção;
- diferentes energias adsorptivas, a depender do sítio e
- não é linear em baixa concentração, mesmo permanecendo côncavo ao eixo de concentração.

A Equação 2.19 representa o modelo de Freundlich.

$$q_{eq} = K' C(t)^{1/n} \quad (2.19)$$

Sendo que K' é a constante de Freundlich, relacionada à capacidade de máxima de adsorção do sólido (mmol/g) e n é a constante adimensional relacionada à intensidade de adsorção.

A intensidade do expoente n fornece informação relativa à condição favorável sobre o processo, em que valores de n inferiores a 1 indicam adsorção favorável (TREYBAL, 1988).

2.6.2.3 Modelo de Dubinin-Radushkevich

Várias hipóteses são assumidas nos modelos de Langmuir e Freundlich, tornando-os muitas vezes insuficientes para a compreensão da adsorção química e física (VELI e ALYÜZ, 2007). Dessa maneira o modelo de Dubinin-Radushkevich (1960) (D-R) vem sendo utilizado como complemento em processos de bioadsorção em algas (BAKATULA *et al.*, 2014; JAYAKUMAR *et al.*, 2014), sendo representado pela Equação 2.20.

$$\ln q_{eq} = \ln q_{max} - \beta \epsilon p^2 \quad (2.20)$$

A hipótese de uma superfície homogênea e potencial de bioadsorção não é admitida por este modelo. Na isoterma de D-R estão relacionadas duas constantes β e ϵp ; a primeira está associada à energia livre de adsorção (AKAR *et al.*, 2009; SLJIVIC

et al., 2009; DUBEY e GUPTA, 2005; HO *et al.*, 2002), enquanto ϵp é o potencial de Polanyi dado pela Equação 2.21 que está relacionado à concentração de equilíbrio da espécie química.

$$\epsilon p = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c(t)} \right) \quad (2.21)$$

A energia livre é determinada pela Equação 2.22.

$$E = (-2\beta)^{-0,5} \quad (2.22)$$

Sendo que R é a constante dos gases ideais (J/mol.K); T é a temperatura (K); ϵp é o potencial de Polanyi e β é a constante associada à energia livre de sorção (E) (mol^2/J^2).

O valor de E indica o tipo de adsorção envolvida no processo. Valores menores que 8 kJ/mol indicam adsorção física e valores entre 8 e 16 kJ/mol indicam presença de troca iônica formando ligações fortes, conseqüentemente envolve uma adsorção química (RIEMANN e WALTON, 1970).

2.6.3 Estudo Termodinâmico

Algumas grandezas termodinâmicas como variação de energia de Gibbs (ΔG), variação de entalpia (ΔH) e variação de entropia (ΔS) são capazes de determinar características do processo. Na Tabela 2.6 estão listadas as contribuições de cada grandeza termodinâmica para o entendimento do processo.

Tabela 2.6 - Contribuições de cada grandeza termodinâmica.

ΔH	ΔS
$\Delta H < 0$ exotérmico/fisissorção	$\Delta S > 0$ há afinidade
$\Delta H > 0$ endotérmico/quimissorção	$\Delta S < 0$ não há afinidade

Fonte: Srivastava *et al.* (1989).

A relação entre energia de Gibbs e a constante de equilíbrio (k) é dada pela Equação 2.23.

$$\Delta G = -RT \ln k \quad (2.23)$$

E k é descrito pela Equação 2.24 (BARAL *et al.*, 2009).

$$k = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \quad (2.24)$$

Sendo que C_0 é a concentração inicial de soluto em solução (mmol/L); C_e é a concentração quando a adsorção entra em equilíbrio (mmol/L); k é a constante de equilíbrio; R é a constante universal dos gases ideais (J/mol.K) e T é a temperatura (K).

As mudanças de entalpia e entropia estão relacionadas pela da Equação 2.25.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.25)$$

Em que $\Delta G > 0$ indica que o processo não é espontâneo e $\Delta G < 0$ indica um processo espontâneo.

Assim, combinando-se as Equações 2.23 e 2.25 e assumindo concentrações suficientemente baixas, nas quais a Lei de Henry é válida, obtém-se a Equação 2.26 (OLGUN e ATAR, 2012).

$$\ln k = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.26)$$

Logo, ao plotar $\ln k$ em função de $1/T$, pode-se obter os valores das variações de entalpia e entropia do processo, através dos coeficientes linear ($\Delta S/R$) e angular ($-\Delta H/R$).

2.7 BIOADSORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO DE LEITO FIXO

Em um estudo de adsorção em batelada a saturação varia apenas com o tempo (SÁNCHEZ *et al.*, 1999), portanto torna-se importante o estudo dinâmico, já que a saturação de uma coluna de adsorção varia simultaneamente com o tempo, espaço e comprimento da coluna, refletindo melhor o comportamento real do processo por envolver fluxo de líquido e transferência de massa complexa (VOLESKY, 2001).

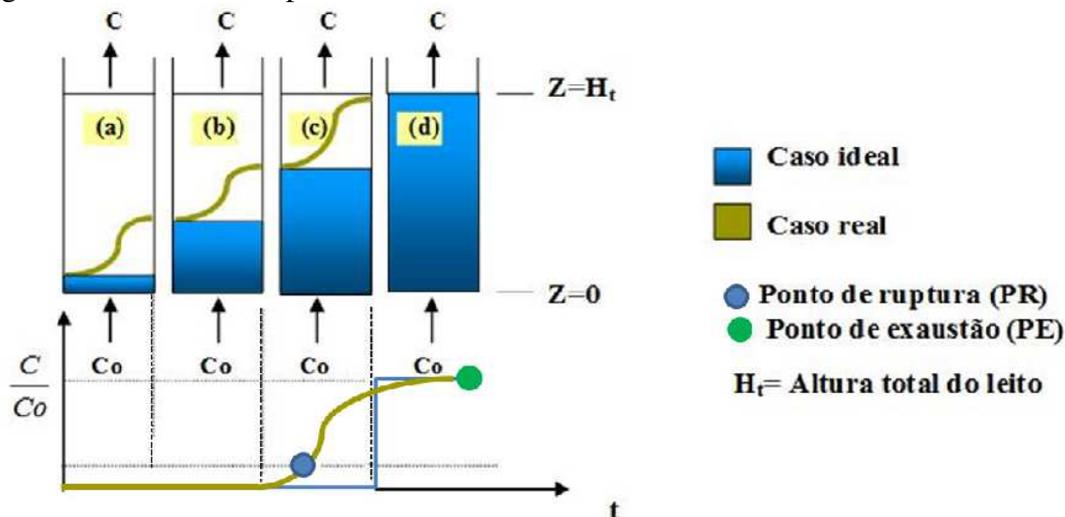
Sistema de leito fixo é a configuração mais economicamente viável para processos contínuos, por necessitar de pequenos espaços, operações simples, possibilidade de tratamento de grandes volumes de efluentes de forma contínua e a capacidade de acomodar variações na concentração de alimentação dos íons metálicos (VALDMAN *et al.*, 2001; COSTA, 1998). Diversas são as aplicações desta técnica sendo elas, purificação do ar, desidratação de gases e líquidos, recuperação de compostos valiosos na mineração, remoção de componentes tóxicos e corantes, dentre outros. Algumas características são importantes para determinar a eficiência da coluna e

avaliar seu custo, tais como: velocidade do fluido, dimensões da coluna e propriedades da partícula (TREYBAL, 1981).

A curva de ruptura de um sistema dinâmico é a forma mais usual para avaliar o desempenho do leito fixo, portanto os primeiros passos para projetar uma coluna de adsorção é selecionar o adsorvente, para que sejam obtidas informações sobre a transferência de massa e o equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato. Características importantes são mostradas pela curva de ruptura, como sua forma e o tempo para atingir a saturação, determinando assim a resposta dinâmica desta operação (McCABE, 2000). Para a construção de uma curva de ruptura são necessários os dados de concentrações dos íons metálicos na entrada e na saída da coluna em determinados tempos. Com estes valores pode-se construir uma curva de ruptura (C/C_0) em função do tempo (t) de escoamento. Algumas condições de operação devem ser respeitadas como a propriedade do sólido e a concentração de alimentação (HELFFERICH, 1995).

A Figura 2.6 apresenta um esquema de curva de ruptura.

Figura 2.6 - Curva de ruptura em uma coluna de leito fixo.



Fonte: Adaptada de Barros *et al.* (2001).

Em um processo dinâmico em leito fixo, a maior transferência de massa ocorre no início da coluna. Após um tempo, ocorre a saturação de íons metálicos deste adsorvente na entrada e subsequentemente os níveis no interior da coluna recebem a maior parte da transferência de massa, até a saturação completa do adsorvente. O Ponto de Ruptura (PR) acontece quando começa-se a observar a presença de adsorbato na saída da coluna. Em geral, esta variável é calculada quando a concentração de saída (C) atinge um valor próximo a 5% da concentração inicial (C_0). Já o Ponto de Exaustão

(PE) ocorre quando a concentração de saída da coluna atinge o valor próximo de 95% da concentração de entrada da coluna, demonstrando assim a total saturação do adsorvente.

Um dos principais parâmetros de uma curva de ruptura é chamado de zona de transferência de massa (*ZTM*), sendo a região em que é verificada a maior remoção do componente em estudo. Esta *ZTM* depende da temperatura, da concentração do componente, da vazão, das taxas de transferência de massa, conseqüentemente da variação da isoterma de equilíbrio e pode ser representada pela Equação 2.27 (McCABE *et al.*, 2000).

$$ZTM = \left(1 - \frac{q_u}{q_t}\right) \cdot H_t \quad (2.27)$$

Em que q_u é a capacidade de remoção até o ponto de ruptura; q_t é a capacidade de remoção até a saturação e H_t é a altura do leito (cm).

Para o cálculo de *ZTM* necessita-se calcular outros parâmetros como a capacidade de remoção até o ponto de ruptura (q_u) e até a saturação (q_t) dadas pelas Equações 2.28 e 2.29, respectivamente.

$$q_u = \left(\frac{C_0 Q}{m}\right) * \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (2.28)$$

$$q_t = \left(\frac{C_0 Q}{m}\right) * \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (2.29)$$

Sendo que C_0 é a concentração inicial de soluto em solução (mmol/L); C é a concentração do adsorvato no instante t (mmol/L); Q é a vazão do sistema (mL/min); m é a massa de adsorvente presente na coluna (g); t_r é o tempo de ruptura obtido experimentalmente no leito (min) e t_s é o tempo de saturação obtido experimentalmente no leito (min).

São feitos os cálculos de dois diferentes tipos de porcentagem de remoção, sendo o primeiro a porcentagem de remoção total no leito ($\%Rem_t$) que leva em consideração a capacidade de remoção até o tempo de saturação (q_t) e o segundo a porcentagem de remoção útil do leito ($\%Rem_u$) que depende da capacidade de remoção até o tempo de ruptura (q_u), dados pelas Equações 2.30 e 2.31, respectivamente.

$$\%Rem_t = \frac{q_t m}{C_0 Q t_s} * 100 \quad (2.30)$$

$$\%Rem_u = \frac{q_u m}{C_0 Q t_r} * 100 \quad (2.31)$$

Para o caso de ciclos de dessorção devem ser calculadas também a quantidade de íons metálicos eluída (q_{el}) e a porcentagem de eluição ($\%E$), conforme as Equações 2.32 e 2.33, respectivamente.

$$q_{el} = \frac{Q}{m} \int_0^t C_{el} dt \quad (2.32)$$

$$\%E = \frac{q_{el}}{q_t} * 100 \quad (2.33)$$

Sendo que C_{el} é a concentração de íon metálico na solução final após a eluição do bioadsorvente da coluna para um tempo t determinado.

2.8 MODELOS MATEMÁTICOS EM LEITO FIXO

O desenvolvimento de modelos matemáticos utilizando métodos numéricos é imprescindível para ampliar um leito fixo de escala laboratorial em industrial, principalmente por variarem os perfis de concentração na fase sólida e na líquida com o espaço e o tempo, não operando em estado estacionário (HAMDAOUI, 2009).

Normalmente há dois tipos de mecanismos que controlam a taxa de adsorção de íons metálicos (r , mmol/L.min), sendo a transferência de massa externa, ocorrendo entre o adsorvato e a camada limite da superfície do adsorvente ou a difusão intrapartícula ocorrendo entre a camada limite na superfície e os intraporos do material. Em alguns casos, ambos os mecanismos são fundamentais para o processo de adsorção. Assim, um balanço material entre as fases sólida e líquida em um sistema de leito fixo é descrito pela Equação 2.34 (AKSU e GÖNEN, 2004).

$$\varepsilon \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) + U_0 \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right) + r = D_f \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (2.34)$$

Sendo que C é a concentração de adsorvato na solução (mmol/L); z é a altura do leito (cm); ε é a porosidade do leito; U_0 é a velocidade superficial (cm/min) e D_f é o coeficiente de difusividade (cm²/min).

Ao se observar a Equação 2.34 verifica-se a dificuldade matemática de resolução de uma equação diferencial parcial, já que além de depender da ordem da equação, depende também fortemente do número de variáveis independentes envolvidas. Por esta razão, modelos mais simplificados são propostos para prever a

adsorção em leito fixo, nos quais a principal diferença é o tipo de cinética adotada pelo modelo.

2.8.1 Modelo de Bohart e Adams

O trabalho original feito por Bohart e Adams (1920) era a princípio um sistema para adsorção de gases em carvão ativado, mas após testes na adsorção de sólidos e líquidos foi possível observar uma abordagem geral para a adsorção. As equações fundamentais deste modelo descrevem a relação entre C/C_0 em função de t em um sistema de leito fixo. Este modelo considera que a taxa de adsorção é proporcional tanto à capacidade de adsorver do sólido em estudo e a concentração das espécies sorvente (íons metálicos), sendo um modelo utilizado para a descrição da parte inicial da curva de ruptura. A Equação de Bohart e Adams é apresentada pela Equação 2.35.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{e^{kC_0(t-\frac{z}{v})}}{e^{kC_0(t-\frac{z}{v})} + e^{\frac{kq_0z}{v}(\frac{1-\varepsilon_L}{\varepsilon_L})-1}} \quad (2.35)$$

Em que C é a concentração do íon metálico na saída do leito (mmol/L); C_0 é a concentração do íon metálico na entrada do leito (mmol/L); z é a altura do leito (cm); t é o tempo de operação pré-determinado através de testes preliminares (min); v é a velocidade do fluxo (cm/min); k é a constante cinética de adsorção (L/mmol.min); q_0 é a capacidade de adsorção de íon metálico por grama de adsorvente (mmol/g) e ε_L é a porosidade do leito.

2.8.2 Modelo de Clark

O modelo de Clark (1987) é uma combinação entre a equação de Freundlich (Equação 2.19) e o conceito de transferência de massa (Equação 2.36)

$$U_0 \frac{dC}{dz} = k(C - C_{eq}) \quad (2.36)$$

Que combinados dão origem ao modelo dado pela Equação 2.37 (AKSU e GÖNEN, 2004).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{[1 + A_c \cdot \exp(-r_m \cdot t)]^{\frac{1}{n-1}}} \quad (2.37)$$

Sendo U_0 a velocidade superficial (cm/min), n a constante de Freundlich; C a concentração do íon metálico na saída do leito (mmol/L); C_0 a concentração do íon metálico na entrada do leito (mmol/L); A_c a constante de Clark e r_m o coeficiente de transferência de massa (1/mg).

Com o aumento da altura de um leito fixo, há maior disponibilidade de sítios ativos disponíveis para interações, reduzindo assim a taxa de transferência de massa. Portanto, este modelo pode ser adequado para leitos fixos de menor altura possível.

2.8.3 Modelo de Thomas

Este modelo fez considerações que auxiliam na resolução da Equação 2.34. No caso do modelo de Thomas (1944) foram adotadas as seguintes aproximações:

- propriedades físicas constantes do adsorvato e do adsorvente;
- a difusão intrapartícula e a resistência externa a transferência de massa são desprezíveis;
- temperatura e pressão constantes durante todo o processo;
- dispersão axial e radial desprezíveis na coluna e
- a adsorção no equilíbrio é descrito pelo modelo de Langmuir.

Portanto a solução analítica encontrada para a Equação 2.34 é apresentada pela Equação (2.38).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{TH}(q_{TH}m - C_0Qt)}{Q}\right)} \quad (2.38)$$

Tal que K_{TH} é a constante cinética de Thomas (L/mmol.min); q_{TH} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mmol/g); C_0 é a concentração de entrada do íon metálico no leito fixo (mmol/L); C é a concentração de saída do íon metálico no leito fixo (mmol/L); Q é a vazão do sistema (mL/min) e t é o tempo de operação pré-determinado (min).

2.8.4 Modelo de Yan

O modelo desenvolvido por Yan (2001) tem como intuito minimizar erros encontrados no modelo de Thomas (1944), especificamente para tempos de operações curtos e longos (CHIVOLA *et al.*, 2012). Este modelo é descrito pela Equação 2.39.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1+(Bt)^A} \quad (2.39)$$

Sendo que C é a concentração do íon metálico na saída do leito (mmol/L); C_0 é a concentração do íon metálico na entrada do leito (mmol/L) e t é o tempo de operação pré-determinado (min). Os parâmetros A e B são ajustáveis e representados pelas Equações 2.40 e 2.41.

$$A = \frac{K_y C_0}{Q} \quad (2.40)$$

$$B = \frac{Q^2}{K_y q_y m} \quad (2.41)$$

Sendo que q_y é a capacidade máxima de adsorção (mg/g); K_y é a constante cinética do modelo de Yan (L/min.mg) e m é a massa de adsorvente (g); Q é a vazão do sistema (mL/min).

2.8.5 Modelo de Yoon e Nelson

Este modelo baseia-se na suposição de que a taxa de redução da probabilidade de adsorção para cada molécula de adsorvato é proporcional à probabilidade de adsorção do adsorvato e a probabilidade de avanço do adsorvido no adsorvente (AKSU e GÖNEN, 2004).

O modelo Yoon e Nelson (1984) não é apenas menos complicado do que outros modelos, mas também não requer dados detalhados sobre as características do adsorbato, o tipo de adsorvente e as propriedades físicas do leito de adsorção (AKSU e GÖNEN, 2004).

Este modelo é comumente utilizado para descrever sistemas de leito fixo e é matematicamente análogo à equação que representa o modelo de Thomas (CALERO *et al.*, 2009) e é descrito pela Equação 2.42.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1+\exp[K_{YN}(\tau-t)]} \quad (2.42)$$

Sendo: K_{YN} é a constante cinética do processo (1/min); C_0 é a concentração inicial do íon metálico de entrada no leito fixo (mmol/L); C é a concentração de saída do íon metálico no leito fixo (mmol/L); t é o tempo de operação pré-determinado (min) e τ é o tempo necessário para que o adsorvente chegue em 50% da sua saturação (min).

Utilizando o valor de τ pode-se calcular também o valor da capacidade máxima de adsorção do adsorvente q_{YN} (mg/g), através da Equação 2.43.

$$q_{YN} = \frac{\tau C_0 Q}{m} \quad (2.43)$$

Em que Q é a vazão do sistema (mL/min) e m é a massa de adsorvente na coluna de leito fixo (g).

Para finalizar, todos os experimentos e modelos relacionados neste capítulo foram testados a fim de determinar a viabilidade da bioadsorção de íons zinco em resíduo de extração de alginato de uma alga abundante no litoral brasileiro (*Sargassum filipendula*), foco deste trabalho.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordados os materiais e metodologias utilizados para desenvolvimento da pesquisa. Serão descritos todos os materiais e soluções utilizados, os procedimentos dos ensaios experimentais da bioadsorção de zinco em resíduo de extração e a caracterização do bioadsorvente para avaliação do processo.

3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

3.1.1 Material

Para o estudo de bioadsorção de zinco foram empregados os seguintes materiais:

- Resíduo da extração de alginato da alga marrom *Sargassum filipendula*;
- Nitrato de Zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pureza 99,9%) como fonte de zinco para soluções, Synth (Brasil);
- Ácido Nítrico (HNO_3 pureza 65%), Synth (Brasil);
- Ácido Acético (CH_3COOH pureza 99,88%), Dinâmica (Brasil);
- Hidróxido de Amônio (NH_4OH pureza 25,43%), Dinâmica (Brasil);
- Ácido clorídrico (HCl pureza 37,1%), Dinâmica (Brasil);
- Formaldeído (HCHO pureza 37,84%), Dinâmica (Brasil);
- Carbonato de Sódio (Na_2CO_3 pureza 99,96%), Dinâmica (Brasil);
- Solução padrão Titrisol de zinco com concentração 1000 ppm, Merck (Alemanha);
- Água destilada e deionizada;
- Água Mili-Q, Millipore (Brasil);
- Acetato de amônio ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$ pureza 98,7%), Dinâmica (Brasil).

3.1.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados nas etapas experimentais foram:

- Balança analítica, Ohaus (EUA);
- Agitador magnético, Tecnal (Brasil);
- pHmetro, Oakton (Brasil);
- Pipeta volumétrica Nichipet EX, Nichiryo (EUA);
- Centrífuga, Centurion Scientific (Reino Unido);
- Espectrofotômetro de absorção atômica AA-7000, Shimadzu (Japão);
- *Shaker*, Jeio Tech (Coréia do Sul);
- Coluna de vidro;
- Bomba peristáltica, Masterflex (EUA);
- Coletor automático FC203 *Fraction Collector*, Gilson (EUA);
- Fisissorção por N₂ (BET), Quantachrome Instruments (EUA);
- Porosímetro de mercúrio, Micromeritics (EUA);
- Picnômetro a gás hélio, Micromeritics (EUA);
- pH_{zpc}, Anton Paar (Áustria);
- Microscopia eletrônica de varredura com sistema de espectroscopia de raio-X por energia dispersiva (MEV-EDX), modelo LEO 440i;
- Espectrômetro de análise na faixa de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) Thermo Scientific, modelo 6700.

3.2 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS DE ESTUDO

3.2.1 Solução de Zinco

O ensaio da bioadsorção do zinco foi realizado com soluções sintéticas de nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ pureza 99,9%) em água Mili-Q. As concentrações iniciais e finais de cada solução foram determinadas utilizando espectrofotometria de absorção atômica.

3.2.2 Bioadsorvente

3.2.2.1 Preparo da alga marinha e extração do alginato

A alga marrom *Sargassum filipendula* foi coletada na Praia das Cigarras, São Sebastião – SP. A alga após lavagem foi triturada e submetida a extração do alginato. A extração do alginato foi baseada no método proposto por McHugh (1987), em que 15 g de *Sargassum filipendula* foram colocadas em contato com 500 mL de formaldeído a 0,4% durante 30 minutos. Este procedimento tem como finalidade retirar os compostos fenólicos e clarificar o material.

Para retirada de compostos fenólicos ainda presentes, o material foi lavado com água deionizada sendo adicionados 500 mL de ácido clorídrico 0,1 M, sob agitação por 2 horas. Após essa primeira etapa de purificação, foi realizada a extração com 350 mL de carbonato de sódio 2%, sob agitação durante 5 horas à temperatura de 60°C. O material extraído consistiu de uma mistura viscosa que foi filtrada a vácuo, obtendo o alginato contido no filtrado e o resíduo de primeira extração. Uma nova extração foi feita a fim de verificar se o resíduo com menos alginato ainda mantém a capacidade de remoção de diversos íons metálicos. Os mesmos métodos com quantidade proporcionais de carbonato de sódio foram utilizados nesta segunda extração. O alginato de ambas as extrações foram precipitados com etanol na proporção 1:1 v/v. Segundo Gomez *et al.* (2009), a extração do alginato com etanol leva a um melhor rendimento e propriedades reológicas com um menor número de etapas de extração.

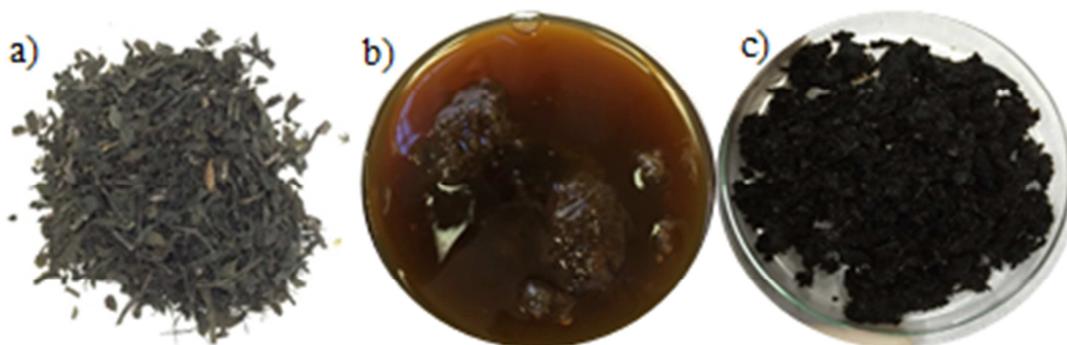
O resíduo apresenta em sua estrutura grupos funcionais e biopolímeros com capacidade para remoção de metais e, portanto, foi considerado para avaliação do seu potencial como bioadsorvente. O resíduo de alga separado durante a extração foi lavado com água deionizada por várias vezes e seco a 60 °C, como feito para o alginato.

A Figura 3.1 apresenta a alga *Sargassum filipendula* triturada, o alginato precipitado antes da secagem e o resíduo (bioadsorvente) utilizado neste estudo.

O rendimento de alginato e do resíduo da extração foram calculados pela Equação 3.1.

$$\%Rend = \left(\frac{\text{massa seca final de produto}}{\text{massa seca de alga antes da extração}} * 100 \right) \quad (3.1)$$

Figura 3.1 – Alga e produto de extração de alginato: a) *Sargassum filipendula* triturada; b) alginato precipitado antes da secagem; c) resíduo/bioadsorvente antes da secagem.



3.2.2.2 Especificação metálica

Os diagramas de distribuição das espécies metálicas em função do pH foram determinados pelo programa Hydra/Medusa, que fornece uma planilha de banco de dados online, onde coletam-se informações sobre as reações químicas de compostos metálicos em soluções aquosas em uma variação de pH de 1 a 14. Além destes diagramas, considera-se importante associar os resultados aos dados de literatura, já que para o cálculo de constantes de equilíbrio ambos os programas utilizam modelos termodinâmicos (BROMLEY, 1973; PITZER, 1973; DEBYE e HÜCKEL, 1923), ou seja, não consideram as propriedades do sólido como forma, carga, massa que também exercem influência na especificação metálica. Portanto, mesmo os diagramas de especificação não refletem a situação real dos íons metálicos em contato com o bioadsorvente. Torna-se importante esta etapa do trabalho para a determinação do pH ótimo, aumentando o rendimento de bioadsorção e evitando a competitividade com outros processos como a precipitação.

3.2.2.3 pH_{zpc} : Potencial Zeta

A determinação do potencial é feita na superfície do adsorvente de forma a avaliar as cargas na superfície da partícula para a compreensão do mecanismo de repulsão ou aproximação entre bioadsorvente e os íons metálicos em relação à variação de pH. Para a análise do potencial zeta (pH_{zpc}) utilizou-se o equipamento Sur-Pass

Electro Kinetic da Anton Paar, Áustria, pertencente ao laboratório LEA/LEPA da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas.

A preparação do material para esta análise foi feita submetendo o material a lavagem durante 24 h para eliminar grande parte da coloração liberada por possíveis grupos fenólicos. Após este processo uma quantidade suficiente do bioadsorvente foi colocada em um cilindro de vidro e compactada por pequenas rolhas. Utilizou-se solução de acetato de amônio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 1 mol/L como eletrólito. Soluções de ácido acético (CH_3COOH) com concentração de 0,4 mol/L e hidróxido de amônio (NH_4OH) 0,4 mol/L foram preparadas para utilização como ácido e base.

3.2.2.4 Afinidade entre bioadsorvente e íons metálicos

Com o objetivo de avaliar o potencial de remoção destes materiais, foram feitos testes de afinidade entre resíduo da primeira e da segunda extração de alginato e diferentes metais tóxicos (Ag^+ , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}). Para os ensaios, 50 mL de soluções metálicas foram preparadas em concentrações de 1 mmol/L e colocadas sob agitação (180 rpm), em um agitador magnético (Tecnal – Brasil), em contato com 0,5 g do bioadsorvente na temperatura de 25 °C. O pH foi mantido constante em 3,5 utilizando ácido nítrico 0,1 mol/L de acordo com os resultados obtidos pela especiação metálica e pH_{zpc} , a fim de evitar precipitação dos mencionados metais. Os testes foram realizados em um shaker (Jeio Tech – Coreia do Sul) para assegurar a homogeneidade e o contato por igual entre bioadsorvente e as soluções metálicas. Uma centrífuga (Centurion Scientific – Reino Unido) foi utilizada para separar os sólidos da fase líquida. As concentrações iniciais e finais de cada teste de afinidade foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica (AA-7000, Shimadzu – Japão) pertencente ao laboratório LEA/LEPA da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas. A capacidade de adsorção foi calculada pela Equação 2.1 e a porcentagem de remoção foi calculada pela Equação 3.2.

$$\% \text{ Rem} = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} * 100 \quad (3.2)$$

Sendo que C_0 é a concentração inicial dos íons metálicos (mmol/L); $C(t)$ é a concentração final dos íons após adsorção (mmol/L); Q é a vazão do sistema (mL/min) e t é o tempo de operação pré-determinado (min).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE

A caracterização do bioadsorvente foi realizada nas condições de pré e pós-processo de remoção do Zn^{2+} .

3.3.1 Investigação dos Grupos Funcionais

Foi realizada a análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), para obtenção das informações sobre as ligações químicas e grupos funcionais presentes no resíduo de extração do alginato. As análises foram realizadas em uma faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} em resolução 4. O equipamento utilizado foi o *ThermoScientific* modelo Nicolet 6700 existente no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas.

3.3.2 Morfologia, Mapeamento Metálico de Superfície e Composição Química Qualitativa

As morfologias e mapeamentos de superfície foram obtidas utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) pertencente ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas. Uma fina camada de ouro cobriu as amostras dos resíduos pré e pós-adsorção utilizando um sistema metálico (SputterCoater EMITECH, Modelo K450) para observação no microscópio. As imagens de alta ampliação e resolução obtidas permitiram avaliar a morfologia do bioadsorvente por meio da interação entre um feixe incidente de elétrons que varre a superfície de uma amostra. As imagens foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura da marca LEO, modelo *LEO 440i*, em ampliações de 500, 1500 e 2000 vezes. Este equipamento contém um sistema de espectroscopia de raio-X por energia dispersiva (EDX) que permite a avaliação qualitativa da composição química e o mapeamento do zinco na superfície do material adsorvente.

3.3.3 Área Superficial (BET)

Para obtenção da área superficial do material foi utilizada a técnica de fisissorção de N₂ com nitrogênio líquido para obtenção do resultado. O resíduo de extração de alginato foi submetido a um pré-tratamento para que toda a água existente no interior dos poros fosse retirada, para isso o material permaneceu no vácuo a temperatura de 55 °C por 24 horas. Esta análise foi realizada em um equipamento pertencente ao LEA/LEPA (BET NOVA 1200 e *Surface Area & Pore Sizer Analyser* da marca Quantachome Instruments).

3.3.4 Massa Específica

A massa específica do material foi obtida por picnometria a gás no qual foi medido o volume total do sólido, considerando todos os poros existentes no material. Esta medida é feita através da variação da pressão de um gás, comumente utiliza-se o gás hélio devido a sua inércia e facilidade de acesso aos poros (WEBB e ORR, 1997). O equipamento utilizado foi o Accupyc II 1340 da marca Micromeritics, pertencente ao LEA/LEPA.

3.3.5 Estrutura Porosa

A estrutura de poros do material foi obtida por porosímetria de mercúrio que fornece informações sobre a distribuição de tamanho dos poros e a densidade aparente do bioadsorvente (WEBB e ORR, 1997). O porosímetro utilizado foi da marca Micromeritics, pertencente ao LEA/LEPA.

Com os dados obtidos por este equipamento e pela picnometria, a porosidade da partícula (ε_p) foi determinada pela Equação 3.3.

$$\varepsilon_p = 1 - \left(\frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}} \right) \quad (3.3)$$

3.4 ENSAIOS DE BIOADSORÇÃO

O estudo da remoção do íon Zn^{2+} em solução aquosa diluída foi realizado em sistema batelada para avaliação dos mecanismos de bioadsorção envolvidos para posterior sistema dinâmico.

3.4.1 Ensaios em sistema batelada

3.4.1.1 Cinética em banho finito

Os ensaios de bioadsorção utilizando soluções diluídas de zinco foram realizados adicionando 1 g de bioadsorvente em 500 mL da solução metálica sob agitação, nas concentrações de 1, 1,5 e 2 mmol/L. Tais concentrações foram pré-estabelecidas por testes preliminares. Por ser um tratamento terciário ou de polimento, o objetivo é a remoção de íons metálicos em soluções diluídas, mas que mesmo assim ainda estavam acima do limite legal (5 mg/L = 0,0765 mmol/L). O pH 3,5 foi definido a partir dos resultados da especificação metálica. A solução e o bioadsorvente foram colocados em vinte erlenmeyeres no sistema de banho finito em temperatura ambiente e, a partir desse momento, alíquotas foram retiradas da solução em tempos previamente determinados com o uso de uma pipeta automática. O volume total de amostras não poderia ultrapassar oito por cento do volume inicial, para que não fosse alterada a concentração da solução pela variação de volume. Os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula, transferência de massa em filme externo e modelo de Boyd foram ajustados aos dados experimentais utilizando os softwares *Origin 8.0* e *Maple 17*.

As concentrações de íon Zn^{2+} foram obtidas por análise de espectrofotometria de absorção atômica. Estas análises foram realizadas tanto para os ensaios cinéticos como os de equilíbrio em batelada e em leito fixo.

Análises como desvio médio relativo (DMR) (Equação 3.4) e coeficiente de determinação (R^2) foram também utilizadas como critério de comparação e avaliação dos modelos testados.

$$DMR = \frac{q_i^{calc} - q_i^{exp}}{\frac{q_i^{exp}}{n}} * 100 \quad (3.4)$$

Sendo que n é o número de dados analisados; q_i^{calc} é a quantidade adsorvida calculada através do modelo e q_i^{exp} é a quantidade adsorvida obtida experimentalmente.

3.4.1.2 Isoterma de equilíbrio e parâmetros termodinâmicos

As isotermas de equilíbrio em sistema batelada foram construídas utilizando uma série de experimentos com diferentes concentrações (0,5 – 18 mmol/L) de solução metálica de 50 mL em contato com 0,1 g de bioadsorvente. Utilizou-se de um shaker para que as temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C não sofressem alteração ao longo do experimento, em uma agitação constante de 200 rpm, adotando o tempo de equilíbrio determinado pelo ensaio cinético (CARDOSO *et al.*, 2016). O pH das soluções foi ajustado no início do experimento fixado em 3,5 e medido novamente no final. A capacidade de adsorção foi determinada pela Equação 2.1.

Ao final do processo de bioadsorção, alíquotas foram separadas da fase sólida e centrifugadas para leitura das concentrações finais de cada erlenmeyer. A capacidade de adsorção foi calculada utilizando a Equação 2.1.

Os modelos de Langmuir, Freundlich e Dabinin-Radushkevich (D-R) foram ajustados aos dados experimentais. Na região de diluição infinita é válida a lei de Henry através da qual se obtém as grandezas termodinâmicas: variação de entropia (ΔS), variação de entalpia (ΔH) e variação da energia de Gibbs (ΔG). O efeito da temperatura na bioadsorção do zinco pelo resíduo foi estudado nas concentrações de 1, 1,5 e 2 mmol/L.

3.4.1.3 Projeto simplificado em batelada

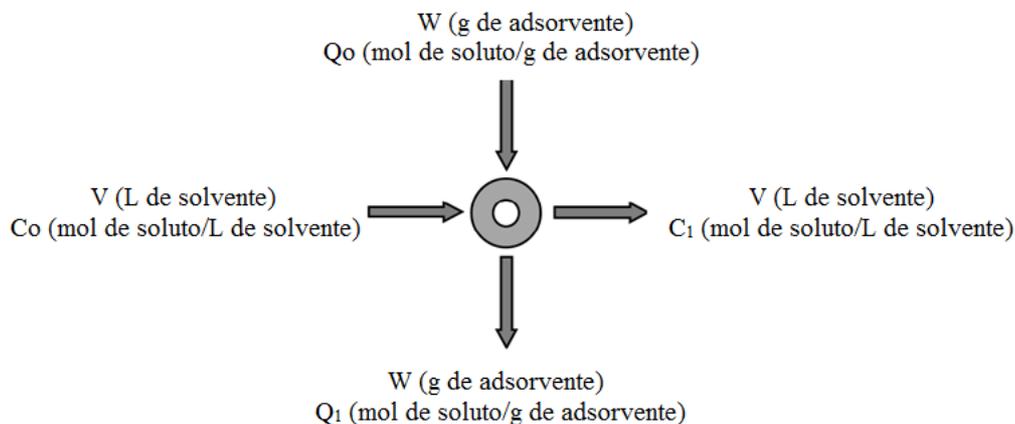
Um dos principais fatores de grande importância para bioadsorção é a demanda de material adsorvente para obter uma porcentagem de remoção predefinida nos projetos experimentais baseados no equilíbrio de adsorção (ARAVINDHAN *et al.*, 2007). A Figura 3.2 mostra um sistema em batelada baseado em um balanço de massa apresentado na Equação 3.5.

$$V(C_0 - C_1) = W(Q_1 - Q_0) = WQ_1 \quad (3.5)$$

Sendo que V é o volume do efluente (L); C_0 é a concentração de adsorvato na entrada (mol/L); C_1 é a concentração de saída do processo reduzida de acordo com a

porcentagem de remoção desejada (mol/L); W é a quantidade de adsorvato necessária para esta porcentagem de remoção (g); Q_0 é a capacidade de adsorção inicial do poluente (mol/g) e Q_1 é a capacidade de adsorção do poluente na saída (mol/g).

Figura 3.2 – Esquema de balanço simplificado de processo em batelada.



Fonte: adaptado de Aravindhana *et al.* (2007).

Em condições de equilíbrio para resolução do balanço de massa considera-se que a concentração C_1 é igual a concentração de equilíbrio C_e e que a capacidade de adsorção Q_1 é igual a capacidade de adsorção no equilíbrio Q_e .

Foram utilizados os dados do modelo de Langmuir, obtidos para isoterma de 20 °C, a mais próxima da temperatura ambiente. Posteriormente, foram estudadas diferentes quantidades de adsorvente necessário para remoção do íon metálico em diferentes volumes de efluentes (1 a 10 L) na obtenção de 40, 60 e 90% no percentual de remoção.

3.4.2 Ensaios em Sistema Dinâmico: Coluna de Leito Fixo

Os experimentos de bioadsorção em leito fixo foram realizados em uma coluna de vidro de 0,6 cm de diâmetro e uma altura de 7 cm. Previamente, 0,3 g de material adsorvente com diâmetro de 0,737 mm foram lavados diversas vezes em um período de 12 horas para hidratação e posteriormente colocados no interior da coluna de vidro. O leito foi alimentado com a solução de zinco em fluxo ascendente com o auxílio de uma bomba peristáltica de potencia de 0,1 HP da marca *Masterflex*. Amostras foram

coletadas em tempo pré-estabelecidos utilizando um coletor *FC203 Fraction Collector* visando a obtenção de curvas de ruptura ($C_{saída}/C_0$ em função de t).

3.4.2.1 Comportamento fluidodinâmico

O estudo fluidodinâmico foi realizado para determinar em qual vazão ocorrerá maior adsorção de íon zinco. Fixou-se a concentração inicial de zinco em 1 mmol/L e variou-se a vazão em 0,5, 0,8 e 1 mL/min em temperatura ambiente. Bertagnolli (2013) realizou um estudo preliminar onde as três vazões acima obtiveram melhores resultados, portanto foram utilizadas neste trabalho.

Parâmetros para avaliar a capacidade de remoção de zinco em diferentes vazões foram determinados, como: quantidade útil até o ponto de ruptura (q_u) (Equação 2.29) e na saturação (q_t) (Equação 2.30), o comprimento da zona de transferência de massa (*ZTM*) (Equação 2.28), a porcentagem de remoção total ($\% Rem_t$) (Equação 2.31) e útil ($\% Rem_u$) (Equação 2.32).

3.4.2.2 Efeito da concentração inicial

Após definida a melhor vazão pelo estudo fluidodinâmico, a etapa subsequente foi avaliar o efeito da variação da concentração inicial no processo de bioadsorção, portanto foram preparadas soluções de zinco nas concentrações iniciais de 1,5 mmol/L e 2 mmol/L, para bioadsorção em leito fixo. Os parâmetros para avaliar a capacidade de remoção de zinco foram também a quantidade útil até o ponto de ruptura (q_u) e até a saturação (q_t), o comprimento da zona de transferência de massa (*ZTM*), a porcentagem de remoção total ($\% Rem_t$) e útil ($\% Rem_u$).

3.4.2.3 Ciclos de adsorção e dessorção

Foram realizados dois ciclos de adsorção e dessorção na temperatura ambiente, a fim de avaliar o potencial de regeneração do biomaterial com maiores concentrações de adsorbato. Para isso, foram utilizadas a vazão e concentração inicial que permitiram obter maior porcentagem e capacidade de remoção, ou seja, maior saturação do bioadsorvente. Segundo Munaro *et al.* (2015), o eluente $CaCl_2$ na concentração de 0,5 mol/L mostrou-se eficiente na dessorção de íon zinco em resíduo de extração de

alginate da *Sargassum filipendula*, portanto este eluente foi utilizado nesta concentração. Antes de iniciar uma nova etapa de bioadsorção, o material foi lavado com aproximadamente 50 mL de água deionizada.

Em relação aos dois ciclos de adsorção foram calculados os parâmetros q_u , q_t , ZTM , $\%Rem_t$ e $\%Rem_u$ no intuito de se comparar aos dados obtidos anteriormente nos estudos fluidodinâmicos e da variação da concentração inicial. Para os dois ciclos de dessorção foram calculadas a quantidade de zinco eluída (q_{el}) (Equação 2.33) e a porcentagem de eluição ($\%E$) (Equação 2.34).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados de porcentagem de extração sólido-líquido de alginato avaliando dois ciclos de remoção, ensaios de afinidade e especiação metálica para determinação do pH, experimentos em sistemas batelada e dinâmicos analisando-se o comportamento bioadsorvente-zinco, caracterização do resíduo e do complexo resíduo-metal visando compreender o mecanismo envolvido na bioadsorção e analisar a viabilidade técnica do biomaterial.

4.1 PREPARO DO BIOADSORVENTE

O processo de extração sólido-líquido de alginato da alga foi realizado em dois ciclos conforme subitem 3.2.1, gerando resíduo em cada ciclo, cuja porcentagem de remoção de alginato foi calculada pela Equação 3.1. Uma remoção de alginato de $24 \pm 1,84\%$ foi obtida para o primeiro ciclo, estando na faixa de 10 a 40% para algas marrons e utilizadas na indústria (13 a 38%; PEREZ *et al.*, 1992). Bertagnolli (2013) obteve um rendimento de 17,2% utilizando este mesmo método de extração para alga coletada no mesmo local. A diminuição de rendimento de extração de alginato encontrado por Bertagnolli (2013) pode ser explicada pela utilização de algas *Sargassum filipendula* coletadas em uma estação diferente da utilizada no presente trabalho, já que diferentes estações podem afetar na quantidade de alginato presente na parede celular, provocando mudanças nas características da alga.

Posteriormente, uma segunda extração foi realizada a fim de confirmar se ainda havia alginato no primeiro resíduo de extração. Neste segundo ciclo ocorreu uma diminuição significativa, a porcentagem de remoção de alginato (Equação 3.1) foi de apenas $11,63 \pm 0,31\%$.

O resíduo de alga resultante da primeira extração de alginato correspondeu a $52,32 \pm 1,77\%$ da massa inicial de *Sargassum filipendula*, enquanto na segunda extração obteve-se um valor de $76,53 \pm 3,75\%$. Novamente valores dentro do esperado foram encontrados para rendimento de resíduo, já que quanto menor a quantidade de alginato presente na biomassa, maior é a porcentagem de resíduo restante.

Na indústria de produção de alginato, grande parte do material da extração é descartada na forma de resíduo. Assim, os resultados deste trabalho mostram a importância e validade desta pesquisa onde uma das finalidades é agregar valor a um descarte industrial.

O desenvolvimento desta etapa cumpre os itens a e b para atingir os objetivos propostos neste trabalho.

4.2 TESTE DE AFINIDADE EM DIFERENTES METAIS

O estudo da afinidade metálica pelo resíduo foi realizado em um pH fixo de 3,5 para vários íons metálicos incluindo o Zn^{2+} , metal foco deste trabalho, a fim de avaliar o potencial deste resíduo em sistemas reais que em geral contêm vários metais tóxicos. As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam os resultados da porcentagem mássica de remoção dos íons metálicos e a capacidade de adsorção por grama de bioadsorvente para o resíduo de primeiro ciclo (Res I) e de segundo ciclo de extração de alginato (Res II) fixando a concentração inicial em 1 mmol/L, respectivamente.

Pela Figura 4.1, pode-se verificar a ordem decrescente de afinidade de íons metálicos relacionando a porcentagem mássica de remoção do bioadsorvente estudado. Para o Res (I): $Cd^{2+} > Cr^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+} > Ag^+ > Ni^{2+}$. Já para o Res (II) há uma modificação na ordem sendo $Cr^{3+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Ag^+$. No caso do zinco, tanto no Res (I) quanto Res (II), obteve-se praticamente a mesma porcentagem de remoção demonstrando que a utilização do Res (II) não é vantajosa, já que aumentaria uma etapa do processo e, conseqüentemente, o custo de utilização do método de bioadsorção. A Figura 4.2 apresenta a ordem decrescente de capacidade de adsorção sendo $Cr^{3+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+} > Ag^+ > Ni^{2+}$ (Res I) e $Cr^{3+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Ag^+$ (Res II), o que mostrou novamente que a utilização do Res (II) não é vantajoso para remoção do metal zinco. Durante o estudo, foi verificada uma liberação de íons de Mg^{2+} na solução, isto indica uma possível ocorrência de dessorção deste íon. Foram feitos testes em triplicata para avaliar a liberação do Mg^{2+} empregando o Res (I), Res (II) e alga *in natura* e os resultados obtidos apresentaram liberação em valores próximos a 38,4%, 41,2% e 66%, respectivamente. Esta liberação pode justificar um mecanismo de troca iônica, no qual o magnésio libera um sítio ativo para que outro metal com maior afinidade pelo resíduo seja adsorvido (McHUGH, 1987).

Com a realização destes ensaios foi cumprida parte da etapa c dos objetivos deste trabalho.

Figura 4.1 – Porcentagem mássica de remoção de íons metálicos em resíduo de extração de 2 ciclos. (Res I) 1º ciclo de extração e (Res II) 2º ciclo na concentração de 1 mmol/L.

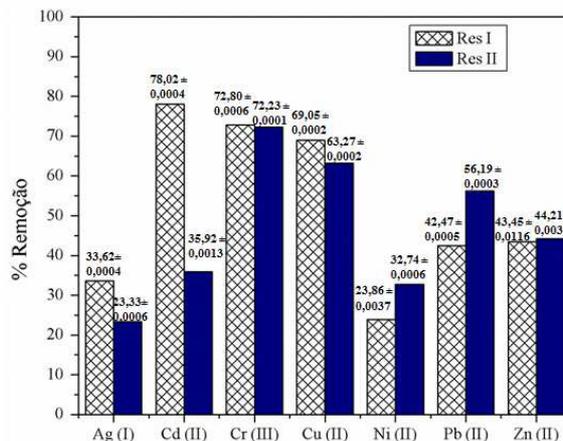
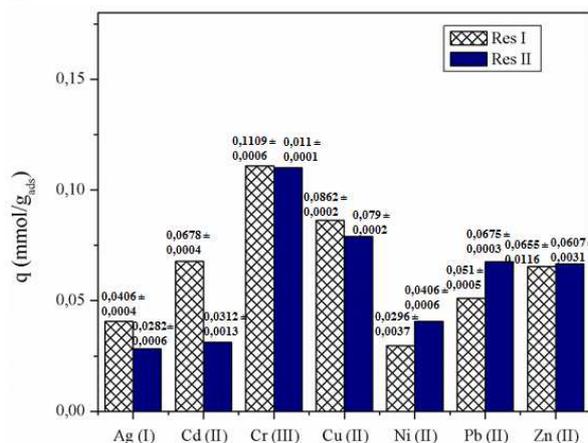


Figura 4.2 - Capacidade de remoção de íons metálicos em resíduo de extração de 2 ciclos. (Res I) 1º ciclo de extração e (Res II) 2º ciclo na concentração de 1 mmol/L.

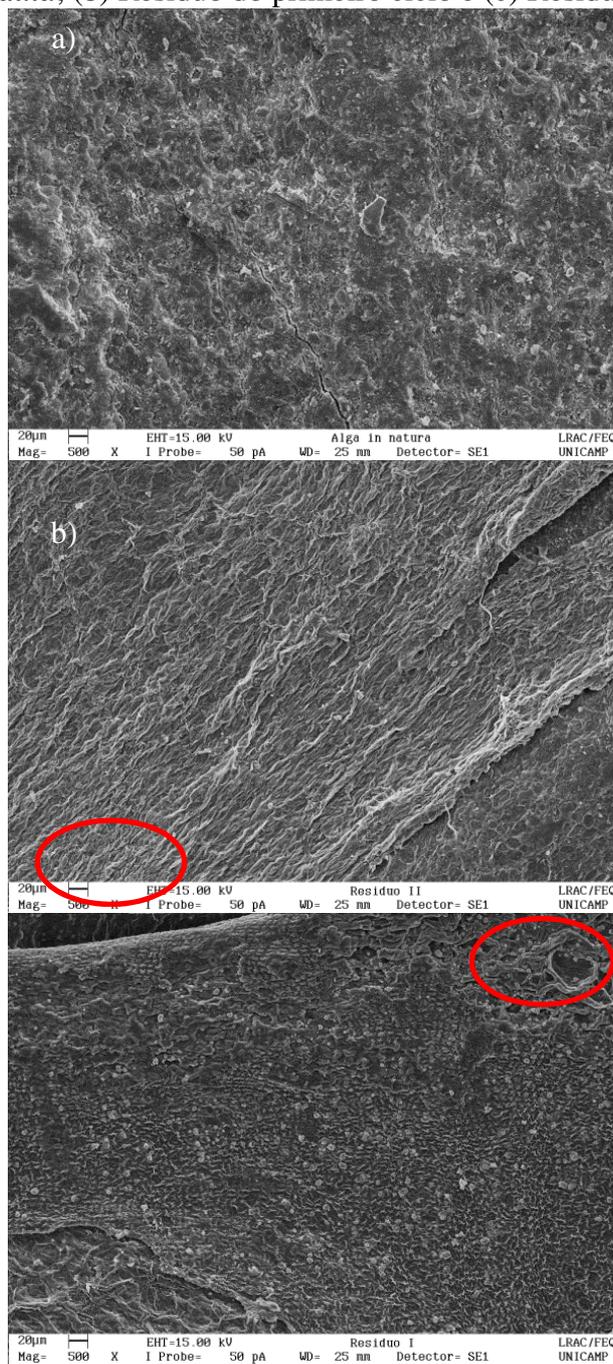


4.3 MORFOLOGIA, MAPEAMENTO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Foram feitas análises por microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (MEV/EDS) para a alga, o Res (I) e Res (II), a fim de avaliar a composição de íons em suas respectivas estruturas. Conforme na Figura 4.3, verifica-se a presença de várias rupturas na superfície (parede celular) após a extração sólido-líquido de alginato, já que o alginato juntamente com os polissacarídeos (celulose e fucoídano) revestem a parede celular da alga *Sargassum*

filipendula, além de possuírem porções minoritárias de proteínas e fosfolípídeos. Como dito anteriormente, o processo de bioadsorção é um fenômeno de contato superficial entre íons metálicos e bioadsorvente, portanto a presença de novas rupturas em sua parede celular pode favorecer este processo, já que o aumento da área superficial pode ocasionar a liberação de novos sítios ativos para bioadsorção de íons metálicos.

Figura 4.3 - Microscopia de varredura em ampliação de 500x para (a) *Sargassum filipendula*, (b) Resíduo do primeiro ciclo e (c) Resíduo do segundo ciclo.



Na Figura 4.4 observa-se a presença de diatomáceas principalmente na alga (Figura 4.4a), uma vez que em algas unicelulares, amplamente disseminadas em ambientes aquáticos, são encontrados numerosos organismos que constituem o fitoplâncton. As algas contribuem com mais de um quarto da produção primária de carbono orgânico da Terra e estão intimamente ligadas ao ciclo do carbono (MILLIGAB e MOREL, 2002). As diatomáceas também participam do ciclo do silício, atuando como reguladores da concentração deste elemento nos ambientes aquáticos e sedimentos (MILLIGAN e MOREL, 2002). Assim, regiões com maior quantidade de silício, alumínio e ferro, confirmados posteriormente pela análise de EDX, devem ser provavelmente decorrentes da análise realizada em área com maior concentração deste material unicelular.

Observou-se visualmente na Figura 4.4 que existem diferentes quantidades de diatomáceas nas amostras e sua distribuição na superfície da alga não é homogênea. Essa colonização por diatomáceas é comum em espécies vegetais marinhas, como, por exemplo, a descrita por Corlett e Jones (2007) no estudo sobre a sucessão de comunidades na grama marinha *Thalassiate studinum*, a qual serve de substrato para a adesão de diatomáceas pela produção de substâncias exopoliméricas (EPS), como mostrado na Figura 4.5.

Portanto, se a camada superficial de alginato for retirada, torna-se mais fácil a perda de diatomáceas para o meio, principalmente na região basal, já que o alginato é constituído basicamente de diatomáceas nesta região.

Contudo, conforme verificado por Kleinübing (2009) e Bertagnolli (2013), a presença de diatomácea não afeta o processo de adsorção de íons metálicos, já que em grande parte das vezes ocorre uma dessorção destas no próprio método de extração de alginato.

Os resultados das análises da composição química obtida por EDX para alga e os Res (I) e Res (II) estão apresentados na Tabela 4.1. Nesta tabela foram desconsiderados os valores de carbono e oxigênio, para evidenciar os íons que exercem influência na capacidade de adsorção.

Verifica-se pela Tabela 4.1 que houve um aumento de íons Na^+ , este fato pode estar relacionado a utilização de carbonato de sódio no método de extração, demonstrando uma possível deposição de sódio na superfície do material.

Outro aumento significativo foi observado para os íons Ca^{2+} , devido a maior afinidade destes íons pela superfície da alga *Sargassum filipendula*. Assim, enquanto os

íons Mg^{2+} , Al^{3+} , K^+ e Fe^{3+} sofreram redução, os íons Ca^{2+} continuaram na superfície da estrutura, obtendo um resultado proporcionalmente maior.

Figura 4.4 - Microscopia de varredura em ampliação de 1500x para (a) *Sargassum filipendula*, (b) Resíduo do primeiro ciclo e (c) Resíduo do segundo ciclo.

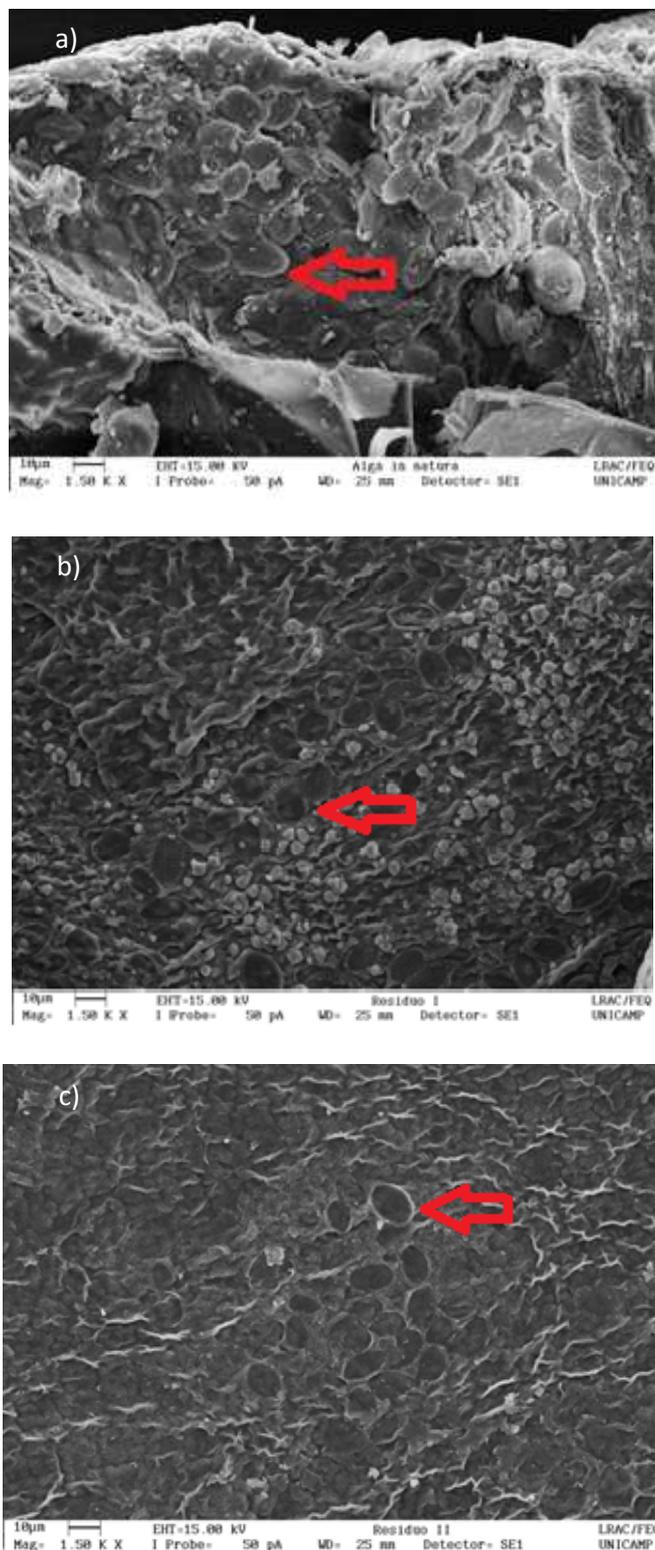
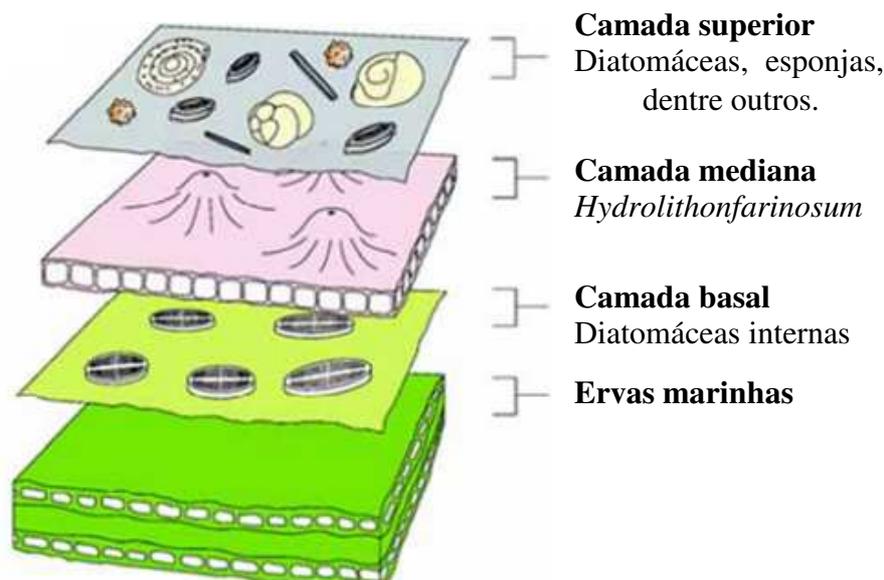


Figura 4.5 - Diagrama esquemático da sucessão de comunidades de epífitas sobre folhas de *Thalassiate studinum*.



Fonte: adaptado de Corlett e Jones (2007).

Tabela 4.1 - Porcentagem em composição química da alga *Sargassum filipendula* e dos Res (I) e Res (II) em base livre de carbono e oxigênio.

Componentes iônicos	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe
<i>In natura</i>	3,08	10,41	9,20	29,77	11,25	8,02	21,66	6,62
Res I	30,37	5,12	4,44	7,65	9,31	1,15	39,05	2,93
Res II	25,51	4,89	3,15	5,99	7,66	-	50,08	2,72

Res I: Resíduo do primeiro ciclo e Res II: Resíduo do segundo ciclo.

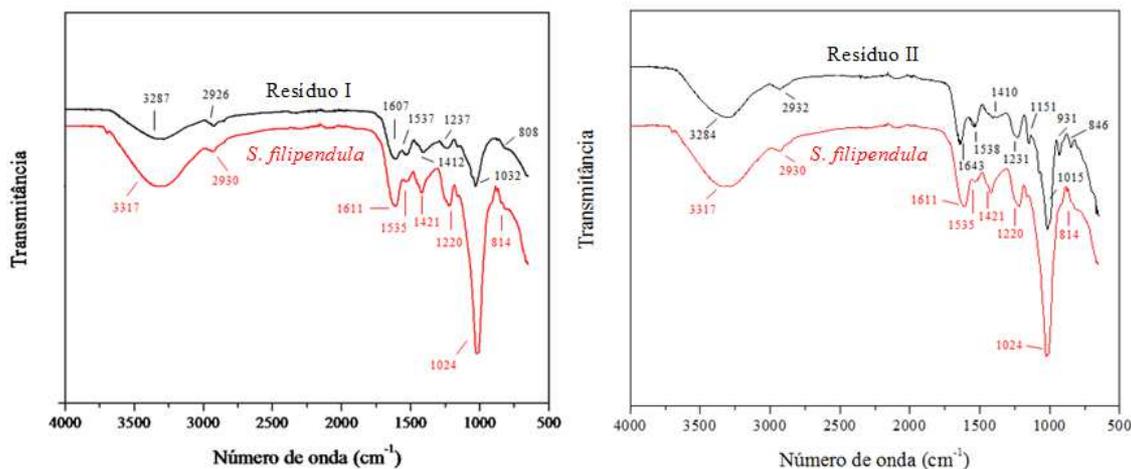
Como comentado anteriormente, as diatomáceas são responsáveis pela grande quantidade de silício na composição das amostras, tendo-se verificado um decaimento no processo de extração de alginato. Além disso, houve uma redução na porcentagem de enxofre que pode estar relacionada à fraca ligação entre adsorvente e adsorbato, o que possibilitou a perda destes íons no processo de extração. Já em relação ao decaimento de magnésio e potássio, também pode ser explicado pela extração de alginato, uma vez que, a alga possui alginato de magnésio e potássio.

Com a realização deste item foi cumprido parte da etapa **f** proposta nos objetivos deste trabalho

4.4 GRUPOS FUNCIONAIS

Foram realizadas análises de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a alga, resíduos da primeira e da segunda extração do alginato, cujos resultados estão apresentados na Figura 4.6.

Figura 4.6 - Espectro de infravermelho para *Sargassum filipendula*, Res I e Res II.



A Tabela 4.2 apresenta o resultado da análise dos grupos de ligações para o mesmo gênero de alga, coletada no mesmo local, e para os resíduos de extração de alginato obtidos por Bertagnolli (2013).

Tabela 4.2 - Bandas e ligações para os espectros de infravermelho da alga *Sargassum filipendula* e resíduos de extração do alginato.

Grupos (ligações)	Posições das bandas (cm ⁻¹)		
	<i>Sargassum</i>	Res I	Res II
Estiramento O-H e N-H	3317	3287	3284
Estiramento C-H	2930	2926	2932
Estiramento assimétrico do carboxilato	1611	1607	1594
Estiramento -NH	1535	1537	1538
Estiramento -SO ₃	1220	1237	1231
Estiramento C-O de álcoois	1024	1032	1015

Considerando-se a Figura 4.6 e a Tabela 4.2, observa-se que não houve modificação significativa de grupos funcionais após a primeira e a segunda extração, pois apesar do pequeno deslocamento, os picos responsáveis pela adsorção continuaram presentes. Os picos observados aos estiramentos O-H e N-H são associados à celulose e

proteínas que constituem a parede celular do bioadsorvente, respectivamente (DITTERT *et al.*, 2012). O estiramento assimétrico do carboxilato banda 1611 cm^{-1} está fortemente presente no biopolímero alginato (DITTERT *et al.*, 2012; SHENG *et al.*, 2004), que sofreu uma menor transmitância nos resíduos I e II em relação à alga, já que o mesmo foi extraído. O pico de estiramento $-\text{SO}_3$ está presente devido à fucoídano na parede celular da biomassa (YANG e CHEN, 2008).

Com as informações contidas neste item se cumpre parte do item **f** dos objetivos.

4.5 ESPECIAÇÃO METÁLICA DE DIVERSOS METAIS EM SOLUÇÃO AQUOSA

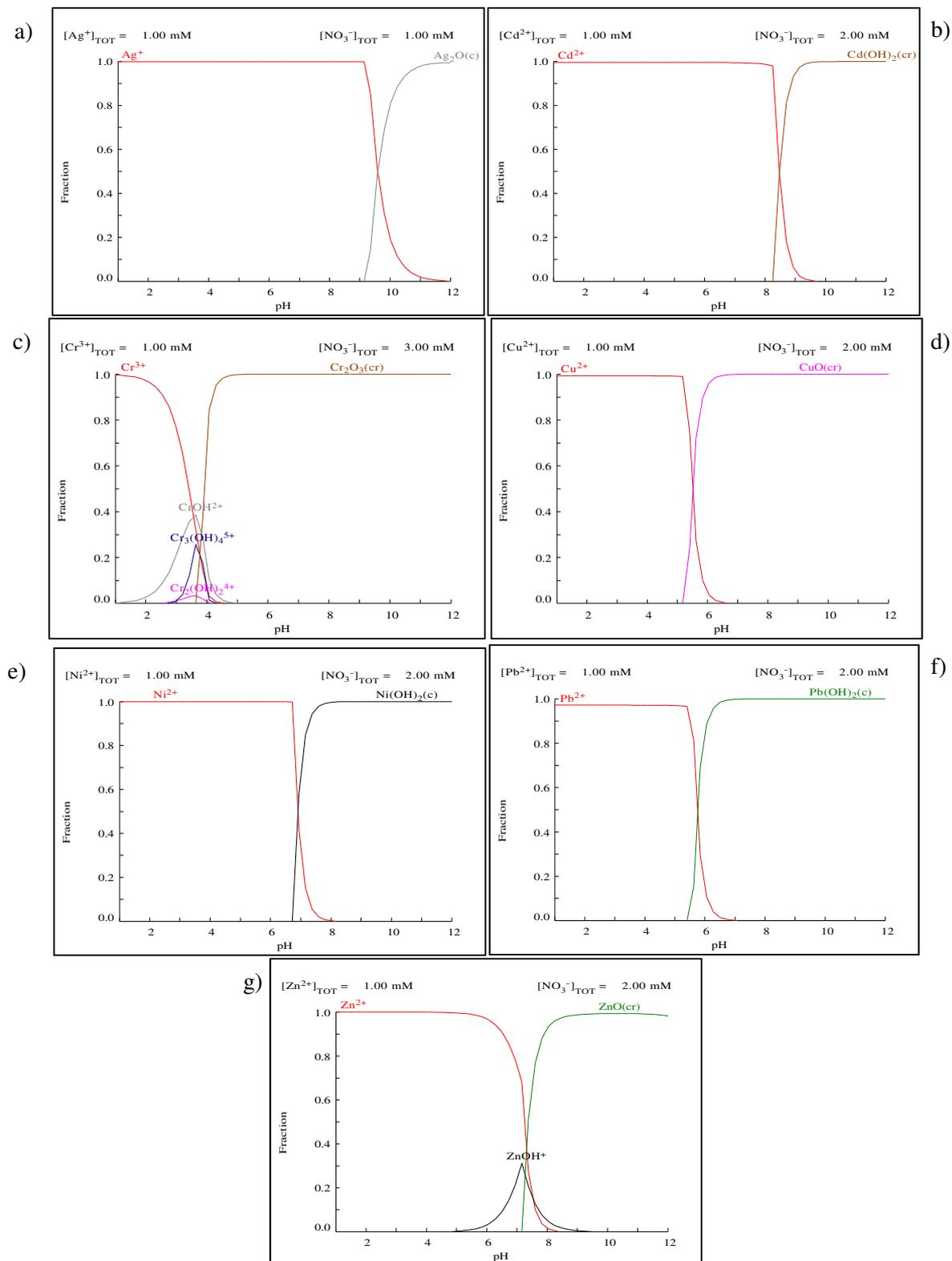
O programa Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software (PUIGDOMENECH, 2004) foi utilizado para verificar quais espécies químicas seriam formadas em função do pH. A avaliação da especiação metálica é muito importante, já que em pH muito elevado (básico) grande parte dos íons metálicos formam compostos químicos que sofrem precipitação em água, mascarando assim o fenômeno de adsorção. Enquanto em pH muito baixo, extremamente ácido, há uma competitividade entre os íons H^+ e os demais íons metálicos da solução pelos sítios ativos do bioadsorvente.

O estudo da especiação foi efetuado para diversos íons metálicos (Ag^+ , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}) com o objetivo de investigar a condição adequada de pH na avaliação da afinidade metal-bioadsorvente do processo de bioadsorção.

Para a realização dos ensaios foram obtidos individualmente os diagramas de fração molar (1 mmol/L) em função do pH mostrados na Figura 4.7 para os metais mencionados.

A Figura 4.7 mostra que cada metal possui seu comportamento específico em relação ao pH. O Ag^+ foi o metal com maior faixa de pH sem a formação de outro composto, já que apenas ele sofreu precipitação em pH acima de 9, seguido dos íons Cd^{2+} que também se mantiveram na condição do estudo até próxima de pH 7. Em contrapartida os íons Cr^{3+} em pH próximo de 3,5 formou um composto precipitado ($\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$).

Figura 4.7 - Diagramas de especiação metálica em solução aquosa, (a) Ag^+ , (b) Cd^{2+} , (c) Cr^{3+} , (d) Cu^{2+} , (e) Ni^{2+} , (f) Pb^{2+} e (g) Zn^{2+} .



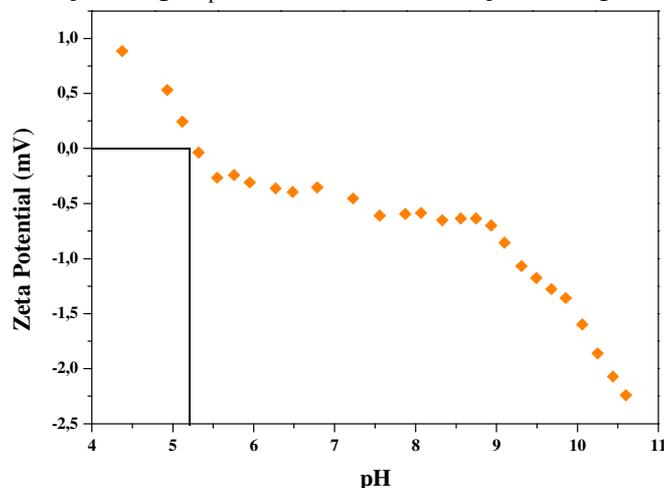
Para a especiação do Zn^{2+} , a melhor faixa de pH que pode ser utilizado na avaliação de bioadsorção é de até 5, já que nesta variação há predomínio de íons

bivalentes Zn^{2+} , que possuem maior afinidade pelo resíduo, evitando a formação de íons monovalentes como $ZnOH^+$ ou a precipitação que poderia mascarar o processo de bioadsorção causadas pelo óxido de zinco (ZnO_s).

4.6 POTENCIAL ZETA (pH_{zpc})

A determinação do pH_{zpc} é essencial por ser o pH onde o adsorvente tem uma carga superficial líquida igual a zero (neutra), ou seja, não é considerado nem um trocador catiônico nem aniônico. Esta análise é importante já que como a bioadsorção acontece entre íons metálicos de carga positiva, seria de extrema importância que o pH de trabalho fosse escolhido em uma faixa que melhor colaborasse com a troca iônica (trocador aniônico). Os resultados de pH_{zpc} foram obtidos utilizando o equipamento Sur-Pass Electrokinetic da Anton Paar, Áustria e estão apresentados na Figura 4.8, apenas para o resíduo do primeiro ciclo de extração em função dos resultados do item 4.2.

Figura 4.8 - Determinação do pH_{zpc} do resíduo de extração de alginato.



Pode-se observar que o valor do pH_{zpc} encontra-se entre 5 e 5,5. Valores de pH abaixo desta faixa indicam que a superfície do material encontra-se carregada positivamente, enquanto em valores acima de 5,5 indica que o biomaterial encontra-se carregado negativamente, sendo mais favorável à adsorção de cátions como é o caso deste estudo (Zn^{2+}). Entretanto, através da especiação metálica, observou-se que em valores de pH acima de 5 ocorreu a precipitação do zinco na forma de óxido de zinco (ZnO), mascarando o processo de adsorção. Em estudos realizados com a macroalga

Sargassum filipendula, Kleinübing (2009) encontrou pH_{zpc} entre 6,0 e 7,0, ou seja, o procedimento de extração de alginato utilizado pode ter ocasionado uma mudança das cargas elétricas na superfície do bioadsorvente. Possivelmente, no caso deste trabalho, o tratamento feito utilizando ácido clorídrico na extração (tópico 3.2.1) fez com que o potencial zeta diminuísse de 6,5 para 5,5 pelo acúmulo de íons H^+ na superfície do biomaterial (VOLESKY, 2003).

Com a realização das atividades do item 4.5 e 4.6, se cumpriu o item c proposto nos objetivos deste trabalho.

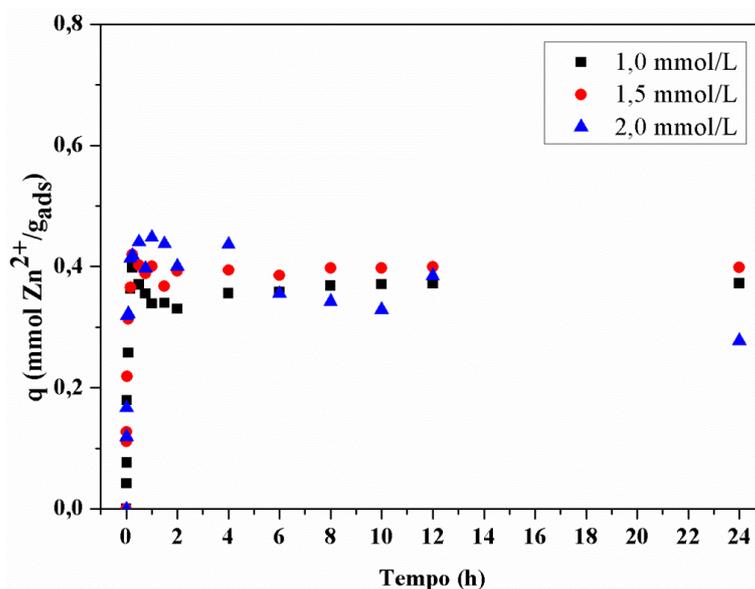
Os ensaios de bioadsorção de Zn^{2+} foram desenvolvidos utilizando o resíduo do primeiro ciclo de extração do alginato (Res I), agora denominado bioadsorvente em função dos resultados dos itens até 4.6.

4.7 BIOADSORÇÃO EM SISTEMA ESTÁTICO

4.7.1 Cinética do processo

O estudo cinético de bioadsorção foi feito com soluções aquosas diluídas de Zn^{2+} com concentrações iniciais de 1, 1,5 e 2 mmol/L, pH 3,5 (definido no tópico 4.6) e temperatura ambiente (25 °C) para o bioadsorvente escolhido. Os resultados estão apresentados na Figura 4.9.

Figura 4.9 - Comportamento cinético de bioadsorção de Zn^{2+} nas concentrações de 1, 1,5 e 2 mmol/L.



Na Figura 4.9 observou-se que na concentração de 2 mmol/L houve maior capacidade de adsorção, no início do processo, a partir de duas horas de bioadsorção essa capacidade sofreu um declínio, ocasionado pela troca iônica entre os íons zinco e metais leves (principalmente Ca^{2+}) contidos no biomaterial que sofreram dessorção, fato não observado para as menores concentrações (1 e 1,5 mmol/L).

Nota-se que nas três curvas houve formação de picos de adsorção no primeiro estágio de contato (primeiros 30 minutos) entre o bioadsorvente e os íons de zinco, seguido por uma liberação de parte dos íons adsorvidos. Segundo Chechinell *et al.* (2016), metais leves pertencentes ao biomaterial apresentados na Tabela 4.1, tais como Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} e K^+ sofrem maior troca iônica no início da bioadsorção por terem menor afinidade pelo bioadsorvente, quando comparados ao metal em estudo (Zn^{2+}). Embora o íon Zn^{2+} tenha maior afinidade, a concentração de cálcio e sódio liberada em solução é muito mais elevada que a concentração de zinco, portanto há novamente uma competição pelos sítios ativos do biomaterial ocasionando uma diminuição da capacidade de adsorção de zinco até o equilíbrio, possibilitando uma nova adsorção de metais leves.

Os modelos cinéticos discutidos no item 2.6.1 foram ajustados aos dados experimentais. Foram avaliados os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, modelo de difusão intrapartícula, transferência de massa em filme externo e o modelo de Boyd. As Figuras 4.10 a 4.12 apresentam os resultados dos ajustes para as concentrações 1, 1,5 e 2 mmol de Zn^{2+} , respectivamente.

A Figura 4.12 mostra que nenhum dos cinco modelos em estudo conseguiu prever o comportamento experimental para a concentração de 2 mmol/L por possuir uma menor estabilidade do processo em que não foi observado um tempo de equilíbrio ocasionado por consecutivas trocas iônicas. Já no caso da Figura 4.10 e Figura 4.11 correspondentes às concentrações iniciais de 1 mmol/L e 1,5 mmol/L, respectivamente, obtiveram resultados satisfatórios, cujos parâmetros de análises foram confirmados pela Tabela 4.3.

Figura 4.10 - Ajustes das curvas experimentais para a concentração inicial de zinco de 1 mmol/L pelos modelos cinéticos: a) Pseudoprimeira ordem e Pseudossegunda ordem; b) Transferência de massa em filme externo; c) Modelo de Boyd e d) Difusão intrapartícula.

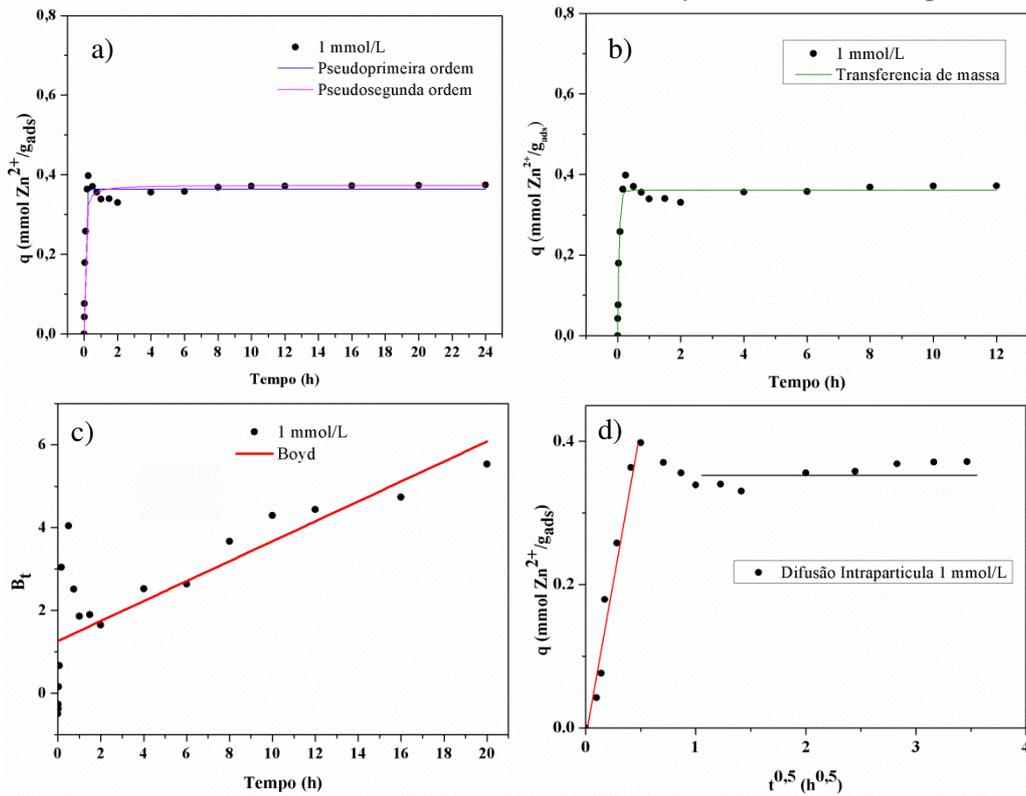


Figura 4.11 - Ajustes das curvas experimentais para a concentração inicial de zinco de 1,5 mmol/L pelos modelos cinéticos: a) Pseudoprimeira ordem e Pseudossegunda ordem; b) Transferência de massa em filme externo; c) Modelo de Boyd e d) Difusão intrapartícula.

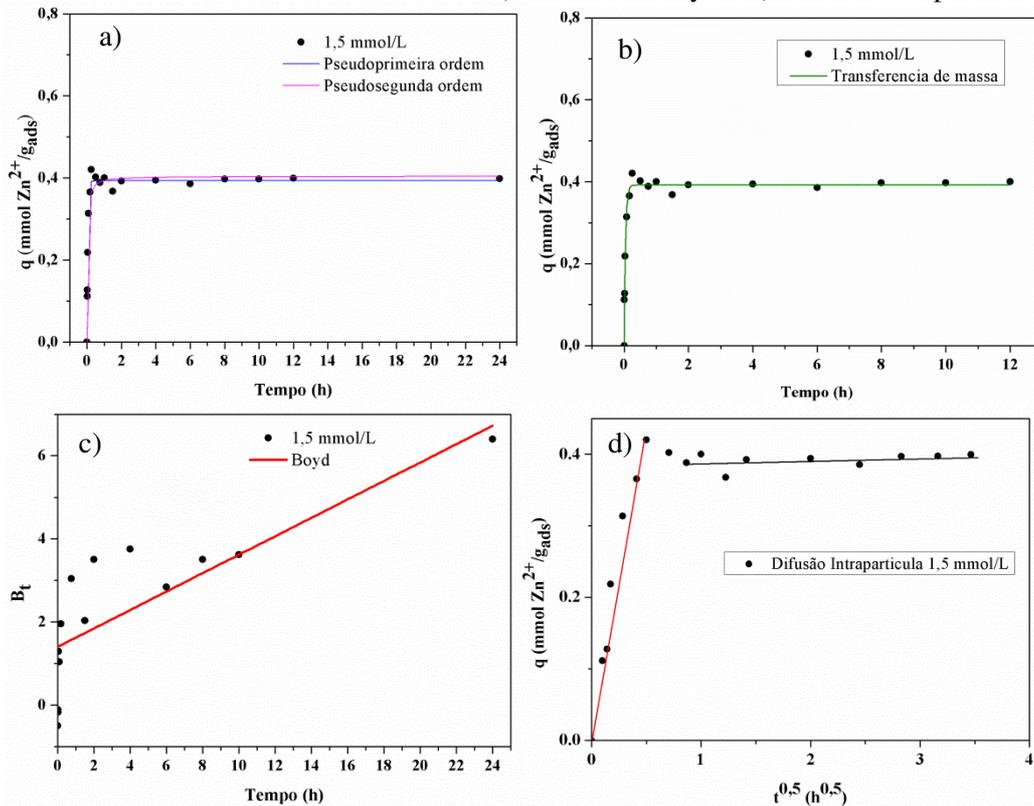


Figura 4.12 - Ajustes das curvas experimentais para a concentração inicial de zinco de 2 mmol/L pelos modelos cinéticos: a) Pseudoprimeira ordem e Pseudossegunda ordem; b) Transferência de massa em filme externo; c) Modelo de Boyd e d) Difusão intrapartícula.

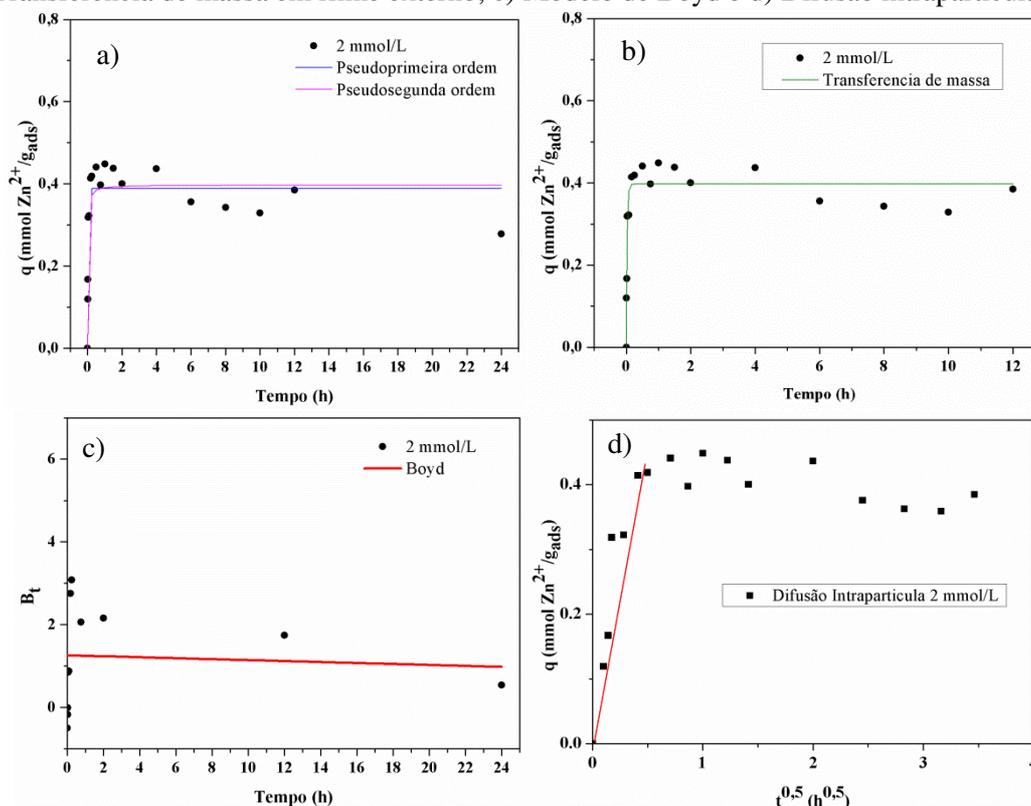


Tabela 4.3 - Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos aos dados experimentais.

Modelo	Parâmetro	Concentração		
		1,0 (mmol/L)	1,5 (mmol/L)	2,0 (mmol/L)
Pseudoprimeira ordem	q_{exp} (mmol/g)	0,374	0,399	0,430
	q_e (mmol/g)	0,364	0,393	0,389
	k_1 (min^{-1})	0,289	0,390	0,622
	R^2	0,974	0,983	0,842
	DMR (%)	8,030	4,951	11,337
Pseudossegunda ordem	q_e (mmol/g)	0,373	0,404	0,391
	k_2 (g/mmol.min)	1,213	1,530	2,655
	R^2	0,981	0,991	0,852
Transferência de Massa em Filme Externo	DMR (%)	6,072	4,911	10,588
	K_{TM} (min^{-1})	0,155	0,180	0,216
	R^2	0,990	0,992	0,954
Difusão Intrapartícula	DMR (%)	4,918	4,593	8,878
	k_i (mmol/g.min ^{0,5})	0,112	0,108	0,105
	c	0,012	0,030	0,061
	R^2	0,955	0,945	0,830
Modelo de Boyd	DMR (%)	7,849	8,604	12,402
	Di (cm ² /min)	0,0000236	0,0000307	-
	R^2	0,704	0,627	-

Sendo: q_{exp} é a quantidade de metal adsorvida obtida no experimento (mmol/g); q_e é a quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mmol/g); k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}); k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem (g/mmol.min); K_{TM} é o coeficiente de transferência de massa da fase líquida (min^{-1}); Di é o coeficiente de difusividade efetiva; R^2 é o coeficiente de determinação e DMR é o menor desvio médio relativo.

A Tabela 4.3 apresenta os valores dos parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos. A saturação dos sítios ativos nas concentrações de 1 e 1,5 mmol/L aconteceu em 3 horas de processo, justificados pelos maiores valores de taxa de adsorção dados pelos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem (k_1 e k_2). Para a concentração de 2 mmol/L pode-se perceber que não há um ponto de equilíbrio para o processo mesmo após 12 horas, mesmo assim obteve-se a maior taxa de adsorção (k_1 e k_2) justificado pela constante troca iônica causada pela grande quantidade de íons na solução. Trabalhos empregando algas (ARECO *et al.*, 2012; ARECO *et al.*, 2010; VILAR *et al.*, 2007) também obtiveram resultados semelhantes da taxa de adsorção, onde o tempo de saturação dos sítios ativos não ultrapassou a 3 horas de bioadsorção.

O modelo que melhor ajustou aos dados experimentais foi o de transferência de massa em filme externo por obter o maior coeficiente de determinação (R^2) e o menor desvio médio relativo (DMR). Isso também pode ser confirmado pelas Figuras 4.10c e 4.11c (modelo de Boyd), nas concentrações de 1 e 1,5 mmol/L, onde nenhuma curva interceptou a origem, ou seja, a cinética foi controlada principalmente pela transferência externa. O modelo de Boyd não se ajustou aos dados de concentração inicial de 2mmol/L (Figura 4.12c).

O modelo de difusão intrapartícula demonstrou que o mesmo não tem grande influencia no mecanismo do processo. Nas Figuras 4.10d, 4.11d e 4.12d não há a presença da etapa intermediária que seria de controle da difusão interna do processo de bioadsorção, isto pode ser justificado já que há grande resistência na transferência de massa em filme externo e que a difusão intrapartícula é muito rápida, tornando-se até irrelevante para o processo de bioadsorção. A constante de velocidade da difusão intrapartícula (k_i) sofre uma pequena diminuição com o aumento da concentração inicial, isto pode ser explicado pelo aumento da espessura da camada limite c , aumentando assim a resistência à difusão intrapartícula.

Para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, a capacidade de adsorção (q_e) foi maior na concentração de 1,5 mmol/L, enquanto as taxas de adsorção dos dois modelos (k_1 e k_2) foram maiores na maior concentração (2 mmol/L), indicando que quanto maior a concentração inicial, maior é a velocidade de bioadsorção. Em relação a constante de transferência de massa (K_{TM}), os maiores valores também foram obtidos para a concentração de 2 mmol/L, fato explicado pela contínua troca iônica sofrida entre os íons Zn^{2+} e metais leves liberados pelo bioadsorvente. Da mesma forma, o coeficiente de difusão eficaz (D_i) encontrado no modelo de Boyd seguiu a mesma

ordem de crescimento em relação à concentração inicial, demonstrando uma relação entre K_{TM} e D_i . Esta relação pode ser atribuída ao fato de que o coeficiente de difusão eficaz foi fortemente influenciado pela difusão externa do adsorbato em direção à superfície do adsorbente, demonstrando novamente que a transferência de massa em filme externo atuou como mecanismo predominante.

4.7.2 Isotermas de Adsorção

Os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e D-R foram ajustados aos dados experimentais para auxiliar a compreensão do mecanismo de bioadsorção e fornecer a capacidade máxima de adsorção nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C para concentrações a partir de 0,5 mmol/L. Os resultados estão apresentados nas Figuras 4.13 a 4.16. Necessitou-se uma mudança de escala em relação às Figuras 4.15 e 4.16 para melhor visualização dos resultados e modelagens.

As Figuras 4.13 a 4.16 mostram que quanto maior a temperatura de estudo, maior foi a capacidade máxima de adsorção do bioadsorbente, ou seja, ao utilizar temperaturas mais elevadas os resultados de remoção de Zn^{2+} aumentaram, indicando que a bioadsorção é endotérmico. Todas as curvas apresentam um comportamento de isoterma classificado como favorável, de acordo com a Figura 2.2.

Figura 4.13 - Isoterma de bioadsorção de zinco na temperatura de 20 °C.

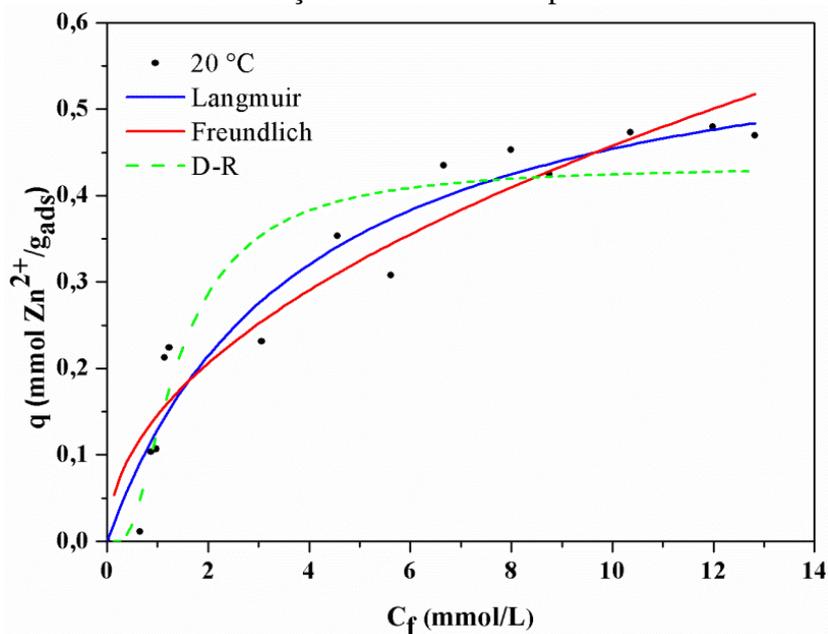


Figura 4.14 - Isoterma de bioadsorção de zinco na temperatura de 30 °C.

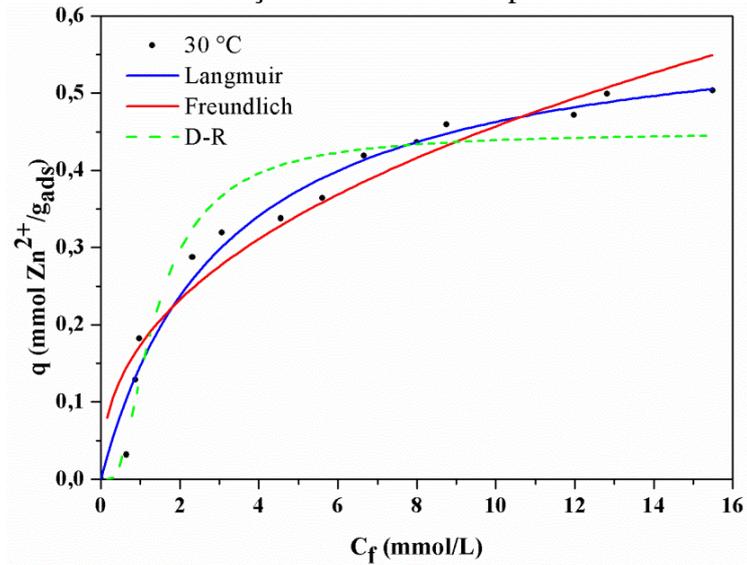


Figura 4.15 - Isoterma de bioadsorção de zinco na temperatura de 40 °C.

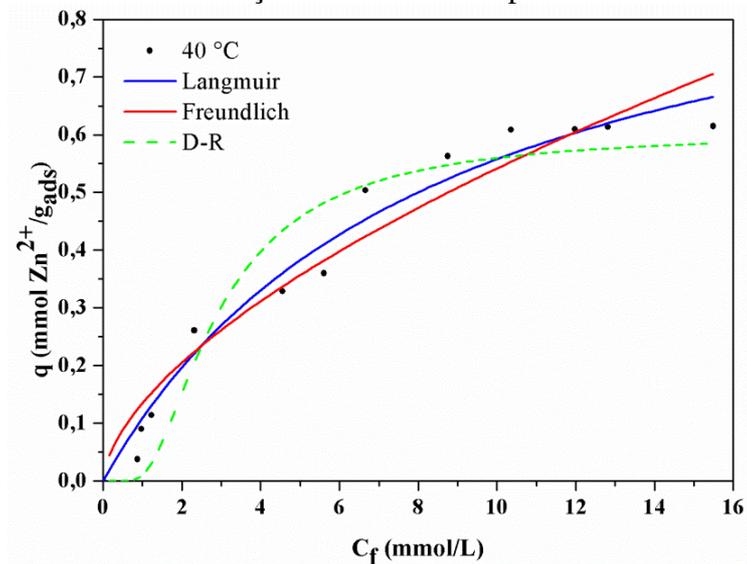
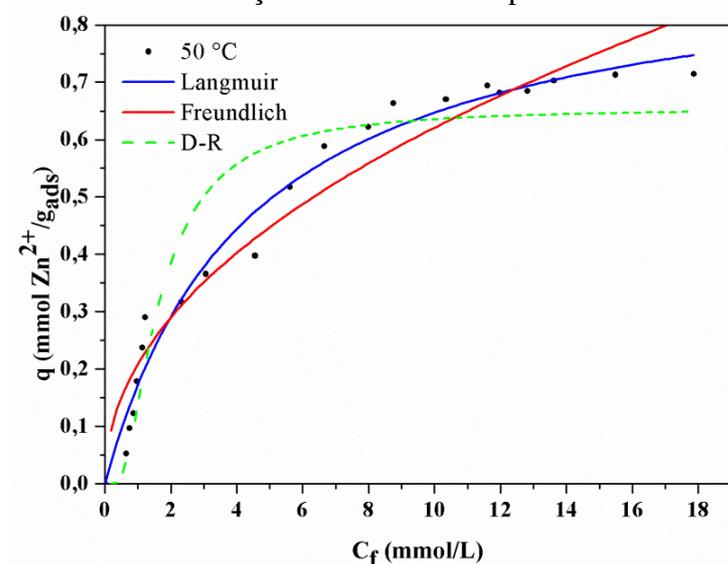


Figura 4.16 - Isoterma de bioadsorção de zinco na temperatura de 50 °C.



A Tabela 4.4 apresenta os parâmetros dos ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e D-R.

Tabela 4.4 - Parâmetros das isotermas nas respectivas temperaturas.

Modelos	Parâmetros	Temperatura (°C)			
		20	30	40	50
Langmuir	q_{max} (mmol/g)	0,530	0,577	0,729	0,781
	k (L/mmol)	0,258	0,320	0,332	0,358
	R_L	0,135	0,130	0,128	0,113
	R^2	0,937	0,975	0,978	0,985
	DMR (%)	15,1	17,6	18,0	16,1
Freundlich	k' (mmol/g)	0,146	0,174	0,235	0,288
	n	0,495	0,420	0,604	0,473
	R^2	0,912	0,916	0,937	0,938
	DMR (%)	16,9	20,6	18,8	17,5
Dabinin Radushkevich	q_{max} (mmol/g)	0,434	0,449	0,604	0,654
	E (kJ/mol)	3,494	5,483	4,085	4,782
	R^2	0,900	0,937	0,928	0,917
	DMR (%)	16,8	12,7	17,9	15,8

Sendo: q_{max} é a quantidade máxima de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mmol/g); k é a constante de equilíbrio de Langmuir (L/mmol); R_L é a constante adimensional; k' é a constante de Freundlich, relacionada à capacidade de máxima de adsorção do sólido (mmol/g); n é a constante adimensional relacionada à intensidade de adsorção; E indica o tipo de adsorção envolvida no processo; R^2 é o coeficiente de determinação e DMR é o menor desvio médio relativo.

Analisando-se as Figuras 4.13 a 4.16 e os dados da Tabela 4.4 observa-se que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, já que o mesmo apresentou maior coeficiente de determinação (R^2) e menor desvio médio relativo (DMR). Este fato pode estar relacionado a não presença de micro e mesoporos no interior do bioadsorvente mostrado no item 4.9.3, demonstrando uma homogeneidade na superfície por apenas apresentar presença de macroporos, condizendo assim, com as hipóteses tomadas pelo modelo de Langmuir. Areco *et al.* (2012), Meitei *et al.* (2014) e Fagundes-Klen (2007), utilizaram em seus estudos de isotermas a alga verde *Ulva lactuca*, a planta *Spirodela polyrhiza* (L.) e a alga *Sargassum filipendula*, respectivamente, obtendo o mesmo resultado, isto é, o modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais.

Considerando os modelos de Langmuir e Freundlich, a capacidade máxima de adsorção (q_{max} e k') aumentou com aumento de temperatura, novamente indicando que se trata de um processo de bioadsorção endotérmico. Em maiores temperaturas houve o crescimento no valor do parâmetro k do modelo de Langmuir, mostrando maior afinidade dos íons Zn^{2+} ao bioadsorvente em 50 °C.

Ambos os parâmetros R_L e n indicam se o processo é favorável ou não. Em todas as temperaturas estudadas foram obtidos valores entre 0 e 1, apontando que o processo de bioadsorção em qualquer temperatura deste estudo foi considerado favorável.

O modelo de D-R não apresentou resultados favoráveis no ajuste dos dados indicando que este modelo possui limitações para descrever a bioadsorção de íons zinco. Este modelo pode informar se a bioadsorção ocorre por fisissorção ou quimissorção. Para valores de energia livre (E) menores que 8 kJ/mol, considera-se uma adsorção física e entre 8 e 16 kJ/mol ocorre uma adsorção química. Portanto, no caso em estudo, os resultados obtidos pelo modelo mostraram a ocorrência de fisissorção (RIEMANN e WALTON, 1970).

Os resultados obtidos experimentalmente neste estudo pela bioadsorção de Zn^{2+} apresentou uma máxima capacidade de adsorção de 0,577 mmol/g na temperatura de 30 °C (a mais próxima da temperatura ambiente) para o modelo de Langmuir. Resultado satisfatório quando comparado aos obtidos por outros trabalhos na literatura, conforme listados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Capacidade máxima de adsorção de íons Zn^{2+} em diferentes biomateriais.

Bioadsorvente	q_{max} (mmol/g)	Referência
Resíduo da <i>Sargassum filipendula</i>	0,577	Este estudo (alga)
<i>Sargassum filipendula</i>	0,640	Fagundes-Klen <i>et al.</i> (2007) (alga)
<i>Eichhornia crassipes</i>	0,020	Mahamadi e Nharingo (2010) (macrófitas)
<i>Limnobiium Spongia</i>	0,830	Santana (2012) (macrófitas)
<i>Egeria densa</i>	0,680	Módenes <i>et al.</i> (2009) (alga)
<i>Cymodocea nodosa</i>	0,507	Sanchez <i>et al.</i> (1999) (alga)

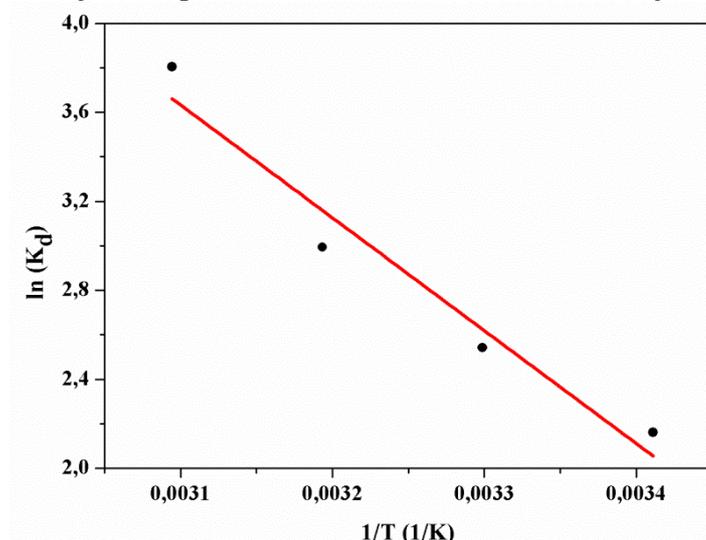
Ao comparar a capacidade máxima de adsorção entre o resíduo de extração de alginato da alga *Sargassum filipendula* e a própria alga observou-se uma pequena redução, demonstrando que o processo de extração sólido-líquido (produto de maior valor agregado) não promoveu grandes perdas na capacidade de adsorção do biomaterial, justificando assim o interesse na aplicação do resíduo como bioadsorvente.

4.7.3 Termodinâmica do processo

Lei de Henry

Os parâmetros termodinâmicos como a variação de entalpia (ΔH), de entropia (ΔS) e de energia de Gibbs (ΔG) foram encontrados baseados na lei de Henry (diluição infinita) utilizando as quatro temperaturas em estudo (20, 30, 40 e 50 °C). Na Figura 4.17 existem quatro pontos correspondentes aos dados de equilíbrio em concentrações diluídas em relação a cada uma das temperaturas. Sendo K_d a constante de Henry, foi plotado um gráfico de $\ln(K_d)$ em função do inverso da temperatura, tornando assim possível calcular as grandezas termodinâmicas (tópico 2.6.3).

Figura 4.17 – Constante de Henry (K_d) em função do inverso da temperatura para obtenção dos parâmetros termodinâmicos da remoção de Zn^{2+} .



Os resultados obtidos pela regressão da Figura 4.17 estão apresentados na Tabela 4.6. Pode-se verificar que o processo de bioadsorção é um fenômeno endotérmico, já que possui variação de entalpia (ΔH) maior que zero e maior capacidade de adsorção na maior temperatura de 50 °C. Em relação à variação de entropia (ΔS) pode-se dizer que há afinidade entre o metal e o bioadsorvente por apresentar valor positivo, este comportamento era esperado, já que há um aumento aleatório de trocas iônicas na superfície do biomaterial, ocasionando aumento da desordem natural do composto (LYUBCHIK *et al.*, 2004). Os valores negativos de variação de energia de Gibbs (ΔG) em todas as temperaturas indicaram que houve espontaneidade do processo de bioadsorção. Esse resultado está de acordo com os apresentados no subitem 4.7.2.

Tabela 4.6 – Variação das grandezas termodinâmicas (ΔH , ΔS e ΔG).

ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)			
		20°C	30°C	40°C	50°C
4,341	43,634	-3,189	-2,865	-2,783	-2,674

Sendo: ΔH é a variação de entalpia; ΔS é a variação de entropia e ΔG é a variação da energia de Gibbs.

4.7.4 Projeto Simplificado de Bioadsorção Batelada

Para que o projeto simplificado de bioadsorção em batelada ocorra deve-se realizar um balanço de massa, conforme apresentado no tópico 3.4.3. Foram utilizados os valores de parâmetros do modelo isotérmico que melhor ajustou aos dados experimentais, no caso deste estudo foi o modelo de Langmuir. Escolheu-se os valores de q_{max} e k mais próximos da temperatura ambiente (20 °C). Portanto, foi possível descrever o balanço de massa como apresentado na Equação 4.1.

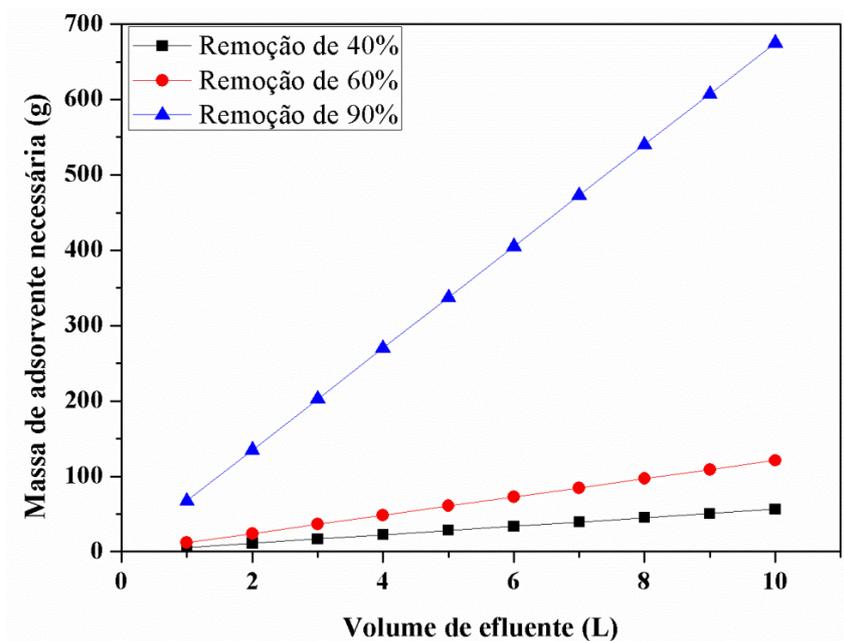
$$W = V \left(\frac{C_0 - C_e}{q_e} \right) = V \left(\frac{C_0 - C_e}{\frac{q_{max} k C_e}{1 + k C_e}} \right) \quad (4.1)$$

Os dados foram obtidos utilizando uma concentração inicial de Zn²⁺ de 1 mmol/L. A Figura 4.18 mostra os resultados da massa de bioadsorvente necessária em diferentes volumes de efluentes com potencial de remoção de 40, 60 e 90%. As concentrações de equilíbrio utilizadas foram de 0,6, 0,4 e 0,1 mmol/L, respectivamente. O objetivo deste projeto simplificado foi estimar qual a massa de bioadsorvente era necessária no tratamento de diferentes volumes de efluentes industriais.

A Figura 4.18 mostra que tanto para o aumento da porcentagem de remoção (90%), como para o aumento de volume de efluente contaminado, foram necessárias maiores quantidades de bioadsorvente. Os resultados apontaram, por exemplo, que para a obtenção de um tratamento em batelada de 10 L de efluente e 90% de remoção, serão necessários 684,56 g de bioadsorvente. Mesmo sendo uma quantidade alta, o bioadsorvente utilizado é um resíduo industrial de extração de alginato da alga *Sargassum filipendula*, ou seja, de baixo custo e de fácil acesso (todo litoral brasileiro), provavelmente tornando viável economicamente este processo de bioadsorção.

O desenvolvimento das atividades neste item 4.7 cumpre a etapa **d** e parte da etapa **g**, proposta nos objetivos deste trabalho.

Figura 4.18 – Massa de bioadsorvente necessária para remoção de 40, 60 e 90% de íons Zn^{2+} para diferentes volumes de efluentes contaminados à temperatura ambiente.



4.8 BIOADSORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO

4.8.1 Comportamento Fluidodinâmico

O estudo fluidodinâmico foi realizado em uma coluna de leito fixo preenchida com o bioadsorvente operado nas vazões de 0,5, 0,8 e 1 mL/min, sendo obtidas as curvas de rupturas apresentadas na Figura 4.19. As vazões foram definidas por outros estudos já realizados no laboratório, verificando que tais vazões favorecem o processo de bioadsorção em algas LEA/LEPA (BERTAGNOLLI, 2013; KLEINUBING, 2009; LIMA, 2015).

Observa-se na Figura 4.19 um comportamento similar entre as três vazões estudadas, comportamento este próximo da idealidade, ou seja, uma curva de ruptura comportando como uma função degrau. Verifica-se que quanto menor a vazão (0,5 mL/min), maior o tempo para a saturação do bioadsorvente, no caso, o tempo estimado foi de 156 minutos. Para comparação entre as vazões alguns parâmetros foram calculados e estão apresentados na Tabela 4.7.

Figura 4.19 - Curvas de ruptura para as três vazões analisadas no estudo fluidodinâmico: 0,5, 0,8 e 1,0 mL/min para uma concentração inicial de 1 mmol/L.

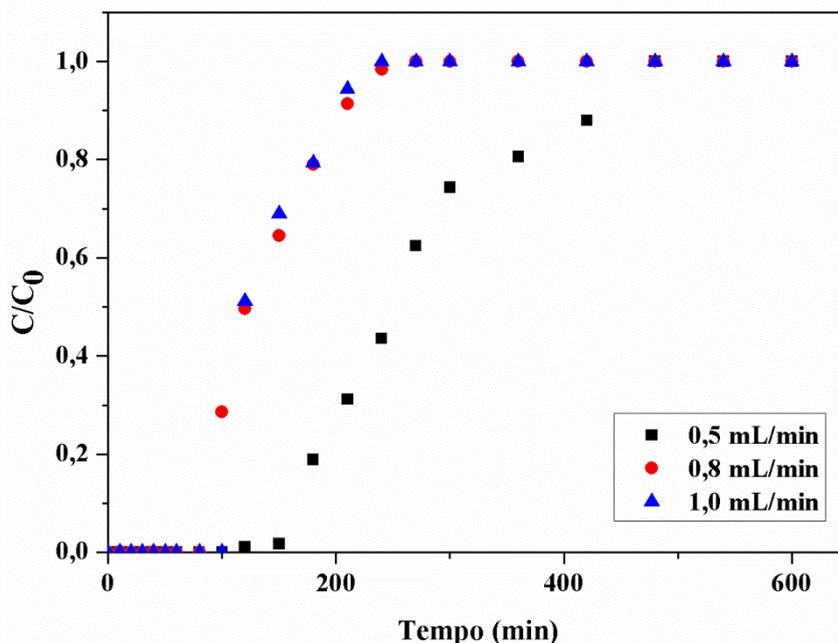


Tabela 4.7 - Parâmetros experimentais obtidos para as curvas de ruptura nas vazões de 0,5, 0,8 e 1 mL/min.

Parâmetros	Vazão volumétrica (mL/min)		
	0,5	0,8	1
q_t (mmol/g)	0,426	0,349	0,380
q_u (mmol/g)	0,245	0,156	0,170
ZTM (cm)	2,968	3,869	3,865
$\%Rem_t$	56	52	51
$\%Rem_u$	99	97	97
P_{rup} (min)	156	63	55
P_{sat} (min)	480	270	240

Sendo: q_u é a capacidade de remoção até o ponto de ruptura; q_t é a capacidade de remoção até a saturação, ZMT é a zona de transferência de massa, $\%Rem_t$ é a porcentagem de remoção total no leito e $\%Rem_u$ é a porcentagem de remoção útil do leito.

Os parâmetros apresentados na Tabela 4.7 permitem escolher a melhor vazão a ser utilizada no estudo de ciclos de adsorção e dessorção. Pelos valores de capacidade de remoção total de Zn^{2+} removida (q_t) e capacidade de remoção útil até o ponto de ruptura (q_u), verificou-se que a vazão de 0,5 mL/min apresentou melhores resultados, cerca de 11% maior que as demais. Em relação à zona de transferência de massa,

novamente a vazão de 0,5 mL/min apresentou melhor resultado, já que quanto menor o valor deste parâmetro, mais próximo o sistema se encontra da idealidade. Além disso, tanto a porcentagem de remoção total ($\%Rem_t$) como a porcentagem de remoção útil ($\%Rem_u$) também apresentaram melhores resultados.

Em relação ao ponto de ruptura (P_{rup}) e ponto de saturação (P_{sat}), verifica-se um aumento dos tempos em relação à diminuição da vazão, fato esperado já que maiores vazões implicam em uma saturação mais rápida dos sítios ativos do biomaterial.

4.8.2 Modelos de Ajuste – Efeito da Vazão

A Figura 4.20 apresenta os ajustes dos modelos de Bohart e Adams, Clark, Thomas, Yan *et al.* e Yoon e Nelson (item 2.7.1) para as curvas de ruptura obtidas a partir da remoção de Zn^{2+} em leito fixo nas vazões de 0,5 mL/min; 0,8 mL/min e 1 mL/min e a Tabela 4.8 apresenta os parâmetros obtidos para estes modelos.

O modelo de Bohat e Adams é utilizado para avaliar o comportamento de vários bioadsorventes na remoção de íons metálicos em sistema dinâmico. Este modelo fornece a tendência e predição dos parâmetros constante de velocidade de adsorção (k_{ba}) e a capacidade de adsorção (q_0). Os resultados apresentados na Tabela 4.8 mostram que o valor de k_{ba} aumenta com o aumento da vazão e o mesmo comportamento foi observado para a capacidade de adsorção q_0 , este fato indica que houve vantagens em se trabalhar com uma maior vazão, pois em um mesmo período de tempo ocorreu uma maior remoção do íon metálico.

O modelo de Clark necessita do estudo de isoterma do modelo de Freundlich. A constante n deste modelo apresentada na Tabela 4.4 foi utilizada na temperatura em que se obteve o melhor ajuste aos dados experimentais (50 °C) para determinar o coeficiente de transferência de massa (r_m) e o parâmetro A_c . No caso do parâmetro A_c a vazão que apresentou maior resultado foi a de 0,5 mL/min seguido da razão de 1 mL/min e de 0,8 mL/min, não sendo possível determinar uma tendência de aumento deste parâmetro com o aumento de vazão. Já no caso de coeficiente de transferência de massa (r_m) um aumento de vazão favoreceu a transferência de massa do sistema, comportamento esperado já que ocorreu um aumento de trocas iônicas.

Figura 4.20 - Ajuste dos modelos para as curvas de ruptura obtidas pelo bioadsorção de Zn^{2+} em leito fixo em diferentes vazões: a) 0,5 mL/min; b) 0,8 mL/min e c) 1 mL/min na concentração inicial de 1 mmol/L.

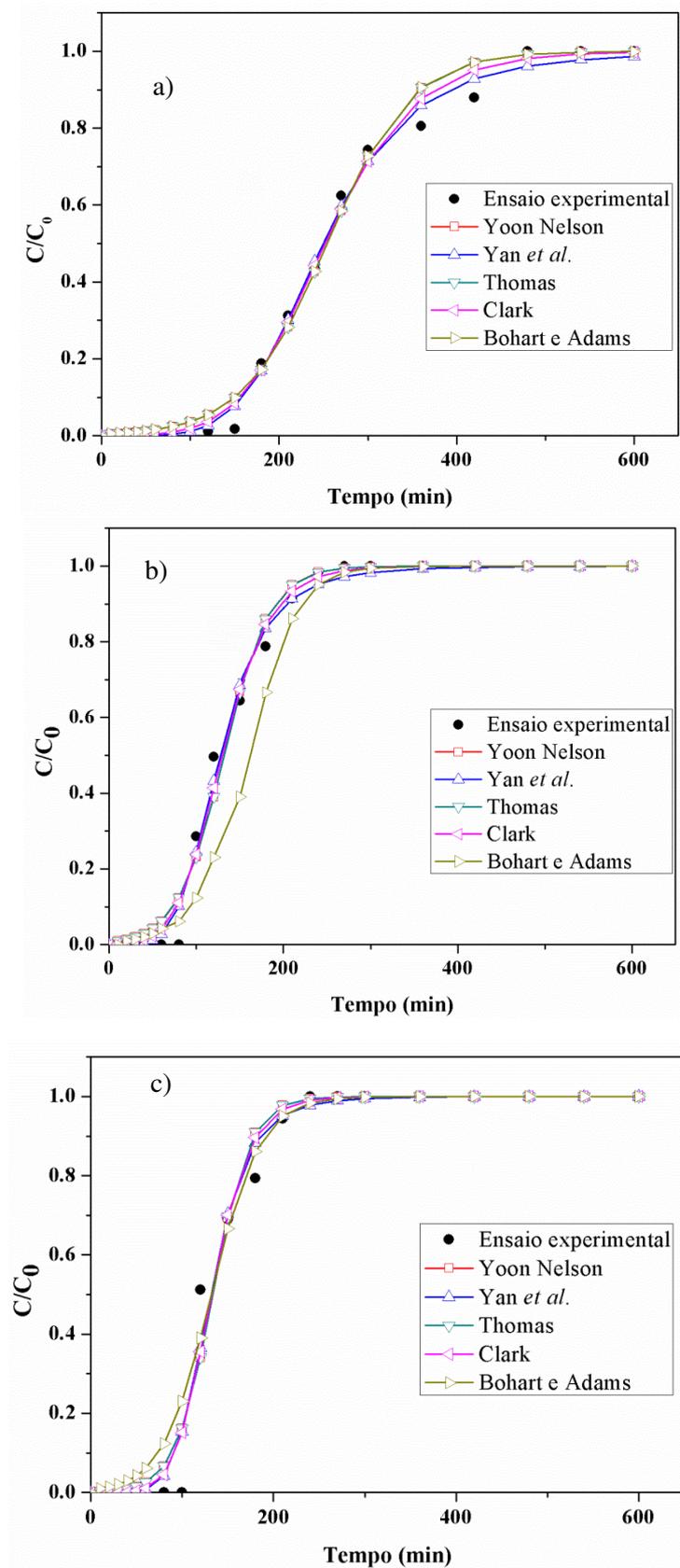


Tabela 4.8 - Parâmetros dos modelos das curvas de ruptura de bioadsorção de Zn^{2+} para três vazões na concentração inicial de 1 mmol/L.

Modelos	Parâmetros	Vazão volumétrica (mL/min)		
		0,5	0,8	1
Bohart e Adams	k_{ba}	0,018	0,033	0,032
	q_0	26,45	28,22	31,14
	EM	452,3	401,4	427,3
	SQE	0,033	0,044	0,045
	R^2	0,986	0,982	0,979
	$R^2_{ajustado}$	0,985	0,981	0,977
	AIC	-57,61	-39,85	-36,14
Clark	A_c	19,25	15,67	16,85
	r_m	0,016	0,030	0,041
	EM	324,3	299,4	312,3
	SQE	0,019	0,028	0,061
	R^2	0,992	0,987	0,971
	$R^2_{ajustado}$	0,982	0,973	0,938
	AIC	-67,35	-46,04	-32,43
Thomas	K_{TH}	4,759	4,840	5,111
	q_{TH}	0,022	0,038	0,050
	EM	454,7	403,6	428,9
	SQE	0,032	0,043	0,075
	R^2	0,986	0,981	0,964
	$R^2_{ajustado}$	0,971	0,959	0,924
	AIC	-57,64	-39,96	-29,62
Yan <i>et al.</i>	K_y	4,906	5,709	6,348
	q_y	0,004	0,009	0,007
	EM	125,3	176,2	201,5
	SQE	0,013	0,023	0,055
	R^2	0,994	0,990	0,973
	$R^2_{ajustado}$	0,988	0,978	0,942
	AIC	-74,04	-49,05	-33,63
Yoon e Nelson	K_{YN}	0,021	0,037	0,049
	q_{YN}	422,9	431,4	444,4
	τ	253,8	151,8	133,4
	EM	453,5	402,3	428,9
	SQE	0,032	0,043	0,075
	R^2	0,986	0,981	0,964
	$R^2_{ajustado}$	0,971	0,958	0,923
AIC	-57,60	-39,87	-29,62	

Sendo: k_{ba} é a constante cinética de adsorção (L/mmol.min); q_0 é a capacidade de adsorção de íons Zn^{2+} por grama de adsorvente (mmol/g); A_c é a constante de Clark; r_m é o coeficiente de transferência de massa (1/mg); K_{TH} é a constante cinética de Thomas (L/mmol.min); q_{TH} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mmol/g); q_y é a capacidade máxima de adsorção (mg/g); K_y é a constante cinética do modelo de Yan (L/min.mg); K_{YN} é a constante cinética do processo (1/min); q_{YN} é o valor da capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg/g); τ é o tempo necessário para que o adsorvente chegue em 50% da sua saturação (min); R^2 e $R^2_{ajustado}$ são os coeficientes de determinação; AIC é o critério de informação de Akaike; SQE é a soma dos quadrados explicada e EM é o erro médio.

Para o modelo de Thomas foram determinados os parâmetros de capacidade máxima de adsorção (q_{TH}) e coeficiente de transferência de massa (K_{TH}). Ambos os parâmetros sofreram um aumento com o aumento da vazão. Com o aumento da vazão de alimentação há um decaimento do raio do filme líquido formado na superfície do bioadsorvente, ocasionando um decaimento da resistência entre soluto e biomaterial provocando um aumento da capacidade de adsorção.

Para o modelo de Yan foram obtidos os parâmetros K_y e a capacidade total de adsorção do leito q_y . Pode-se verificar um aumento mais significativo, para estes parâmetros, entre as vazões de 0,5 e 0,8 mL/min, fato que não foi observado para a capacidade total de adsorção (q_y) entre a maior vazão 1 mL/min e a vazão de 0,8 mL/min, indicando que há um limite no aumento de vazão para uma boa capacidade de adsorção.

Já o modelo de Yoon e Nelson foi utilizado para o cálculo do coeficiente de transferência de massa (K_{YN}), do tempo para o leito atingir 50% de saturação (τ) e da capacidade total de adsorção (q_{YN}), este modelo é semelhante ao de Thomas. A transferência de massa deste modelo e a capacidade de adsorção sofreram aumento com o aumento da vazão, fato explicado pelo decaimento da resistência líquida na interface do bioadsorvente. Já em relação ao tempo de 50% de saturação do bioadsorvente, observou-se um decaimento com aumento da vazão, fato esperado, já que em período de tempo constante a maior vazão (1 mmol/L) proporcionará maior volume de efluente tratado e maior rapidez na saturação do bioadsorvente.

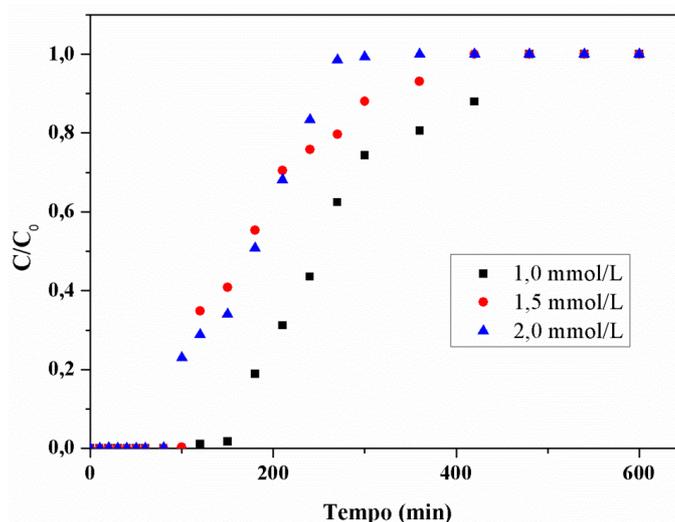
Foi realizado o cálculo dos parâmetros de erros em todos os modelos estudados, a fim de comparar qual o mais preditivo. Os modelos de Thomas e Yoon e Nelson possuem semelhanças, por este motivo ambos não se ajustaram coerentemente aos dados experimentais, possuindo os menores valores de coeficiente de determinação (R^2) e ($R^2_{ajustado}$). O modelo de Yan foi o mais preditivo, sendo que os valores dos coeficientes de determinação foram satisfatórios em todas as vazões estudadas. Com o modelo de Yan foram obtidos os melhores resultados, já que ele procura minimizar os erros de predição nos dados iniciais e finais de cada experimento. Ao analisar os dados iniciais em todas as vazões estudadas foi observado maior distanciamento entre os modelos e os dados experimentais, portanto um modelo que minimiza erros de predição nos dados iniciais é considerado mais adequado. Quanto menores os valores de EM, SQE e critério de Akaike, maior é a aproximação entre os valores experimentais e os modelados, portanto a vazão de 0,5 mL/min no modelo de Yan foi a mais satisfatória

dos modelos analisados para descrever o processo de bioadsorção de íons metálicos Zn^{2+} deste estudo. Com isso, a vazão escolhida para as próximas etapas deste trabalho foi a de 0,5 mL/min.

4.8.3 Efeito da Concentração Inicial

Definido a vazão de 0,5 mL/min pelo estudo fluidodinâmico, foi avaliado o efeito da concentração inicial de solução aquosa de Zn^{2+} na bioadsorção, variando-a em 1, 1,5 e 2 mmol/L. Novamente foram elaborados as curvas de ruptura apresentados na Figura 4.21.

Figura 4.21 - Curvas de ruptura para as três concentrações iniciais de solução aquosa de Zn^{2+} : 1, 1,5 e 2 mmol/L, à vazão de 0,5 mL/min.



Analisando a Figura 4.21 verifica-se que quanto menor a concentração inicial na coluna de leito fixo maior é o tempo de operação para a saturação do bioadsorvente. Os parâmetros de eficiência de remoção foram novamente obtidos e estão apresentados na Tabela 4.9.

Pela Tabela 4.9, verifica-se que os valores da quantidade total de Zn^{2+} removida (q_t) e quantidade útil removida até o ponto de ruptura (q_u) foram maiores para menor concentração inicial de Zn^{2+} na solução aquosa (1 mmol/L). Menor valor de zona de transferência de massa também é observado para esta concentração inicial, indicando maior idealidade desta concentração em comparação as outras condições estudadas. Em relação à porcentagem de remoção total ($\%Rem_t$) e útil ($\%Rem_u$), novamente verificou-se que a menor concentração apresentou melhores resultados. Ao se avaliar o estudo fluidodinâmico e o efeito da concentração inicial, concluiu-se que neste estudo a

bioadsorção é mais eficiente para a menor vazão (0,5 mL/min) e menor concentração inicial de Zn^{2+} na solução aquosa (1 mmol/L), já que também há um menor distanciamento entre o ponto de ruptura (P_{rup}) e ponto de saturação (P_{sat}), mostrando ser o mais próximo de uma função degrau. Portanto, estas condições foram utilizadas para avaliação dos ciclos de adsorção e dessorção em leito fixo.

Tabela 4.9 - Parâmetros experimentais obtidos para as curvas de ruptura nas três concentrações estudadas, à vazão de 0,5 mL/min.

Parâmetros	Concentrações (mmol/L)		
	1	1,5	2
q_t (mmol/g)	0,426	0,371	0,318
q_u (mmol/g)	0,245	0,159	0,111
ZTM (cm)	2,968	3,993	4,564
%Rem _t	56	45	48
%Rem _u	99	89	91
P_{rup} (min)	156	82	60
P_{sat} (min)	480	420	390

Sendo: q_t é a capacidade de remoção até a saturação; q_u é a capacidade de remoção até o ponto de ruptura; ZMT é a zona de transferência de massa, %Rem_t é a porcentagem de remoção total no leito e %Rem_u é a porcentagem de remoção útil do leito.

4.8.4 Modelos de Ajuste – Efeito da Concentração Inicial

A Figura 4.22 apresenta os ajustes dos modelos de Bohart e Adams, Clark, Thomas, Yan *et al* e Yoon e Nelson às curvas de ruptura obtidas pela remoção de Zn^{2+} em leito fixo obtidas para as concentrações iniciais de Zn^{2+} em solução aquosa de 1,0 mmol/L; 1,5 mmol/L e 2,0 mmol/L, vazão de 0,5 mL/min. A Tabela 4.10 apresenta os parâmetros obtidos para estes modelos.

Pode-se observar uma tendência nos parâmetros da Tabela 4.10 onde todos os modelos apresentaram aumento de capacidade de adsorção (q_0 , q_{TH} , q_y , q_{YN}) e de coeficiente de transferência de massa (r_m , K_{TH} , K_y , K_{YN}) em relação ao aumento da concentração. Este comportamento era esperado, já que, o aumento no número de íons zinco proporciona maior transferência de massa e conseqüentemente maior capacidade de adsorção. A concentração foi o fator que mais influenciou no comportamento do processo de bioadsorção. Novamente o parâmetro τ estimado por Yoon e Nelson, que indica uma saturação de 50% do material bioadsorvente, apresentaram valores decrescentes em relação ao aumento da concentração, mostrando a lógica deste modelo, já que, maiores concentrações de metal provocam uma saturação mais rápida do leito fixo.

Figura 4.22 - Ajuste dos modelos para as curvas de ruptura obtidas pela remoção de Zn^{2+} em leito fixo em concentrações iniciais: a) 1,0 mmol/L; b) 1,5 mmol/L e c) 2,0 mmol/L, para vazão de 0,5 mL/min.

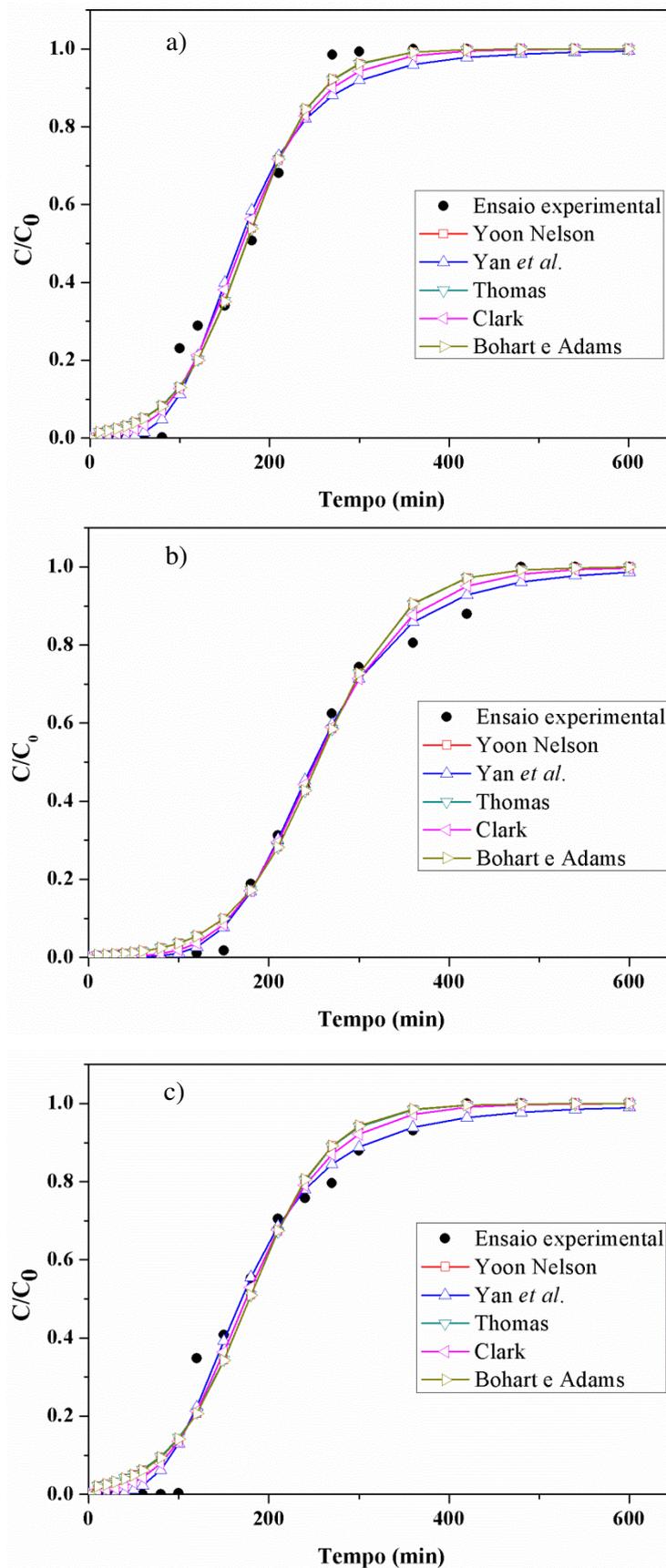


Tabela 4.10 - Parâmetros dos modelos das curvas de ruptura para as três concentrações iniciais, à vazão de 0,5 mL/min.

Modelos	Parâmetros	Concentração inicial (mmol/L)		
		1,0	1,5	2,0
Bohart e Adams	k_{ba}	0,017	0,029	0,039
	q_0	26,45	73,51	89,45
	EM	452,3	605,3	1337
	SQE	0,032	0,083	0,037
	R^2	0,985	0,968	0,985
	$R^2_{ajustado}$	0,982	0,966	0,980
	AIC	-57,61	-38,21	-48,32
Clark	A_c	19,26	7,298	9,233
	r_m	0,016	0,018	0,020
	EM	324,3	512,6	978,3
	SQE	0,019	0,059	0,038
	R^2	0,992	0,976	0,983
	$R^2_{ajustado}$	0,983	0,951	0,964
	AIC	-67,35	-44,17	-47,94
Thomas	K_{TH}	4,759	4,774	4,820
	q_{TH}	0,021	0,023	0,026
	EM	454,7	603,5	1340
	SQE	0,033	0,082	0,037
	R^2	0,986	0,968	0,984
	$R^2_{ajustado}$	0,971	0,933	0,966
	AIC	-57,65	-38,49	-48,61
Yan <i>et al.</i>	K_y	4,905	5,424	5,449
	q_y	0,004	0,005	0,006
	EM	225,3	486,7	561,5
	SQE	0,013	0,041	0,051
	R^2	0,994	0,983	0,988
	$R^2_{ajustado}$	0,987	0,965	0,953
	AIC	-74,03	-50,30	-43,39
Yoon e Nelson	K_{YN}	0,021	0,023	0,025
	q_{YN}	422,9	445,7	579,5
	τ	253,8	178,2	173,9
	EM	453,5	604,0	1341
	SQE	0,033	0,083	0,039
	R^2	0,986	0,968	0,984
	$R^2_{ajustado}$	0,971	0,931	0,965
AIC	-57,60	-38,26	-48,38	

Sendo: k_{ba} é a constante cinética de adsorção (L/mmol.min); q_0 é a capacidade de adsorção de íons Zn^{2+} por grama de adsorvente (mmol/g); A_c é a constante de Clark; r_m é o coeficiente de transferência de massa (1/mg); K_{TH} é a constante cinética de Thomas (L/mmol.min); q_{TH} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mmol/g); q_y é a capacidade máxima de adsorção (mg/g); K_y é a constante cinética do modelo de Yan (L/min.mg); K_{YN} é a constante cinética do processo (1/min); q_{YN} é o valor da capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg/g); τ é o tempo necessário para que o adsorvente chegue em 50% da sua saturação (min); R^2 e $R^2_{ajustado}$ são os coeficientes de determinação; AIC é o critério de informação de Akaike; SQE é a soma dos quadrados explicada e EM é o erro médio.

Ao comparar os parâmetros de análise de erros observou-se novamente um melhor ajuste para o modelo de Yan por possuir maiores valores de R^2 e R^2_{ajustado} e menores valores de EM, SQE e AIC, principalmente para a menor concentração estudada (1 mmol/L), mostrando novamente a importância da avaliação da concentração inicial. Portanto, este é o modelo que melhor descreveu a bioadsorção de íons Zn^{2+} pelo bioadsorvente tanto no comportamento fluidodinâmico como no estudo das concentrações iniciais.

4.8.5 Ciclos de Bioadsorção e Dessorção

Como no estudo do processo verificou-se que na condição de vazão de 0,5 mL/min e de concentração inicial de 1 mmol/L foi mais efetiva, portanto esta foi utilizada para avaliar os ciclos de bioadsorção e dessorção. Foram realizados dois ciclos de adsorção, sendo que, após cada um desses, utilizou-se cloreto de cálcio ($CaCl_2$) para regeneração do bioadsorvente (MUNARO *et al.*, 2015). A Figura 4.23 apresenta as duas curvas de ruptura obtidas nas etapas de bioadsorção e na Tabela 4.11 estão apresentados os parâmetros do processo e da eficiência de remoção.

O comportamento do primeiro ciclo de bioadsorção foi semelhante aos obtidos nos ensaios de bioadsorção. Este ciclo aproximou-se de uma função degrau, portanto, próximo à idealidade.

Figura 4.23 - Curvas de ruptura para os dois ciclos de bioadsorção de Zn^{2+} em leito fixo, para vazão de 0,5 mL/min e concentração inicial de 1 mmol/L.

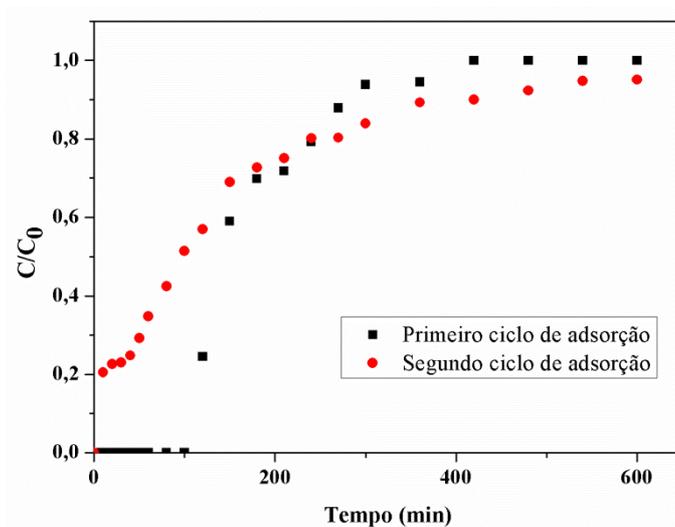


Tabela 4.11 - Parâmetros experimentais obtidos para as curvas de ruptura em dois ciclos de adsorção.

Parâmetros	Ciclos de adsorção de Zn^{2+}	
	Primeiro ciclo	Segundo ciclo
q_t (mmol/g)	0,431	0,279
q_u (mmol/g)	0,165	0,039
ZTM (cm)	3,043	6,021
$\%Rem_t$	63	47
$\%Rem_u$	98	97
P_{rup}	103	3
P_{sat}	420	10

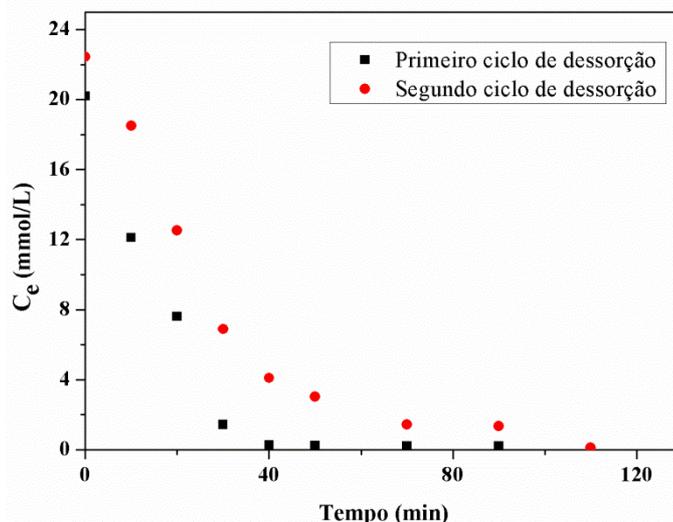
Sendo: q_t é a capacidade de remoção até a saturação; q_u é a capacidade de remoção até o ponto de ruptura; ZTM é a zona de transferência de massa; $\%Rem_t$ é a porcentagem de remoção total no leito e $\%Rem_u$ é a porcentagem de remoção útil do leito.

Observando a Figura 4.23 verifica-se que no segundo ciclo de adsorção a curva de ruptura se distancia de uma função degrau, apresentando uma região mais extensa entre o ponto de ruptura e o ponto de saturação da coluna, fato também observado pelo aumento significativo da zona de transferência de massa, chegando a duplicar de valor. Este comportamento indica que o bioadsorvente poderia não suportar um terceiro ciclo de bioadsorção, portanto recomenda-se que para um processo em grande escala, a reutilização do material seria em apenas dois ciclos de adsorção. Apesar de um baixo reaproveitamento deste material, deve-se lembrar que o bioadsorvente utilizado é um resíduo de descarte industrial, ou seja, provavelmente deverá ser viável economicamente e possui uma boa capacidade de remoção de íons Zn^{2+} .

Ao analisar os resultados mostrados na Tabela 4.11 pode-se dizer que o biomaterial, mesmo após o segundo ciclo de adsorção, apresentou uma boa capacidade de remoção total (q_t), no caso, uma redução de 35,3% e uma significativa porcentagem de remoção total ($\%Rem_t$) e útil ($\%Rem_u$), com redução de 25,4% e 1,0%, respectivamente, quando comparados com os dados obtidos no primeiro ciclo. Ao se observar o ponto de ruptura (P_{rup}) e ponto de saturação (P_{sat}) do segundo ciclo de bioadsorção, verifica-se que não há possibilidade de um terceiro ciclo de bioadsorção, já que percebe-se uma saturação muito rápida do resíduo.

Após cada ciclo de adsorção foi realizada a recuperação do biomaterial (estudo de dessorção) utilizando cloreto de cálcio ($CaCl_2$) como eluente. As curvas obtidas nos dois ciclos de dessorção estão apresentadas pela Figura 4.24.

Figura 4.24 - Curvas de dessorção para dois ciclos de adsorção de Zn^{2+} em leito fixo, com $CaCl_2$ como eluente.



A Figura 4.24 apresenta um comportamento típico de curva de dessorção, onde no tempo inicial do processo há uma grande liberação de íons Zn^{2+} adsorvidos do biomaterial. A concentração presente de metal no bioadsorvente diminui, reduzindo assim a concentração do mesmo também no eluente, até atingir um limite de dessorção, tornando-se constante a concentração de metal na saída do leito.

Parâmetros relacionados aos dois ciclos de dessorção foram calculados pelas Equações 2.33 e 2.44 e estão apresentados na Tabela 4.12. Verifica-se um aumento da quantidade eluída e da porcentagem de eluição para o segundo ciclo de dessorção. Este fato pode estar relacionado à redução da quantidade total de íons adsorvidos (q_t) para o segundo ciclo de adsorção (Equação 2.33), uma vez que cerca da metade dos sítios ativos permaneceu ocupada mesmo após o primeiro ciclo de dessorção.

Tabela 4.12 - Parâmetros experimentais obtidos para as curvas de ruptura em dois ciclos de dessorção.

Parâmetros	Ciclos de dessorção de Zn^{2+}	
	Primeiro ciclo	Segundo ciclo
q_{el}	0,251	0,312
$\%E$	52	73

Sendo: q_{el} é a quantidade de íons Zn^{2+} eluída e $\%E$ é a porcentagem de eluição.

4.8.6 Modelos de Ajuste – Ciclos de Bioadsorção

A Figura 4.25 apresenta as curvas de ruptura para o primeiro ciclo de adsorção de Zn^{2+} , empregando os dados experimentais e os modelos de Bohart e Adams, Clark, Thomas, Yan *et al.* e Yoon e Nelson. A Tabela 4.13 apresenta os parâmetros obtidos para estes modelos.

Como não foi possível ajustar os modelos aos dados experimentais encontrados para o segundo ciclo de adsorção, não foi então efetuada uma análise dos parâmetros dos modelos em relação à quantidade de ciclos possíveis para este bioadsorvente. Em relação à avaliação dos parâmetros de erros, novamente o modelo de Yan *et al.* se mostrou mais preditivo que os demais, possuindo valores mais elevados de coeficientes de determinação e menores valores de desvios entre o modelo e os dados experimentais. Além disso, o modelo de Yan *et al.* sendo o mais novo dentre todos os modelos utilizados, levou em consideração várias condições propostas por Thomas, conseguindo assim melhorar os ajustes principalmente dos pontos iniciais e finais em relação aos dados experimentais.

Neste item foi cumprido a etapa e e parte da etapa g dos objetivos deste estudo.

Figura 4.25 - Curva de ruptura para primeiro ciclo de adsorção de Zn^{2+} , com $CaCl_2$ como eluente na concentração inicial de 1 mmol/L e vazão de 0,5 mL/min.

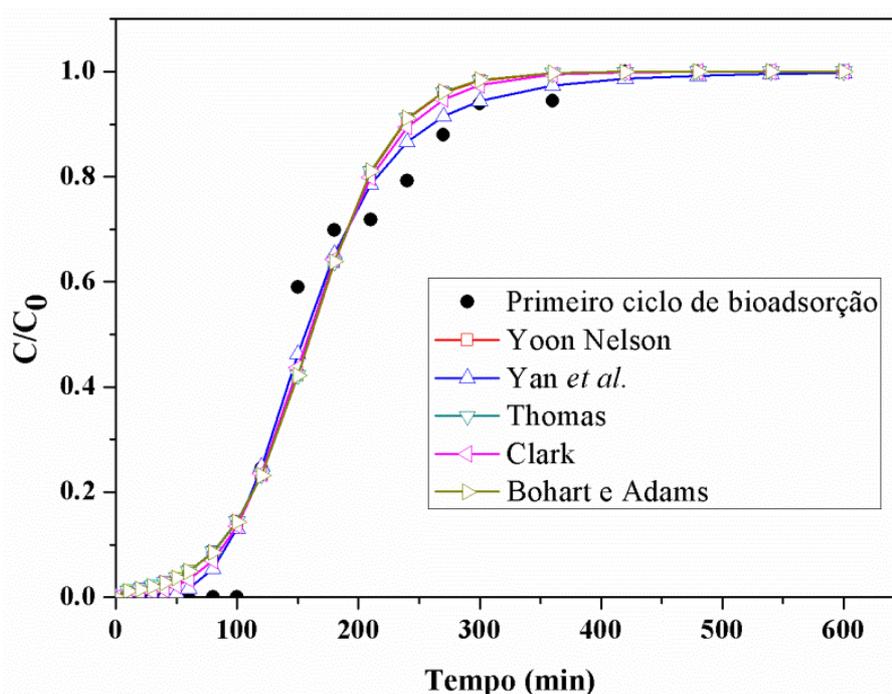


Tabela 4.13 - Parâmetros dos modelos das curvas de ruptura para primeiro ciclo de adsorção de Zn^{2+} , com $CaCl_2$ como eluente.

Modelos	Parâmetros	Primeiro ciclo de adsorção
Bohart e Adams	k_{ba}	0,025
	q_0	35,91
	EM	491,5
	SQE	0,099
	R^2	0,967
	$R^2_{ajustado}$	0,965
	AIC	-35,25
Clark	A_c	21,60
	r_m	0,025
	EM	354,3
	SQE	0,077
	R^2	0,974
	$R^2_{ajustado}$	0,945
	AIC	-39,53
Thomas	K_{TH}	3,825
	q_{TH}	0,029
	EM	484,7
	SQE	0,099
	R^2	0,967
	$R^2_{ajustado}$	0,931
	AIC	-35,33
Yan <i>et al.</i>	K_y	4,297
	q_y	0,006
	EM	302,5
	SQE	0,051
	R^2	0,982
	$R^2_{ajustado}$	0,962
	AIC	-46,61
Yoon e Nelson	K_{YN}	0,029
	q_{YN}	434,6
	τ	260,8
	EM	514,7
	SQE	0,099
	R^2	0,967
	$R^2_{ajustado}$	0,930
AIC	-35,27	

Sendo: k_{ba} é a constante cinética de adsorção (L/mmol.min); q_0 é a capacidade de adsorção de íons Zn^{2+} por grama de adsorvente (mmol/g); A_c é a constante de Clark; r_m é o coeficiente de transferência de massa (1/mg); K_{TH} é a constante cinética de Thomas (L/mmol.min); q_{TH} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mmol/g); q_y é a capacidade máxima de adsorção (mg/g); K_y é a constante cinética do modelo de Yan (L/min.mg); K_{YN} é a constante cinética do processo (1/min); q_{YN} é o valor da capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg/g); τ é o tempo necessário para que o adsorvente chegue em 50% da sua saturação (min); R^2 e $R^2_{ajustado}$ são os coeficientes de determinação; AIC é o critério de informação de Akaike; SQE é a soma dos quadrados explicada e EM é o erro médio.

4.9 CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE PÓS-ADSORÇÃO

4.9.1 Investigação dos Grupos Funcionais

O objetivo desta investigação dos grupos funcionais realizada por análise na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi de verificar a ocorrência de alteração na estrutura química do bioadsorvente após o processo de adsorção do primeiro ciclo. Normalmente, processos sem mudança de posição de bandas são caracterizados por processos de fisisorção, ou seja, a ligação entre adsorvato e adsorvente é fraca, promovendo um leve deslocamento do número de onda. Uma mudança brusca deste número de onda é ocasionado por ligações fortes entre íons e adsorvente, acarretando a mudança dos grupos funcionais (quimissorção). Na Figura 4.26 e na Tabela 4.14 são apresentados os resultados da análise de FTIR (espectros de infravermelho) no bioadsorvente pós-processo de remoção do Zn^{2+} . As análises foram realizadas em uma faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} em resolução 4.

Figura 4.26 - Resultados de espectros de infravermelho (FTIR) para o bioadsorvente pré e pós-adsorção.

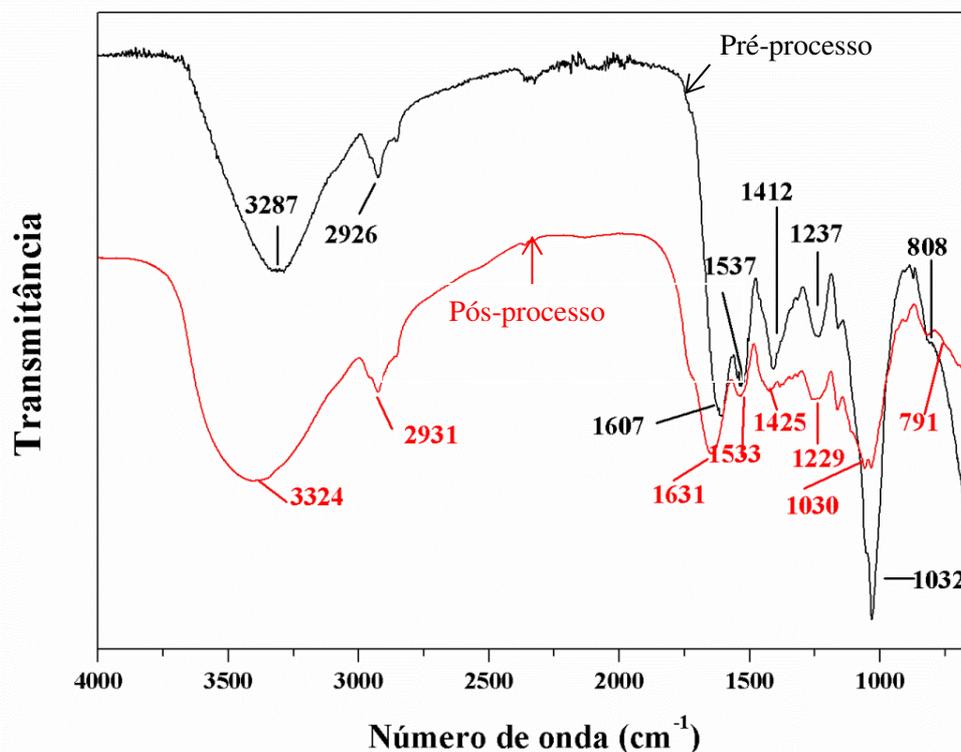


Tabela 4.14 - Posições das bandas do espectro de infravermelho para o resíduo pré e pós-adsorção.

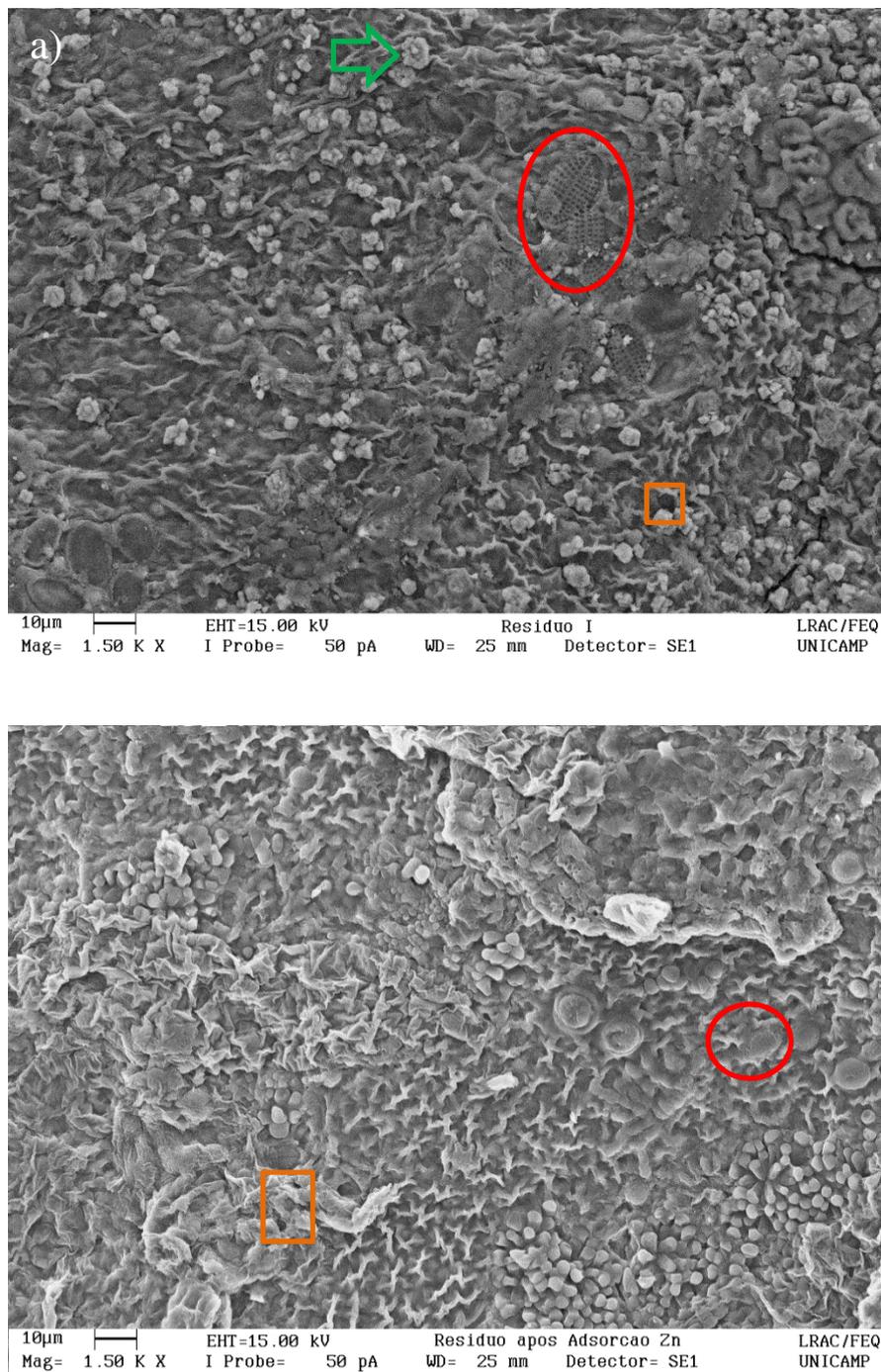
Grupos (ligações)	Posições das bandas (cm ⁻¹)	
	Bioadsorvente pré-processo	Bioadsorvente pós-processo
Estiramentos O-H	3287	3324
Estiramentos N-H	1537	1533
Estiramentos C-H	2926	2931
Estiramentos de carboxilatos	1412	1425
Grupos carboxílicos	1607	1631
Estiramentos-SO ₃	1237	1229
Estiramentos C-O de alcoóis	1032	1030
Estiramentos S=O	808	791

Analisando a Figura 4.26 e a Tabela 4.14 observa-se pouca mudança nos estiramentos da estrutura química do bioadsorvente. Para o bioadsorvente pré-processo a banda 3287 que correspondente aos grupos aminos (-NH₂) e alcoóis (-OH) sofre um deslocamento após adsorção dos íons metálicos. Outra banda que sofreu um maior deslocamento foi a relacionada aos grupos carboxílicos, modificando-se de 1607 para 1631 cm⁻¹. Diferentes grupos de sulfatos deslocaram-se de 1237 para 1229 cm⁻¹ e 808 para 791 cm⁻¹, mostrando assim a sua participação no processo de bioadsorção. Por fim verificou-se que os grupos funcionais que mais participam do processo de bioadsorção de zinco foram os estiramentos relacionados a grupos carboxílicos, sulfatos e principalmente grupos amino. Bertagnolli *et al.* (2014) e Kleinubing *et al.* (2010) obtiveram resultados semelhantes com a alga *Sargassum filipendula*.

4.9.2 Morfologia, Mapeamento Metálico e Composição Química Qualitativa

Estas análises, embora semi-qualitativa, permitem observar a estrutura morfológica, o mapeamento de íons zinco na superfície da estrutura e a composição química do resíduo antes e após a bioadsorção, auxiliando na compreensão do mecanismo do processo sofrido por este biomaterial. As análises foram efetuadas utilizando microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios-X (MEV-EDX) e os resultados estão apresentados na Figura 4.27.

Figura 4.27 – Micrografias do bioadsorvente pré-processo (a) e bioadsorvente pós-processo (b).



Pela Figura 4.27 do bioadsorvente pré e pós bioadsorção de zinco observou-se uma diminuição em relação à presença de diatomáceas, por ser facilmente liberada (círculos vermelhos). Em ambas as micrografias (pré e pós-bioadsorção) verifica-se uma grande irregularidade na superfície, demonstrando uma alta rugosidade e a presença de macroporos (quadrado laranja). Outro ponto observado foi à presença de

“flores de cálcio” em toda superfície do bioadsorvente pré-adsorção (seta verde), fato não demonstrado na superfície do bioadsorvente pós-processo. Isto pode ser devido a ocorrência de lixiviação dos íons Ca^{2+} no mecanismo de bioadsorção, considerado um metal leve o mesmo estaria apenas depositado na superfície do bioadsorvente, liberando assim sítios ativos para adsorção de íons zinco. Para melhor representar este comportamento, optou-se por realizar uma média representativa da totalidade de cada íon, analisando cinco pontos diferentes da superfície do resíduo por EDX, mostrando a composição química do biomaterial pré e pós-processo, conforme resultados apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 - Composição química do bioadsorvente pré e pós-processo de bioadsorção de íon Zn^{2+} .

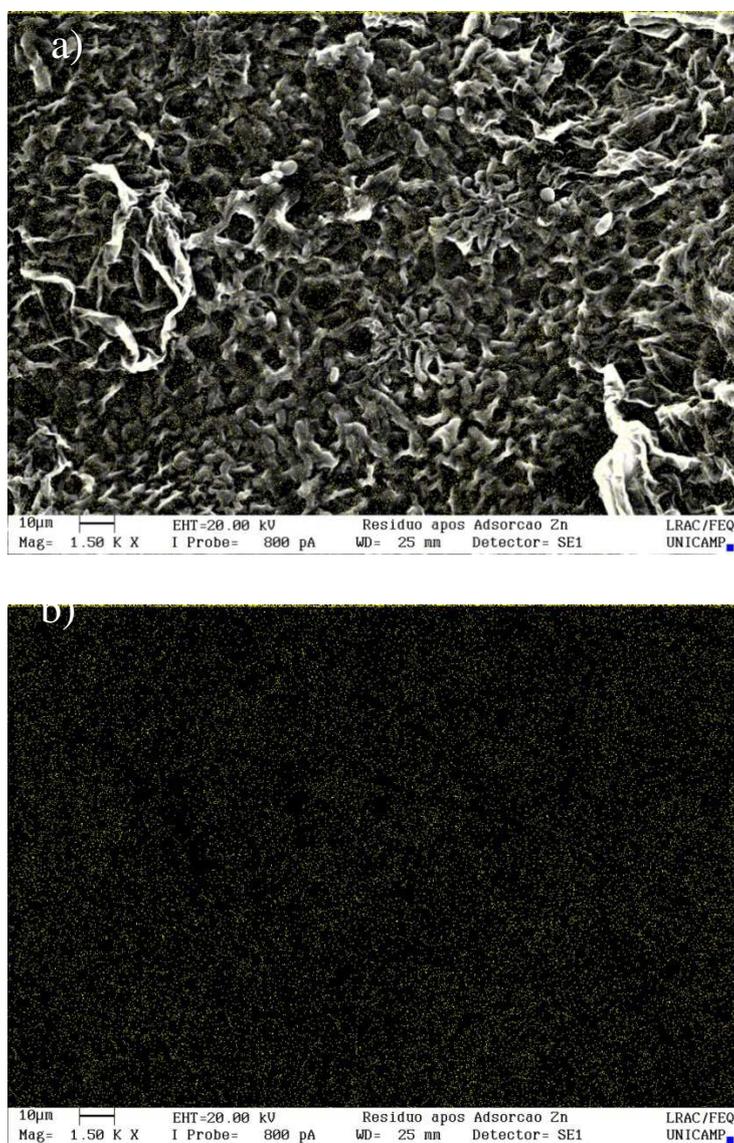
Componentes	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Zn
Bioadsorvente pré-processo	30,37	5,12	4,44	7,65	9,31	1,15	39,05	2,93	-
Bioadsorvente pós-processo	-	2,05	7,17	16,41	23,85	-	9,95	3,29	35,15

Segundo estudos realizados por Chechinell *et al.* (2016), metais considerados leves (Ca, Na, Mg e K) favorecem a troca iônica por metais como Zn^{2+} . A Tabela 4.15 apresenta esse comportamento, onde há dessorção destes metais leves e a adsorção de íons Zn^{2+} , tornando este íon com maior porcentagem mássica na superfície do biomaterial.

Como mencionado no tópico 4.3, grande parte da presença de Si^{3+} na superfície do biomaterial é proveniente da alta concentração de diatomáceas, que participam do ciclo de silício. O aumento deste metal, ferro e alumínio é justificado pela decomposição química das diatomáceas, espalhando pela superfície do bioadsorvente estes íons metálicos que antes encontravam-se concentrados no seu interior (BARBOSA *et al.*, 2015).

O mapeamento de zinco presente no biomaterial e a micrografia estão apresentados na Figura 4.28. Distribuição homogênea de íons Zn^{2+} foi observada em toda superfície do bioadsorvente pós-processo.

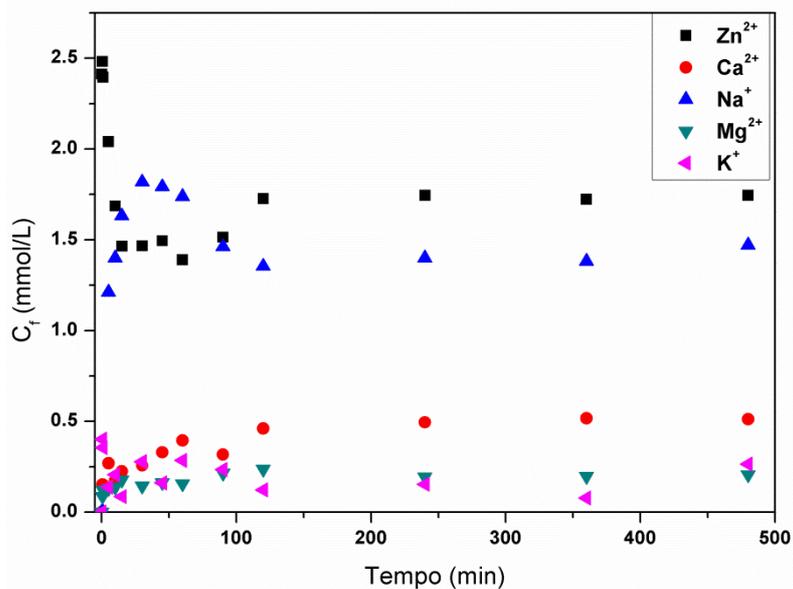
Figura 4.28 - Micrografia de superfície adsorvida com íons zinco (a) e mapeamento de zinco na superfície do biomaterial por EDX (b).



4.9.3 Mecanismo de Troca Iônica

O estudo de cinética de adsorção foi realizado visando a avaliação dos mecanismos envolvidos na bioadsorção de íons metálicos Zn^{2+} no resíduo, fez-se uma cinética de adsorção a fim de avaliar também a liberação de metais leves (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+) presentes no bioadsorvente para troca iônica. A Figura 4.29 apresenta o perfil de concentração de zinco em relação aos cátions trocáveis.

Figura 4.29 - Perfil de liberação dos íons metálicos no processo de bioadsorção de zinco.

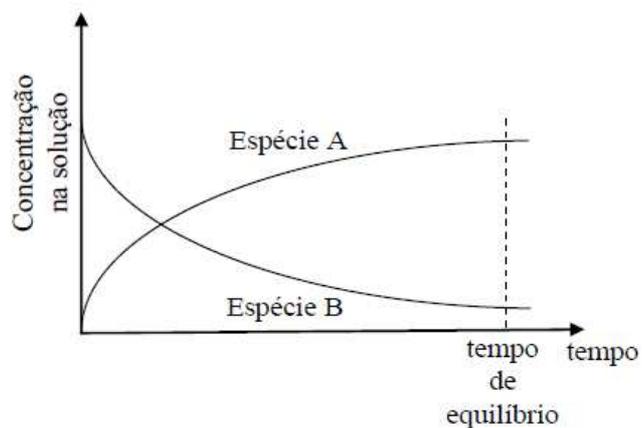


Fonte: acervo pessoal (2017).

Os íons de potássio e magnésio apresentaram menor liberação, fato esperado de acordo com a Tabela 4.15, que demonstrou menor quantidade destes íons na superfície do bioadsorvente. O íon de cálcio, embora presente no resíduo em maior quantidade (Tabela 4.15) apresentou baixa liberação na fase líquida, provavelmente devida a sua maior afinidade pelo bioadsorvente, dificultando assim sua troca iônica e liberação de sítios ativos (BHATNAGAR *et al.*, 2012).

Borba (2009) demonstrou um comportamento típico de sistema de troca iônica (Figura 4.30).

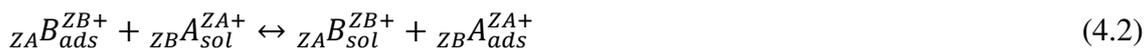
Figura 4.30 – Perfil de concentração das espécies na troca iônica.



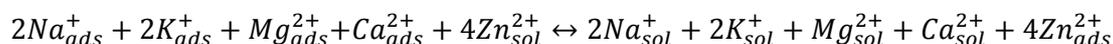
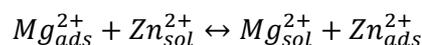
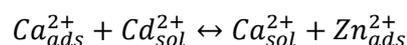
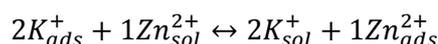
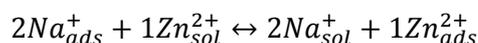
Fonte: Borba (2009)

Observando a Figura 4.30 há um aumento da espécie A na solução sendo representado pelos metais leves desorvidos do bioadsorvente em estudo, já para a espécie B há uma diminuição ocorrendo uma imobilização do metal zinco que estava na solução, até que um equilíbrio seja atingido.

A estequiometria se torna de grande importância para entendimento do mecanismo de troca iônica, sendo representada pela Equação 4.2 (CRIST *et al.*, 1994).



Para o presente estudo de troca iônica, pode-se representar esta equação da seguinte forma:



Portanto, com relação à estequiometria, a bioadsorção de 4 mols de zinco, proporciona a liberação de 6 mols dos metais leves presentes no bioadsorvente para a fase fluida. Sendo assim, a Figura 4.31 apresenta as curvas teóricas de troca iônica (em base estequiométrica) e experimental da variação da concentração dos metais leves liberados na solução.

Observando a Figura 4.31 verifica-se um considerável aumento na liberação de metais trocáveis da curva experimental em relação à curva teórica em base estequiométrica. Ou seja, estes metais leves Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} não estão apenas liberando sítios ativos pelo mecanismo de troca iônica, mas por outros mecanismos como a lixiviação na solução em agitação. Portanto, para confirmar a possível lixiviação foi realizada a análise de uma solução em branco (sem adição de zinco) em contato com o bioadsorvente, sendo efetuada nas mesmas condições da cinética envolvida na Figura 4.29. A Figura 4.32 apresenta a soma das concentrações obtidas experimentalmente dos metais leves liberados na presença de zinco e da soma das concentrações obtidas

teoricamente (baseado na estequiometria da reação) e da solução em branco sem a presença de zinco.

Figura 4.31 - Variação de concentração dos metais leves liberados experimentalmente em solução e calculados pela estequiometria.

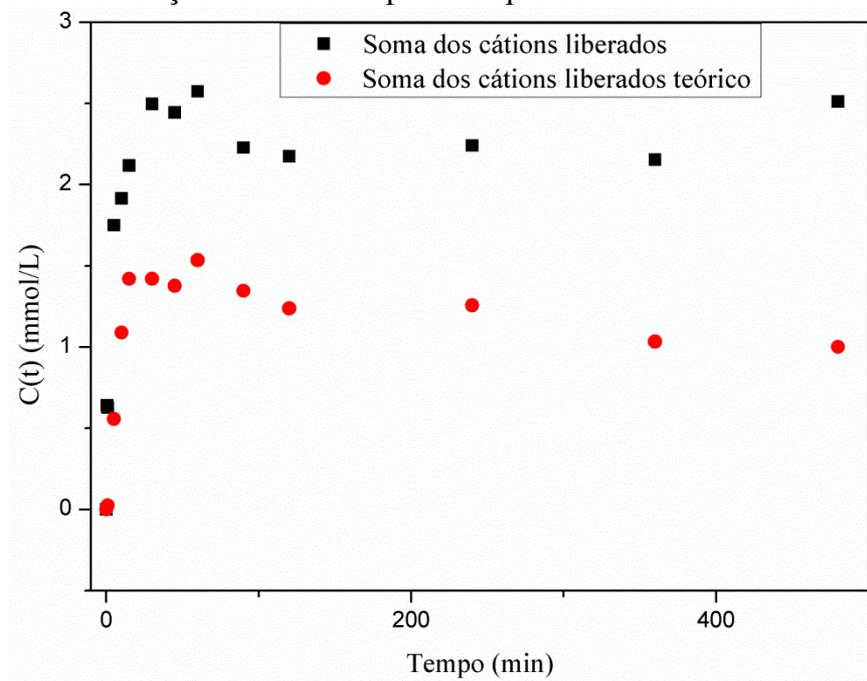
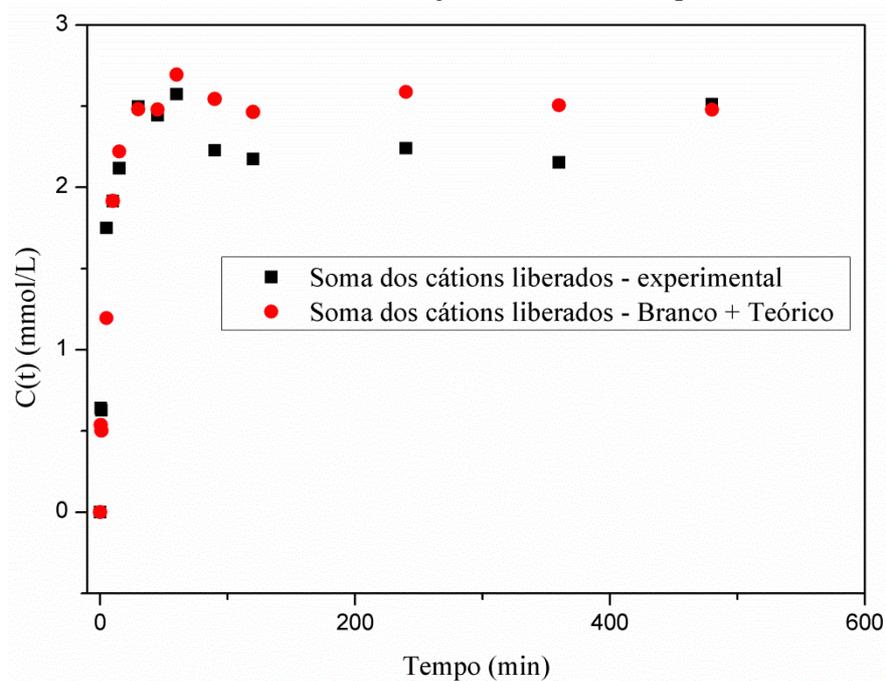
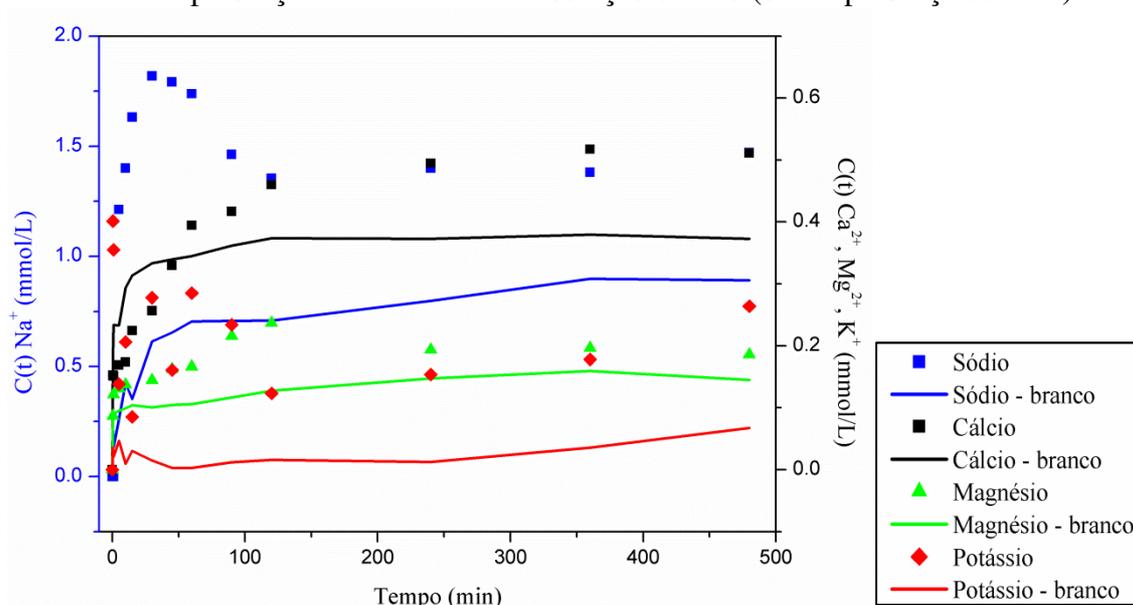


Figura 4.32 - Concentrações experimentais na presença de zinco e das concentrações do branco somado as concentrações teóricas (estequiometria).



Na Figura 4.32 pode-se perceber que a diferença entre a curva experimental com presença de zinco e a curva teórica somada ao teste em branco foi reduzida. Assim pode-se verificar, conclui-se que o mecanismo de troca iônica e a lixiviação de metais leves são os principais fenômenos envolvidos na bioadsorção. Este comportamento pode ser observado individualmente para metal leve desorvido da matriz bioadsorvente na Figura 4.33.

Figura 4.33 - Liberação individual dos metais trocáveis (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) em presença de Zn^{2+} e em uma solução branco (sem a presença de Zn^{2+}).

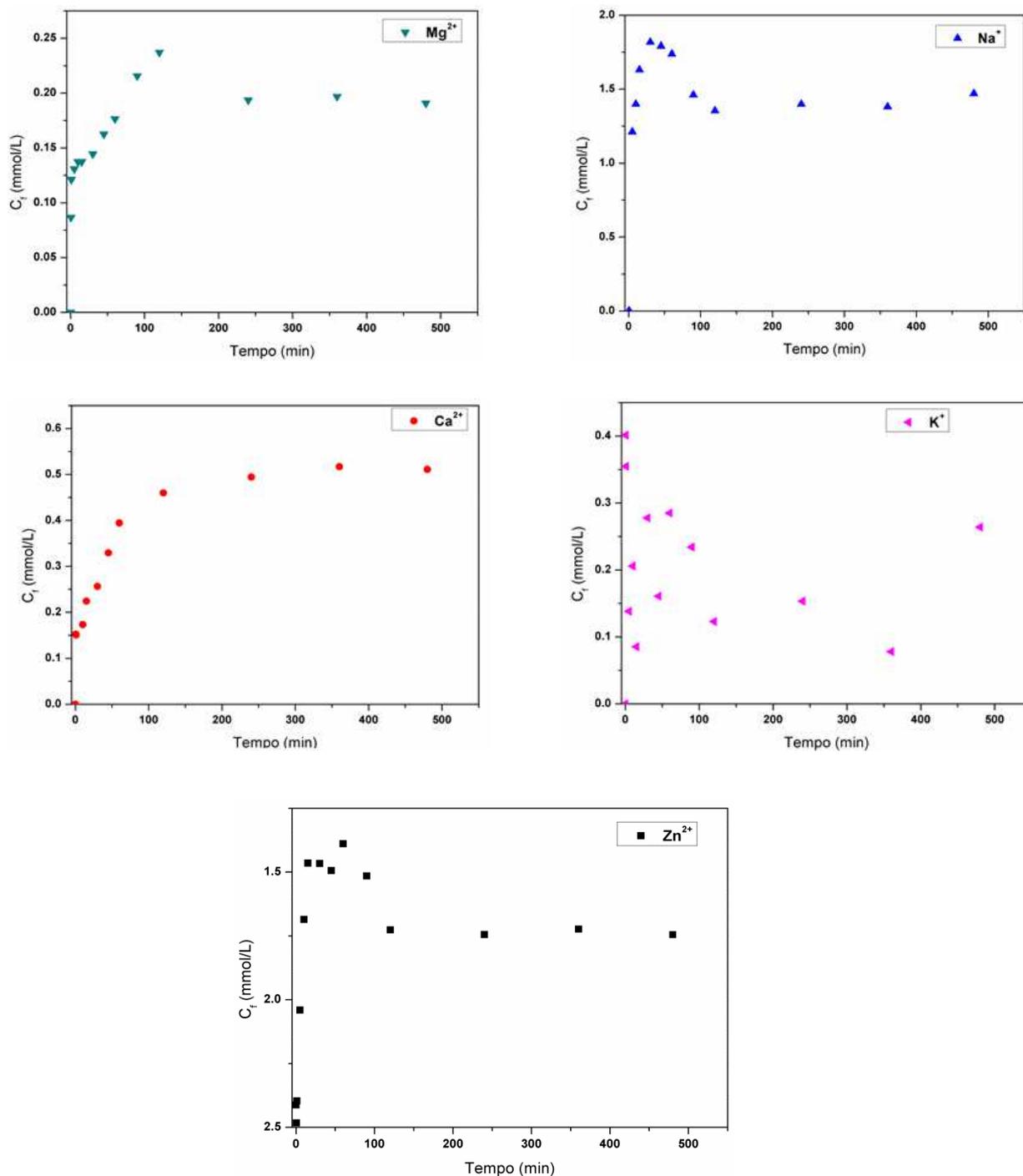


Na Figura 4.33 pode-se observar que todos os íons metálicos sofreram troca iônica e lixiviação, sendo o íon de magnésio o que apresentou menor troca iônica, sendo quase completamente lixiviado pela agitação do sistema. O sódio apresentou maior liberação tanto no experimento branco (lixiviação) como em presença do íon zinco, indicando ser o maior trocador iônico dentre os metais estudados. Apesar do potássio não apresentar uma tendência clara, o mesmo também se mostrou um bom trocador iônico, sendo o que menos sofreu interferência por lixiviação obtendo valores de concentrações próximos de zero.

Como mostrado na micrografia pela Figura 4.27 (seta verde), após o processo de extração de alginato há a formação “flores de cálcio” em toda superfície do bioadsorvente. Após o experimento em branco pode-se perceber que grande parte do cálcio é liberado espontaneamente, demonstrando que o mesmo estava apenas depositado na superfície do resíduo.

No t3pico 4.7.1 observou-se no in3cio da bioadsor33o de zinco a presen3a de um pico de m3ximo que ap3s alguns minutos sofreu uma pequena dessor33o como mostrado na Figura 4.9. Visando identificar quais os 3ons respons3veis pela dessor33o de zinco antes do equil3brio os perfis de concentra33o dos metais leves foram obtidos individualmente, de acordo com a Figura 4.34.

Figura 4.34 - Comportamento dos 3ons met3licos envolvidos na bioadsor33o.



Na Figura 4.34 observa-se que nos primeiros 60 minutos ocorre maior bioadsorção de íons zinco, mas após este tempo há dessorção do mesmo até o equilíbrio. Em contrapartida neste mesmo instante, o íon sódio dessorve rapidamente, e após 60 minutos são readsorvidos no biomaterial, mostrando uma competitividade entre estes dois íons e o adsorvato (Zn^{2+}). O mesmo comportamento foi observado para potássio e magnésio, apesar do primeiro não apresentar uma tendência clara. O comportamento pode estar relacionado às propriedades físico-químicas dos metais (Tabela 4.16) quando presentes em sistemas multicomposto que podem alterar a afinidade com adsorvente, como por exemplo, razão carga/raio iônico, raio hidratado, eletronegatividade etc. (MALAMIS e KATSOU, 2013).

Já para o íon cálcio houve apenas uma dessorção, sendo de grande parte ocasionada por lixiviação, mostrando um papel secundário para a troca iônica.

Tabela 4.16 – Propriedades físico-químicas dos metais em sistemas multicomposto.

Íon	Eletronegatividade	Raio Hidratado (Å)	Carga/Raio Iônico
Ca^{2+}	1,00	4,12	2,02
Mg^{2+}	1,31	4,28	2,78
Na^{+}	0,93	3,58	0,98
K^{+}	0,82	3,31	0,73

Fonte: Kinraide e Yermiyahu (2007).

Pode-se dizer que para íons de mesma valência a seletividade e capacidade de readsorção no bioadsorvente aumentam para maior razão de carga/raio iônica e eletronegatividade e menores raios hidratados. Assim observa-se que, potássio e sódio participam efetivamente do mecanismo de troca iônica e isto pode estar relacionado aos menores raios iônicos hidratados. Entre os íons divalentes, o magnésio é o único que retorna ao bioadsorvente ocupando novamente sítios ativos que foram liberados e isso é justificado pela maior eletronegatividade dentre os metais leves e maior carga/raio iônico. Novamente observa-se que os íons de cálcio não readsorvem na matriz bioadsorvente, já que não é o metal mais eletronegativo, além de apresentar um maior raio hidratado dentre os metais leves estudados.

4.9.4 Análise de Estrutura Física e Porosidade do Bioadsorvente

Foram utilizadas técnicas como picnômetria, porosímetria e fissisorção por N₂ para a determinação da densidade real, densidade aparente do sólido e da área superficial, respectivamente. Pela Equação 3.3 foi possível calcular a porcentagem de porosidade (ϵ_p). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.17.

Pela Tabela 4.17 verifica-se que houve uma diminuição da densidade real do resíduo não contaminado para o bioadsorvente contaminado com Zn²⁺. Este fato é esperado já que a densidade real é calculada da relação entre massa de soluto dividido pelo volume real, ou seja, volume total menos volume de poros vazios. Após o processo de bioadsorção, grande parte dos poros que se encontravam vazios foram ocupados por íons zinco, aumentando a diferença entre o volume total e o volume de vazios.

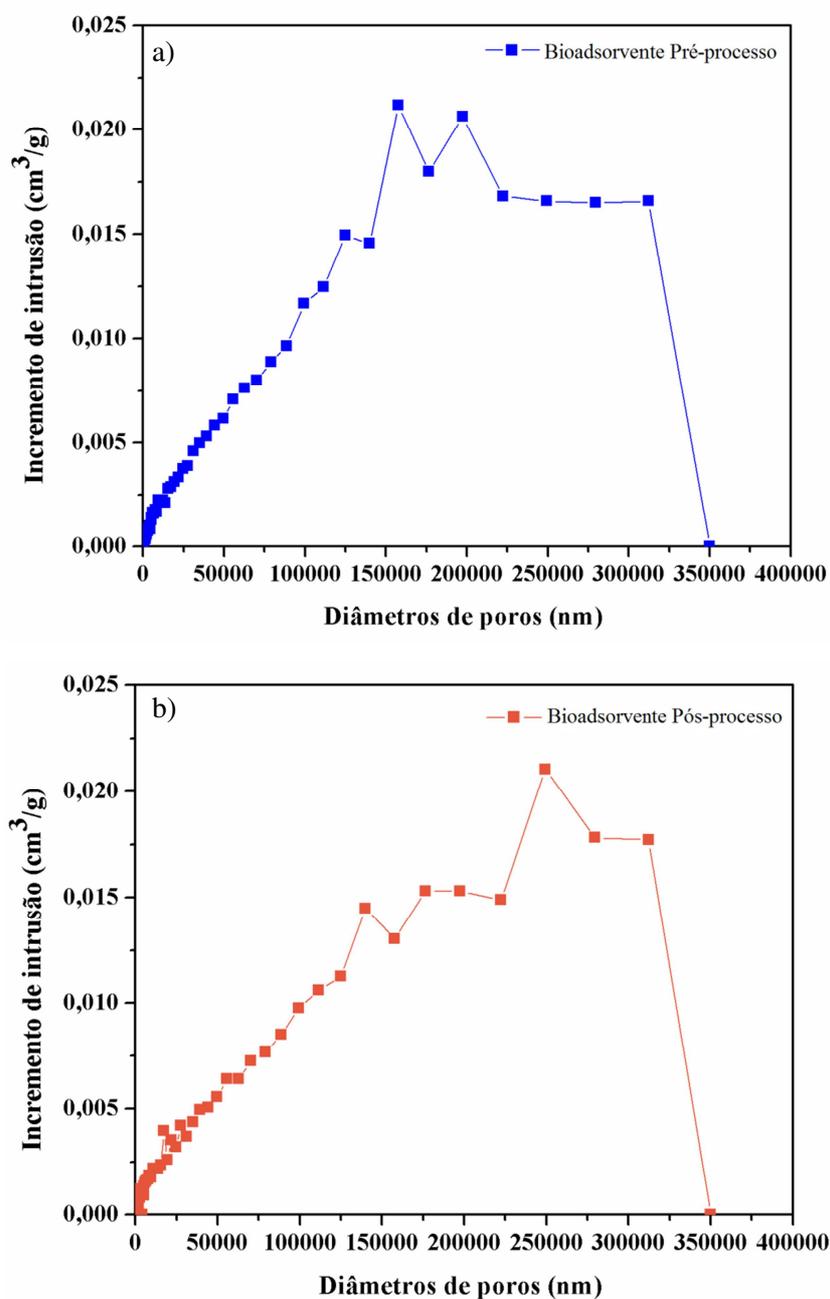
Tabela 4.17 - Densidade real, densidade aparente e porosidade para o bioadsorvente pré e pós-processo.

Propriedade	Bioadsorvente pré-adsorção	Bioadsorvente pós-adsorção
Densidade real (g/cm ³)	1,547	1,508
Densidade aparente (g/cm ³)	1,086	1,025
Porosidade ϵ_p (%)	29,8	32,0

Em relação à densidade aparente obtida pela porosimetria de intrusão de Hg, também foi observado uma diminuição desta variável entre a pré e pós-adsorção. Neste caso, considerou-se não o volume real do sólido e sim o volume total, foi considerado o volume de poros vazios e o volume superficial que sofreu aumento pela bioadsorção, o que diminuiu também o valor da densidade aparente.

No caso da porosidade, houve um aumento entre bioadsorvente pré e pós-processo isso pode ser explicado pela contínua passagem de solução aquosa durante o processo de bioadsorção, ocasionando uma pequena expansão e o aumento de poros do bioadsorvente. A Figura 4.35 apresenta os perfis de aumento de intrusão de Hg em função do diâmetro de poros para o bioadsorvente pré-processo (Figura 4.35a) e para o bioadsorvente pós-processo (Figura 4.35b). Ao observar as curvas pode-se dizer que há similaridade entre a faixa de macroporos das duas amostras, fato observado também pelo aumento de apenas 2,2% da porosidade, conforme apresentado na Tabela 4.17.

Figura 4.35 - Porosímetro de intrusão de Hg em função do diâmetro de poros para o bioadsorvente (a) pré-processo e (b) pós-processo.



A IUPAC (2001), classifica três tipos de tamanhos de poros, sendo eles, microporos no qual o diâmetro dos poros é inferior a 2 nm, mesoporos de diâmetros entre 2 a 50 nm e os macroporos sendo qualquer diâmetro maior que 50 nm. Assim, observando as Figuras 4.35a e 4.35b verifica-se uma grande faixa de macroporosidade em ambos biomateriais.

A análise da área superficial (BET) fornece o somatório das áreas superficiais de microporos e mesoporos, mas como visto anteriormente na porosimetria de mercúrio

nem mesmo o bioadsorvente pré-processo possuía, de forma significativa, essas regiões, permanecendo apenas na faixa de macroporos, portanto não houve detecção do equipamento para área superficial, já que este somatório foi menor que o limite de detecção do equipamento (0,01 m³/g).

Neste item foi cumprida a etapa f dos objetivos deste estudo.

Na Tabela 4.18 são apresentados os principais resultados relacionados aos objetivos propostos.

Tabela 4.18 - Resumo dos principais resultados em relação aos objetivos descritos no Tópico 1.2.

Etapas do trabalho listadas no tópico 1.2	
Item (a) e (b)	A primeira extração obteve um rendimento de 24% e a segunda extração um rendimento de 11,63%.
Item (c)	Para os íons zinco, material de estudo, o teste de afinidade mostrou que não há necessidade de uma segunda extração já que ambos obtiveram capacidades de remoção similares. O pH de trabalho foi determinado em 3,5 pelo programa Hydra/Medusa e potencial zeta.
Item (d)	O tempo para atingir o equilíbrio foi menor que 3 horas, sendo o modelo de transferência de massa em filme externo mais preditivo. No estudo de equilíbrio observou-se uma maior capacidade máxima de bioadsorção com o aumento da temperatura, sendo o modelo de Langmuir o mais preditivo para o processo. O estudo termodinâmico indicou que o processo de bioadsorção ocorre espontaneamente onde há afinidade entre bioadsorvente e íons zinco e que o processo é considerado endotérmico.
Item (e)	A partir do estudo fluidodinâmico e efeito da concentração inicial obteve-se a melhor vazão (0,5 mL/min) e melhor concentração inicial (1 mmol/L) por possuírem menores valores de ZTM e maior porcentagem de remoção total. No estudo de ciclos de adsorção/dessorção, verificou-se que o biomaterial não suportaria uma terceiro ciclo de adsorção mesmo utilizando CaCl ₂ como eluente e, que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Yan, que aplica o método de predição de resultados.
Item (f)	Avaliando a caracterização entre bioadsorvente pré e pós-processo observou-se que não há mudanças significativas na estrutura física nem química do biomaterial e que o mecanismo de bioadsorção ocorreu por trocas iônicas entre zinco e metais leves que foram dessorvidos.
Item (g)	Pela comparação entre o bioadsorvente em estudo e os demais descritos na literatura, torna-se viável a utilização do resíduo industrial já que não há uma aplicação específica para o mesmo, tornando-o de baixo custo e demonstrando alta eficiência para aplicação como bioadsorvente tratamento de polimento.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

O desenvolvimento deste trabalho permitiu avaliar o potencial de um resíduo proveniente da extração sólido-líquido de alginato da alga *Sargassum filipendula* como bioadsorvente em soluções diluídas contaminadas com zinco. A partir dos resultados pode-se concluir que:

No processo de extração sólido-líquida de alginato da alga *Sargassum filipendula* o percentual obtido de alginato (24% e 11,63%, 1° e 2° ciclos, respectivamente) ficaram na faixa dos valores obtidos em escala industrial, e que o resíduo gerado manteve os grupos funcionais como carboxilas, sulfatos e aminos permitindo seu uso como bioadsorvente de íons metálicos.

Pelos dados obtidos na análise de infravermelho (FTIR), MEV – EDS e teste de afinidade o resíduo da primeira extração foi o selecionado para os ensaios de bioadsorção de Zn^{2+} , pois as características e grupos funcionais do biomaterial foram qualitativamente preservados em relação à biomassa in natura, não apresentando diferenças no rendimento e a capacidade de remoção de íons zinco.

No estudo do pH ótimo, realizado pela especiação metálica feita pelo software (Hydra/Medusa) e pela análise do pH_{zpc} foi de que o pH de 3,5 é indicado na bioadsorção de zinco, mas que também é adequado para outros íons metálicos como cromo, níquel, cobre, prata, além de respeitar o limite de precipitação dos íons metálicos ou protonação do biomaterial.

As curvas cinéticas apresentaram um comportamento particular, onde houve uma alta capacidade de bioadsorção inicial do processo (primeiros 30 minutos), mas ao longo do processo os íons de zinco adsorvidos sofreram dessorção, proporcionando a formação de um pico de máxima bioadsorção. Este fenômeno pode estar relacionado à troca iônica entre zinco e os metais leves presentes no bioadsorvente (Ca, Na, Mg e K). O tempo de equilíbrio foi estimado em seis horas de processo e o modelo de Transferência de massa em filme externo foi o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais na concentração de 1,5 mmol/L. O ajuste do modelo de Boyd juntamente

ao de difusão intrapartícula indica que a transferência de massa em filme externo é a etapa limitante.

Pelo estudo termodinâmico, em todas as temperaturas a bioadsorção apresentou isotermas favoráveis e espontâneas. O modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Além disso, uma variação de entalpia positiva (4,341 kJ/mol) indica que o processo é endotérmico.

Para os ensaios dinâmicos em leito fixo, obteve-se a melhor vazão e concentração inicial para realização de ciclos de dessorção sendo elas, 0,5 mL/min e 1 mmol/L, respectivamente. O primeiro ciclo de adsorção mostrou-se eficiente na remoção de zinco com porcentagem de remoção total ($%Rem_t$) de 63%, enquanto no segundo uma menor remoção foi obtida (47 %). Verificou-se também que dois ciclos de adsorção e dessorção são recomendados na reutilização do biomaterial. Mesmo se limitando a dois ciclos de processo, deve-se ressaltar que se trata de um rejeito industrial, ou seja, não há uma destinação ou reuso, além de o material original, a alga *Sargassum filipendula*, ser abundante em toda costa brasileira. Foram avaliados vários modelos matemáticos para prever o comportamento em todos os estudos dinâmicos, sendo o modelo de Yan *et al.* o mais preditivo.

Na avaliação da interação bioadsorvente-metal verificou-se a homogeneidade das partículas, com dessorção dos íons leves (Ca, Na, Mg e K) para bioadsorção de zinco, mostrando que no processo de bioadsorção ocorreram várias trocas iônicas até o equilíbrio, e que os principais grupos funcionais que participaram do fenômeno de adsorção foram os grupos carboxílicos seguidos de grupos sulfonados e aminos.

Finalmente, verifica-se o material avaliado apresenta potencial para sua utilização como bioadsorvente alternativo na remoção de íons metálico, em particular Zn^{2+} , em processo de tratamento terciário ou de polimento de efluentes contaminados com metais em concentrações diluídas, mas ainda acima do limite legal permitido.

5.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Para aprimorar e dar continuidade aos estudos desenvolvidos neste trabalho sugere-se para sua continuação:

- Realização de um sistema batelada para monitorar o mecanismo de troca iônica entre metais leves que constituem o bioadsorvente e o íon zinco;

- Realização de bioadsorção em sistema multicompostos;
- Avaliar o processo de bioadsorção com efluentes industriais que contenham íons de zinco;
- Avaliação da viabilidade econômica para utilização do bioadsorvente em larga escala;
- Utilizar de uma escala piloto para avaliar o potencial do bioadsorvente em processos de bioadsorção em efluentes reais de galvanoplastia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADERHOLD, D.; WILLIAMS, C.J.; EDYVEAN, R.G. The removal of heavy-metal ions by seaweeds and their derivatives. **Bioresource Technology**, v. 58, p. 1-6, 1996.

AHMAD, F.; DAUD, W.M.A.W.; AHMAD, M.A.; RADZI, R. Cocoa (*Theobroma cacao*) shell-based activated carbon by CO₂ activation in removing of cationic dye from aqueous solution: kinetics and equilibrium studies. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 1480-1490, 2012.

ALMEIDA NETO, A.F. de; VIEIRA, M.G.A.; SILVA, M.G.C. da. Cu(II) adsorption on modified bentonitic clays: different isotherm behaviors in static and dynamic systems. **Materials Research**, v. 15, p. 114-124, 2012.

AKAR, S.T., AKAR, T., KAYNAK, Z., ANILAN, B., CABUK, A., TABAK, Ö., TEMIR, T.A., GEDIKBEY, T. Removal of copper (II) ions from synthetic and real wastewater by the combined action of dried *Trametes versicolor* cells and montmorillonite. **Hydrometallurgy**, v. 97, p. 98-104, 2009.

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated carbon sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 599–613, 2004.

AMORIM, W.B. **Estudo do processo de dessorção de cromo hexavalente presente em algas marinhas provenientes do processo de bioissorção**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2002.

ARAVINDHAN, R.; RAO, J.R.; NAIR, B.U. Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green alga *Caulerpa scalpelliformis*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, p. 68–76, 2007.

ARECO, M.M.; AFONSO, M.S. Copper, zinc, cadmium and lead biosorption by *Gymnogongrus torulosus*. Thermodynamics and kinetics studies. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 81, p. 620-628, 2010.

ARECO, M. M.; HANELA, S.; DURAN, J.; AFONSO, M.S. Biosorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) by dead biomasses of green alga *Ulva lactuca* and the development of a sustainable matrix for adsorption implementation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 213-214, p. 123-132, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário**: NBR 9800. Rio de Janeiro, 1987.

BAKATULA, E.N.; CUKROWSKA, E.M.; WEIERSBYE, I.M.; MIHALY-COZMUTA, L.; PETER, A.; TUTU, H. Biosorption of trace elements from aqueous systems in gold mining sites by the filamentous green algae (*Oedogonium sp.*). **Journal of Geochemical Exploration**, v. 144, p. 492-502, 2014.

BARAKAT, M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, n. 4, p. 361-377, 2011.

BARAL, S.S.; DAS, N.; CHAUDHURY, G.R.; DAS, S.N. A preliminary study on the adsorptive removal of Cr(VI) using seaweed, *Hydrilla verticillata*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p. 358-369, 2009.

BARBOSA, I. C. C.; MÜLLER, R. C. S.; ALVES, C. N.; BERRÊDO, J. F.; SOUZA FILHO, P. W. M. Composição química de sedimento de Manguezal do Estuário Bragantino (PA) – Brasil. **Revista Virtual de Química**, v. 7, p. 1087-1101, 2015.

BARROS, M.A.; ARROYO, P.; AGUILAR, E.S.; ÁVILA, P. **Problemas Ambientales con Soluciones Catalíticas**. 1º ed. Madrid: CYTED - Ciência y Tecnologia para El Desarrollo, 2001. 185 p.

BERTAGNOLLI, C. **Bioadsorção de cromo na alga *Sargassum filipendula* em seus derivados**. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013. 128p.

BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M.G.C. da; GUIBAL, E. Chromium biosorption using the residue of alginate extraction from *Sargassum filipendula*. **The Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 362-371, 2014.

BOHART, G. S., ADAMS, E. Q.; Some aspects of the behaviour of charcoal with respect to chlorine. **Journal of American Chemical Society**, v. 42, p. 523, 1920.

BOYD, G.E.; ADAMSON, A.W.; MYERS Jr., L.S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. Part II. Kinetics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, n. 11, p. 2836–2848, 1947.

BOLD, H.C; WYNNE, M.J. **Introduction to the algae**. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall; 1985. 516 p.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTE, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo, CETESB, 1993.

BROMLEY L.A. Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. **AIChE Journal**, v. 19, n. 2, p. 313–320, 1973.

CALERO, M.; HERNÁINZ, F.; BLÁZQUEZ., G.; TENORIO, G.; MARTÍN-LARA, M.A. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 886–893, 2009.

CARDOSO, S.L.; VIEIRA, M.G.A.; SILVA, M.G.C. **Cinética de adsorção de íons zinco (II) em resíduo de extração de alginato da alga marinha *Sargassum filipendula***. In: XI Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2016, Aracaju-SE. Anais XI EBA, 2016.

CHARMAS, B.; LEBODA, R. Effect of surface heterogeneity on adsorption on solid surfaces application of inverse gas chromatography in the studies of energetic heterogeneity of adsorbents. **Journal of Chromatography**, v. 886, p. 133-152, 2000.

CHECHINEL, M.A.P.; MAYER, D.A.; POZDNIAKOVA, T.A.; MAZUR, L.P.; BOAVENTURA, R.A.R.; SOUZA, A.A.U. de.; SOUZA, S.M.A.G.U. de.; VILAR, V.J.P. Removal of metal ions from a petrochemical wastewater using brown macroalgae as natural cation-exchangers. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 1-15, 2016.

CHEN, J.P., WU, S., CHONG, K-H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. **Carbon**, v. 41, p. 1979-1986, 2003.

CHIVOLA, A.; D'AMATO, E.; BACIOCCHI, R. Ion exchange treatment of groundwater contaminated by arsenic in the presence of sulphate. Breakthrough experiments and modeling. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, p. 2373-2386, 2012.

CHOJNACKA, K. Biosorption of Cr (III) ions by eggshells. **Journal of Hazardous Materials**, v. 121, p. 167-173, 2005.

CLARK, R.M. Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems. **Environmental Science Technology**, v. 21, p.573–580, 1987.

CORLETT, H.; JONES, B. Epiphyte communities on *Thalassia testudinum* from Grand Cayman, British West Indies: their composition, structure, and contribution to lagoonal sediments. **Sedimentary Geology**, v. 194, n. 3-4, p. 245-262, 2007.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em: 01 de novembro de 2016.

COSTA, C.A. **Sorção de íons cobre, níquel e zinco com o rejeito do beneficiamento de carvões e outros materiais alternativos**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998. 64p.

da COSTA, A.C.A.; de FRANÇA, F.P. The use of seaweeds as immobilization supports for microorganisms in continuous cadmium biosorption. **Biotechnology Techniques**, v. 10, n. 10, p. 761-766, 1996.

DAVIS, T.A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A.A. review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. **Water Research**, v. 37, n. 18, p. 4311-4330, 2003.

DEBYE P., HÜCKEL E. The theory of electrolytes. Part I. Lowering of freezing point and related phenomena. **Physikalische Zeitschrift**, 185–206, 1923.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Sumário Mineral 2015. Ano Base 2014**. Brasília: DNPM/MME, 2015. 135 p. v. 35.

DITTERT, I.M.; VILAR, V.J.P.; DA SILVA, E.A.B.; DE SOUZA, S.M.A.G.U.; DE SOUZA, A.A.U.; BOTELHO, C.M.S.; BOAVENTURA, R.A.R. Adding value to marine macro-algae *Laminaria digitata* through its use in the separation and recovery of trivalent chromium ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 193-194, p. 348-357, 2012.

DRAGET, K.I.; TAYLOR, C. Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 2, p. 251-256, 2011.

DUBEY, S.S.; GUPTA, R.K. Removal behavior of Babool bark (*Acacia nilotica*) for submicro concentrations of Hg^{2+} from aqueous solutions: a radiotracer study. **Separation and Purification Technology**, v. 41, p. 21-28, 2005.

DUBININ, M.M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces, **Chemical Reviews**, v. 60, p. 235–266, 1960.

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.

FIGUEIRA, M.M.; VOLESKY, B.; CIMINELLI, V.S.T.; RODDICK, F.A. Biosorption of metals in brown seaweed biomass. **Water Research**, v. 34, n. 1, p. 196-204, 2000

FOSMIRE, G.J. Zinc toxicity. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 51, n. 2, p. 225–227, 1990.

FREUNDLICH, H. **Colloid and Capillary Chemistry**. Londres: Methuen, 1926.

FU, F., WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, n. 92, p. 407 – 418, 2011.

GOMEZ, C. G.; LAMBRECHT, M. V. P.; LOZANO, J. E.; RINAUDO, M.; VILLAR, M. A.; Influence of the extraction-purification conditions on final properties of alginates obtained from brown algae (*Macrocystis pyrifera*). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 44, n. 4, p. 365-371, 2009.

GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.

HAMDAOUI, O. Removal of copper (II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed-bed columns: Modeling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 737–746, 2009.

HAMDY, A.A. Biosorption of heavy metals by marine algae. **Current Microbiology**, v. 41, n. 4, p. 232-238, 2000a.

HAMDY, A.A. Removal of Pb^{2+} by biomass of marine algae. **Current Microbiology**, v. 41, n. 4, p. 239-245, 2000b.

HAUG, A., LARSEN, B., SMIDSROD, O. Correlation between chemical structure and physical properties of alginates. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 21, p. 691-704, 1967.

HAYASHI, A.M. **Remoção de cromo hexavalente através de processos de biossorção em algas marinhas**. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001. 232p.

- HELFFERICH, F. **Ion exchange**. New York: Dover Publications INC., 1995. 614 p.
- HO, Y.S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. 4, p. 332-340, 1998.
- HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.
- HO, Y.S.; PORTER, J.F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 141, p. 1-33, 2002.
- INTERNATIONAL ZINC AND LEAD STUDY GROUP. **Study on chinese zinc first use market**. Report prepared for ILZSG by BGRIMM – Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, 2002.
- IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts. **Pure & Applied Chemistry**, v. 73, p. 381 – 394, 2001.
- JALALI, R.; GHAFOURIAN, H.; ASEF, Y.; DAVARPANA, S.J.; SEPEHR, S. Removal and recovery of lead using nonliving biomass of marine algae. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, n. 3, p. 253-262, 2002.
- JAYAKUMAR, R.; RAJASIMMAN, M.; KARTHIKEYAN, C. Sorption of hexavalent chromium from aqueous solution using marine green algae *Halimeda gracilis*: Optimization, equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 1261-1274, 2014.
- JARONIEC, M.; MADEY, R. Physical Adsorption on Heterogeneous Solids. **Elsevier, Science Publishers**, Amsterdam, 1988.
- KADIRVELU, K.; THAMARAISELVI, K.; NAMSIVAYAM, C. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. **Bioresource Technology**, v. 76, p. 63-65, 2001.
- KLEINÜBING, S.J. **Bioadsorção competitiva dos íons níquel e cobre em alginato e alga marinha *Sargassum Filipendula***. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
- KLEINÜBING, S.J.; VIEIRA, R.S.; BEPPU, M.M.; GUIBAL, E.; SILVA, M.G.C. Characterization and evaluation of copper and nickel biosorption on acidic algae *Sargassum filipendula*. **Materials Research**, v. 13, n. 4, p. 541-550, 2010.
- KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Advances in biosorption of heavy metals. **Trends in Biotechnology**, v. 16, p. 291-300, 1998.
- LAGERGREN, S.Y. Zurtheorie der sogenannten adsorption gelöster Stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society** v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LARSEN, B.;SALEM, D.M.S.A.;SALLAM, M.A.E.;MISHRIKEY, M.M.;BELTAGY, A.I. Characterization of the alginates from algae harvested at the Egyptian Red Sea coast. **Carbohydrate Research**, v. 338, p. 2325-2336, 2003.

LEVY, E.; MONTE, T. **Os 10 mandamentos do sistema imunológico**. 2. ed. São Paulo: Ground, 2001.

LIMA, L.K.S.; SILVA, M.G.C.; VIEIRA, M.G.A. Study of binary and single biosorption into floating aquatic macrophyte *Salvinia natans*. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, p. 649, 2016.

LYUBCHIK, S.I.; LYUBCHIK, A.I.; GALUSHKO, O.L.; TIKHONOVA, L.P.; VITAL, J.; FONSECA, I.M.; LYUBCHIK, S.B. Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 242, p. 151-158, 2004.

MAHAMADI, C.; NHARINGO, T. Competitive adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ ions onto *Eichhornia crassipes* in binary and ternary systems. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 859-864, 2010.

MARET, W., SANDSTEAD, H.H. Zinc requirements and the risks and benefits of zinc supplementation. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biobiology**, v. 20, n. 1, p. 3-18, 2006.

MCAFEE, B.J.; GOULD, W.D.; NADEAU, J.C.; DA COSTA, A.C.A. Biosorption of metal ions using chitosan, chitin, and biomass of *Rhizopus oryzae*. **Separation Science and Technology**, v. 36, n. 14, p. 3207-3222, 2001.

McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 6th ed. New York: McGraw-Hill, 2000. 1132p.

MCHUGH, D.J. Production, properties and uses of alginates. In: _____ (ed.). **Production and utilization of products from commercial seaweeds**. Roma: FAO, FAO Fisheries Technical Paper 228, p. 58-115, 1987.

MCHUGH, D.J. **A guide to the seaweed industry**. Roma: FAO, FAO Fisheries Technical Paper 441, 2003.

MÓDENES, A.N.; PIETROBELLI, J.M.T.A.; QUIÑONES, F.R.E.; SUZAKI, P.Y.R.; ALFLEN, V.L.; KLEN, M.R.S.F. Potencial de biossorção do zinco pela macrófita *Egeria densa*. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 465-470, 2009.

MOORE, J.W., RAMAMOORTHY, S. **Heavy metals in natural waters applied monitoring and impact assessment**. New York: Springer Verlag, 1984. p. 58-76.

MOURA, C.P. DE. **Estudo de remoção do benzeno, tolueno, p-xileno e o-xileno dissolvidos em água por adsorção em organosílica periódica mesoporos (PMO)**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2012. 116p. Tese (Doutorado).

MEITEL, M.D.; PRASAD, M.N.V. Adsorption of Cu (II), Mn (II) and Zn (II) by *Spirodela polyrhiza* (L.) Schleiden: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Ecological Engineering**, v. 71, p. 308-317, 2014.

MILLIGAN, A.J.; MOREL, F.M.M. A proton buffering role for silica in diatoms. **Science**, v. 297, p. 1848-1850, 2002.

MIRETZKY, P.; CIRELLI, A F. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1-3, p. 1-19, 2010.

MUNARO, M.T.; BERTAGANOLLI, C.; SILVA, M.G.C.; KLEINÜBING, S.J.; SILVA, E.A. **Bioadsorção e dessorção dos íons Cd²⁺ e Zn²⁺ pelo resíduo da extração do alginato da alga marinha *Sargassum filipendula***. In: XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2015, Campinas-SP. Anais XI COBEQ-IC, 2015. 6 p.

MURPHY, V.; TOFAIL, S.A.M; HUGHES, H.; MCLOUGHLIN, P. A novel study of hexavalent chromium detoxification by selected seaweed species using SEM-EDX and XPS analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, p. 425-433, 2009.

OLGUN, A.; ATAR, N. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the adsorption of lead (II) and nickel (II) onto clay mixture containing boron impurity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 5, p. 1751-1757, 2012.

PANCIKIEWICS, K.; TUZ, L.; ZIELINSKA-LIPIEC, A. Zinc contamination cracking in stainless steel after welding. **Engineering Failure Analysis**, v. 39, p. 149-154, 2014).

PAULA, E.J. Gênero *Sargassum* C. Ag. (*Phaeophyta- Fucales*) no litoral do estado de São Paulo, Brasil. **Boletim de Botânica da Universidade de São Paulo**, v. 10, p. 65-118, 1988.

PEREZ, R.; KAAS, R.; CAMPELLO, F.; ARBAULT, S.; BARBAROUX, O. **La culture des algues marines dans le monde**. Rapport annuel. France: Institut Français de Recherche Pour L'exploitation de La Mer (IFREMER), 1992.

PITZER K.S. Thermodynamics of electrolyte. Part I. Theoretical basis general equations. **Journal of Physical Chemistry**, v. 77, n. 2, p. 268-277, 1973.

PUIGDOMENECH, I. **Chemical Equilibrium Diagrams**. Sweden: Inorganic Chemistry Royal Institute of Technology (KTH), 2004.

PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHALER, R.N.; AZEVEDO, E.G. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3th ed. New Jersey: Prentice Hall, 1986. 600 p.

PURANIK, P.R.; MODAK, J.M.; PAKNIKAR, K.M.A comparative study of the mass transfer kinetics of metal biosorption by microbial biomass. **Hydrometallurgy**, v. 52, p. 189-197, 1999.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University**, v. 10, p. 716-724, 2009.

RAIZE, O.; ARGAMAN, Y.; YANNAI, S. Mechanisms of biosorption of different heavy metals by brown marine macroalgae. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 87, p. 451-458, 2004.

RIBEIRO JR., W.A. **A idade do bronze no Egeu**. Disponível em: <www.greciantiga.org/arquivo.asp?num=0157>. Acesso em: 07 de julho de 2016.

RIEMANN, W.; WALTON, H.F. **Ion Exchange in Analytical Chemistry**. New York: Pergamon Press Oxford, 1970.

ROMANIELO, L.L. **Modelagem Matemática e Termodinâmica da Adsorção Gasosa Multicomponente**. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. London: Academic Press, 1999. 467 p.

RUPP, M.T.C. **Utilização de zeólitas no tratamento de efluente inorgânico**. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996.

RUTHVEN, D.M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. Nova York: John Wiley & Sons, 1984. 433 p.

SAĞ, Y. Biosorption of heavy metals by fungal biomass and modeling of fungal biosorption: a review. **Separation & Purification Reviews**, v. 30, n. 1, p. 1–48, 2001.

SANCHEZ, A.; BALLESTER, A.; BLAZQUEZ, M.A.; GONZALEZ, F.; MUNOZ, J.; HAMMAINI, A. Biosorption of copper and zinc by *Cymodocea nodosa*. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 23, p.527-536, 1999.

SANTANA, H.S. **Bioadsorção de íons de Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ pela macrófita aquática *Limnobia spongia***. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012. 64p.

SARKAR, M.; ACHARYA, P. K.; BHATTACHARYA, B. Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 266, n. 1, p. 28-32, 2003.

SCHNEIDER, I.A.H. **Bioadsorção de metais pesados com biomassa de macrófitos aquáticos**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais) – Departamento de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995. 62 p.

SENTHILKUMAAR, S.; BHARATHI, S.; NITHYANANDHI, D.; SUBBURAM, V. Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 75, p. 163-165, 2000.

SHENG, P.X.; TING, Y.; 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, p. 131-141, 2004.

SILVA, V.R. **Obtenção e análise da sericina de alta massa molar mediante extração aquosa e ultrafiltração e a avaliação do seu potencial biossortivo**. Tese (doutorado) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

SIZER, F.; WHITNEY, E. **Nutrição: conceitos e controvérsias**. 8ª ed. São Paulo: Ed. Manole. 2003. 545p.

ŠLJIVIĆ, M.; SMIČIKLAS, I.; PEJANOVIĆ, S.; PEJANOVIĆ, I. Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia. **Applied Clay Science**, v. 43, p. 33-40, 2009.

SRIVASTAVA, S. K.; TYAGI, R.; PANT, N. Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants. **Water Research**, v. 23, n. 9, p. 1161-1165, 1989.

THOMAS, H.C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, p. 1664–1666, 1944.

TREYBAL, R.E. **Mass-transfer operations**. 3rd edition. Singapore: McGraw-Hill Book Company, 1981.

TREYBAL, R.E. **Operaciones de transferencia de masa**. 2 ed., McGraw-Hill, 1988.

VALDMAN, E.; ERIJMAN, L.; PESSOA, F.L.P.; LEITE, S.G.F. Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum* sp.. **Process Biochemistry**, v. 36, p. 869-873, 2001

VEGLIO, F.; BEOLCHINI, F. Removal biosorption: A review. **Hydrometallurgy**, v. 44, p. 301-316, 1997.

VELI, S.; ALYÜZ, B. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 226–233, 2007.

VIEIRA, M.G.A., ALMEIDA NETO, A.F., GIMENES, M.L., SILVA, M.G.C. da. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined bofe bentonite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 362-371, 2010a.

VIEIRA, M.G.A.; ALMEIDA NETO, A.F.; GIMENES, M.L.; SILVA, M.G.C. da. Removal of nickel on bofe bentonite calcined clay in porous bed. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 109-118, 2010b.

VILAR, V.J.P., BOTELHO, C.M.S., BOAVENTURA, R.A.R. Chromium and zinc uptake by algae *Gelidium* and agar extraction algal waste: Kinetics and equilibrium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 643-649, 2007.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z.R. Biosorption of heavy metals. **Biotechnology Progress**, v. 11, n. 3, p. 235-250, 1995.