



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

GEOVANI ROCHA DE FREITAS

**REMOÇÃO DE ÍONS PRATA E COBRE POR BIOADSORÇÃO EM RESÍDUO DA
EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO DE ALGINATO DE ALGA MARINHA**

CAMPINAS – SP

2018

GEOVANI ROCHA DE FREITAS

**REMOÇÃO DE ÍONS PRATA E COBRE POR BIOADSORÇÃO EM RESÍDUO DA
EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO DE ALGINATO DE ALGA MARINHA**

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

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

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO GEOVANI ROCHA DE FREITAS E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. MEURIS GURGEL CARLOS DA SILVA.

CAMPINAS – SP

2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): FAPESP, 2016/06173-2

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2035-7619>

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

F884r Freitas, Geovani Rocha de, 1992-
Remoção de íons prata e cobre por bioadsorção em resíduo da extração sólido-líquido de alginato de alga marinha / Geovani Rocha de Freitas. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

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

1. Cobre. 2. Prata. 3. Extração. 4. Sargassum. 5. Alginatos. 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: Removal of silver and copper ions by biosorption onto residue of solid-liquid extraction of alginate from seaweed

Palavras-chave em inglês:

Copper

Silver

Extraction

Sargassum

Alginates

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Meuris Gurgel Carlos da Silva [Orientador]

Marcelino Luiz Gimenes

Liliane Maria Ferrareso Lona

Data de defesa: 18-06-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Geovani Rocha de Freitas e aprovada em 18 de Junho de 2018 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Profa. Dra. Meuris Gurgel Carlos da Silva (Orientadora)

Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes

Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona

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

Aos meus queridos pais, minhas verdadeiras inspirações,

Nazareno e Jeovana

AGRADECIMENTOS

A toda minha família, em especial a minha vó Odília, que sempre mostrou preocupação com a minha saúde. Ao meu irmão, George, e sua esposa, Rayane, por me apoiarem. À minha sobrinha, Maitê, que tem me tornado cada vez mais um tio “coruja”. Ao meu pai, Nazareno, por sempre me apoiar e mostrar confiança em mim, e especialmente à minha mãe, Jeovana, por sempre me prover sua luz, mostrando-me que o amor é a resposta para tudo.

À Professora Meuris Gurgel Carlos da Silva por todos os momentos que confiou em mim e por seu suporte nesta minha jornada, compartilhando sua experiência e sabedoria comigo.

À Professora Melissa Gurgel Adeodato Vieira por sua orientação, esclarecendo sempre alguma dúvida que eu tivesse, além de sua paciência e seu voto de confiança em mim.

Aos meus amigos de Fortaleza, que apesar de estarem longe, o carinho que eu sinto por eles sempre vai ser enorme. Aos amigos que eu fiz em Campinas, como Nelly, Silvia, David, Marcos, Pedro, Sidney, e aos amigos que moraram em Campinas comigo, mas que eu já conhecia de outros tempos, como Mariana Carvalhal, Taís Coutinho e Rafaela Vianna. Todos vocês foram muito importantes nesta minha jornada, seja nos momentos de descontração, seja nos momentos de difíceis decisões.

Às pessoas que compõem ou já fizeram parte do grupo de pesquisa LEA/LEPA. Em especial à Maria Fernanda, Thiago, Manu, Camila, Júlia, Ieda, Elissandro, Letícia, Gabi, Saulo e Jacyara. Muito obrigado por todo o auxílio que vocês me deram, seja dentro ou fora do laboratório, e por deixarem a pesquisa menos laboriosa e mais divertida.

A todos os envolvidos do projeto Cursinho Popular Vila Soma, seja aluno ou professor. Tenho certeza que minha capacidade de trabalhar em conjunto se aperfeiçoou, e sou muito grato por ter trabalhado com pessoas incríveis que acreditam no ideal de uma educação popular.

A todos os professores de Engenharia Química e funcionários da UNICAMP que me auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores que fizeram parte de toda minha formação, em especial aos professores da UFC, como o Prof. Moisés Bastos Neto, Profa. Diana Cristina Silva de Azevedo, Prof. Eurico Belo Torres e Prof. Belmino Romero. Todos vocês foram importantes para a minha formação acadêmica e humana.

À Fapesp (Proc. 2016/06173-2) pelo apoio financeiro.

Por fim, a Deus.

“Se, na verdade, não estou no mundo para simplesmente a ele me adaptar, mas para transformá-lo; se não é possível mudá-lo sem um certo sonho ou projeto de mundo, devo usar toda possibilidade que tenha para não apenas falar de minha utopia, mas participar de práticas com ela coerentes.”

(Paulo Freire, 1921-1997)

RESUMO

O cobre e a prata são dois metais tóxicos encontrados geralmente em efluentes de indústrias de minério e de galvanoplastia. Por causarem vários efeitos negativos, órgãos ambientais têm elaborado legislações rigorosas que limitam a concentração desses dois metais em efluentes antes de serem despejados em corpos hídricos receptores. Nesse aspecto, a bioadsorção surge como alternativa de baixo custo e de alta eficiência no tratamento de águas residuais contaminadas por metais tóxicos em baixas concentrações, mas ainda acima do valor estabelecido pelas legislações ambientais. A utilização de bioadsorventes de baixo ou nenhum valor comercial, como rejeitos industriais, é essencial para que a bioadsorção seja economicamente atrativa. No processo de extração sólido-líquido de alginato de algas marinhas um resíduo é produzido, mas que ainda mantém propriedades que possibilitam a captura de metais tóxicos. Assim, este trabalho visa avaliar a aplicabilidade do resíduo deste processo obtido a partir da alga marrom *Sargassum filipendula* como bioadsorvente na remoção de íons de cobre e de prata em soluções aquosas diluídas. O estudo da bioadsorção em condição monocomposto desses dois metais foi desenvolvido em sistemas em batelada e em coluna de leito fixo. O rendimento da obtenção do alginato e do resíduo foi de 25% e 46%, respectivamente. Após extração do alginato, o bioadsorvente passou por pré-tratamento utilizando ácido nítrico, nessa etapa ocorreu uma perda de massa próxima de 20%. Experimentos cinéticos mostraram que houve uma pequena redução na capacidade de bioadsorção de cobre após a acidificação, enquanto para a prata, a capacidade de bioadsorção aumentou. Foi necessário um tempo médio de 60 e 300 minutos para a bioadsorção de cobre e de prata atingir o equilíbrio, respectivamente. Modelos cinéticos indicaram que a bioadsorção pode ser descrita por uma cinética de pseudossegunda ordem e que a resistência em filme externo é a resistência dominante no processo. Experimentos de isotermas utilizando o bioadsorvente acidificado resultaram em uma maior capacidade de bioadsorção do cobre (3,580 mmol.g⁻¹) na maior temperatura de estudo (40 °C), enquanto para prata, essa capacidade foi maior na temperatura de 20 °C (2,916 mmol.g⁻¹). O modelo D-R foi o mais preditivo dentre os modelos de isoterma utilizados. Análise termodinâmica do processo indicou que a bioadsorção de cobre apresentou uma variação de entalpia (22,91 kJ.mol⁻¹) e entropia (114,98 J.mol⁻¹.K⁻¹) positivas, sugerindo natureza endotérmica com mecanismos dissociativos, enquanto na bioadsorção de prata, a variação de entalpia (-21,35 kJ.mol⁻¹) e de entropia (-48,94 J.mol⁻¹.K⁻¹) foram negativas, sugerindo natureza exotérmica com mecanismos associativos. Experimentos de avaliação da troca iônica mostraram que os íons sódio e cálcio são os íons de metais leves mais liberados na bioadsorção de cobre e prata. Experimentos de leito fixo na menor vazão (0,5 mL.min⁻¹) e na menor concentração inicial (1,0 mmol.L⁻¹) resultaram em uma maior porcentagem de remoção tanto do cobre como da prata. O modelo de Yan *et al.* (2001) foi o mais preditivo dentre os de curva de ruptura utilizados. Espectros de FTIR indicaram que os principais grupos envolvidos no processo de remoção de cobre foram carboxílicos e alcoólicos, enquanto na remoção de prata, os grupos carboxílicos, alcoólicos e aminos foram os principais responsáveis pela bioadsorção desse metal. Micrografias do MEV mostraram que a superfície do bioadsorvente se tornou menos rugosa após acidificação. A porosidade do bioadsorvente diminuiu de 40,16% para 37,07% e 39,93% após bioadsorção de cobre e prata, respectivamente, indicando que uma maior quantidade de íons cobre preencheram os poros vazios do bioadsorvente acidificado.

Palavras-chave: bioadsorção de prata e cobre; resíduo como bioadsorvente.

ABSTRACT

Copper and silver are two toxic metals commonly found in effluents from ore and electroplating industries. Due to their several negative effects, environmental agencies have developed strict legislation that limits the concentration of these two metals in effluents before being dumped into receiving water bodies. In this regard, biosorption appears as a low cost and high efficiency alternative in the treatment of wastewater contaminated by toxic metals in low concentrations, but still above the value established by environmental legislation. The use of biosorbents of low or no commercial value, such as industrial wastes, is essential for biosorption to become economically attractive. In the process of alginate solid-liquid extraction from seaweed, a residue is produced, but it still maintains properties that enable the uptake of toxic metals. Thus, this work aims to evaluate the applicability of the residue of this process obtained from the brown alga *Sargassum filipendula* as biosorbent in the removal of copper and silver ions in dilute aqueous solutions. The study of the biosorption in monocomposite conditions of these two metals was developed in batch and fixed bed systems. The yield of alginate and residue was 25% and 46%, respectively. After alginate extraction, the biosorbent was pre-treated using nitric acid, at which stage a mass loss of around 20% occurred. Kinetic experiments showed that there was a small reduction in copper biosorption capacity after acidification, whereas for silver, the biosorption capacity increased. It was necessary an average time of 60 and 300 minutes for copper and silver biosorption to reach equilibrium, respectively. Kinetic models indicated that biosorption may be described by pseudo-second order kinetics and that external film resistance is the dominant resistance in the process. Isotherm experiments using the acidified biosorbent resulted in a higher biosorption capacity of copper ($3.580 \text{ mmol.g}^{-1}$) at the highest temperature of this work ($40 \text{ }^\circ\text{C}$), whereas for silver, this capacity was higher at $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ($2.916 \text{ mmol.g}^{-1}$). The D-R model was the most predictive among the isotherm models used. Thermodynamic analysis of the process indicated that the copper biosorption presented a positive enthalpy ($22.91 \text{ kJ.mol}^{-1}$) and entropy ($114.98 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) changes, suggesting endothermic nature with dissociative mechanisms, whereas in silver biosorption, the enthalpy ($-21.35 \text{ kJ.mol}^{-1}$) and the entropy ($-48.94 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) changes were negative, suggesting exothermic nature with associative mechanisms. Experiments to evaluate the ion exchange mechanism showed that sodium and calcium ions are the light metal ions most released in copper and silver biosorption. Fixed bed experiments at the lowest flow rate (0.5 mL.min^{-1}) and the lowest initial concentration (1.0 mmol.L^{-1}) resulted in a higher percentage of copper and silver removal. The Yan *et al.* (2001) model was the most predictive among the breakthrough curve models used. FTIR spectra indicated that the main groups involved in the process of removal of copper were carboxylic and alcoholic, whereas in the silver removal, the carboxylic, alcoholic and amine groups were the main responsible for the biosorption of this metal. SEM micrographs showed that the surface of the biosorbent became smoother after acidification. The biosorbent porosity decreased from 40.16% to 37.07% and 39.93% after copper and silver biosorption, respectively, indicating that a higher amount of copper ions filled the empty pores of the acidified biosorbent.

Keywords: silver and copper biosorption; residue as biosorbent.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Figura 2.1 – Representação esquemática da parede celular das algas marrons.	32
Figura 2.2 – Dados estruturais do alginato: a) os monômeros (M e G) presentes na cadeia, b) o biopolímero alginato e c) exemplo de sequência dos blocos presentes no alginato.....	34
Figura 2.3 – Tipos de isothermas.	42
Figura 2.4 – Influência da temperatura na quantidade removida de soluto por fisissorção ou quimissorção.....	46
Figura 2.5 – Típica curva de ruptura ou curva de <i>breakthrough</i>	47

CAPÍTULO 3

Figura 3.1 – Esquema simplificado do sistema dinâmico de leito fixo.....	59
--	----

CAPÍTULO 4

Figura 4.1 – Vista frontal (a) da alga <i>Sargassum filipendula</i> e (b) do resíduo da extração do alginato acidificado.	67
Figura 4.2 – Especificação metálica do cobre na concentração de 2,0 mmol.L ⁻¹	69
Figura 4.3 – Especificação metálica da prata na concentração de 2,0 mmol.L ⁻¹	69
Figura 4.4 – Cinéticas de bioadsorção do cobre utilizando o bioadsorvente in natura e acidificado para três concentrações iniciais: 1,0; 1,5 e 2,0 mmol.L ⁻¹	70
Figura 4.5 – Cinéticas de bioadsorção da prata utilizando o bioadsorvente in natura e acidificado para três concentrações iniciais: 1,0; 1,5 e 2,0 mmol.L ⁻¹	71
Figura 4.6 – Ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais de bioadsorção de cobre pelo bioadsorvente in natura: a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; b) Transferência de massa em filme externo; c) Difusão intrapartícula e d) Boyd.	73
Figura 4.7 – Ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais de bioadsorção de cobre pelo bioadsorvente acidificado: a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; b) Transferência de massa em filme externo; c) Difusão intrapartícula e d) Boyd.	74
Figura 4.8 – Ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais de bioadsorção de prata pelo bioadsorvente in natura: a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; b) Transferência de	

massa em filme externo; c) Difusão intrapartícula e d) Boyd.	75
Figura 4.9 – Ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais de bioadsorção de prata pelo bioadsorvente acidificado: a) Pseudoprimera ordem e pseudossegunda ordem; b) Transferência de massa em filme externo; c) Difusão intrapartícula e d) Boyd.	76
Figura 4.10 – Isotermas de bioadsorção de cobre nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C.	81
Figura 4.11 – Isotermas de bioadsorção de prata nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C.	81
Figura 4.12 – Ajustes dos modelos às isotermas de bioadsorção de cobre usando o bioadsorvente acidificado nas temperaturas de a) 20 °C, b) 30 °C e c) 40 °C.	82
Figura 4.13 – Ajustes dos modelos às isotermas de bioadsorção de prata usando o bioadsorvente acidificado nas temperaturas de a) 20 °C, b) 30 °C e c) 40 °C.	83
Figura 4.14 – Gráficos de $\ln(K_d)$ vs $1/T$ para obtenção das grandezas termodinâmicas envolvidas na bioadsorção de a) cobre e b) prata.	88
Figura 4.15 – Influência da temperatura no processo de bioadsorção de cobre pelo bioadsorvente acidificado.	89
Figura 4.16 – Influência da temperatura no processo de bioadsorção de prata pelo bioadsorvente acidificado.	90
Figura 4.17 – Perfil de concentração dos íons metálicos na bioadsorção de cobre.	92
Figura 4.18 – Perfil de concentração dos íons metálicos na bioadsorção de prata.	92
Figura 4.19 – Curvas de ruptura obtidas em três vazões diferentes (0,5; 0,8 e 1,0 mL.min ⁻¹) e com concentração inicial de cobre de 1,0 mmol.L ⁻¹	96
Figura 4.20 – Curvas de ruptura obtidas em três vazões diferentes (0,5; 0,8 e 1,0 mL.min ⁻¹) e com concentração inicial de prata de 1,0 mmol.L ⁻¹	96
Figura 4.21 – Ajustes dos modelos para as curvas de rupturas obtidas na bioadsorção de cobre em três vazões diferentes: a) 0,5 mL.min ⁻¹ , b) 0,8 mL.min ⁻¹ e c) 1,0 mL.min ⁻¹	99
Figura 4.22 – Ajustes dos modelos para as curvas de rupturas obtidas na bioadsorção de prata em três vazões diferentes: a) 0,5 mL.min ⁻¹ , b) 0,8 mL.min ⁻¹ e c) 1,0 mL.min ⁻¹	100
Figura 4.23 – Curvas de ruptura obtidas com vazão de 0,5 mL.min ⁻¹ em três concentrações iniciais diferentes de cobre: 1,0; 1,5 e 2,0 mmol.L ⁻¹	104
Figura 4.24 – Curvas de ruptura obtidas com vazão de 0,5 mL.min ⁻¹ em três concentrações iniciais diferentes de prata: 1,0; 1,5 e 2,0 mmol.L ⁻¹	104
Figura 4.25 – Ajustes dos modelos para as curvas de rupturas na bioadsorção de cobre em três	

concentrações iniciais diferentes: a) 1,0 mmol.L ⁻¹ , b) 1,5 mmol.L ⁻¹ e c) 2,0 mmol.L ⁻¹	107
Figura 4.26 – Ajustes dos modelos para as curvas de rupturas na bioadsorção de prata em três concentrações iniciais diferentes: a) 1,0 mmol.L ⁻¹ , b) 1,5 mmol.L ⁻¹ e c) 2,0 mmol.L ⁻¹	108
Figura 4.27 – Espectros de FTIR do bioadsorvente in natura e acidificado pré-processo e do bioadsorvente acidificado após bioadsorção monocomposto de cobre e prata.	112
Figura 4.28 – Micrografias com ampliação de 1000x do a) bioadsorvente in natura e b) bioadsorvente acidificado.....	114
Figura 4.29 – Micrografias com ampliação de 100x do a) bioadsorvente acidificado após bioadsorção do cobre e b) mapeamento do cobre na superfície por EDX.	115
Figura 4.30 – Micrografias com ampliação de 100x do a) bioadsorvente acidificado após bioadsorção da prata e b) mapeamento da prata na superfície por EDX.	116
Figura 4.31 – Curvas de titulação potenciométrica do bioadsorvente acidificado e dos bioadsorventes esterificados para grupos carboxílico e sulfonato.	120
Figura 4.32 – Curvas mostrando os pontos de inflexão derivados das curvas de titulação potenciométrica do a) bioadsorvente acidificado, b) bioadsorvente esterificado para grupos carboxílicos e c) bioadsorvente esterificado para grupos sulfonatos.	121
Figura 4.33 – Gráficos da distribuição de tamanho de poros obtidos por porosimetria de mercúrio para o a) bioadsorvente acidificado, b) bioadsorvente acidificado após bioadsorção de cobre e c) bioadsorvente acidificado após bioadsorção de prata.	124

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1 – Valor de concentração máxima permitida de alguns metais tóxicos em efluentes industriais de lançamentos em corpos hídricos receptores.....	26
Tabela 2.2 – Principais pesquisas do grupo LEA/LEPA envolvendo o tema bioadsorção de metais tóxicos.	52

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1 – Parâmetros dos modelos cinéticos para bioadsorção de cobre.....	77
Tabela 4.2 – Parâmetros dos modelos cinéticos para bioadsorção de prata.....	78
Tabela 4.3 – Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para bioadsorção de cobre em três temperaturas diferentes.....	84
Tabela 4.4 – Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para bioadsorção de prata em três temperaturas diferentes.....	84
Tabela 4.5 – Comparação da capacidade máxima de bioadsorção de cobre utilizando diferentes bioadsorventes e adsorventes não convencionais.....	87
Tabela 4.6 – Comparação da capacidade máxima de bioadsorção de prata utilizando diferentes bioadsorventes e adsorventes não convencionais.....	87
Tabela 4.7 – Grandezas termodinâmicas obtidas para bioadsorção de cobre em bioadsorvente acidificado nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C.....	89
Tabela 4.8 – Grandezas termodinâmicas obtidas para bioadsorção de prata em bioadsorvente acidificado nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C.....	89
Tabela 4.9 – Valores de ΔH para bioadsorção de cobre em diferentes bioadsorventes e adsorventes não convencionais.	90
Tabela 4.10 – Valores de ΔH para bioadsorção de prata em diferentes bioadsorventes e adsorventes não convencionais.	91
Tabela 4.11 – Parâmetros que caracterizam a força de ligação dos metais (adaptado de Schiewer (1996)).....	94
Tabela 4.12 – Parâmetros de eficiência das três curvas de ruptura do estudo fluidodinâmico para a bioadsorção de cobre.....	97

Tabela 4.13 – Parâmetros de eficiência das três curvas de ruptura do estudo fluidodinâmico para a bioadsorção de prata.....	97
Tabela 4.14 – Parâmetros dos modelos de curva de ruptura para bioadsorção de cobre no estudo fluidodinâmico.	101
Tabela 4.15 – Parâmetros dos modelos de curva de ruptura para bioadsorção de prata no estudo fluidodinâmico.	102
Tabela 4.16 – Parâmetros de eficiência das três curvas de ruptura obtidas variando a concentração inicial de cobre.	105
Tabela 4.17 – Parâmetros de eficiência das três curvas de ruptura obtidas variando a concentração inicial de prata.	105
Tabela 4.18 – Parâmetros dos modelos de curva de ruptura variando a concentração inicial de cobre.	109
Tabela 4.19 – Parâmetros dos modelos de curva de ruptura variando a concentração inicial de prata.	110
Tabela 4.20 – Picos característicos de FTIR para diferentes grupos funcionais.....	112
Tabela 4.21 – Composição química do bioadsorvente in natura, acidificado pré-processo e acidificado após bioadsorção de cobre e prata. Os valores de oxigênio e carbono foram desconsiderados nesta análise.	117
Tabela 4.22 – Comparação das porcentagens de remoção de cobre entre o bioadsorvente acidificado e os bioadsorventes esterificados para carboxílico e sulfonato.	118
Tabela 4.23 – Comparação das porcentagens de remoção de prata entre o bioadsorvente acidificado e os bioadsorventes esterificados para carboxílico e sulfonato.	119
Tabela 4.24 – Propriedades obtidas por porosimetria de mercúrio e picnometria a gás hélio para o bioadsorvente acidificado pré-processo e o bioadsorvente acidificado após bioadsorção de cobre e prata.	123
Tabela 4.25 – Resumo dos principais resultados obtidos neste estudo.	125

LISTA DE NOMENCLATURA

SÍMBOLO	NOMENCLATURA	UNIDADE
$\%Rem_t$	Porcentagem de remoção total	
$\%Rem_u$	Porcentagem de remoção útil	
a_Y	Constante do modelo de Yan <i>et al.</i>	
A_C	Constante do modelo de Clark (
AIC_c	Critério de Akaike corrigido	
AIC_i	Critério de Akaike corrigido do modelo avaliado	
AIC_{min}	Critério de Akaike corrigido mínimo dos modelos avaliado	
b	Constante de afinidade de Langmuir	L.mmol ⁻¹
B	Parâmetro da função F(t)	s ⁻¹
c	Constante do modelo de difusão intrapartícula	mmol.g ⁻¹
$C(t)$	Concentração do soluto na solução em um tempo t	mmol.L ⁻¹
C_0	Concentração inicial de metal	mmol.L ⁻¹
C_e	Concentração do soluto em equilíbrio na solução	mmol.L ⁻¹
C_f	Concentração final de metal	mmol.L ⁻¹
$C_i(t)$	Concentração do soluto no filme adjacente à superfície	mmol.L ⁻¹
C_s	Solubilidade do soluto em água	mmol.L ⁻¹
$C_{z=L}$	Concentração de metal na saída do leito no instante t	mmol.L ⁻¹
D_i	Coefficiente de difusão efetiva	cm ² .s ⁻¹
E	Energia livre de sorção	kJ.mol ⁻¹
$F(t)$	Fração do metal removido até o instante de tempo t	
H_t	Altura total do leito	cm
k	Constante de velocidade de bioadsorção calculada pelo modelo de Bohart-Adams	L.mmol ⁻¹ .min ⁻¹
k_1	Constante da taxa de bioadsorção de pseudoprimera ordem	min ⁻¹
k_2	Constante da taxa de bioadsorção de pseudossegunda ordem	g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹
k_e	Constante relacionada à energia livre de sorção	mol ² .J ⁻²

k_i	Parâmetro característico da taxa do processo	$\text{mmol.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$
k_{Th}	Constante cinética de Thomas	$\text{L.mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}$
k_{YN}	Constante cinética de Yoon-Nelson	min^{-1}
K	Constante de Freundlich	L.g^{-1}
K_d	Constante de equilíbrio termodinâmico	
K_{TM}	Coefficiente de transferência de massa em filme externo	min^{-1}
m	Massa de bioadsorvente	g
n	Constante do modelo de Freundlich	
N	Número total de amostras coletadas	
N_0	Concentração de saturação calculada por Bohart-Adams	mmol.L^{-1}
p	Número de parâmetros do modelo	
$q(t)$	Quantidade de metal removido no tempo t	mmol.g^{-1}
q_{eq}	Quantidade de soluto aderido à fase sólida em equilíbrio	mmol.g^{-1}
$q_{m\acute{a}x}$	Quantidade máxima de soluto aderido à superfície	mmol.g^{-1}
q_t	Quantidade de soluto retido até o ponto de saturação	mmol.g^{-1}
q_{Th}	Capacidade máxima de bioadsorção calculada pelo modelo de Thomas	mmol.g^{-1}
q_u	Quantidade de soluto retido até o ponto de ruptura	mmol.g^{-1}
q_Y	Capacidade máxima de bioadsorção calculada pelo modelo de Yan <i>et al.</i>	mmol.g^{-1}
q_{YN}	Capacidade máxima de bioadsorção calculada pelo modelo de Yoon-Nelson	mmol.g^{-1}
q^{calc}	Capacidade de bioadsorção calculada pelo modelo	mmol.g^{-1}
q^{exp}	Capacidade de bioadsorção medida experimentalmente	mmol.g^{-1}
\bar{q}	Média global dos valores observados para capacidade de bioadsorção	mmol.g^{-1}
Q	Vazão do fluido	L.min^{-1}
r	Raio médio da partícula	cm
r_c	Coefficiente de transferência de massa calculada pelo modelo de Clark	min^{-1}
R	Constante universal dos gases ideais	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
R^2	Coefficiente de determinação	

t	Tempo	min
$t_{\text{saturação}}$	Tempo de saturação	min
t_{ruptura}	Tempo de ruptura	h
T	Temperatura	K
V	Volume da solução	L
w_i	Peso de Akaike	
X_m	Capacidade de bioadsorção calculada pelo modelo D-R	mmol.g ⁻¹
ZTM	Altura da zona de transferência de massa	cm
ε	Potencial de Polanyi	J.mol ⁻¹
ε_L	Porosidade do leito	
ε_p	Porosidade da partícula	
ρ_{aparente}	Massa específica aparente da partícula	g.cm ⁻³
ρ_{real}	Massa específica real da partícula	g.cm ⁻³
τ	Tempo em que o bioadsorvente está em 50% de sua saturação	min
v	Velocidade da solução metálica	cm.min ⁻¹
ΔG	Varição de energia de Gibbs	J.mol ⁻¹
ΔH	Varição de entalpia	J.mol ⁻¹
ΔS	Varição de entropia	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIC _c	Critério de Akaike corrigido
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DI	Difusão intrapartícula
D-R	Dubinin-Radushkevich
EDX	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
LEA	Laboratório de Engenharia Ambiental
LEPA	Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais
LRAC	Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OE	Objetivos Específicos
OMS	Organização Mundial da Saúde
PPO	Pseudopr ^o imeira Ordem
PSO	Pseudossegunda Ordem
RMC	Região Metropolitana de Campinas
TMFE	Transferência de Massa em Filme Externo
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X
ZTM	Zona de Transferência de Massa

SUMÁRIO

RESUMO.....	- 8 -
ABSTRACT	- 9 -
LISTA DE FIGURAS.....	- 10 -
LISTA DE TABELAS.....	- 13 -
LISTA DE NOMENCLATURA	- 15 -
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	- 18 -
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	22
1.1 MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA	22
1.2 OBJETIVOS	23
1.2.1 Objetivo Geral	23
1.2.2 Objetivos Específicos.....	24
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL.....	25
2.1.1 Metal Cobre.....	27
2.1.2 Metal Prata	27
2.2 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES	28
2.2.1 Processos bioadsorptivos	29
2.3 BIOADSORVENTES.....	30
2.3.1 Algas Marrons	32
2.3.2 Alginato	33
2.3.3 Resíduo da Extração do Alginato.....	35
2.4 MODIFICAÇÕES EM BIOADSORVENTES.....	38
2.5 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE BIOADSORÇÃO	39
2.5.1 Cinética do processo.....	39
2.5.2 Equilíbrio do processo.....	42
2.5.3 Estudo Termodinâmico	45
2.5.4 Sistema Dinâmico	46
2.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	51
CAPÍTULO 3 – MATERIAL E MÉTODOS.....	54
3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	54
3.2 ADSORBATO	55

3.2.1 Preparo das soluções de cobre e prata	55
3.3 BIOADSORVENTE	55
3.3.1 Extração do alginato e obtenção do bioadsorvente	55
3.3.2 Preparo do bioadsorvente	56
3.3.3 Especificação metálica	57
3.4 ENSAIOS DE BIOADSORÇÃO	57
3.4.1 Ensaios cinéticos	57
3.4.2 Ensaios de equilíbrio	58
3.4.3 Avaliação de troca iônica	58
3.4.4 Ensaios dinâmicos em coluna	59
3.5 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA	60
3.6 CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE PRÉ E PÓS-PROCESSO	61
3.6.1 Investigação dos grupos funcionais	61
3.6.2 Morfologia, mapeamento do metal e composição química qualitativa.....	62
3.6.3 Bloqueio dos grupos funcionais	62
3.6.4 Determinação dos grupos ácidos.....	64
3.6.5 Massa específica e porosidade	65
3.7 CONSIDERAÇÕES SOBRE O MATERIAL E A METODOLOGIA	65
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1 PREPARO DO BIOADSORVENTE	66
4.2 ESPECIFICAÇÃO METÁLICA	68
4.3 CINÉTICA DO PROCESSO BIOADSORTIVO.....	70
4.4 EQUILÍBRIO DO PROCESSO BIOADSORTIVO.....	81
4.5 TERMODINÂMICA DO PROCESSO BIOADSORTIVO	88
4.6 AVALIAÇÃO DA TROCA IÔNICA	92
4.7 PROCESSO BIOADSORTIVO EM SISTEMA DINÂMICO.....	95
4.7.1 Estudo fluidodinâmico	95
4.7.2 Efeito da concentração inicial	103
4.8 CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE PRÉ E PÓS-PROCESSO	111
4.8.1 Investigação dos grupos funcionais	111
4.8.2 Morfologia, mapeamento metálico e composição química.....	114
4.8.3 Bloqueio dos grupos funcionais	118

4.8.4 Determinação dos grupos ácidos.....	120
4.8.5 Massa específica e porosidade	123
4.9 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS RESULTADOS	125
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	127
5.1 CONCLUSÕES	127
5.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	129
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130
APÊNDICE I.....	143

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Neste capítulo serão apresentadas as motivações e a relevância, assim como os objetivos gerais e específicos para o desenvolvimento deste trabalho.

1.1 MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA

O aumento da degradação dos recursos hídricos causado pela poluição proveniente de diversas fontes, como efluentes domésticos e industriais, representa um dos grandes problemas ambientais que atingem, principalmente, os grandes centros urbanos. Grandes quantidades de efluentes aquosos são geradas por indústrias contendo diversos contaminantes, dentre eles os metais tóxicos. Por serem poluentes não biodegradáveis, esses metais se acumulam nos recursos hídricos, por exemplo, causando prejuízos à flora e à fauna desse segmento ambiental (SABAT et al., 2012; MALIK, 2004).

No Brasil, as leis ambientais limitam os parâmetros das cargas poluidoras lançadas nos efluentes por diversas indústrias e o descarte destes sobre os corpos de água receptores, com objetivo de evitar danos ao ambiente e aos seres vivos. A concentração máxima permitida de metal tóxico presente nos efluentes industriais é específica para cada metal e todos são estabelecidos pela Resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Dentre as indústrias que geram efluentes contendo metais tóxicos em grande quantidade, destacam-se as de metalurgia, mineração, acabamento de superfície, bijuterias e galvanoplastia (SYED, 2016; DAS; VIMALA; KARTHIKA, 2008).

Uma vez que o descarte inadequado desses metais tóxicos trazem prejuízos ambientais e econômicos, diversas tecnologias têm sido utilizadas para removê-los dos efluentes industriais e, quando possível, reaproveitá-los, como precipitação química, troca iônica com uso de resinas, separação por membranas, tratamento eletroquímico, entre outros (HOLAN; VOLESKY, 1995; WANG; CHEN, 2009). Esses processos geralmente apresentam um alto custo envolvido devido aos equipamentos e materiais empregados, ao alto requerimento energético, à geração de grandes quantidades de lodos tóxicos que requerem disposição adequada e aos sistemas de controle e monitoramento. Portanto, métodos alternativos têm sido propostos a fim de tornar a remoção desses elementos um processo economicamente atrativo, dentre eles encontra-se a bioadsorção (WANG et al., 2012; KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998).

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A bioadsorção é um processo que tem se destacado por ser um método altamente seletivo, com custos menores e uma menor geração de lodo a ser descartado, o que tornam esse processo economicamente mais atrativo. Em especial, para a remoção de metais tóxicos em baixas concentrações, mas ainda acima do valor permitido pelas legislações, o processo de bioadsorção tem apresentado uma alta eficiência, conseguindo diminuir a concentração dos metais tóxicos a um nível mínimo exigido pelos órgãos ambientais (DAVIS *et al.*, 2003; GADD, 2009).

Diversos bioadsorventes são utilizados para remover metais tóxicos de efluentes, dentre eles encontra-se a alga marrom, que possui na composição da sua parede celular grupos funcionais que possibilitam a atração eletrostática e a complexação de íons metálicos, e o alginato, que é um biopolímero utilizado como espessante e gelificante na indústria de alimentos, farmacêuticas, de cosméticos, entre outras. Quando o alginato é extraído da alga marrom por extração sólido-líquido, um resíduo é gerado, sendo que trabalhos têm indicado que esse resíduo apresenta potencial como bioadsorvente de metais tóxicos, como níquel, zinco e cádmio (NISHIKAWA, 2017; CARDOSO, 2017; GONÇALVES, 2016; ADERHOLD; WILLIAMS; EDYVEAN, 1996). A contribuição deste trabalho ao que existe na literatura será avaliar a bioadsorção monocomposto de cobre e de prata, utilizando como bioadsorvente o resíduo da extração sólido-líquido do alginato da alga marrom *Sargassum filipendula*.

O desenvolvimento deste trabalho envolve o estudo de um processo alternativo com um grande potencial de aplicação, principalmente na área de Engenharia Ambiental. Vale ressaltar que os municípios de Campinas e Limeira, em São Paulo, concentram um pólo de indústrias de bijuterias e galvanoplastia, gerando uma grande quantidade de efluentes com metais tóxicos, dentre eles a prata e o cobre. Além disso, alguns processos de tratamento convencionais eficientes para efluentes com concentrações elevadas de metais mostram-se ineficientes na remoção de íons metálicos em soluções aquosas diluídas. Portanto, a utilização do resíduo da extração do alginato como bioadsorvente apresenta-se como uma alternativa economicamente viável, além de contribuir como tratamento de polimento em efluentes industriais.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho propõe o estudo do processo de bioadsorção de íons de cobre e de prata monocomposto em sistemas estático e dinâmico utilizando como bioadsorvente o resíduo da

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

extração sólido-líquido do alginato proveniente da alga brasileira marrom *Sargassum filipendula*, na sua forma produzida e, ainda, submetido à acidificação, sendo efetuadas análises de caracterização do bioadsorvente *in natura* e acidificado antes e após o processo de bioadsorção de cobre e prata para auxiliar na compreensão do mecanismo do processo e a interação entre metal e bioadsorvente.

1.2.2 Objetivos Específicos

Para o desenvolvimento do trabalho, os seguintes objetivos específicos (OE) foram realizados:

- a) Extração sólido-líquido do alginato presente na alga marinha marrom *Sargassum filipendula* e preparo do resíduo para sua utilização como bioadsorvente;
- b) Realização do pré-tratamento ácido do bioadsorvente;
- c) Determinação da especiação metálica do cobre e da prata;
- d) Estudo da cinética de bioadsorção monocomposto dos metais prata e cobre em banho com controle de temperatura;
- e) Estudo do equilíbrio termodinâmico de bioadsorção monocomposto dos metais prata e cobre em banho com controle de temperatura;
- f) Avaliação do mecanismo de troca iônica;
- g) Estudo dinâmico da bioadsorção monocomposto de prata e cobre em coluna de leito fixo;
- h) Modelagem matemática com o objetivo de identificar os mecanismos envolvidos e a natureza do processo de bioadsorção;
- i) Bloqueio dos grupos funcionais carboxílico e sulfonato presentes na superfície;
- j) Determinação dos grupos ácidos no bioadsorvente;
- k) Caracterização do bioadsorvente *in natura* e acidificado antes e após o processo de bioadsorção de cobre e prata, pelas técnicas: espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura por energia dispersiva (MEV-EDX), porosimetria de mercúrio e picnometria a gás hélio.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo apresenta-se a revisão bibliográfica sobre os principais tópicos relacionados ao processo de bioadsorção dos metais cobre e prata utilizando o resíduo da extração sólido-líquido do alginato advindo da alga marrom *Sargassum filipendula*. Inicialmente, aborda-se a problemática ambiental envolvida, expondo os efeitos nocivos desses dois metais tóxicos ao ambiente e à saúde humana. Em seguida, são abordados alguns processos utilizados para o tratamento de efluentes contaminados, explicitando os processos bioadsortivos. O tópico subsequente apresenta o estudo da alga marrom *Sargassum filipendula* e seu biopolímero, o alginato, e a utilização do resíduo da extração do alginato como um bioadsorvente em potencial de metais tóxicos. Após, são abordados os métodos de modificação da superfície de bioadsorventes, especificando o pré-tratamento ácido. Por fim, é elaborado um estudo da cinética, do equilíbrio termodinâmico e do comportamento em leito fixo dos processos bioadsortivos, evidenciando os principais modelos utilizados para descrever cada caso.

2.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), diversos metais são considerados tóxicos ao ambiente e à saúde do ser humano quando presentes em altas concentrações, como: arsênio, cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio, níquel e zinco (WHO, 2011). Por serem não biodegradáveis, esses metais tendem a se acumular causando prejuízos principalmente aos sistemas aquáticos. Com a imposição de rigorosas normas ambientais sobre a descarga de efluentes, indústrias têm buscado desenvolver um processo de tratamento de baixo custo e de alta eficiência para as águas residuais contaminadas (MALIK, 2004).

No Brasil, o lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora poderá ser feito, direta ou indiretamente, desde que atendam às condições estabelecidas na Resolução nº 430 elaborada pelo CONAMA (2011). Esta resolução estabelece o valor de concentração máxima de metal tóxico que cada efluente pode ter antes de ser lançado nos corpos de água. Dependendo desta classe, esse limite de concentração máxima pode aumentar ou diminuir. Quando o efluente não é tratado adequadamente, problemas são gerados nas estações de tratamento, como a diminuição da degradação biológica da matéria orgânica, devido à intoxicação microbiana causada pela grande quantidade de metais tóxicos (CHERNICHARO, 1997).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na Tabela 2.1 são mostrados valores de concentração máxima permitida de alguns metais tóxicos em efluentes industriais que poderão ser lançados em corpos hídricos receptores, de acordo com a Resolução n° 430 (CONAMA, 2011).

Tabela 2.1 – Valor de concentração máxima permitida de alguns metais tóxicos em efluentes industriais de lançamentos em corpos hídricos receptores.

Metal tóxico	Concentração máxima (mmol.L⁻¹)
Arsênio Total	$6,7.10^{-3}$
Cádmio Total	$1,8. 10^{-3}$
Chumbo Total	$2,4. 10^{-3}$
Cobre dissolvido	$1,6.10^{-2}$
Mercúrio Total	$5,0.10^{-5}$
Níquel Total	$3,4.10^{-2}$
Prata Total	$9,3.10^{-4}$
Zinco Total	$7,6.10^{-2}$

(CONAMA, 2011) – Adaptada

A contaminação dos efluentes industriais por metais tóxicos ocorre principalmente por indústrias que utilizam o processo de galvanoplastia. Este processo é utilizado para tratamento de superfície e consiste no depósito de finas camadas de um metal, por meios químicos ou eletroquímicos, sobre superfícies metálicas ou não metálicas. A galvanoplastia apresenta um vasto campo de aplicação, podendo ser usada para fins decorativos, como em indústrias de bijuterias e metais sanitários, ou usada para peças que precisam apresentar uma resistência à abrasão e à corrosão (SANTOS; YAMANAKA; PACHECO, 2005).

O setor de bijuterias é composto principalmente por empresas do ramo das joias folheadas, que produzem peças de metal recobertas por camadas de metais nobres, como prata e ouro. Esse setor contribui expressivamente com efluentes lançados em corpos d'água contendo uma elevada concentração de metais tóxicos. Segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), nas regiões metropolitanas de Campinas e de Limeira, em particular nesta última, é encontrada uma das maiores concentrações de indústrias de bijuterias no Brasil, que geram uma elevada quantidade de efluentes industriais contaminados por diversos metais tóxicos (KLEINÜBING, 2009; SANTOS; YAMANAKA; PACHECO, 2005).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.1 Metal Cobre

Cobre é o primeiro elemento da família IB da tabela periódica, possuindo número atômico igual a 19. Sua ocorrência na natureza se dá principalmente através da sua forma bivalente Cu^{+2} , sendo um dos mais antigos metais utilizados mundialmente. Dentre suas características, destacam-se sua alta maleabilidade, ductilidade, condutividade e resistência à corrosão. Na indústria de materiais elétricos, é bastante utilizado devido à sua alta condutividade, sendo responsável por mais de 50% de todo o metal utilizado nessa indústria, e é utilizado também em tubulações de água devido à sua inércia química. Em setores como mineração e metalurgia, grandes quantidades de efluente contendo cobre são produzidos diariamente (ALLOWAY, 2012).

As concentrações de cobre na água podem interferir no seu uso doméstico. Em concentrações acima de 1 mg.L^{-1} , este metal pode criar manchas em louças sanitárias e lavanderias. Em concentrações acima de 5 mg.L^{-1} , a água passa a apresentar um gosto amargo e coloração diferenciada. Por isso, recomenda-se que a água para uso doméstico possua um valor máximo de 2 mg.L^{-1} para a concentração de cobre (WHO, 2011).

Embora o metal cobre seja essencial para os seres humanos, uma vez que atua na síntese de tecidos e ossos e no processo de formação do sangue e utilização do ferro, este quando consumido em excesso pode causar diversos problemas relacionados à saúde, como vômitos, dor de cabeça, náuseas e insuficiência hepática. Em adultos, a faixa aceitável de ingestão oral diária está entre 2 e 3 mg.dia^{-1} (ALLOWAY, 2012).

Em relação ao ecossistema, as concentrações de cobre no solo podem variar entre 2 e 50 mg.kg^{-1} , dependendo da geologia do solo. Entretanto, quantidades excessivas podem causar danos a diferentes organismos terrestres (plantas, invertebrados e micro-organismos), e nos corpos aquáticos podem danificar o mecanismo de osmorregulação dos animais. Por esta razão, a remoção deste metal de efluentes industriais é necessária para que não haja transtornos ambientais (ALLOWAY, 2012; GÓRKA; ZAMORSKA; ANTOS, 2011).

2.1.2 Metal Prata

Prata possui número atômico igual a 47 e é o segundo elemento da família IB da tabela periódica. Na natureza, pode ser encontrado em compostos metálicos ou como elemento nativo, desempenhando várias funções na vida humana. Seu estado de oxidação mais comum é a forma

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Ag^+ . É um material com muitas utilidades devido à sua excelente maleabilidade, ductilidade, fotossensibilidade e condutividades térmica e elétrica (ALLOWAY, 2012).

Juntamente com o ouro e os seis metais do grupo da platina, a prata é classificada como um dos oito metais preciosos (BUTTERMAN; HILLIARD, 2005). Em comparação com o ouro e a platina, a prata não é tão cara, no entanto, sua presença na natureza é limitada e geralmente associada a minérios de cobre, ouro, chumbo e zinco (SYED, 2016). A prata apresenta cor branca metálica e junto com seus compostos podem ser usados em moedas, joalherias, além de serem utilizadas como agente desinfetante em águas residuais após tratamento, na indústria de alimentos e bebidas, no processamento de drogas e medicamentos, etc. (ALLOWAY, 2012).

Embora este metal tenha várias aplicações industriais, sua forma iônica monovalente (Ag^+) causa vários efeitos negativos no ecossistema e na saúde humana (SYED, 2016). A prata, quando ingerida por seres humanos, é metabolizada e depositada na gordura subcutânea. Entretanto, quando a ingestão é excessiva, pode provocar um distúrbio conhecido como argiria, no qual a pele apresenta uma coloração cinzento-azulada (ALLOWAY, 2012; ECKELMAN; GRAEDEL, 2007). O nível de prata na água para consumo é estabelecido como sendo $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ (100 ppb) de acordo com a Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011). Este número representa o valor máximo tolerado sem risco para a saúde humana.

Quantidades significativas de prata são perdidas em efluentes industriais, e devido ao seu valor e às suas aplicações, a recuperação deste metal configura-se como uma preocupação ambiental e econômica. A recuperação de prata a partir de efluentes de fontes como resíduos eletrônicos tem sido investigada, não apenas pelo seu preço, mas também pelos possíveis efeitos que poderia ter nos processos de tratamento biológico (ECKELMAN; GRAEDEL, 2007).

2.2 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE AFLUENTES

Devido aos problemas que esses íons metálicos, como Cu^{2+} e Ag^+ , podem causar quando presentes em grandes quantidades aos seres humanos e ao ambiente, diversos pesquisadores têm estudado os processos de remoção desses metais de soluções aquosas diluídas (FREITAS et al., 2017; SILVA et al., 2016; WANG et al., 2012; GÓRKA; ZAMORSKA; ANTOS, 2011). A escolha do processo mais apropriado é função de diversas condições, como o tipo de efluente e o seu volume, o teor de resíduos sólidos valiosos, a concentração dos elementos, a possibilidade de transporte ao local de tratamento, entre outros (GADD, 2009; VOLESKY, 1990).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Vários métodos convencionais são utilizados para o tratamento de efluentes contendo metais tóxicos, como precipitação química, troca iônica, ultrafiltração, extração por solvente, adsorção e separação por membranas. Entretanto, alguns destes métodos apresentam algumas desvantagens, como baixa eficiência para remoção de íons metálicos em solução aquosa diluída e alto requerimento de energia e reagentes. Dessa forma, esses processos tornam-se onerosos ao tratarem grandes quantidades de efluentes contendo metais tóxicos em baixas concentrações, mas ainda acima do valor permitido pelas legislações ambientais (SYED, 2016; GADD, 2009).

Na maioria dos países desenvolvidos e em desenvolvimento, as agências ambientais desenvolveram regulamentações mais rigorosas para os efluentes contaminados por metais tóxicos que são despejados de operações industriais devido aos efeitos prejudiciais que estes metais causam ao ambiente. Com a imposição de rigorosas normas ambientais sobre a descarga de efluentes, as indústrias precisam minimizar a concentração de metal desenvolvendo tecnologias de alta eficiência e de baixo custo para tratar suas próprias águas residuais, a fim de atingir os limites aceitáveis antes de serem despejadas em corpos hídricos receptores (VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008; MALIK, 2004). Neste cenário, a bioadsorção tem ganhado destaque devido às suas vantagens, como eficiência satisfatória de remoção de metais tóxicos em efluentes diluídos, baixo custo de operação, minimização da quantidade gerada de lodo biológico e/ou químico a ser disposto e nenhum requerimento de nutrientes (FOMINA; GADD, 2014; VOLESKY, 2001; KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998).

2.2.1 Processos bioadsortivos

A bioadsorção é bastante adequada para o tratamento de águas residuais com uma concentração de metal entre 1 e 100 ppm, a depender do metal, diminuindo esta concentração para os padrões de água potável. Dessa forma, os tratamentos bioadsortivos funcionam como complemento de métodos que não são totalmente eficientes para efluentes diluídos, agindo assim como uma técnica de polimento (SCHIEWER; VOLESKY, 2000a).

No processo de bioadsorção, o metal é removido da solução aquosa por ligação passiva a um material biológico não-vivo, isto é, a remoção acontece sem a ocorrência de alguma etapa metabólica. Para este material de origem biológica em estado de vida latente dá-se o nome de bioadsorvente. Quando a captura do metal requer alguma atividade metabólica de um organismo vivo, o processo passa a ser chamado de bioacumulação (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Diversos fatores podem afetar os processos bioadsortivos, como pH da solução, temperatura do sistema, força iônica, dosagem e tamanho das partículas do bioadsorvente e concentração inicial do metal. Dentre esses fatores, o pH é considerado um fator importante no processo. Em geral, à medida que o pH da solução diminui, a competitividade entre prótons e íons metálicos aumenta, prejudicando a bioadsorção. No entanto, valores elevados de pH acarretam na formação de precipitados metálicos insolúveis. Portanto, é importante que seja feito um estudo da especiação metálica antes de iniciar um processo bioadsortivo (GADD, 2009).

A maneira como o metal se liga ao bioadsorvente é complexa e consiste em uma variedade de mecanismos físico-químicos, que diferem de acordo com a origem da biomassa, as espécies utilizadas e seu processamento. Esses mecanismos ainda não são muito bem compreendidos e geralmente ocorrem como uma combinação de troca iônica, quimissorção, fisissorção e microprecipitação. Além disso, existem vários grupos funcionais presentes na superfície da biomassa que podem participar no sequestro dos metais, como os grupos hidroxila, carboxila, amino e sulfonato. No entanto, a presença de alguns grupos funcionais não garante que o processo bioadsortivo irá acontecer, pois pode haver a presença de impedimentos estéricos, conformacionais ou outros (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003; HOLAN; VOLESKY, 1995).

A afinidade dos íons metálicos por um determinado grupo funcional presente na biomassa, o número de sítios ativos na superfície do bioadsorvente, o estado químico e a acessibilidade dos sítios são fatores que influenciam diretamente na eficiência do processo bioadsortivo. Quando os mecanismos pelos quais os bioadsorventes acumulam metais são entendidos, torna-se mais simples o desenvolvimento dos processos bioadsortivos para a remoção e a captura dos íons metálicos. Uma grande variedade de bioadsorventes podem sequestrar metais, no entanto, há diferenças nas respostas de cada bioadsorvente para cada metal (NAJA; MURPHY; VOLESKY, 2010; GADD, 2009; VIEIRA; VOLESKY, 2000).

2.3 BIOADSORVENTES

A captura de metais tóxicos pode ser alcançada usando uma vasta gama de materiais biológicos consistindo de micro-organismos vivos ou mortos. Geralmente, a biomassa morta é capaz de remover uma quantidade maior de íons metálicos do que a biomassa viva. O uso da biomassa morta apresenta algumas vantagens em comparação com o uso de micro-organismos vivos: menor sensibilidade à variação dos parâmetros ambientais, como pressão e temperatura,

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

nenhuma necessidade adicional de nutrientes, armazenamento por longos períodos à temperatura ambiente e possibilidade de dessorção e reutilização do bioadsorvente (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

O uso da biomassa morta pode ocorrer na forma de pó ou grânulos. Na forma de pó, a biomassa apresenta algumas desvantagens, como dificuldade na separação dos micro-organismos mortos após o processo bioadsorvente, perda de massa após a regeneração, baixa resistência mecânica e pequeno tamanho de partícula, o que dificulta o uso da biomassa em sistemas contínuos. Entretanto, estes problemas podem ser resolvidos usando um método de imobilização adequado (ARICA et al., 2004). Diversas características devem estar presentes no bioadsorvente para classificá-lo como promissor, por exemplo, alta capacidade de bioadsorção e versatilidade, seletividade para metais, cinéticas rápidas, disponibilidade em grandes quantidades e fácil regeneração. Estas propriedades aliadas a características relacionadas ao custo e à complexidade técnica são essenciais para tornar a bioadsorção um processo economicamente atrativo (WANG; CHEN, 2009; YANG; VOLESKY, 1999; VOLESKY, 1990)

Vários bioadsorventes têm sido utilizados para captura de metais tóxicos devido às suas propriedades específicas, como bactérias, fungos, leveduras, macrófitas, algas, resíduos industriais, resíduos agrícolas, etc. Dentre esses materiais, as algas marinhas têm apresentado destaque como bioadsorventes economicamente atraentes por serem naturais, abundantes, e em diversas espécies, como as algas marrons, as algas vermelhas, entre outras. Além disso, são de natureza renovável com um baixo custo associado e apresentam geralmente altas capacidades de bioadsorção (ROMERA et al., 2007; SCHIEWER; VOLESKY, 2000b). As algas marinhas marrons da espécie *Sargassum filipendula* vêm se destacando por causa da natureza de sua parede celular, que apresenta grupos funcionais responsáveis pela atração eletrostática e complexação dos íons metálicos presentes em solução (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003).

Diversos biopolímeros podem ser encontrados na parede celular das algas marrons, sendo os principais alginato e fucoídano. O alginato é bastante requisitado por várias indústrias devido às suas propriedades como espessante e gelificante (TORRES et al., 2007). No processo de sua extração, um resíduo é gerado, sendo geralmente descartado ou aplicado na produção de ração animal (MCHUGH, 2003; ADERHOLD; WILLIAMS; EDYVEAN, 1996). Todavia, pesquisas vêm indicando que esse resíduo apresenta potencial como bioadsorvente de metais tóxicos por permanecerem alguns constituintes da alga e do alginato na sua superfície, possibilitando o seu

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

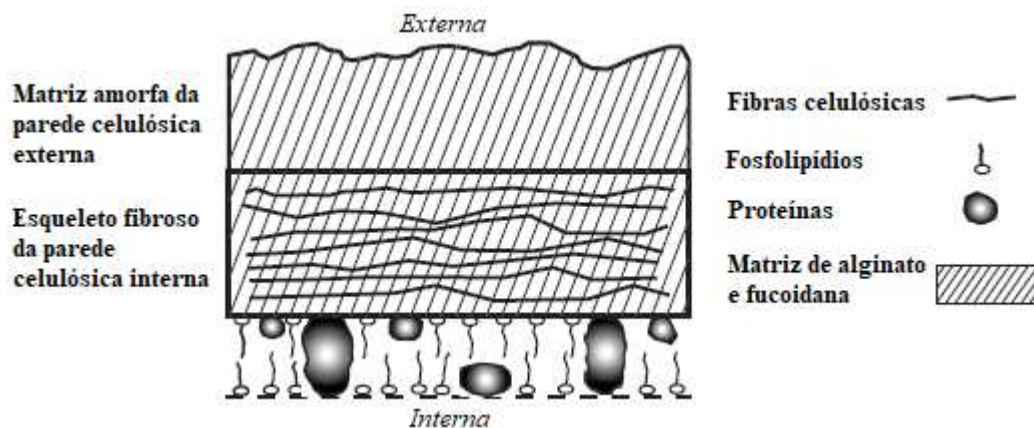
emprego como bioadsorvente e agregando valor ao mesmo (NISHIKAWA; SILVA; VIEIRA, 2018; CARDOSO et al., 2017; KLEINÜBING et al., 2013).

2.3.1 Algas Marrons

As algas marrons pertencem à classe *Phaeophyceae*, sendo também designadas como algas pardas ou algas castanhas. Neste grupo, são conhecidos cerca de 265 gêneros com mais de 1500 espécies e possuem a característica de serem organismos sempre pluricelulares e quase exclusivamente marinhas. As algas marrons do gênero *Sargassum* apresentam preferência por cobertura de áreas costeiras, tanto tropicais, quanto subtropicais. No Brasil, algas do gênero *Sargassum* possuem uma ampla distribuição, sendo localizadas em costões rochosos protegidos do embate das ondas, no litoral dos estados do Rio de Janeiro e São Paulo e no nordeste do Brasil (CARDOSO, 2017; TORRES et al., 2007; BOLD; WYNNE, 1985).

A parede celular das algas marrons é constituída basicamente por três componentes bioquímicos que são responsáveis pela remoção de diversas espécies metálicas: celulose, alginato e fucoídano, conforme esquema da Figura 2.1. Além disso, pelo menos duas camadas diferentes podem formar a parede celular: a camada mais interna, que é constituída de uma estrutura microfibrrosa responsável pela rigidez da parede celular, e uma camada mais externa, que é constituída por material amorfo composto basicamente por alginato e fucoídano (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003).

Figura 2.1 – Representação esquemática da parede celular das algas marrons.



(DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003) – Adaptada

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Diversos estudos têm demonstrado que os grupos funcionais carboxila, hidroxila, sulfonato e amino estão envolvidos na captura de metais tóxicos (HE; CHEN, 2014; ÖZTÜRK, 2007; VEGLIÒ; BEOLCHINI, 1997). Nas algas marrons, os grupos carboxila são os grupos mais encontrados na superfície, representando cerca de 70% dos sítios ativos na alga marrom seca, enquanto que o grupo sulfonato é o segundo grupo mais abundante, principalmente por causa da fucoídano presente na superfície dessas algas. Por serem mais abundante, os grupos carboxila possuem um papel fundamental na bioadsorção por algas marrons, ao passo que grupos sulfonato possuem um papel mais secundário, assim como os grupos hidroxila (KLEINÜBING et al., 2013; DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003).

Diferentes estudos têm sido reportados mostrando como algas marinhas, principalmente algas marrons, são consideradas como bioadsorventes eficientes de metais tóxicos (HE; CHEN, 2014; WANG; CHEN, 2009; SCHIEWER; VOLESKY, 2000b). Dentre as vantagens em se utilizar algas marrons como bioadsorventes, podem ser citados: grande disponibilidade em ecossistemas marinhos e altas capacidades de bioadsorção, podendo ter seus desempenhos comparados com resinas de troca iônica comerciais (CECHINEL et al., 2016).

2.3.2 Alginato

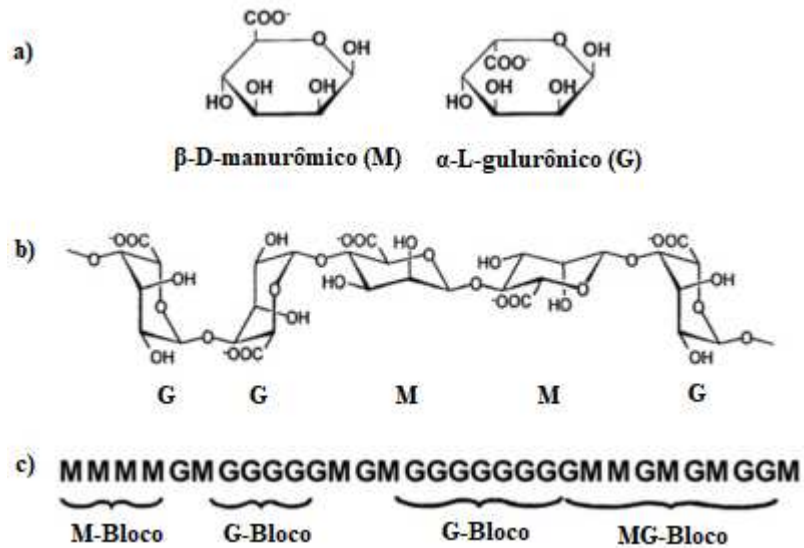
O alginato (ou ácido algínico) é um dos biopolímeros mais estudados na remoção de espécies metálicas em soluções diluídas (BERTAGNOLLI et al., 2014a; KLEINÜBING, 2009; ARICA et al., 2004), sendo o principal componente da parede celular ou estando presente como material intercelular nas algas marrons. Este biopolímero é responsável por fornecer resistência mecânica às algas e apresentar uma significativa capacidade de bioadsorção. Em termos moleculares, o alginato é da família dos copolímeros binários, composto por ligações do tipo 1-4 de ácido β -D-manurômico (M) e ácido α -L-gulurônico (G), possuindo uma alta massa molar. Esses dois monômeros estão ligados covalentemente em diferentes sequências ou blocos e, dependendo da origem do alginato, a quantidade relativa de cada bloco pode ser alterada (FUKS; FILIPIUK; MAJDAN, 2006).

Os blocos como esses monômeros (M e G) estão organizados ao longo da cadeia podem ser classificados em dois tipos: blocos de homopolímeros (G - G e M - M) ou blocos alternados (M - G). A forma como essa sequência de blocos pode estar conformada na molécula é que determina as propriedades físicas de cada alginato, podendo alterar a sua afinidade pelas espécies

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

metálicas. O bloco MG é responsável por cadeias mais flexíveis, sendo solúvel em água em valores baixos de pH, enquanto que o bloco G é responsável por cadeias mais rígidas que podem ser ligadas através de cátions divalentes, como Ca^{2+} (DRAGET; TAYLOR, 2011; FUKS; FILIPIUK; MAJDAN, 2006). A Figura 2.2 mostra os dados estruturais do alginato, evidenciando como esses monômeros podem estar sequenciados no alginato.

Figura 2.2 – Dados estruturais do alginato: a) os monômeros (M e G) presentes na cadeia, b) o biopolímero alginato e c) exemplo de sequência dos blocos presentes no alginato.



(DRAGET; TAYLOR, 2011) – Adaptada

Na estrutura do alginato, o grupo carboxílico é responsável por uma ligação glicosídica do tipo axial/axial em G – G, uma ligação glicosídica equatorial/equatorial em M – M e uma ligação glicosídica do tipo equatorial/axial em M – G. As geometrias dos blocos M, G e MG dependem das formas particulares dos monômeros e da forma de como eles estão ligados no polímero. Os blocos M apresentam um formato de fita estendida (flexível), os blocos G apresentam um formato encurvado (rígido) e as regiões do bloco MG são de dureza intermediária (DRAGET; TAYLOR, 2011; DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003).

O alginato é geralmente encontrado na parede celular das algas marinhas, não estando presente em outros tecidos vegetais. Entretanto, pode ser sintetizado por bactérias como um polissacarídeo capsular, diferindo-se do alginato presente nas algas apenas por ser mais acetilado. O alginato encontrado na estrutura externa das algas marrons pode estar no formato de sais de cálcio, magnésio, sódio e potássio, provenientes da interação entre o alginato e os metais

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

alcalinos e alcalino-terrosos presentes nas águas marinhas. O alginato vinculado a estes metais leves constitui-se em um eficiente trocador iônico para metais tóxicos em soluções aquosas diluídas (DRAGET; SMIDSRØD; SKJÅK-BRÆK, 2005).

A quantidade de alginato presente nas algas marrons pode variar entre 10 e 40% do peso seco da alga, dependendo do gênero, idade, estação do ano, origem da alga, entre outras (BERTAGNOLLI et al., 2014b; DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003). Esses fatores ambientais, como idade e localização da alga, influenciam nas propriedades funcionais do alginato, como solubilização, gelificação, viscosidade e interação com íons metálicos. Além disso, suas outras propriedades, a citar biodegradabilidade, não toxicidade, baixo custo e abundância, tornam o alginato um dos biomateriais alimentares mais investigados para o fornecimento de nutrientes no campo da ciência alimentar, possuindo diversas aplicações comerciais, como espessante, estabilizante de dispersão, agente gelificante, antiaglomerante, formador de filme, encapsulante, entre outras (BERTAGNOLLI; SILVA; GUIBAL, 2014; KLEINÜBING, 2009; TORRES et al., 2007; DRAGET; SMIDSRØD; SKJÅK-BRÆK, 2005).

2.3.3 Resíduo da Extração do Alginato

Os processos de extração sólido-líquido e purificação do alginato são baseados na conversão da forma insolúvel, presente na parede celular da alga marrom principalmente em forma de sais de cálcio, para a forma solúvel, geralmente na forma de sais de sódio (ARICA et al., 2004). Após a extração sólido-líquido do alginato, um resíduo é gerado, contendo ainda grupos funcionais que estavam presentes originalmente na alga marrom e no alginato. Estes grupos, como carboxila, hidroxila, amina e sulfonato, são os principais responsáveis pela captura de metais tóxicos em soluções aquosas diluídas (BERTAGNOLLI, 2013; KLEINÜBING, 2009).

O estudo da utilização do resíduo da extração do alginato como bioadsorvente alternativo tem grande importância econômica e ambiental, uma vez que há o reaproveitamento de um rejeito industrial com o intuito de remover espécies metálicas tóxicas em efluentes industriais diluídos. Além disso, a análise da recuperação do metal e da regeneração do bioadsorvente são necessárias para tornar esse material mais atrativo economicamente. Várias pesquisas têm sido publicadas com o intuito de avaliar o emprego desse bioadsorvente (NISHIKAWA; SILVA; VIEIRA, 2018; CARDOSO et al., 2017; BERTAGNOLLI et al., 2014a; BERTAGNOLLI; SILVA; GUIBAL, 2014; KLEINÜBING et al., 2013).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Aderhold, Williams e Edyvean (1996) avaliaram a remoção de íons metálicos utilizando algas marinhas e seus derivados (o alginato e o resíduo da extração do alginato) como bioadsorventes. A capacidade de bioadsorção de metais tóxicos em solução foi maior nos derivados do que nas algas. Além disso, considerou-se que o aspecto gelatinoso do alginato poderia afetar negativamente nas operações de filtração, acarretando em prejuízos nos equipamentos em um sistema de fluxo.

Bertagnolli (2013) estudou a bioadsorção de cromo na alga *Sargassum filipendula* e em seus derivados. Neste trabalho, concluiu-se que o alginato possuía baixa interação com o cromo total e que as capacidades de bioadsorção da alga e do resíduo para o cromo eram próximas, incentivando, dessa forma, o uso do resíduo como bioadsorvente alternativo e de baixo custo para remoção de cromo de efluentes industriais diluídos.

Bertagnolli et al. (2014a) compararam a bioadsorção de cromo utilizando a alga *Sargassum filipendula*, o alginato e o resíduo da extração do alginato. Os valores obtidos para capacidade de bioadsorção do resíduo eram próximos dos valores da alga e maiores que os valores do alginato. Além disso, foi feita uma análise através da técnica espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS) que demonstrou o envolvimento dos grupos amina, carboxila e sulfonato na bioadsorção do cromo.

Bertagnolli, Silva e Guibal (2014) avaliaram a bioadsorção de cromo utilizando o resíduo da extração do alginato *in natura* e acidificado. Também foi feita a caracterização do resíduo antes e após sofrer o processo de acidificação. Os resultados mostraram que o resíduo possuía composição similar à da alga, com uma maior presença de grupos funcionais importantes, como carboxila e sulfonato, no resíduo *in natura* do que no resíduo após o processo de acidificação. Além disso, o resíduo acidificado possuía uma menor capacidade de bioadsorção para cromo, mas a etapa de acidificação foi mostrada como necessária para melhorar o controle do pH, uma vez que componentes orgânicos presentes na biomassa eram dissolvidos com a adição de ácido.

Costa et al. (2016) caracterizaram o resíduo da extração do alginato antes do processo de bioadsorção através de técnicas, como espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Neste trabalho, foi verificado que o bioadsorvente apresentava estruturas porosas irregulares com rupturas devido à extração do alginato e que a superfície do material era composta principalmente pelos seguintes elementos: Si, Na, Mg, Al, S, K, Ca e Fe. Foi observado ainda que os espectros obtidos a partir da técnica FTIR indicaram a

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

presença de grupos funcionais encontrados também na parede celular das algas marrons, como carboxila, sulfonato, hidroxila e amina.

Cardoso et al. (2016) estudaram a afinidade do resíduo da extração do alginato pelos íons metálicos Ag^+ , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} , sendo verificado que o resíduo possuía uma alta capacidade de bioadsorção para todos os íons metálicos investigados, principalmente para os íons cádmio, cobre, cromo e prata.

Gonçalves (2016) estudou a bioadsorção de níquel em resíduo da extração do alginato. Neste trabalho, foi observado que o processo apresentava cinéticas rápidas de bioadsorção e era favorecido pelo aumento da temperatura, ou seja, endotérmico. Além disso, para sistemas dinâmicos, a remoção foi favorecida pela menor vazão ($0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e pela menor concentração ($1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) utilizada no trabalho. Por fim, foi observado o mecanismo de troca iônica envolvendo o níquel e os metais leves presentes na superfície do resíduo.

Cardoso (2017) investigou a bioadsorção de zinco utilizando o resíduo da extração do alginato. Neste trabalho, as curvas cinéticas apresentaram um pico associado ao mecanismo de troca iônica, que foi corroborada pelo perfil de concentração dos metais leves em solução, sendo o sódio o metal leve mais liberado. Além disso, foi verificado que o processo era endotérmico e que sua remoção em sistema dinâmico era favorecida pela menor vazão ($0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e menor concentração ($1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), assemelhando-se, portanto, ao processo de bioadsorção de níquel.

Cardoso et al. (2017) avaliaram a cinética de remoção dos metais cromo, cádmio, níquel e zinco, utilizando o resíduo da extração do alginato, sendo observada a presença de um pico associado ao mecanismo de troca iônica para os metais níquel e zinco. Além disso, foi verificado que a bioadsorção de todos os metais liberava sódio em grandes quantidades, confirmando a ocorrência de troca iônica. E por fim, cinéticas de bioadsorção do níquel e zinco foram adequadamente descritas pelo modelo de pseudoprimeira ordem, enquanto que para cromo e cádmio, o modelo de pseudossegunda ordem obteve um melhor ajuste aos dados experimentais.

Nishikawa (2017) empregou o resíduo da extração do alginato na bioadsorção de cádmio. Neste trabalho, observou-se que a bioadsorção de cádmio era favorecida com a diminuição da temperatura, ou seja, processo exotérmico, e que metais leves, principalmente sódio, eram substituídos pelos íons metálicos de cádmio, verificando-se assim o mecanismo de troca iônica. Já em sistemas contínuos, a remoção foi favorecida para uma vazão de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e uma concentração de $1,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.4 MODIFICAÇÕES EM BIOADSORVENTES

Como processos bioadsorptivos são fenômenos de superfície, então geralmente é necessário aplicar algum método de modificação superficial nos bioadsorventes a fim de melhorar sua afinidade e seletividade por metais tóxicos. Quando a biomassa não passa por um pré-tratamento adequado, substâncias orgânicas presentes na sua superfície são lixiviadas durante a bioadsorção, modificando o valor do pH e, conseqüentemente, dificultando o processo (HE; CHEN, 2014; PARK; YUN; PARK, 2010).

Diferentes tipos de métodos superficiais físicos e químicos têm sido empregados em biomassas de alga com o objetivo de melhorar sua eficácia bioadsorptiva. Os métodos físicos mais comuns de modificações para esse tipo de biomassa são por congelamento, esmagamento, ebulição/aquecimento e secagem. Estes tipos de modificações superficiais destroem a membrana celular da biomassa, fornecendo assim uma maior área superficial para a captura de metais tóxicos (ZERAATKAR et al., 2016). Métodos físicos são geralmente mais simples e baratos, entretanto não são tão eficientes como os métodos químicos (PARK; YUN; PARK, 2010).

Quanto aos métodos químicos, eles podem ser do tipo pré-tratamento químico (ou lavagem), aprimoramento do sítio de ligação, modificação do sítio de ligação e polimerização (VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015). Dentre estes, o pré-tratamento químico tem sido mais empregado devido à simplicidade e eficiência (PARK; YUN; PARK, 2010). Os pré-tratamentos químicos mais comuns para algas são do tipo lavagem com ácido, com base, com detergente, e reticulação com solventes orgânicos. A utilização desses tipos de pré-tratamentos químicos pode modificar a superfície por remoção dos grupos funcionais ou pode expor mais os sítios ativos (WANG; CHEN, 2009).

Em muitos casos, o pré-tratamento químico utilizando ácido pode remover componentes orgânicos ou inorgânicos da superfície da biomassa e/ou mudar a sua composição bioquímica, conseguindo aumentar assim sua capacidade de bioadsorção. Entretanto, alguns ácidos podem causar danos estruturais e perda de massa no bioadsorvente, diminuindo, assim, sua capacidade bioadsorptiva (PARK; YUN; PARK, 2010). De uma maneira geral, o pré-tratamento ácido é um dos métodos superficiais mais frequentemente usados para lixiviar substâncias orgânicas e impurezas presentes na superfície de bioadsorventes (VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008).

2.5 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE BIOADSORÇÃO

A bioadsorção será avaliada em sistema de batelada através do estudo da cinética e do equilíbrio termodinâmico em banho finito e em sistema dinâmico através do estudo em leito fixo.

2.5.1 Cinética do processo

O estudo da cinética de bioadsorção de íons metálicos no tratamento de soluções aquosas diluídas fornece informações sobre o tempo necessário de contato entre o metal tóxico e o bioadsorvente até que não haja mais mudança na concentração do metal, permitindo assim prever a taxa na qual determinado metal é removido do efluente (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013; HO; MCKAY, 1999). Nesse estudo, é importante determinar como a concentração inicial do metal a ser removido interfere na taxa de bioadsorção. Além disso, é importante avaliar como parâmetros operacionais, por exemplo, temperatura e pH, interferem na capacidade de bioadsorção.

Diversos modelos têm sido utilizados para descrever os mecanismos de transferência de massa das espécies metálicas para a superfície de materiais sólidos. Alguns destes modelos são apresentados a seguir, considerando qual a resistência predominante à transferência de massa.

Modelo de pseudoprimeira ordem (PPO) – Este modelo considera que a cinética do processo bioadsorvente é descrita através de uma relação de pseudoprimeira ordem (WANG; CHEN, 2009). A taxa de remoção desse modelo é dada pela equação proposta por Lagergren (1898), que é representada pela Equação 2.1.

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \cdot (q_{eq} - q(t)) \quad (2.1)$$

Sendo: q_{eq} – quantidade de metal removido por unidade de massa de bioadsorvente em equilíbrio ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$);

k_1 – constante da taxa de bioadsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

$q(t)$ – quantidade de metal removido no tempo t ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$).

Resolvendo analiticamente a Equação 2.1 na condição inicial ($t = 0$, $q(t) = 0$), obtém-se a Equação 2.2.

$$q(t) = q_{eq} \cdot (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.2)$$

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Modelo de pseudossegunda ordem (PSO) – Este modelo se baseia na capacidade de bioadsorção da fase sólida, descrevendo a cinética bioadsortiva através de uma relação de pseudossegunda ordem (WANG; CHEN, 2009; HO; MCKAY, 1999). O cálculo da taxa de remoção desse modelo foi obtido por Ho e McKay (1999), sendo representado pela Equação 2.3.

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \cdot (q_{eq} - q(t))^2 \quad (2.3)$$

Sendo: k_2 – constante da taxa de bioadsorção de pseudossegunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Integrando a Equação 2.3 e aplicando novamente a condição inicial ($t = 0, q(t) = 0$), obtém-se a Equação 2.4.

$$q(t) = \frac{q_{eq}^2 k_2 t}{q_{eq} k_2 t + 1} \quad (2.4)$$

Modelo de Transferência de Massa em Filme Externo (TMFE) – Este modelo considera a transferência de massa entre a solução e o filme externo formado sobre a superfície do bioadsorvente como a etapa limitante do processo. Algumas hipóteses devem ser consideradas para que haja a validação do modelo, como esfericidade das partículas de bioadsorvente, rápido estabelecimento do equilíbrio, difusão intrapartícula desprezível, concentração no seio da solução é uniforme (mistura perfeita) e volume constante (PONNUSAMI; RAJAN; SRIVASTAVA, 2010; PURANIK; MODAK; PAKNIKAR, 1999). A taxa de transferência de massa em filme externo é representada pela Equação 2.5.

$$\frac{dC}{dt} = -K_{TM} \cdot [C(t) - C_i(t)] \quad (2.5)$$

Sendo: $C(t)$ – concentração do soluto na solução em um tempo t ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$);

K_{TM} – coeficiente de transferência de massa em filme externo (min^{-1});

$C_i(t)$ – concentração do soluto no filme adjacente à superfície ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Assumindo que o equilíbrio da concentração na interface entre a partícula e a solução seja rapidamente estabelecido, a Equação 2.6 pode ser obtida:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{K_{TM} V}{m} \cdot [C(t) - C_i(t)] \quad (2.6)$$

Sendo: $q(t)$ – quantidade de metal removido no tempo t ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$);

m – massa do bioadsorvente (g);

V – volume da solução (L).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Assumindo que a quantidade de metal removido por bioadsorção possa ser representada pela isoterma de Langmuir, obtém-se a Equação 2.7:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{K_{TM}V}{mq_{m\acute{a}x}b} \cdot [1 + bC_i(t)]^2 \cdot [C(t) - C_i(t)] \quad (2.7)$$

Sendo: $q_{m\acute{a}x}$ – capacidade máxima de bioadsorção obtida por Langmuir (mmol.g^{-1});

b – constante de afinidade de Langmuir (L.mmol^{-1}).

Considerando que no tempo inicial $C(t) = C_0$ e $C_i(t) = 0$, as equações 2.5 e 2.6 podem ser resolvidas numericamente ou analiticamente (PONNUSAMI; RAJAN; SRIVASTAVA, 2010).

Modelo de difusão intrapartícula (DI) – A bioadsorção pode ser controlada por três etapas: difusão em filme externo, difusão intrapartícula e ligação do metal ao bioadsorvente. Neste modelo, considera-se que a cinética de bioadsorção é controlada pela difusão interna através do poro ou na superfície. Isto ocorre por diversos fatores, como velocidade de agitação e tamanho da partícula de bioadsorvente, que determinam que a taxa de transferência de massa por difusão interna seja a etapa dominante do processo, enquanto a resistência em filme externo pode ser desprezada (VIEGAS et al., 2014; KOH; WANKAT; WANG, 1998). A equação desse modelo foi descrita por Weber e Morris (1963), sendo representada de maneira simplificada pela Equação 2.8.

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

Sendo: k_i – parâmetro característico da taxa do processo ($\text{mmol.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$);

c – constante do modelo de difusão intrapartícula (mmol.g^{-1}).

Modelo de Boyd – Esse modelo foi desenvolvido por Boyd, Adamson e Myers (1947) e pode ser utilizado como estimativa da difusividade efetiva do metal no bioadsorvente, podendo prever a atual etapa limitante envolvida no processo (VIEGAS et al., 2014; BOYD; ADAMSON; MYERS, 1947). Esse modelo está representado de forma simplificada pela Equação 2.9.

$$F(t) = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \exp(-Bt) \quad (2.9)$$

Sendo: $F(t)$ – fração do metal removido até o instante de tempo t ($= q/q_{eq}$);

B – parâmetro da função F (s^{-1}).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Simplificando e rearranjando a Equação 2.9, obtém-se a Equação 2.10.

$$Bt = -0,4977 - \ln(1 - F(t)) \quad (2.10)$$

Pode-se determinar o coeficiente de difusão efetiva (D_i) pelo cálculo do parâmetro B, conforme Equação 2.11 (BOYD; ADAMSON; MYERS, 1947).

$$B = \frac{D_i \pi^2}{r^2} \quad (2.11)$$

Sendo: D_i – coeficiente de difusão efetiva ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

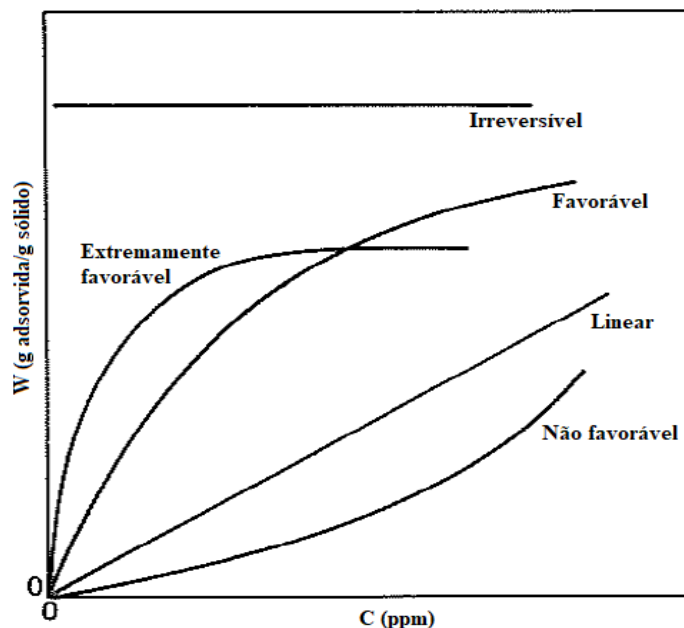
r – raio médio da partícula (cm).

2.5.2 Equilíbrio do processo

A relação de equilíbrio existente entre a quantidade de moléculas capturadas e a pressão de equilíbrio (para gases/vapores) ou a concentração de equilíbrio (para líquidos), sob temperatura constante é denominada isoterma de bioadsorção. A capacidade de remoção de um bioadsorvente em relação a um determinado soluto é determinada por modelos de isotermas de bioadsorção (DAS, 2010; KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998).

Diferentes classificações de isotermas de bioadsorção podem ser encontradas na literatura (THOMMES et al., 2015; RUTHVEN, 1984). A Figura 2.3 apresenta os tipos de isoterma existentes, de acordo com os autores McCabe, Smith e Harriott (2005).

Figura 2.3 – Tipos de isotermas.



REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

(MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005) – Adaptada

As formas das isotermas irão depender do tipo de bioadsorção, das forças predominantes, da relação físico-química soluto/bioadsorvente e das características do sistema. Essas diferentes formas podem fornecer informações importantes sobre o mecanismo bioadsorção e se o processo é favorável ou não (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005; THOMMES et al., 2015).

De acordo com a Figura 2.3, a isoterma com aspecto linear que passa pela origem apresenta a quantidade de soluto capturado pelo bioadsorvente proporcional à concentração do soluto no fluido. Já as isotermas com uma curvatura para baixo são designadas como favoráveis, pois indicam uma alta capacidade de remoção do soluto pelo bioadsorvente, mesmo quando a concentração do soluto presente na solução é baixa. Enquanto que as isotermas com uma curvatura para cima são designadas como desfavoráveis, pois são necessárias altas concentrações do soluto no fluido para que a remoção seja considerada eficiente (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005).

As isotermas podem ser representadas por modelos que relacionam diretamente a quantidade de metal aderido à superfície do bioadsorvente em função da concentração do metal na fase líquida. Modelos como o de Langmuir (1918), Freundlich (1926) e Dubinin-Radushkevich (1947) são utilizados em diversos estudos de equilíbrio de bioadsorção envolvendo a remoção de íons metálicos por bioadsorventes.

Modelo de Langmuir (1918) – É o modelo matemático mais simples entre as isotermas de bioadsorção e corresponde a um tipo ideal, no qual as seguintes hipóteses são consideradas: as moléculas são capturadas por um número bem definido de sítios, denominados sítios ativos; cada sítio poderá acomodar apenas uma molécula do soluto; as moléculas aderidas à superfície não irão interagir com as moléculas da vizinhança; e a energia liberada pela bioadsorção de uma molécula é a mesma em qualquer sítio ativo (PARK; YUN; PARK, 2010; RUTHVEN, 1984; LANGMUIR, 1918). A isoterma de Langmuir é descrita pela Equação 2.12.

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.12)$$

Sendo: q_{eq} – quantidade de soluto aderido à fase sólida em equilíbrio (mmol.g^{-1});

$q_{m\acute{a}x}$ – quantidade máxima de soluto aderido à superfície do bioadsorvente, sendo relacionado à formação da monocamada (mmol.g^{-1});

C_e – concentração do soluto em equilíbrio na solução (mmol.L^{-1});

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

b – constante de afinidade de Langmuir ($L \cdot mmol^{-1}$).

Os parâmetros da isoterma de Langmuir, $q_{máx}$ e b, possuem significado físico e podem ser usados para comparar o desempenho do processo de bioadsorção. O parâmetro b representa a afinidade do bioadsorvente pelo metal, enquanto que o parâmetro $q_{máx}$ representa a capacidade máxima de bioadsorção pelo bioadsorvente (CECHINEL et al., 2016; GOMES et al., 2002).

Modelo de Freundlich (1926) – Foi uma das primeiras equações empíricas utilizadas para descrever dados de equilíbrio em superfícies heterogêneas, levando-se em consideração uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da primeira camada aderida à superfície do material sólido (USLU; TANYOL, 2006; DO, 1998). Esta equação na forma linear está representada pela Equação 2.13

$$q_{eq} = KC_e^{1/n} \quad (2.13)$$

Sendo: K – constante de Freundlich ($L \cdot g^{-1}$);

n – constante relacionada à intensidade de bioadsorção.

Modelo de Dubinin-Radushkevich (1947) – Também conhecido como modelo D-R, admite que o potencial de adsorção é constante com uma distribuição Gaussiana de energia e não considera a homogeneidade do processo. A partir desse modelo, pode-se avaliar se o processo de bioadsorção é físico ou químico (YANG; XING, 2010). A sua descrição é dada pela Equação 2.14.

$$q_{eq} = X_m \exp(-k_e \varepsilon^2) \quad (2.14)$$

Sendo: X_m – capacidade de bioadsorção ($mmol \cdot g^{-1}$);

k_e – constante relacionada à energia livre de sorção (E) ($mol^2 \cdot J^{-2}$);

ε – potencial de Polanyi ($J \cdot mol^{-1}$).

A Equação 2.15 é utilizada para determinar o potencial de Polanyi.

$$\varepsilon = -RT \ln \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \quad (2.15)$$

Sendo: R – constante dos gases ideais ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$);

T – temperatura (K);

C_s – solubilidade do soluto em água ($mmol \cdot L^{-1}$).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para conhecer a natureza do processo de bioadsorção, deve-se calcular a energia livre de sorção (E) a partir da Equação 2.16.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k_e}} \quad (2.16)$$

Caso o valor da energia livre obtido seja menor que 8 kJ.mol⁻¹, então o processo de bioadsorção é de natureza física, caso contrário, valores entre 8 e 16 kJ.mol⁻¹, indicam que é de natureza química (BAKATULA et al., 2014; DANG et al., 2009).

2.5.3 Estudo Termodinâmico

A estimativa das grandezas termodinâmicas associadas com o processo de bioadsorção, como variação de entropia (ΔS), entalpia (ΔH) e energia de Gibbs (ΔG), é importante, pois a partir delas é possível determinar, por exemplo, se o processo é espontâneo ou não espontâneo, exotérmico ou endotérmico, além de verificar se o bioadsorvente apresenta alta afinidade pela espécie metálica. Essas grandezas podem também fornecer informações relativas à heterogeneidade da superfície do bioadsorvente e indicar se o processo envolve interações de natureza química ou física. A determinação dessas grandezas pela caracterização do processo de bioadsorção a partir de um estado inicial até um estado final é feita considerando a variação da energia de Gibbs (PARK; YUN; PARK, 2010; CALVET, 1989; RUTHVEN, 1984).

A expressão termodinâmica para ΔG é expressa pela Equação 2.17. Sabe-se que quanto mais negativa for essa variação, mais energeticamente favorável será o processo de bioadsorção.

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (2.17)$$

Sendo: K_d – constante de equilíbrio termodinâmico (q_{eq}/C_e);

R – constante universal dos gases ideais (J.mol⁻¹.K⁻¹);

T – temperatura (K).

As variações de entalpia e entropia estão relacionadas pela Equação 2.18.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.18)$$

Combinando as Equações 2.17 e 2.18, obtém-se a Equação 2.19, também conhecida como Equação de van't Hoff, para o cálculo das grandezas ΔH e ΔS .

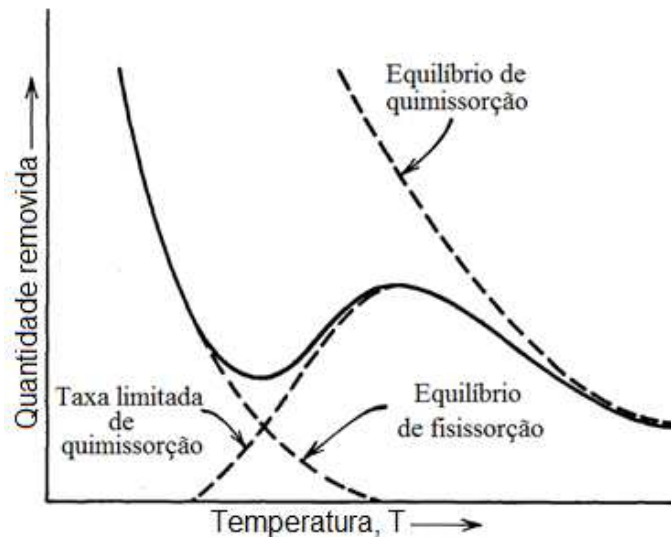
$$\ln(K_d) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.19)$$

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Quando a grandeza ΔH é negativa, o processo é exotérmico e o aumento da temperatura desfavorece a bioadsorção. Em contrapartida, quando ΔH é positivo, o processo é endotérmico e o aumento da temperatura favorece a bioadsorção. Essa relação da bioadsorção em função da temperatura está associada à energia induzida no processo e à natureza química ou física das interações envolvidas (ROUQUEROL et al., 2013; CALVET, 1989; RUTHVEN, 1984).

A baixas temperaturas, interações de natureza física predominam em relação às de natureza química. Nesse caso, o processo é exotérmico e o aumento da temperatura desfavorece a bioadsorção. Entretanto, em algumas faixas de temperatura, interações de natureza química passam a prevalecer em relação às de natureza física, tornando o processo endotérmico até uma determinada condição. Nesse caso, o aumento da temperatura favorece a bioadsorção (ROUQUEROL et al., 2013; HILL, 1977). A Figura 2.4 apresenta a influência da temperatura em processos que apresentam interações de natureza física (fisissorção) e química (quimissorção).

Figura 2.4 – Influência da temperatura na quantidade removida de soluto por fisissorção ou quimissorção.



(HILLS JR., 1977) – Adaptada

2.5.4 Sistema Dinâmico

No processo de bioadsorção em coluna de leito fixo, a solução metálica escoava pelo leito empacotado de forma ascendente ou descendente a uma dada vazão. Parâmetros como velocidade de escoamento do líquido pela coluna, zona de transferência de massa, capacidade de bioadsorção

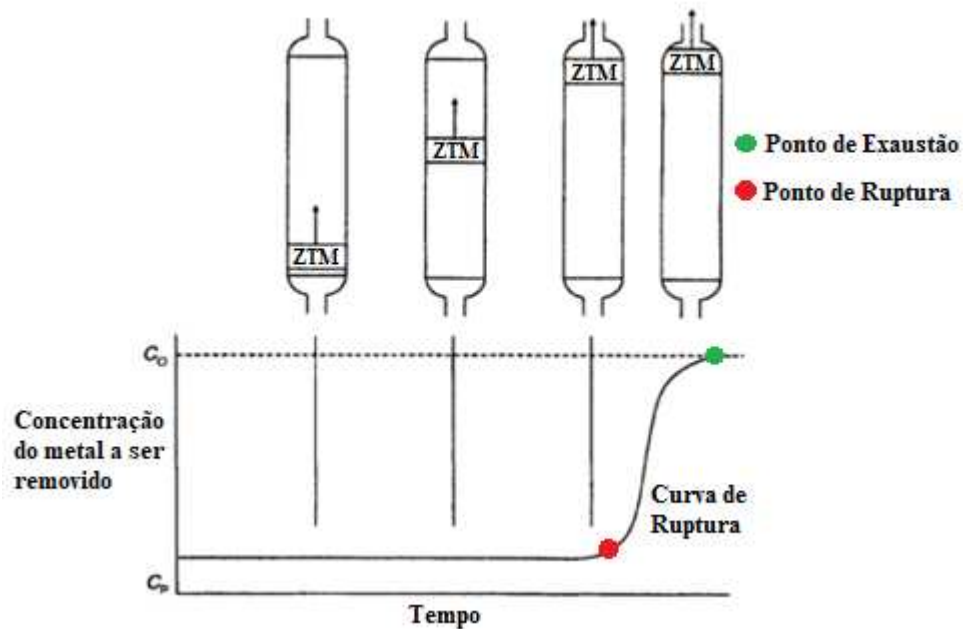
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

e tempo de residência são avaliados para determinar as melhores condições operacionais, garantindo assim a máxima eficiência do processo (GEANKOPLIS, 2003; TREYBAL, 1980).

No início da operação, a região com maior transferência de massa localiza-se na entrada do leito, onde há o contato entre o bioadsorvente e o fluido alimentado. Depois de certo tempo, o sólido presente na entrada da coluna encontra-se praticamente saturado e, à medida que o fluido percorre o leito, o soluto vai sendo removido até o ponto em que todo bioadsorvente encontra-se totalmente saturado. A curva que é formada à medida que o bioadsorvente é saturado pela alimentação é conhecida como curva de ruptura (ou curva de *breakthrough*) e é utilizada para demonstrar o histórico da concentração da fase fluida na saída do leito em função do tempo (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005).

O comportamento de um leito fixo é baseado na Zona de Transferência de Massa (ZTM), a qual é definida como a porção do leito onde o soluto presente na solução de alimentação está sendo capturado pelo bioadsorvente. A Figura 2.5 apresenta um esquema de escoamento em fluxo ascendente em leito fixo com a respectiva curva de ruptura, e encontra-se também representado o deslocamento da ZTM ao longo do tempo.

Figura 2.5 – Típica curva de ruptura ou curva de *breakthrough*.



(THOMAS; CRITTENDEN, 1998) – Adaptada

De acordo com a Figura 2.5, considera-se que o fenômeno de transferência de massa está

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

restrito a uma região limitada do leito que flui progressivamente a uma velocidade constante dentro de um curto período de tempo após o início do processo bioadsorativo. Os fatores que determinam este deslocamento são a vazão de operação, a concentração do soluto e a capacidade máxima de bioadsorção pelo bioadsorvente (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005; GEANKOPLIS, 2003).

Quando a ZTM alcança a parte superior e a concentração do soluto aumenta sensivelmente na saída da coluna, diz-se que o sistema atingiu o ponto de ruptura. Geralmente, avalia-se o ponto de ruptura como sendo o ponto no qual a concentração de saída do soluto vale aproximadamente 5% de sua concentração inicial. Quando a ZTM atinge o topo do leito e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta rapidamente até tornar-se igual ao valor de sua concentração inicial, então se diz que o sistema atingiu o ponto de exaustão. Tanto o ponto de ruptura quanto o ponto de exaustão estão representados na Figura 2.5 (GEANKOPLIS, 2003; TREYBAL, 1980).

A quantidade de metal retida no leito até o ponto de ruptura (q_u) e a quantidade retida no leito até a saturação total (q_t) são determinadas por um balanço material na coluna usando os dados de saturação obtidos a partir das curvas de ruptura (GEANKOPLIS, 2003). Os valores de q_u e q_t são obtidos pelas Equações 2.20 e 2.21, respectivamente.

$$q_u = \frac{C_0 Q}{1000m} \int_0^{t_{ruptura}} \left(1 - \frac{C_{Z=L}}{C_0}\right) dt \quad (2.20)$$

$$q_t = \frac{C_0 Q}{1000m} \int_0^{t_{saturação}} \left(1 - \frac{C_{Z=L}}{C_0}\right) dt \quad (2.21)$$

Sendo: C_0 – concentração de metal na alimentação do leito (mmol.L^{-1});

$C_{Z=L}$ – concentração de metal na saída do leito no instante t (mmol.L^{-1});

Q – vazão de alimentação (mL.min^{-1});

m – massa de bioadsorvente na coluna (g);

$t_{saturação}$ – tempo de saturação do leito (min);

$t_{ruptura}$ – tempo de ruptura do leito (min).

Pelas Equações 2.20 e 2.21, verifica-se que a área abaixo da curva $(1-C/C_0)$ é proporcional a q_u até o ponto de ruptura e proporcional a q_t até o ponto de exaustão do leito.

Após o cálculo dos valores de q_u e q_t , pode-se calcular as porcentagens de remoção útil

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

(%Rem_u) e total (%Rem_t), sendo representadas pelas Equações 2.22 e 2.23, respectivamente.

$$\%Rem_u = \left(\frac{q_u m}{C_0 Q t_{ruptura}} \right) \cdot 100 \quad (2.22)$$

$$\%Rem_t = \left(\frac{q_t m}{C_0 Q t_{saturação}} \right) \cdot 100 \quad (2.23)$$

A altura da zona de transferência de massa (H_{ZTM}) é calculada pela Equação 2.24.

$$H_{ZTM} = \left(1 - \frac{q_u}{q_t} \right) \cdot H_t \quad (2.24)$$

Sendo: H_t – altura total do leito (cm).

Modelos matemáticos foram utilizados para descrever o comportamento da bioadsorção em sistema dinâmico de leito fixo, como os modelos de Bohart-Adams (1920), Thomas (1944), Yoon-Nelson (1984), Clark (1987) e Yan *et al.* (2001).

Modelo de Bohart-Adams (1920) – É um dos mais simples para representar a curva de ruptura e descreve os processos sortivos em monocamadas. As equações fundamentais desse modelo apresentam a relação entre a concentração normalizada, C/C₀, e o tempo, para um sistema com fluxo contínuo (NAJA; VOLESKY, 2006; RUTHVEN, 1984). Este modelo é representado pelas Equações 2.25 e 2.26, no qual é admitida uma cinética quase-química.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = kC(t) \cdot (q_{eq} - q) \quad (2.25)$$

Sendo: k – constante de velocidade de bioadsorção (L.mmol⁻¹.min⁻¹);

C(t) – concentração da solução metálica (mmol.L⁻¹);

q_{eq} – quantidade de metal aderido à fase sólida em equilíbrio (mmol.g⁻¹);

t – tempo (min).

A solução analítica obtida por Bohart-Adams para representar as curvas de ruptura é representada pela Equação 2.26.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{e^{kC_0(t-\frac{z}{v})}}{e^{kC_0(t-\frac{z}{v})} + e^{\frac{kN_0z}{v} \left(\frac{1-\varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right)} - 1} \quad (2.26)$$

Sendo: z – altura do leito (cm);

v – velocidade da solução metálica (cm.min⁻¹);

C₀ – concentração inicial da solução metálica (mmol.L⁻¹);

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

N_0 – concentração de saturação calculada por Bohart-Adams (mmol.L^{-1});
 ϵ_L – porosidade do leito.

Modelo de Thomas (1944) – Sendo um dos mais aplicados para obtenção da eficiência da coluna, esse modelo considera que a bioadsorção ocorre de maneira uniforme sobre os sítios ativos do bioadsorvente e que a dispersão axial é desprezível. Considera ainda que a bioadsorção no equilíbrio pode ser descrita pelo modelo de Langmuir (LIN et al., 2013; THOMAS, 1944). A descrição desse modelo é obtida pela Equação 2.27.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\left(\frac{k_{Th}}{Q}\right)(q_{Th}m - C_0Qt)\right)} \quad (2.27)$$

Sendo: k_{Th} – constante cinética de Thomas ($\text{L.mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}$);
 q_{Th} – capacidade máxima de bioadsorção (mmol.g^{-1});
 Q – vazão do fluido (L.min^{-1});
 m – massa do bioadsorvente na coluna (g).

Modelo de Yoon-Nelson (1984) – Assume que a taxa de redução na probabilidade de bioadsorção para cada molécula do soluto é a probabilidade de avanço do soluto no bioadsorvente. Este modelo é mais simples do que os outros modelos e não requer dados sobre as características do soluto, o tipo de bioadsorvente e as propriedades físicas do leito, como diâmetro e altura (HANBALI; HOLAIL; HAMMUD, 2014; LIN et al., 2013). A descrição desse modelo é representada pela Equação 2.28.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp[k_{YN}(\tau - t)]} \quad (2.28)$$

Sendo: k_{YN} – constante cinética de Yoon-Nelson (min^{-1});
 τ – tempo em que o bioadsorvente está em 50% de sua saturação (min).

Para o cálculo da capacidade máxima de bioadsorção (q_{YN}) pelo modelo de Yoon-Nelson, a Equação 2.29 é utilizada.

$$q_{YN} = \frac{\tau C_0 Q}{m} \quad (2.29)$$

Sendo: q_{YN} – capacidade máxima de bioadsorção (mmol.g^{-1});
 C_0 – concentração inicial da solução metálica (mmol.L^{-1});

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Q – vazão do fluido (L.min⁻¹);

m – massa do bioadsorvente na coluna (g).

Modelo de Clark (1987) – Este modelo baseia-se nos conceitos do modelo de Freundlich e de transferência de massa (HANBALI; HOLAIL; HAMMUD, 2014; CLARK, 1987), sendo representado pela Equação 2.30.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{[1 + A_C \cdot \exp(-r_C \cdot t)]^{\frac{1}{n-1}}} \quad (2.30)$$

Sendo: n – parâmetro do modelo de Freundlich;

A_C – constante de Clark;

r_C – coeficiente de transferência de massa (min⁻¹).

Modelo de Yan *et al.* (2001) – Este modelo foi desenvolvido com o intuito de minimizar os erros produzidos pelo modelo de Thomas ou de Bohart-Adams, sendo também conhecido como modelo dose-resposta modificado (YAN; VIRARAGHAVAN; CHEN, 2001). A descrição desse modelo é feita pela Equação 2.31.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{QC_0t}{q_Y m}\right)^{a_Y}} \quad (2.31)$$

Sendo: q_Y – capacidade máxima de bioadsorção (mmol.g⁻¹);

Q – vazão do fluido (L.min⁻¹);

C₀ – concentração inicial da solução metálica (mmol.L⁻¹);

m – massa do bioadsorvente na coluna (g);

a_Y – constante do modelo de Yan.

2.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo foram apresentados conceitos obtidos a partir da literatura referentes ao processo de bioadsorção. Inicialmente, foi apresentada a problemática relacionada à contaminação de efluentes industriais, principalmente por metais tóxicos, como cobre e prata. Como resolução desse problema, diversos processos têm sido avaliados para a remoção e a recuperação desses metais, dentre eles encontra-se a bioadsorção. Nesse contexto, o presente

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

trabalho aborda a bioadsorção monocomposto dos íons metálicos prata e cobre, utilizando como bioadsorvente o resíduo da extração do alginato. A importância desse trabalho remete ao tratamento de efluentes industriais que apresentam quantidades de metais tóxicos em baixa concentração, mas que ainda assim precisam ser tratados antes de serem despejados em corpos hídricos receptores. Para isso, a utilização de um bioadsorvente alternativo, que até então era considerado como rejeito de um processo, é essencial para que a tecnologia se torne economicamente atrativa para as indústrias que não desejam utilizar processos que são onerosos para o tratamento de seus efluentes.

Este trabalho faz parte de um projeto maior pertencente ao Laboratório de Engenharia Ambiental e Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEA/LEPA), da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, envolvendo o tema bioadsorção de metais tóxicos. A Tabela 2.2 apresenta as principais pesquisas do grupo LEA/LEPA envolvendo esse tema. De acordo com a Tabela 2.2, o estudo realizado nessa dissertação é importante e inovador pois avalia a remoção monocomposta do metal tóxico cobre e do metal precioso prata em soluções aquosas diluídas empregando um bioadsorvente residual proveniente de indústrias que realizam o processo de extração sólido-líquido para obter o alginato a partir de algas marrons.

Tabela 2.2 – Principais pesquisas do grupo LEA/LEPA envolvendo o tema bioadsorção de metais tóxicos.

Data	Autor	Relevância
2009	Kleinübing	Avaliou a bioadsorção competitiva dos íons níquel e cobre em alginato e na alga marinha <i>Sargassum filipendula</i> .
2012	Barros	Avaliou a bioadsorção competitiva dos íons cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco pela macrófita aquática <i>Azolla Pinnata</i> .
2013	Bertagnolli	Avaliou a bioadsorção monocomposto de cromo na alga <i>Sargassum filipendula</i> e em seus derivados, como o alginato e o resíduo da extração.
2016	Gonçalves	Avaliou a bioadsorção monocomposto dos íons níquel utilizando o resíduo da extração do alginato da alga <i>Sargassum filipendula</i> .
2016	Cardoso	Avaliou a bioadsorção monocomposto dos íons zinco utilizando o resíduo da extração do alginato da alga <i>Sargassum filipendula</i> .
2017	Nishikawa	Avaliou a bioadsorção monocomposto dos íons cádmio utilizando o resíduo da extração do alginato da alga <i>Sargassum filipendula</i> .
2018	Freitas	Avaliou a bioadsorção monocomposto dos íons prata e cobre utilizando o resíduo da extração do alginato da alga <i>Sargassum filipendula</i>.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

CAPÍTULO 3 – MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo estão apresentados os materiais e a metodologia aplicados neste estudo. São listados os reagentes, materiais e equipamentos utilizados nos ensaios bioadsorptivos, e descritas a metodologia empregada para avaliar o processo de bioadsorção em geral e as técnicas analíticas para a caracterização do bioadsorvente antes e após o processo.

3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

O material e os reagentes utilizados nos procedimentos experimentais deste projeto são:

- Nitrato de cobre(II) trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 100% de pureza), Neon, Brasil;
- Nitrato de Prata (AgNO_3 , 99,95% de pureza), Neon, Brasil;
- Água deionizada, Millipore, Brasil;
- Alga marrom *Sargassum filipendula*;
- Ácido clorídrico (HCl , 37% de pureza), Dinâmica, Brasil;
- Álcool metílico (CH_3OH , 99,8% de pureza), Êxodo Científica, Brasil;
- Ácido nítrico (HNO_3 , 65% de pureza), Synth, Brasil;
- Álcool etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 99,5% de pureza), Dinâmica, Brasil;
- Carbonato de sódio (Na_2CO_3 , 99,5% de pureza), Dinâmica, Brasil;
- Cloreto de sódio (NaCl , 99,9% de pureza), Vetec, Brazil;
- Formaldeído (HCOH , 37% de pureza), Dinâmica, Brasil;
- Hidróxido de sódio (NaOH , 98% de pureza), Dinâmica, Brasil;
- Solução padrão de cobre 1000 ppm, Merck, Alemanha;
- Solução padrão de prata 1000 ppm, Merck, Alemanha.

Os equipamentos que foram utilizados neste trabalho são:

- Espectrofotômetro de Absorção Atômica AA-7000, *Shimadzu*, Japão;
- Espectrofotômetro de Absorção Atômica AAnalyst 100, *Perkin Elmer*, EUA;
- Espectrofotômetro na Região do Infravermelho *Nicolet 6700*, *Thermo Scientific*, EUA;
- Microscópio Eletrônico de Varredura LEO 440i, *LEO Electron*, EUA;
- Picnômetro a gás hélio *Accupyc II 1340*, *Micromeritics*, EUA;

MATERIAL E MÉTODOS

- Porosímetro de mercúrio, *Micromeritics*, EUA;
- *Shaker*, *Jeio Tech*, Coréia do Sul;
- Coluna de vidro encamisada;
- Coletor automático FC203 *Fraction Collector*, *Gilson*, EUA;
- Revestidor de pulverização catódica K450, *Emitech*, Reino Unido;
- Pipeta volumétrica automática *Nichipet EX*, *Nichiryō*, EUA;
- pHmetro PG 1800, *Gehaka*, Brasil;
- Estufa de esterilização e secagem 515^a, *Famen*, Brasil;
- Centrífuga, *Centurion Scientific*, Reino Unido;
- Bomba peristáltica, *Masterflex*, EUA;
- Balança Analítica, *Ohaus*, EUA;
- Bomba a vácuo, *Tecnal*, Brasil;
- Peneiras de granulometria #16 e #32 mesh e agitador de peneiras modelo *Tyler*, *Granutest*, Brasil;
- Agitador magnético, *Tecnal*, Brasil.

3.2 ADSORBATO

3.2.1 Preparo das soluções de cobre e prata

O estudo da bioadsorção dos metais tóxicos cobre e prata foi realizado com soluções analíticas preparadas a partir de nitrato de cobre(II) e de nitrato de prata em água deionizada. As concentrações dos íons em solução nos ensaios de bioadsorção de cada metal em fase aquosa foram determinadas em Espectrofotômetro de Absorção Atômica AA-7000.

3.3 BIOADSORVENTE

3.3.1 Extração do alginato e obtenção do bioadsorvente

A alga marrom da espécie *Sargassum filipendula* foi coletada em dezembro na Praia das Cigarras, em São Sebastião (litoral norte de São Paulo). As algas coletadas foram lavadas e secas a 60 °C por 24 horas. Posteriormente, foram trituradas e peneiradas em frações menores que 1 mm. Em seguida, o alginato foi extraído da alga e o resíduo gerado foi utilizado como bioadsorvente deste trabalho.

MATERIAL E MÉTODOS

A extração sólido-líquido do alginato foi realizada pelo método descrito por McHugh (2003), no qual 15 gramas da alga foram colocados em contato com 500 mL de formaldeído a 0,4% (v/v) por 30 minutos, sob agitação, com o objetivo de clarificar o material e remover os compostos fenólicos.

Em seguida, o material foi lavado com água deionizada, e a solução residual contendo formaldeído foi tratada e descartada. Posteriormente, o material após a lavagem foi colocado em contato com 500 mL de uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol.L⁻¹, sob agitação por 2 horas, com o intuito de retirar os residuais de compostos fenólicos ainda presentes. Após essa etapa inicial na qual é feita uma clarificação e purificação, o material foi lavado com água deionizada, e da mesma forma a solução contendo ácido clorídrico foi neutralizada e descartada.

Após a segunda lavagem, o material foi colocado em contato com 350 mL de uma solução de carbonato de sódio 2% (m/v), sob agitação por 5 horas a 60 °C, formando uma mistura viscosa que foi filtrada a vácuo para separação entre o resíduo da extração e a solução contendo o alginato. Para precipitação do alginato, uma quantidade de álcool etílico foi adicionada na proporção 1:1 (v/v), enquanto que o resíduo da extração, que é o material obtido após a filtração, foi lavado com água deionizada. Após isso, tanto o alginato como o resíduo foram submetidos a secagem a 60 °C por um período de 24 horas.

O alginato seco foi armazenado, enquanto o resíduo foi utilizado nos experimentos bioadsorptivos. O rendimento de alginato e de resíduo foram calculados pela Equação 3.1.

$$\%Rend(material\ obtido) = \left(\frac{massa\ seca\ final\ do\ material\ obtido}{massa\ seca\ de\ alga} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

3.3.2 Preparo do bioadsorvente

Após a extração sólido-líquido do alginato, o resíduo gerado, foco desta pesquisa e agora denominado de bioadsorvente, foi triturado e peneirado para padronizar o tamanho das partículas em uma faixa de granulometria apropriada para os experimentos (entre 1 e 0,5 mm). Em seguida, foi submetido a um pré-tratamento utilizando ácido nítrico para avaliar os possíveis efeitos no processo de bioadsorção.

O pré-tratamento ácido foi realizado com uma quantidade de 5 g do bioadsorvente sendo colocada em contato com 500 mL de água deionizada, e o pH foi ajustado a partir da adição de uma solução de ácido nítrico 0,1 mol.L⁻¹ sob agitação constante até que fosse atingido o valor

MATERIAL E MÉTODOS

definido pelo estudo da especiação metálica. No final, o bioadsorvente foi lavado com água deionizada e seco em estufa a 60 °C por 24 horas. Os materiais sem e com tratamento ácido tiveram sua capacidade de bioadsorção de íons metálicos comparadas.

Conforme estudo realizado por Bertagnolli (2013) e Kleinübing (2009), quando o bioadsorvente é submetido à acidificação, sua capacidade de bioadsorção se mantém praticamente inalterada em relação à alga natural, além de apresentar uma baixa perda de massa. Entretanto, o tratamento ácido facilita o controle do pH durante a bioadsorção, uma vez que a última etapa da extração do alginato é feita em meio básico utilizando carbonato de sódio, deixando o bioadsorvente levemente básico, podendo assim interferir na bioadsorção.

3.3.3 Especiação metálica

O estudo da especiação metálica foi realizado utilizando o programa MEDUSA (*Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms*) e a ferramenta HYDRA (*Hydrochemical Equilibrium – Constant Database*) para determinar, a partir de diagramas de especiação metálica, qual o melhor valor de pH a ser adotado para cada íon metálico. Deve-se ainda salientar que este estudo é importante para que não haja a precipitação do metal, garantindo assim que a remoção ocorra por bioadsorção.

3.4 ENSAIOS DE BIOADSORÇÃO

3.4.1 Ensaios cinéticos

Os ensaios cinéticos da bioadsorção de cada metal em solução foram realizados em *shaker*, utilizando 1 g do bioadsorvente e adicionando a 500 mL da solução de cada íon nas concentrações de 1,0; 1,5 e 2,0 mmol.L⁻¹. Estas três concentrações foram definidas por testes preliminares, e considerando que essas concentrações, apesar de serem valores baixos, ainda estão acima do valor estabelecido pela legislação ambiental para descarte nos recursos hídricos.

Os ensaios foram realizados sob agitação constante de 200 rpm a temperatura ambiente e pH definido pela especiação metálica, sendo controlado durante todos os experimentos. Amostras foram coletadas com o uso de pipetas automáticas em tempos pré-determinados para a análise de concentração do metal no espectrofotômetro de absorção atômica. Para o cálculo da capacidade de bioadsorção (q), foi utilizada a Equação 3.2.

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \quad (3.2)$$

Sendo: C_0 – concentração inicial do íon metálico (mmol.L^{-1});

C_f – concentração final do íon metálico no equilíbrio (mmol.L^{-1});

m – massa do bioadsorvente (g);

V – volume da solução (L).

Modelos matemáticos cinéticos, como os de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, transferência de massa em filme externo, difusão intrapartícula e Boyd foram desenvolvidos com o auxílio dos programas *Origin 8.0* e *Maple 17*.

3.4.2 Ensaios de equilíbrio

Isotermas de equilíbrio foram obtidas com soluções de 50 mL a diferentes concentrações de cada metal em contato com 0,1 g do bioadsorvente, sob agitação constante de 200 rpm. Os ensaios foram feitos em *shaker* nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C e considerando o tempo de acordo com o estudo cinético. O pH das soluções foi ajustado para o valor definido pela especiação metálica, para cada metal, antes de iniciar o experimento e medido novamente após o seu término. Alíquotas das soluções metálicas foram tomadas no início e no final dos ensaios e centrifugadas para leitura de suas concentrações no espectrofotômetro. A capacidade de bioadsorção foi calculada novamente utilizando a Equação 3.2.

Os modelos de Langmuir (1918), Freundlich (1926) e Dubinin-Radushkevich (1947) foram utilizados, a fim de se ajustarem aos dados experimentais e, assim, obter parâmetros como capacidade máxima de bioadsorção e coeficiente de afinidade. Foi realizada também uma análise termodinâmica das isotermas nas 3 temperaturas estabelecidas, utilizando as equações de van't Hoff e de Gibbs, a fim de se obter grandezas termodinâmicas como variação de entropia (ΔS), de entalpia (ΔH) e de energia de Gibbs (ΔG).

3.4.3 Avaliação de troca iônica

Ensaios foram realizados a fim de se investigar o mecanismo de troca iônica que ocorre durante os experimentos bioadsortivos. Os experimentos foram conduzidos da mesma forma que os experimentos cinéticos, exceto pela concentração inicial de cada metal, que foi definida como sendo de $2,5 \text{ mmol.L}^{-1}$. O bioadsorvente utilizado nesses experimentos foi o material acidificado

MATERIAL E MÉTODOS

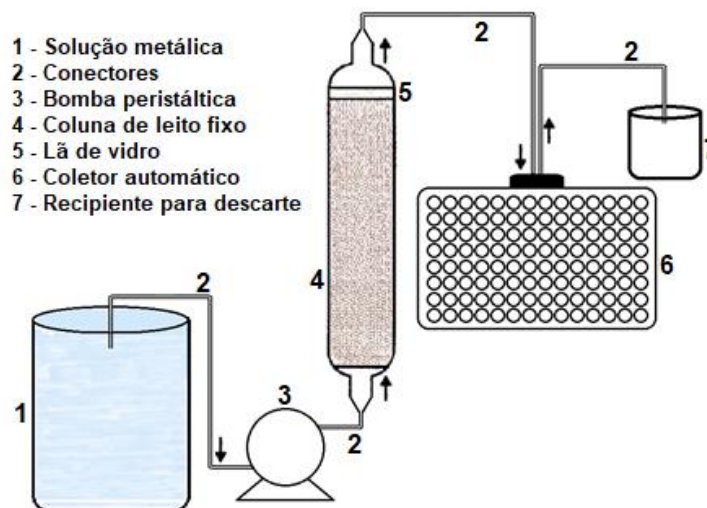
por apresentar melhores resultados para capacidade de bioadsorção no estudo cinético.

Para construir o perfil da concentração dos metais leves presentes no bioadsorvente antes do processo e dos metais tóxicos, alíquotas foram tomadas com o uso de pipetas automáticas em tempos pré-estabelecidos. As concentrações dos metais prata, cobre, potássio, magnésio, sódio e cálcio foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica.

3.4.4 Ensaio dinâmico em coluna

Os ensaios dinâmicos foram realizados em uma coluna de vidro com 0,6 cm de diâmetro interno e 7 cm de altura, acoplada a uma bomba peristáltica e a um coletor de frações de amostras programável. Inicialmente, 0,2 g do bioadsorvente foram lavados com água deionizada por 12 horas para expansão do biomaterial. Em seguida, foi efetuado o empacotamento de modo que o interior da coluna fosse preenchido pelo bioadsorvente sem a mínima presença de espaços vazios. Os ensaios dinâmicos foram realizados com a alimentação da solução metálica em fluxo ascendente por uma bomba peristáltica. Para a obtenção das curvas de ruptura ($C_{saída}/C_0$ versus tempo), as amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-estabelecidos utilizando o coletor automático e as concentrações foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica. A Figura 3.1 apresenta um esquema simplificado do sistema dinâmico de leito fixo utilizado neste trabalho.

Figura 3.1 – Esquema simplificado do sistema dinâmico de leito fixo.



(OLIVEIRA, 2018) - Adaptada

MATERIAL E MÉTODOS

Nos ensaios dinâmicos foram avaliados os efeitos relacionados à vazão e à concentração inicial da solução metálica. Para avaliar os efeitos da vazão, foi fixado o valor da concentração inicial de prata e cobre em $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ e variada a vazão em 0,5; 0,8 e $1,0 \text{ mL.min}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Com os resultados foram construídas as curvas de ruptura para cada vazão e, a partir de parâmetros como porcentagem de remoção total (Equação 2.23) e comprimento da zona de transferência de massa (Equação 2.24), foi determinada a melhor vazão na faixa investigada. Os valores escolhidos das três vazões estão de acordo com o estudo preliminar realizado por Bertagnolli (2013), que obteve os melhores resultados para remoção metálica utilizando esses três valores de vazão.

Após estabelecida a melhor vazão a partir do estudo fluidodinâmico, o efeito da concentração inicial da solução metálica foi avaliado. Neste caso, as concentrações iniciais de cada metal variaram em 1,0; 1,5 e $2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$, que são os mesmos valores utilizados no estudo cinético. Parâmetros de transferência de massa e de eficiência da coluna foram calculados para avaliar qual valor de concentração inicial possibilitava uma maior remoção metálica, no caso, altura da ZTM (H_{ZTM}), porcentagem de remoção útil ($\%Rem_u$) e total ($\%Rem_t$), e quantidade de metal retido no leito até o ponto de ruptura (q_u) e até a saturação (q_t).

Os modelos de Bohart-Adams (1920), Thomas (1944), Yoon-Nelson (1984), Clark (1987) e Yan *et al.* (2001) foram utilizados para descrever o comportamento da bioadsorção nente dos metais cobre e prata em leito fixo. Para a construção das curvas a partir dos modelos, o programa *Maple 17* foi utilizado.

3.5 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA

Análise estatística do ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais foi realizada utilizando o coeficiente de determinação (R^2), calculado pela Equação 3.3, e o critério de Akaike corrigido (AIC_c), calculado pelas Equações 3.4 e 3.5.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (q^{exp} - q^{calc})^2}{\sum_{i=1}^N (q^{exp} - \bar{q})^2} \quad (3.3)$$

$$AIC_c = N \cdot \ln(\sigma^2) + 2p + \frac{2p(p+1)}{N-p-1} \quad (3.4)$$

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(q^{exp} - q^{calc})^2}{N} \quad (3.5)$$

MATERIAL E MÉTODOS

Sendo: q^{exp} – capacidade de bioadsorção medida experimentalmente (mmol.g^{-1});

q^{calc} – capacidade de bioadsorção calculado pelo modelo (mmol.g^{-1});

\bar{q} – média global dos valores observados (mmol.g^{-1});

N – número total de amostras coletadas;

σ^2 – variância residual;

p – número de parâmetros no modelo.

O parâmetro AIC_c tem melhor sensibilidade em detectar o melhor modelo para amostras pequenas ($N/p < 40$). O modelo com o menor valor para AIC_c é o modelo que possui a menor quantidade de informação perdida, sendo assim o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais em comparação com os outros modelos (BONATE, 2009).

Para interpretar melhor os valores obtidos para o parâmetro AIC_c e assim identificar o melhor modelo dentre os avaliados, pesos de Akaike (w_i) foram calculados pela Equação 3.6.

$$w_i = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2}(AIC_i - AIC_{min})\right)}{\sum_{i=1}^R \exp\left(-\frac{1}{2}(AIC_i - AIC_{min})\right)} \quad (3.6)$$

De acordo com a Equação 3.6, a diferença entre AIC_i e AIC_{min} representa a perda de informação de um modelo em relação ao melhor modelo que descreve os dados experimentais, dado um conjunto de R modelos. Além disso, a razão dos pesos de Akaike entre os modelos concorrentes, também chamado de razão de evidência correspondente, representa o número de vezes que um dado modelo é mais adequado do que outro modelo (BONATE, 2009).

3.6 CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE PRÉ E PÓS-PROCESSO

O material bioadsorvente foi caracterizado na condição pré e pós-processo. A caracterização envolveu o estudo dos grupos funcionais, ácido e da estrutura morfológica, química e física deste material.

3.6.1 Investigação dos grupos funcionais

Para a investigação dos grupos funcionais foi utilizada a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), que forneceu informações sobre as ligações químicas presentes no bioadsorvente. Essa técnica possibilitou identificar variações de frequência nos estiramentos e deformações angulares após a acidificação e o processo de

MATERIAL E MÉTODOS

bioadsorção, permitindo avaliar, dessa forma, as modificações referentes aos grupos funcionais no bioadsorvente. As análises de FTIR foram realizadas em uma faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} no espectrofotômetro da Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700, do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

3.6.2 Morfologia, mapeamento do metal e composição química qualitativa

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) por energia dispersiva (EDX) foi utilizada para avaliar a morfologia da superfície do bioadsorvente antes e após o processo de bioadsorção e na etapa de acidificação, além de fornecer a composição química e o mapeamento do metal na superfície do bioadsorvente.

Esta técnica funciona por meio de uma interação entre o bioadsorvente e um feixe incidente de elétrons que varre a superfície da amostra. Uma fina camada de ouro reveste as amostras dos bioadsorventes em um equipamento de revestimento de pulverização catódica K450 para observação no microscópio. As imagens de alta ampliação e resolução foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura LEO 440i, com ampliações de 500, 1000, 1500 e 2000 vezes. Os espectros de raios X foram obtidos com tensão superficial de 20 kV e corrente de feixe de 800 pA, enquanto a composição química representa uma média de cinco leituras realizadas pelo equipamento. As análises foram efetuadas no MEV-EDX do LRAC/FEQ/UNICAMP.

3.6.3 Bloqueio dos grupos funcionais

O bloqueio dos grupos funcionais é importante para avaliar a importância desses grupos na bioadsorção dos íons metálicos. Para isso, o bioadsorvente foi submetido ao contato de reagentes específicos para bloquear determinados grupos funcionais. Neste trabalho, foram realizados os bloqueios dos grupos carboxila e sulfonato.

Para o bloqueio dos grupos carboxílicos, foi utilizado o método descrito por Gardea-Torresdey et al. (1990), no qual 4 g do bioadsorvente foram colocados em contato com 260 mL de álcool metílico e 2,4 mL de ácido clorídrico concentrado durante 6 h sob agitação a 25 °C. Após este período, o bioadsorvente foi lavado nove vezes em batelada (20 minutos por batelada) com água deionizada e seco a 60 °C por um período de 12 horas.

MATERIAL E MÉTODOS

Para o bloqueio dos grupos sulfonatos, foi utilizado o método descrito por Fourest e Volesky (1996), no qual 1 g do bioadsorvente é colocado em contato com 50 mL de álcool metílico e 0,5 mL de ácido clorídrico concentrado. Após 4 ciclos de agitação contínuas por 48 horas, com a substituição do ácido clorídrico metanólico entre os ciclos, o sólido foi sedimentado por centrifugação, lavado com a solução de ácido clorídrico 0,1 mol.L⁻¹ e com água deionizada. Em seguida, foi seco na estufa a 60 °C por um período de 12 horas.

Após o bloqueio dos grupos funcionais, ensaios de bioadsorção em duplicata foram realizados com os bioadsorventes esterificados para grupos carboxílicos e sulfonatos, e foi calculada a porcentagem de remoção metálica pelos dois bioadsorventes esterificados de acordo com a Equação 3.7.

$$\%Remoção = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \quad (3.7)$$

Sendo: C₀ – concentração inicial de metal (mmol.L⁻¹);

C_f – concentração final de metal após bioadsorção (mmol.L⁻¹);

Foi calculada também a porcentagem de remoção metálica pelo bioadsorvente acidificado. Para avaliar os efeitos do bloqueio dos grupos carboxílico e sulfonato, foram comparados os valores de porcentagem de remoção pelo bioadsorvente acidificado e pelos bioadsorventes esterificados, e também foi realizada uma análise estatística para determinar se os bloqueios foram significativos na remoção de cobre e prata.

Os valores de pH utilizados nos ensaios para avaliação dos grupos carboxílicos e sulfonatos foram 5,0 e 2,0, respectivamente. Esses valores foram escolhidos devido à relação do pH com a constante ácida (pK_a) de cada grupo funcional. Quando o pH é menor do que o pK_a de um determinado grupo, este se encontrará protonado, diminuindo assim sua interação com os íons metálicos em solução (BUFFLE et al., 1988; RAKHSHAEE et al., 2009). Grupos carboxílicos apresentam pK_a entre 3,5 e 5,0, enquanto que o pK_a dos grupos sulfonatos está entre 1,0 e 2,5 (BHATNAGAR et al., 2012; SHENG et al., 2004).

Os ensaios foram realizados em duplicata para permitir a estimativa do erro experimental, e com isso avaliar a significância estatística dos efeitos dos bloqueios dos grupos carboxílico e sulfonato na remoção de cobre e prata. A estimativa da variância dos ensaios em duplicata é fornecida com apenas um grau de liberdade. Para obter uma estimativa conjunta, com 2 graus de

MATERIAL E MÉTODOS

liberdade, foi calculada a média de todas as estimativas ponderadas pelos respectivos graus de liberdade. Dessa forma, o cálculo da variância conjunta é feito pela Equação 3.8.

$$s_{conjunta}^2 = \frac{(1 \cdot s_1) + (1 \cdot s_2)}{1 + 1} \quad (3.8)$$

Sendo: $s_{conjunta}$ – variância conjunta dos ensaios antes e após o bloqueio;

s_1 – variância dos ensaios utilizando o bioadsorvente acidificado;

s_2 – variância dos ensaios utilizando o bioadsorvente esterificado.

Para determinar o erro padrão associado ao efeito do bloqueio, com 2 graus de liberdade, foi feito o cálculo da Equação 3.9.

$$s(\text{efeito}) = \sqrt{\frac{s_{conjunta}^2}{2}} \quad (3.9)$$

Os efeitos do bloqueio são mensurados pela diferença das médias de porcentagem de remoção antes e após o bloqueio, sendo descrito pela Equação 3.10.

$$\text{Média}(\text{bloqueio}) = \text{Média}_1 - \text{Média}_2 \quad (3.10)$$

Sendo: $\text{Média}(\text{bloqueio})$ – média associada ao efeito do bloqueio;

Média_1 – média da porcentagem de remoção pelo bioadsorvente acidificado;

Média_2 – média da porcentagem de remoção pelo bioadsorvente esterificado.

Só será considerado estatisticamente significativo o bloqueio, com 95% de confiança, se o valor da média associada ao efeito do bloqueio for superior ao valor da variável t de Student com 2 graus de liberdade e 95% de confiança multiplicado pelo erro padrão associado ao efeito, conforme descrito pela Equação 3.11.

$$\text{Média}(\text{bloqueio}) > t_{2,95\%} \times s(\text{efeito}) \quad (3.11)$$

3.6.4 Determinação dos grupos ácidos

A determinação dos grupos ácidos foi realizada através de titulações potenciométricas, nas quais 0,2 g do bioadsorvente foram colocados em contato com 100 mL de uma solução de cloreto de sódio 1,0 mmol.L⁻¹, sob agitação, e titulado com NaOH 0,1 mol.L⁻¹.

Os bioadsorventes utilizados nos ensaios foram o acidificado e os esterificados para grupos carboxílico e sulfonato. As medições de pH foram realizadas com auxílio do pHmetro. De acordo com Bertagnolli (2013), após cada adição de NaOH, o equilíbrio do sistema é aguardado até que a taxa de desvio linear no pHmetro seja menor que 0,01 por minuto.

MATERIAL E MÉTODOS

As curvas titulométricas foram feitas com os valores do pH vs o volume de NaOH adicionado ao sistema. Para a determinação dos grupos ácidos foram definidos os pontos de inflexão dessas curvas.

3.6.5 Massa específica e porosidade

A picnometria a gás hélio foi utilizada para medir a massa específica do bioadsorvente. Esta análise considera que a amostra não contém poros fechados. O equipamento utilizado foi o picnômetro a gás hélio Accupyc II 1340 pertencente ao Laboratório de Engenharia Ambiental e Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEA/LEPA).

Caso existam poros fechados, é necessário medir a massa específica aparente do material para determinar a porosidade das partículas de bioadsorvente. A porosidade da partícula (ε_p) é definida como sendo a razão entre o volume de poros e o volume total da partícula. Para obter a massa específica aparente, assim como a distribuição e o tamanho médio de poros foi utilizado o porosímetro de mercúrio Micromeritics pertencente ao LEA/LEPA, com variação de pressão de 0,1 a 60000 psia. Após a obtenção das massas específicas real e aparente, pode-se calcular a porosidade pela Equação 3.12.

$$\varepsilon_p = 1 - \left(\frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}} \right) \quad (3.12)$$

Sendo: $\rho_{aparente}$ – massa específica aparente, obtida pelo porosímetro de mercúrio (g.cm^{-3});

ρ_{real} – massa específica real, obtida pela picnometria a gás hélio (g.cm^{-3}).

3.7 CONSIDERAÇÕES SOBRE O MATERIAL E A METODOLOGIA

Neste capítulo foram descritos o material e a metodologia empregados para avaliar o processo de bioadsorção monocomposto dos íons cobre e prata utilizando o bioadsorvente produzido. No início, foram descritos o preparo das soluções metálicas e do bioadsorvente. Em seguida, foram descritos os ensaios cinéticos, de equilíbrio e dinâmicos, além dos ensaios avaliando o mecanismo de troca iônica. E por fim, técnicas de caracterização foram utilizadas a fim de avaliar o bioadsorvente antes e após o processo de bioadsorção.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos de todas as etapas abordadas no capítulo de material e métodos e propostas nos objetivos específicos deste trabalho. São discutidos os resultados da obtenção do bioadsorvente, dos efeitos da acidificação, da especiação metálica dos metais cobre e prata, dos ensaios cinéticos e de equilíbrio termodinâmico, dos efeitos do mecanismo de troca iônica, dos ensaios em sistemas dinâmicos em leito fixo e da caracterização do material antes e após a bioadsorção dos metais cobre e prata.

4.1 PREPARO DO BIOADSORVENTE

Foram realizados experimentos para extração sólido-líquido do alginato da alga *Sargassum filipendula* e obtenção do resíduo que foi utilizado como bioadsorvente nos experimentos bioadsortivos. O rendimento da obtenção do alginato e do resíduo, agora bioadsorvente, determinado pela Equação 3.1 foi de $24,69 \pm 4,01\%$ e $46,18 \pm 2,51\%$ da massa inicial de alga, respectivamente.

De acordo com Davis, Volesky e Mucci (2003), algas marrons possuem na composição de sua parede celular 10 a 40% de alginato. Desse modo, o valor do rendimento da obtenção do alginato está de acordo com o valor esperado de alginato extraído de algas marrons. Valores desse rendimento foram encontrados na literatura para a mesma alga. Bertagnolli (2013) encontrou valores menores para esse rendimento ($17,2 \pm 0,3\%$), enquanto Cardoso (2017) e Nishikawa (2017) encontraram valores similares: $24 \pm 1,84\%$ e $24 \pm 5\%$, respectivamente. Essa diferença da quantidade de alginato presente pode ser explicada pela idade e estação do ano de coleta da alga em cada trabalho, já que estes fatores foram definidos como decisivos na composição da parede celular da alga e nas suas características. A alga utilizada neste trabalho foi coletada em dezembro, época em que o alginato é encontrado em abundância na parede celular da alga (BERTAGNOLLI et al., 2014b).

Quanto ao resíduo obtido após a extração, foram encontrados valores na literatura iguais a aproximadamente 39% (BERTAGNOLLI, 2013) e 52% (CARDOSO, 2017; NISHIKAWA, 2017). Desta forma, os valores obtidos nesse trabalho, aproximadamente 46%, encontram-se na faixa de valores esperados para o rendimento da obtenção do resíduo. Essa alta porcentagem incentiva a utilização de resíduo como bioadsorvente, uma vez que este material é considerado

RESULTADOS E DISCUSSÃO

como rejeito de um processo industrial (ADERHOLD; WILLIAMS; EDYVEAN, 1996; BERTAGNOLLI, 2013; MCHUGH, 2003).

Após a obtenção do resíduo, foi realizada a etapa de acidificação com o objetivo de evitar que compostos orgânicos se dissolvessem na solução aquosa, acarretando, assim, no aumento do pH que, conseqüentemente, poderia ocasionar a precipitação dos metais. A Figura 4.1 mostra a alga *Sargassum filipendula* coletada para a realização deste trabalho e o resíduo da extração do alginato obtido após a etapa de acidificação.

Figura 4.1 – Vista frontal (a) da alga *Sargassum filipendula* e (b) do resíduo da extração do alginato acidificado.



A perda de massa devido à acidificação foi de $19,88 \pm 1,15\%$. Valores próximos a essa perda foram encontrados na literatura. Kleinübing (2009) encontrou valores de perda com tratamento ácido de aproximadamente 23%, enquanto Bertagnolli (2013) encontrou valores próximos de 20% utilizando o mesmo bioadsorvente deste trabalho. O tratamento ácido foi realizado até que o bioadsorvente em solução aquosa atingisse um valor de pH igual a 5,0, que é o valor determinado pela especiação metálica. Esta mesma condição foi realizada nos trabalhos de Bertagnolli (2013) e Kleinübing (2009) para a alga e o resíduo, respectivamente.

Após realizada a etapa de acidificação, o bioadsorvente *in natura* e o acidificado foram utilizados nos ensaios cinéticos, a fim de se comparar suas respectivas capacidades de bioadsorção. Para determinar quais grupos funcionais foram modificados e avaliar como a morfologia e a composição química da superfície do bioadsorvente foram alteradas após a etapa de acidificação, as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas. Os resultados destas análises estão apresentados no subitem 4.8.

O estudo da afinidade do bioadsorvente pelos íons de cobre e prata foi realizado por Cardoso et al. (2016), que verificou que este material apresentava altas porcentagens de remoção desses dois metais, mostrando assim seu potencial como bioadsorvente.

4.2 ESPECIAÇÃO METÁLICA

Diagramas de especiação dos metais cobre e prata foram simulados com auxílio do programa MEDUSA/HYDRA. Esses diagramas foram utilizados para verificar quais espécies químicas foram formadas em função do pH.

Sistemas com valores altos de pH devem ser evitados, uma vez que podem acarretar na precipitação de complexos metálicos (nas formas de óxidos ou hidróxidos), dificultando assim a distinção entre bioadsorção e precipitação como processo de remoção metálica. Enquanto que valores muito baixos de pH resultam na concorrência dos íons metálicos com íons H^+ em solução por sítios presentes no bioadsorvente, o que diminui a bioadsorção dos metais, além de poder danificar a estrutura do bioadsorvente. Esses fatores impõem limitações na faixa de pH que deve ser utilizada para o processo bioadsorptivo (GADD, 2009). Portanto, esse estudo tem como objetivo obter a faixa de pH que deve ser utilizada para que não haja precipitação dos metais, mas que também não prejudique a bioadsorção dos íons metálicos pelo bioadsorvente.

Os diagramas de especiação metálica foram feitos considerando as razões estequiométricas dos sais de metal utilizados e também foram consideradas somente as propriedades das soluções aquosas, como concentração, pH e força iônica. Entretanto, quando os íons metálicos são capturados na superfície do bioadsorvente, o mecanismo de troca iônica ocorre, resultando na liberação de metais leves, como sódio, que podem influenciar na formação de novas espécies. Portanto, os diagramas de especiação devem ser usados cuidadosamente e não podem ser tomados como algo totalmente garantido (CECHINEL et al., 2016).

As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam a especiação química em função do pH para Cu^{2+} e Ag^+ , respectivamente, na concentração de $2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 4.2 – Especiação metálica do cobre na concentração de 2,0 mmol.L⁻¹.

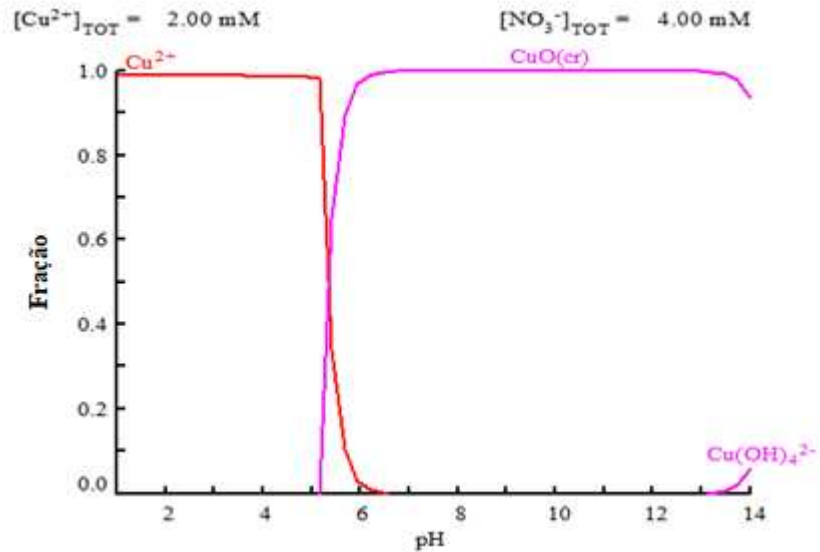
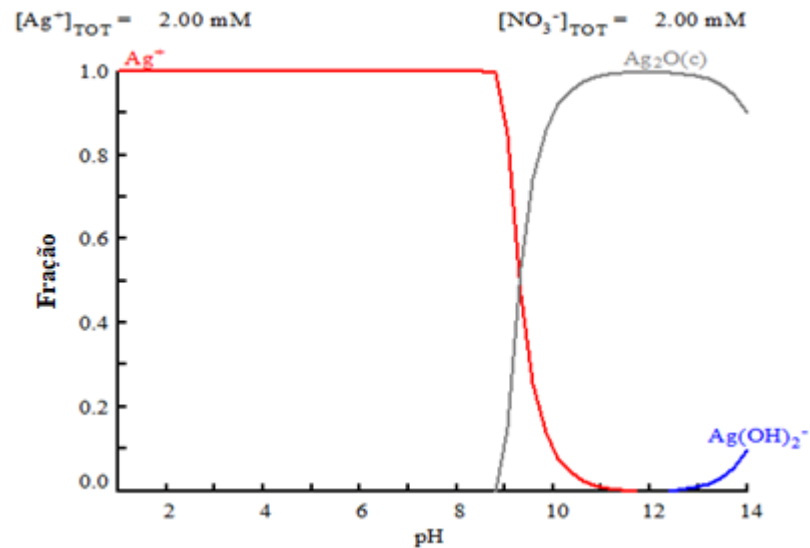


Figura 4.3 – Especiação metálica da prata na concentração de 2,0 mmol.L⁻¹.



Com base no diagrama de especiação para cobre, observa-se que para pH menor ou igual a 5,0, o metal cobre encontra-se somente na forma de íon Cu^{2+} , enquanto que para a especiação da prata, valores de pH menores que 9,0 indicam que a prata é encontrada apenas na sua forma monovalente, Ag^+ .

Como este trabalho faz parte de um projeto maior envolvendo a bioadsorção binária desses dois metais em solução, então a escolha da faixa de pH de trabalho foi estabelecida de

RESULTADOS E DISCUSSÃO

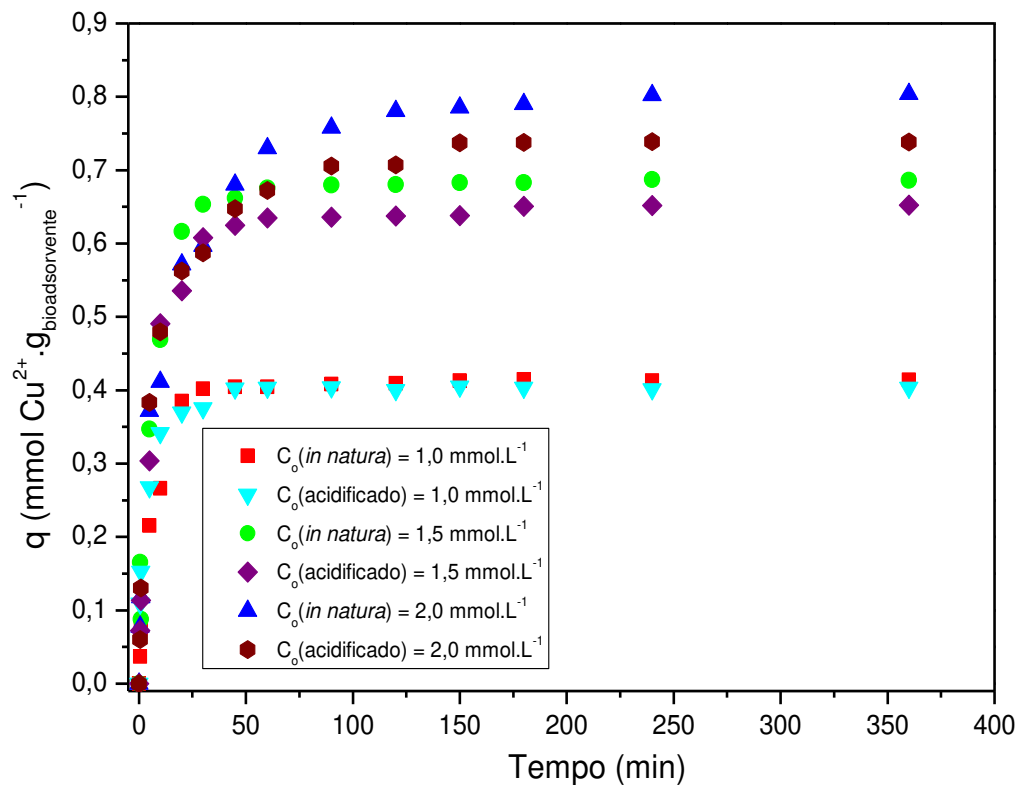
acordo com o metal que precipitava em um valor menor de pH, nesse caso o cobre. Portanto, os experimentos bioadsortivos foram todos realizados em valores de pH próximos a 5,0.

Freitas (2016) em seu estudo de adsorção binária dos metais cobre e prata utilizando argila bentonítica concluiu que para evitar a precipitação dos dois metais, os experimentos deveriam ser realizados numa faixa de pH próximo de 5,0.

4.3 CINÉTICA DO PROCESSO BIOADSORTIVO

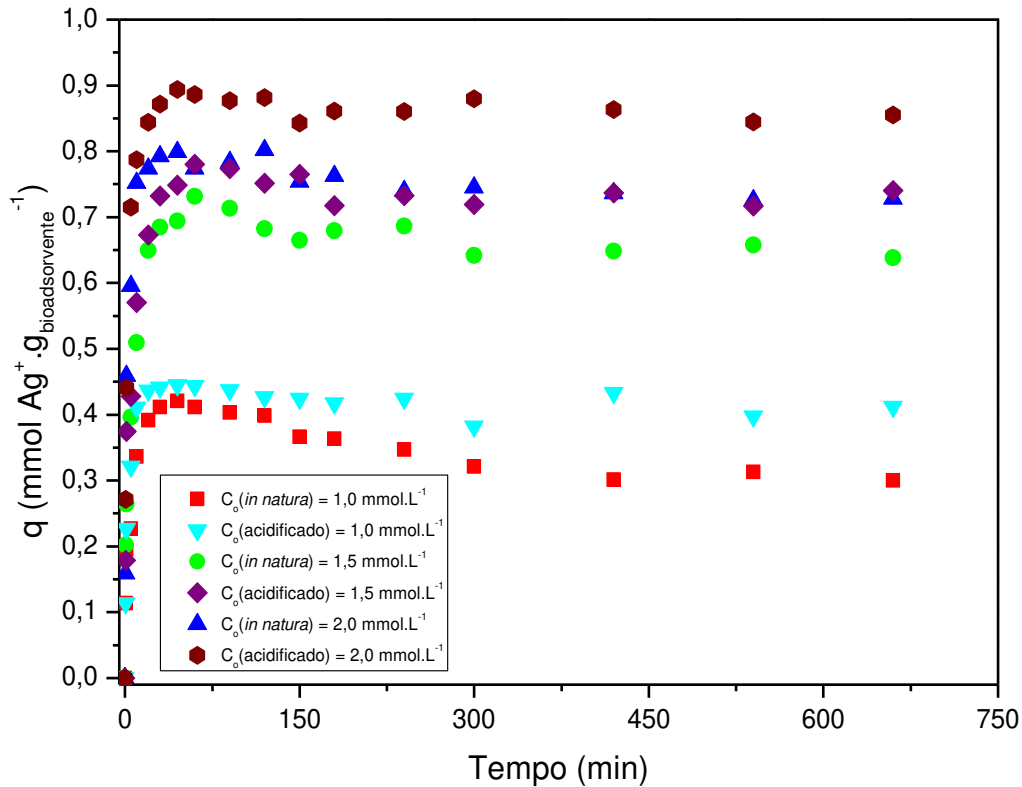
Foram realizados experimentos para avaliar o comportamento da cinética de bioadsorção monocomposto dos metais cobre e prata. Os bioadsorventes utilizados foram na forma *in natura* e acidificada, os quais tiveram suas capacidades de bioadsorção comparadas. Os ensaios foram efetuados a temperatura ambiente (25 °C) em um pH próximo a 5,0. As Figuras 4.4 e 4.5 apresentam as curvas cinéticas de bioadsorção dos metais cobre e prata, respectivamente.

Figura 4.4 – Cinéticas de bioadsorção do cobre utilizando o bioadsorvente *in natura* e acidificado para três concentrações iniciais: 1,0; 1,5 e 2,0 mmol.L⁻¹.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 4.5 – Cinéticas de bioadsorção da prata utilizando o bioadsorvente *in natura* e acidificado para três concentrações iniciais: 1,0; 1,5 e 2,0 mmol.L⁻¹.



Na Figura 4.4, verifica-se que a remoção de Cu(II) ocorreu em duas etapas: a primeira por uma rápida remoção metálica, enquanto a segunda por uma etapa relativamente lenta até o equilíbrio ser estabelecido. Este comportamento é típico de bioadsorção de metais catiônicos (HE; CHEN, 2014). Observa-se ainda que foi necessário um tempo médio de 60 minutos para atingir o equilíbrio quando a concentração inicial de cobre era 1,0 ou 1,5 mmol.L⁻¹, enquanto que para a concentração inicial de 2,0 mmol.L⁻¹, foi necessário um tempo médio de 120 minutos.

Na Figura 4.5, observa-se a presença de um pico em todas as curvas cinéticas. Esse comportamento está associado à ocorrência do mecanismo de troca iônica (GIRARDI et al., 2014). Neste caso, íons Ag(I) foram aderidos à superfície do bioadsorvente com o deslocamento de metais leves, como sódio e cálcio, que estavam previamente unidos aos sítios ativos do bioadsorvente. Verifica-se ainda que foi necessário um tempo médio de 300 minutos para que o sistema atingisse o equilíbrio, independente da concentração inicial de prata.

Apesar de na Figura 4.4 não ser observada a presença de um pico, o mecanismo de troca iônica também está presente devido à flutuação dos valores da variável q em equilíbrio,

RESULTADOS E DISCUSSÃO

principalmente para a concentração inicial mais alta. O mecanismo de troca iônica foi observado para outros trabalhos envolvendo o mesmo bioadsorvente, mas para metais diferentes, como cádmio (NISHIKAWA, 2017), níquel (GONÇALVES, 2016) e zinco (CARDOSO, 2017).

Nas Figuras 4.4 e 4.5, pode-se observar ainda a influência da etapa de acidificação na capacidade de bioadsorção. Para o cobre, nas concentrações iniciais de 1,0, 1,5 e 2,0 mmol.L⁻¹, a capacidade máxima de bioadsorção para o bioadsorvente acidificado diminuiu em 2,7, 4,9 e 7,6%, respectivamente. Dessa forma, houve apenas uma pequena redução na capacidade de bioadsorção de cobre para o bioadsorvente acidificado em relação ao bioadsorvente *in natura*.

Quanto à prata, observa-se, pela Figura 4.5, que a capacidade de bioadsorção aumentou com a acidificação. Este aumento foi maior para a condição de menor concentração inicial do metal (em torno de 30%), enquanto para o maior valor de concentração inicial, a capacidade de bioadsorção aumentou cerca de 17%. Este acréscimo na capacidade de bioadsorção após o tratamento ácido é provavelmente devido ao aumento da área superficial promovido pelo ácido, o que acarreta no surgimento de novos sítios ativos na superfície do bioadsorvente que apresentam uma maior interação com a prata, favorecendo a troca iônica (NGAH; HANAFIAH, 2008; PARK; YUN; PARK, 2010). Dessa forma, conclui-se que o pré-tratamento ácido foi uma etapa satisfatória para bioadsorção da prata.

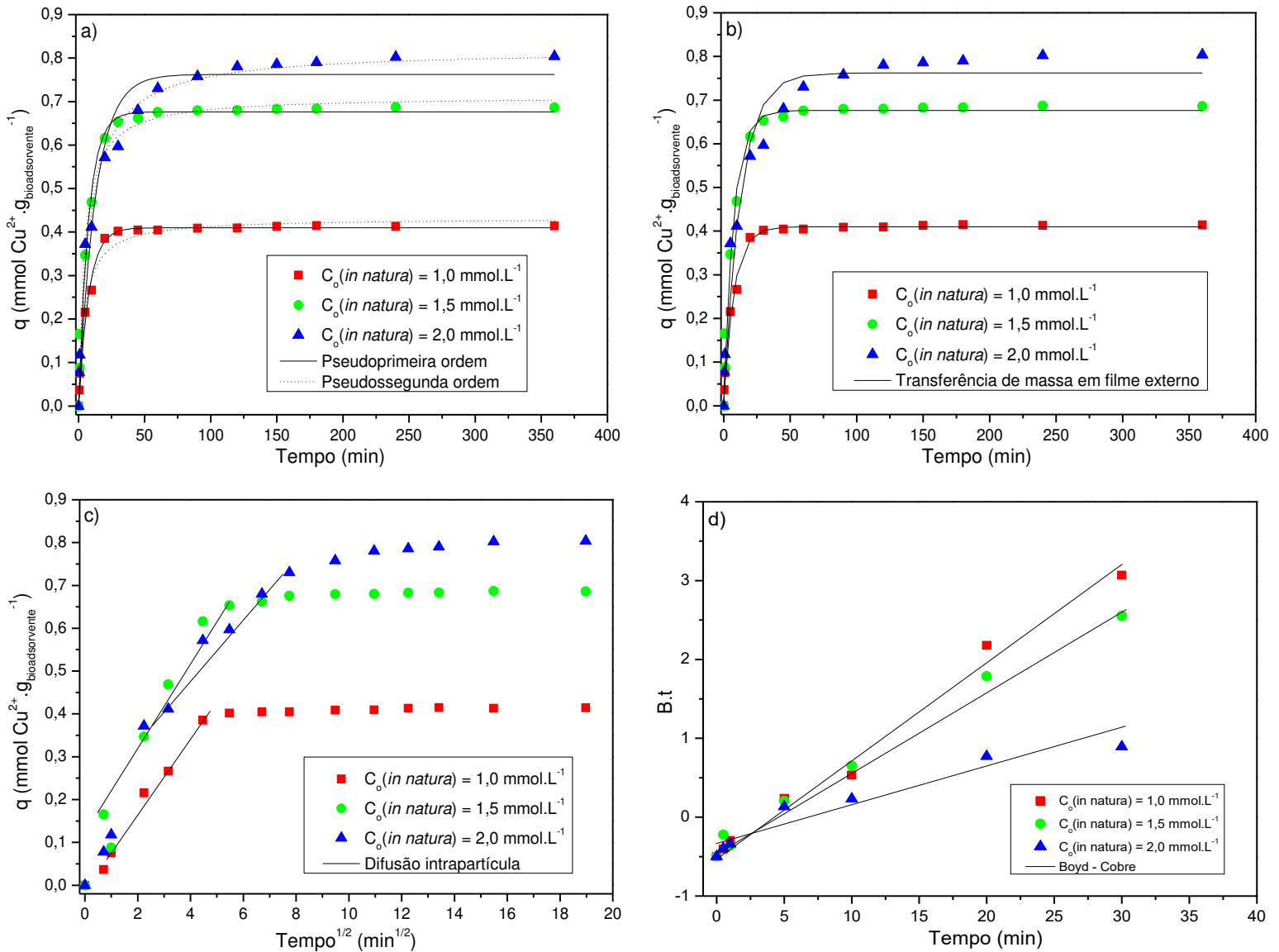
Arica et al. (2005) avaliaram o uso da alga verde *Chlamydomonas reinhardtii* e suas duas formas modificadas por tratamentos ácido e térmico para bioadsorção de cromo. Eles verificaram que o tratamento ácido aumentou a capacidade de bioadsorção quando comparada à alga nativa. Bertagnolli (2013) estudou a bioadsorção de cromo na alga *Sargassum filipendula* e no resíduo da extração sólido-líquido do alginato, sendo observado também que a acidificação da alga e do resíduo favorecia a interação entre o metal e o bioadsorvente.

Para avaliar os dados experimentais da bioadsorção, foram aplicados modelos cinéticos de ajuste, o de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, transferência de massa em filme externo, difusão intrapartícula e Boyd. As Figuras 4.6 e 4.7 mostram o ajuste destes modelos aos dados de bioadsorção de cobre pelos bioadsorventes *in natura* e acidificado, respectivamente, enquanto as Figuras 4.8 e 4.9 mostram o ajuste aos dados de bioadsorção de prata pelos bioadsorventes *in natura* e acidificado, nesta ordem. Os parâmetros estatísticos, que indicam se o modelo foi adequadamente ajustado aos dados experimentais, assim como os parâmetros

RESULTADOS E DISCUSSÃO

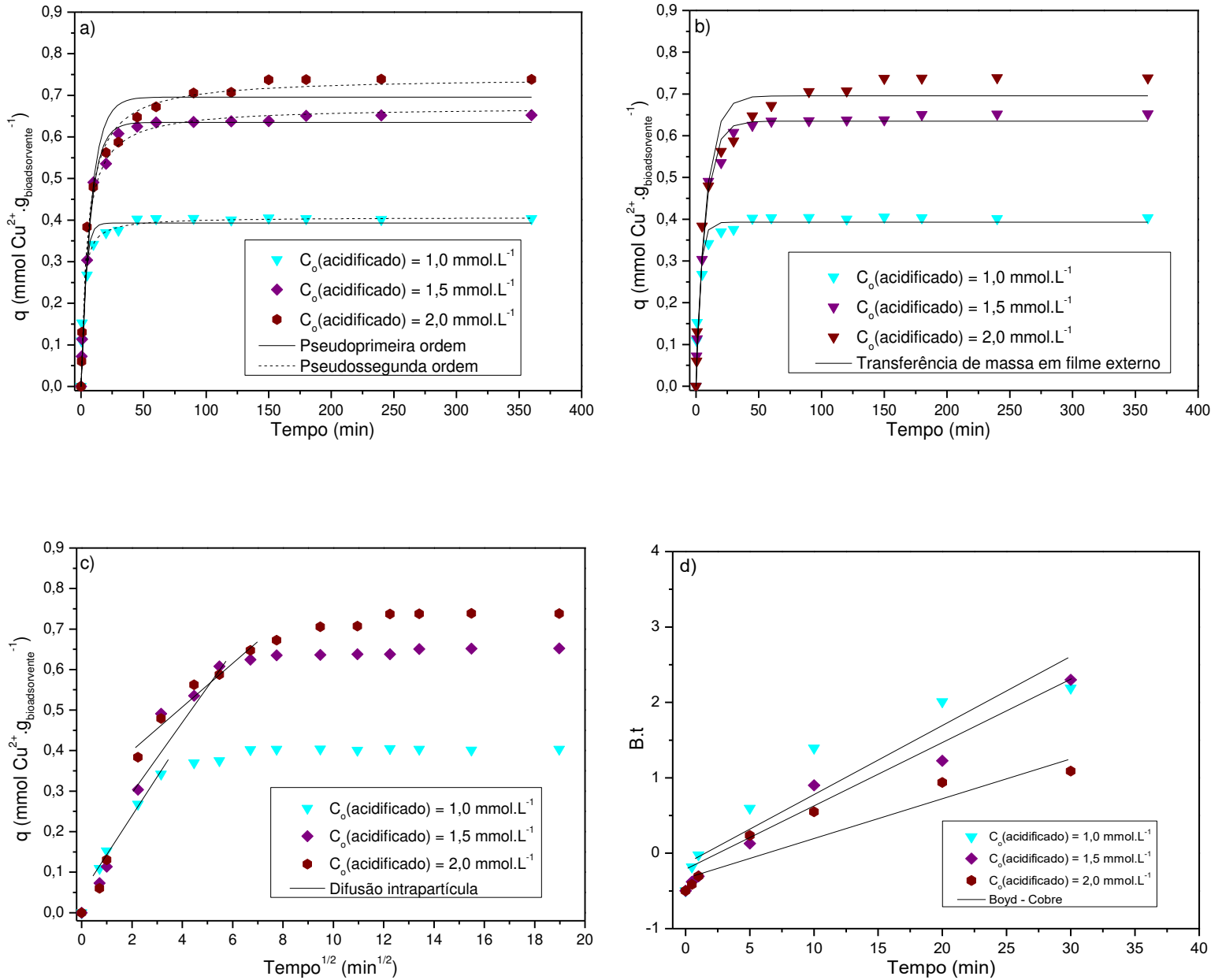
cinéticos obtidos nos ajustes dos modelos para bioadsorção de cobre e prata estão apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente.

Figura 4.6 – Ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais de bioadsorção de cobre pelo bioadsorvente *in natura*: a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; b) Transferência de massa em filme externo; c) Difusão intrapartícula e d) Boyd.



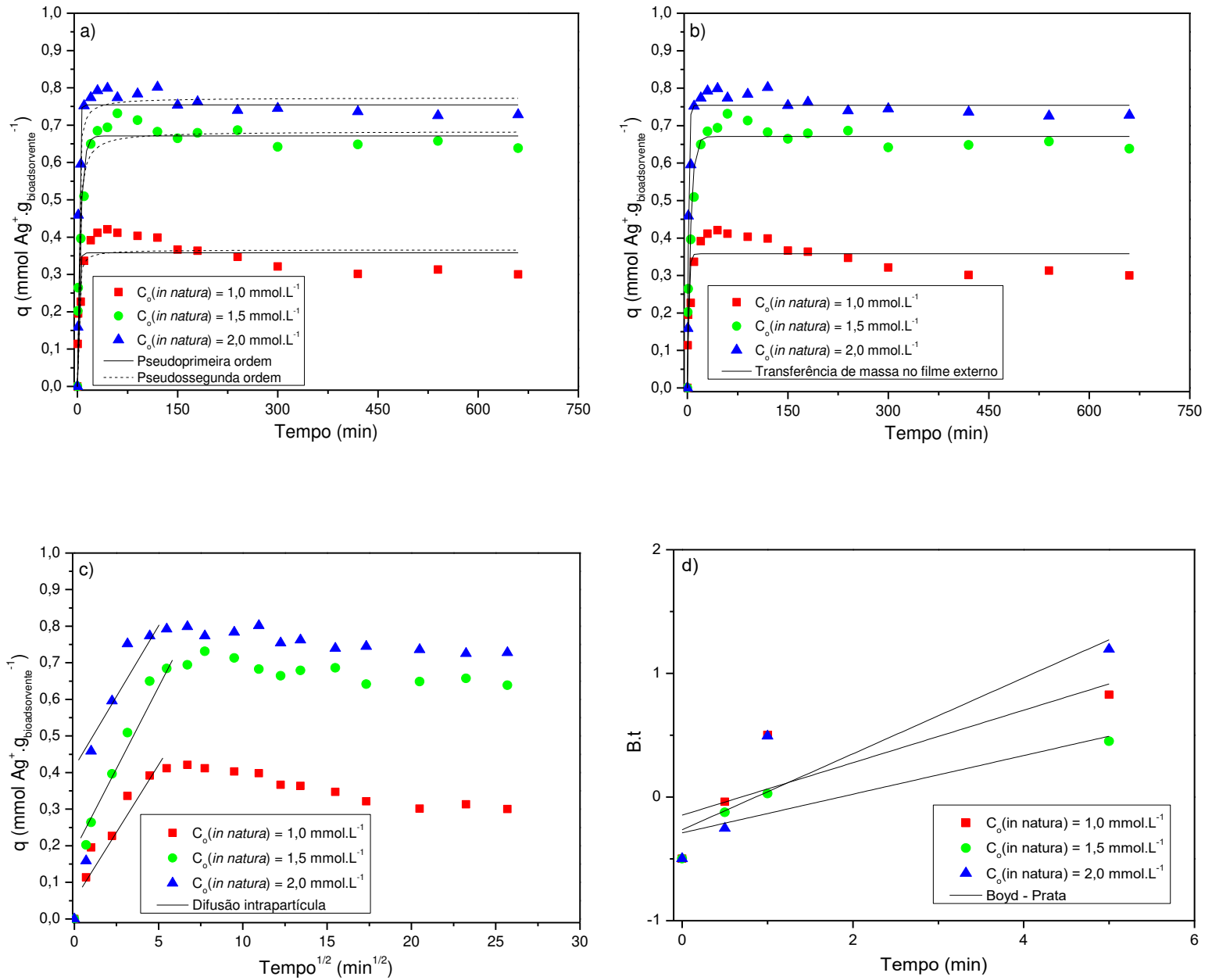
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 4.7 – Ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais de bioadsorção de cobre pelo bioadsorvente acidificado: a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; b) Transferência de massa em filme externo; c) Difusão intrapartícula e d) Boyd.



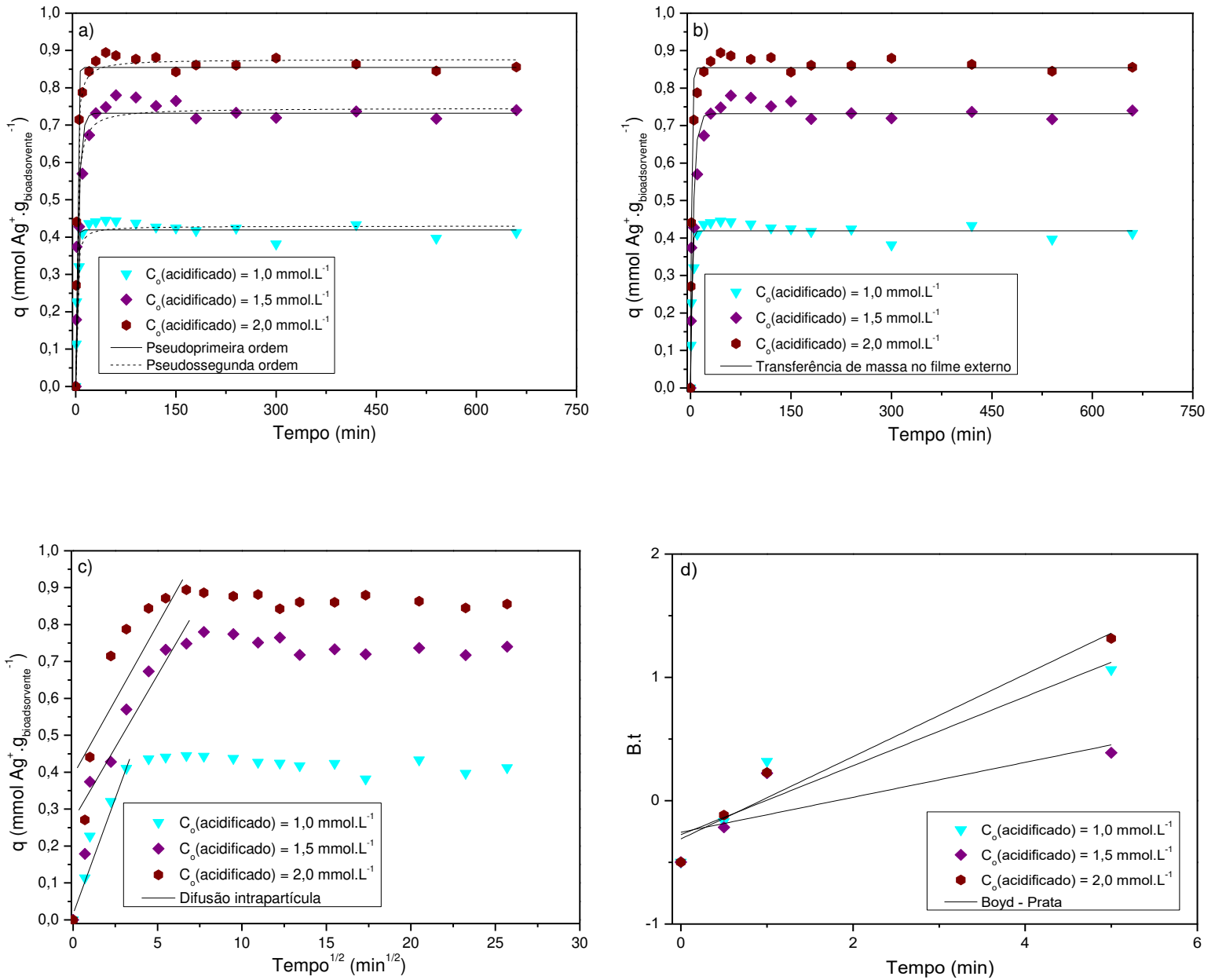
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 4.8 – Ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais de bioadsorção de prata pelo bioadsorvente *in natura*: a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; b) Transferência de massa em filme externo; c) Difusão intrapartícula e d) Boyd.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 4.9 – Ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais de bioadsorção de prata pelo bioadsorvente acidificado: a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; b) Transferência de massa em filme externo; c) Difusão intrapartícula e d) Boyd.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 4.1 – Parâmetros dos modelos cinéticos para bioadsorção de cobre.

Modelos	Parâmetros	Concentração da solução de cobre (mmol.L ⁻¹)		
		1,0	1,5	2,0
Experimental ⁿ	q _{exp} (mmol.g ⁻¹)	0,414	0,685	0,799
	q _{eq} (mmol.g ⁻¹)	0,410	0,676	0,762
Pseudoprimeira ordem ⁿ	k ₁ (min ⁻¹)	0,130	0,134	0,078
	R ²	0,993	0,980	0,965
	AIC _c	-123,436	-93,817	-80,581
	q _{eq} (mmol.g ⁻¹)	0,432	0,712	0,820
Pseudossegrunda ordem ⁿ	k ₂ (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	0,497	0,314	0,150
	R ²	0,990	0,982	0,991
	AIC _c	-117,426	-95,141	-101,522
	q _{eq} (mmol.g ⁻¹)	0,409	0,676	0,762
Transferência de massa no filme externo ⁿ	K _{TM} (min ⁻¹)	0,106	0,120	0,060
	R ²	0,997	0,981	0,986
	AIC _c	-125,613	-94,997	-82,753
	q _{eq} (mmol.g ⁻¹)	0,409	0,676	0,762
Difusão intrapartícula ⁿ	k _i (mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0,074	0,072	0,066
	c (mmol.g ⁻¹)	0,027	0,232	0,235
	R ²	0,963	0,879	0,950
	AIC _c	-27,325	-21,265	-27,099
Boyd ⁿ	D _i (cm ² .s ⁻¹)	2,7.10 ⁻⁷	2,3.10 ⁻⁷	1,2.10 ⁻⁷
	R ²	0,985	0,983	0,915
Experimental ^a	q _{exp} (mmol.g ⁻¹)	0,403	0,652	0,738
	q _{eq} (mmol.g ⁻¹)	0,393	0,635	0,696
Pseudoprimeira ordem ^a	k ₁ (min ⁻¹)	0,305	0,134	0,122
	R ²	0,960	0,991	0,968
	AIC _c	-102,249	-106,899	-84,668
	q _{eq} (mmol.g ⁻¹)	0,407	0,672	0,743
Pseudossegrunda ordem ^a	k ₂ (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	1,337	0,316	0,245
	R ²	0,993	0,994	0,995
	AIC _c	-127,448	-112,746	-113,818
	q _{eq} (mmol.g ⁻¹)	0,392	0,635	0,696
Transferência de massa no filme externo ^a	K _{TM} (min ⁻¹)	0,240	0,113	0,085
	R ²	0,985	0,992	0,985
	AIC _c	-104,427	-109,081	-86,847
	q _{eq} (mmol.g ⁻¹)	0,392	0,635	0,696
Difusão intrapartícula ^a	k _i (mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0,063	0,085	0,042
	c (mmol.g ⁻¹)	0,111	0,158	0,361
	R ²	0,921	0,875	0,975
	AIC _c	-13,945	-9,801	-35,310
Boyd ^a	D _i (cm ² .s ⁻¹)	2,0.10 ⁻⁷	1,9.10 ⁻⁷	1,2.10 ⁻⁷
	R ²	0,881	0,973	0,887

*ⁿ = bioadsorvente *in natura*; ^a = bioadsorvente acidificado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 4.2 – Parâmetros dos modelos cinéticos para bioadsorção de prata.

Modelos	Parâmetros	Concentração da solução de prata (mmol.L ⁻¹)		
		1,0	1,5	2,0
Experimental ⁿ	q _{exp} (mmol.g ⁻¹)	0,309	0,647	0,730
	q _{eq} (mmol.g ⁻¹)	0,358	0,671	0,755
Pseudoprimeira ordem ⁿ	k ₁ (min ⁻¹)	0,557	0,211	0,683
	R ²	0,820	0,926	0,957
	AIC _c	-102,482	-96,723	-103,019
	q _{eq} (mmol.g ⁻¹)	0,366	0,683	0,773
Pseudossegrunda ordem ⁿ	k ₂ (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	2,567	0,736	1,266
	R ²	0,844	0,954	0,962
	AIC _c	-105,035	-105,199	-105,278
Transferência de massa no filme externo ⁿ	q _{eq} (mmol.g ⁻¹)	0,357	0,671	0,754
	K _{TM} (min ⁻¹)	0,399	0,188	0,515
	R ²	0,837	0,934	0,958
	AIC _c	-104,196	-98,437	-104,733
Difusão intrapartícula ⁿ	k _i (mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0,060	0,089	0,112
	c (mmol.g ⁻¹)	0,084	0,149	0,209
	R ²	0,882	0,891	0,757
	AIC _c	-36,067	-34,530	-19,068
Boyd ⁿ	D _i (cm ² .s ⁻¹)	4,9.10 ⁻⁷	3,6.10 ⁻⁷	7,1.10 ⁻⁷
	R ²	0,688	0,830	0,840
Experimental ^a	q _{exp} (mmol.g ⁻¹)	0,406	0,728	0,855
	q _{eq} (mmol.g ⁻¹)	0,419	0,732	0,854
Pseudoprimeira ordem ^a	k ₁ (min ⁻¹)	0,623	0,235	0,678
	R ²	0,955	0,905	0,979
	AIC _c	-123,823	-89,310	-112,330
	q _{eq} (mmol.g ⁻¹)	0,430	0,746	0,876
Pseudossegrunda ordem ^a	k ₂ (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	2,170	0,749	1,099
	R ²	0,967	0,954	0,994
	AIC _c	-129,452	-102,299	-136,702
Transferência de massa no filme externo ^a	q _{eq} (mmol.g ⁻¹)	0,419	0,732	0,854
	K _{TM} (min ⁻¹)	0,523	0,230	0,579
	R ²	0,958	0,914	0,989
	AIC _c	-125,538	-91,025	-114,045
Difusão intrapartícula ^a	k _i (mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0,063	0,092	0,121
	c (mmol.g ⁻¹)	0,113	0,176	0,245
	R ²	0,794	0,863	0,783
	AIC _c	-30,054	-31,397	-19,019
Boyd ^a	D _i (cm ² .s ⁻¹)	6,4.10 ⁻⁷	3,3.10 ⁻⁷	7,7.10 ⁻⁷
	R ²	0,889	0,639	0,957

*ⁿ = bioadsorvente *in natura*; ^a = bioadsorvente acidificado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com as Figuras 4.6 a 4.9, os modelos de pseudoprimeira (PPO), pseudossegunda ordem (PSO) e transferência de massa em filme externo (TMFE) apresentaram um ajuste adequado aos dados experimentais. O modelo que se considera de melhor ajuste é aquele que apresenta o maior valor para R^2 e o menor valor para AIC_c .

Na Tabela 4.1, o modelo PSO apresentou o melhor ajuste para as concentrações iniciais de cobre de 1,5 e 2,0 mmol.L⁻¹. Entretanto, para a menor concentração, o modelo TMFE apresentou o melhor ajuste, possuindo o menor valor de AIC_c (-125,613) e o maior valor de R^2 (0,997). Assim, verifica-se que a bioadsorção de cobre segue em geral uma cinética de pseudossegunda ordem e que a resistência limitante do processo é a resistência em filme externo, principalmente para os valores de menor concentração inicial. A constante da taxa de bioadsorção de pseudossegunda ordem (k_2) foi maior na concentração de 1,0 mmol.L⁻¹, possuindo valores iguais a 0,497 e 1,337 para o bioadsorvente *in natura* e acidificado, respectivamente. Esses valores indicam que a velocidade de bioadsorção é maior para valores baixos de concentração inicial de cobre, principalmente quando é utilizado o bioadsorvente acidificado.

Na Tabela 4.2, o modelo PSO apresentou o melhor ajuste para os três casos de concentração inicial de prata, indicando, assim, que a bioadsorção de prata é descrita por uma cinética de pseudossegunda ordem. Entretanto, o ajuste adequado do modelo TMFE indica que a resistência em filme externo é provavelmente a resistência limitante na bioadsorção de prata. Quanto ao parâmetro cinético k_2 , verificou-se novamente que os maiores valores foram para a menor concentração inicial de prata, sendo iguais a 2,567 e 2,170 para o bioadsorvente *in natura* e acidificado, respectivamente. Portanto, para valores baixos de concentração inicial de prata, a velocidade de bioadsorção é maior tanto para o bioadsorvente *in natura*, como para o acidificado.

De acordo com Ho e McKay (1999), a equação de pseudossegunda ordem leva em consideração a capacidade de adsorção na fase sólida e é baseada no pressuposto que o processo poderá ser de natureza química. Portanto, na bioadsorção de cobre e prata, é provável que ocorram interações de natureza química na remoção desses dois metais pelo bioadsorvente. Diferentes estudos têm reportado que a cinética de pseudossegunda ordem descreve melhor os processos bioadsortivos de cobre (KARTHIKEYAN; BALASUBRAMANIAN; IYER, 2007; NGAH; HANAFIAH, 2008) e de prata (LI et al., 2011; ZINICOVSCAIA et al., 2017).

Quanto ao modelo de difusão intrapartícula, verificou-se que a presença da etapa de difusão interna não possui grande influência na cinética dos dois metais. Isto ocorre

RESULTADOS E DISCUSSÃO

provavelmente porque a resistência em filme externo é a resistência dominante do processo, o que torna a resistência devido à difusão interna irrelevante. Quanto ao parâmetro c (Equação 2.7) obtido por esse modelo, observa-se que o aumento da concentração inicial aumenta o valor desse parâmetro para ambos os metais. Na literatura, esse parâmetro está relacionado aos efeitos da camada limite (GHORBANI et al., 2008; VIEIRA et al., 2010). Dessa forma, o aumento dos valores desse parâmetro indica que os efeitos da camada limite são intensificados com o aumento da concentração inicial de cobre e prata.

A estimativa do coeficiente de difusão efetiva D_i (Equação 2.11) foi calculada de acordo com o modelo de Boyd. Na Tabela 4.1, os valores de D_i diminuíram com o aumento da concentração inicial de cobre, indicando que a difusão efetiva foi prejudicada pelo aumento da concentração inicial. Esse resultado está de acordo com o modelo de difusão intrapartícula, que relata a intensificação dos efeitos da camada limite com o aumento da concentração inicial, tornando mais difícil para o cobre se difundir para a superfície do bioadsorvente.

Na Tabela 4.2, verificou-se que os valores de D_i diminuíram quando a concentração inicial de prata aumentou de 1,0 para 1,5 mmol.L⁻¹, mas em seguida aumentaram quando a concentração inicial aumentou de 1,5 para 2,0 mmol.L⁻¹. Nesse caso, a intensificação da camada limite prejudicou a difusão efetiva até a concentração de 1,5 mmol.L⁻¹, no entanto quando a concentração inicial aumentou para 2,0 mmol.L⁻¹, os efeitos da camada limite não foram tão relevantes ao ponto de diminuir a difusão efetiva da prata para a superfície do bioadsorvente, indicando assim que a resistência em filme externo se tornou menos relevante no processo.

De acordo com Michelsen (1975), se o valor do coeficiente de difusão efetiva estiver na ordem de 10^{-6} a 10^{-8} cm².s⁻¹, a transferência de massa é controlada pela difusão em filme externo, enquanto valores para D_i na ordem de 10^{-11} a 10^{-13} cm².s⁻¹, a etapa dominante no processo é a difusão nos poros. Neste trabalho, todos os valores de D_i obtidos são da ordem de 10^{-7} cm².s⁻¹, o que sugere a difusão em filme externo como sendo a etapa dominante no processo bioadsorção. Este resultado é corroborado pelo ajuste satisfatório do modelo de transferência de massa em filme externo. Resultados similares para D_i na faixa de 10^{-6} a 10^{-8} cm².s⁻¹ são encontrados na literatura para remoção de cobre (NGAH; HANAFIAH, 2008; TEIXEIRA et al., 2013) e remoção de prata (CANTUARIA et al., 2016; MORGA; ADAMCZYK; OCWIEJA, 2013). Cardoso et al. (2017) reportaram valores de D_i entre 10^{-5} e 10^{-8} cm².s⁻¹ para bioadsorção de cádmio, cromo, níquel e zinco utilizando o mesmo bioadsorvente *in natura* deste trabalho.

4.4 EQUILÍBRIO DO PROCESSO BIOADSORTIVO

Após os ensaios cinéticos, foram realizados ensaios de equilíbrio utilizando o bioadsorvente acidificado. A utilização da etapa de acidificação, como método de modificação superficial do bioadsorvente, nos ensaios posteriores se deve ao aumento na capacidade de bioadsorção principalmente da prata pelo bioadsorvente e às vantagens relacionadas ao controle do pH. As Figuras 4.10 e 4.11 mostram as isotermas de bioadsorção de cobre e prata, respectivamente, nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C.

Figura 4.10 – Isotermas de bioadsorção de cobre nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C.

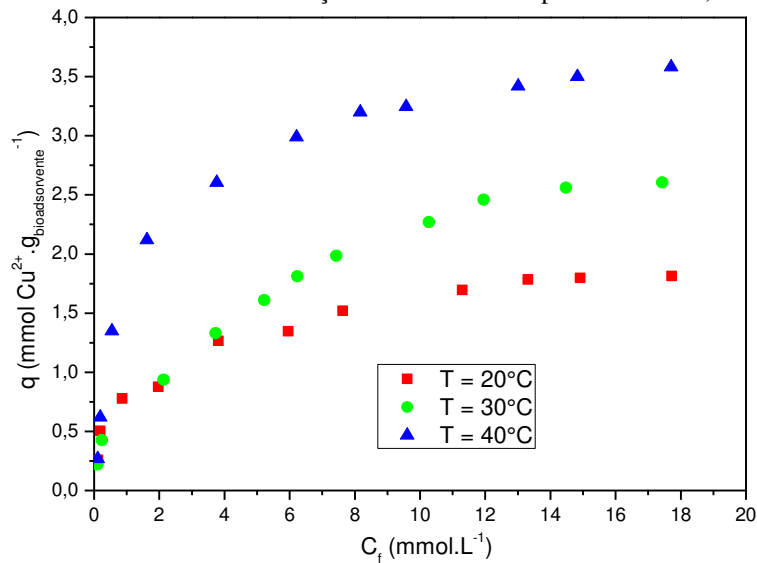
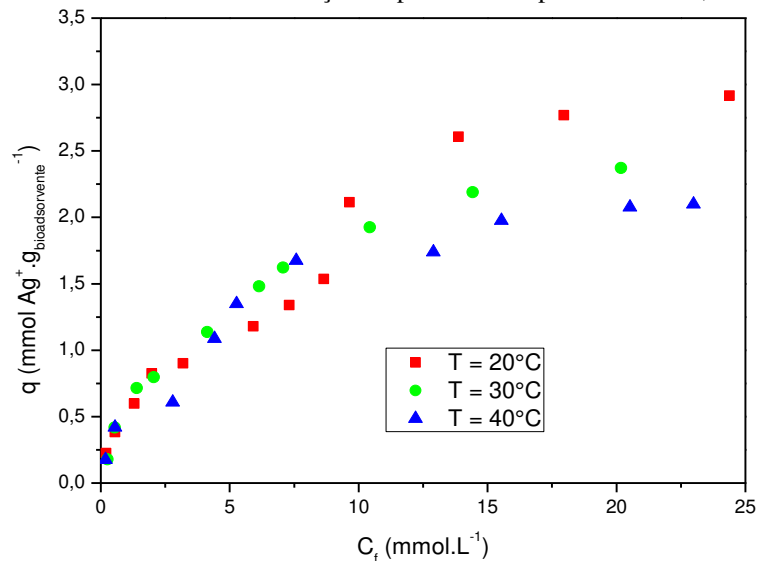


Figura 4.11 – Isotermas de bioadsorção de prata nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C.

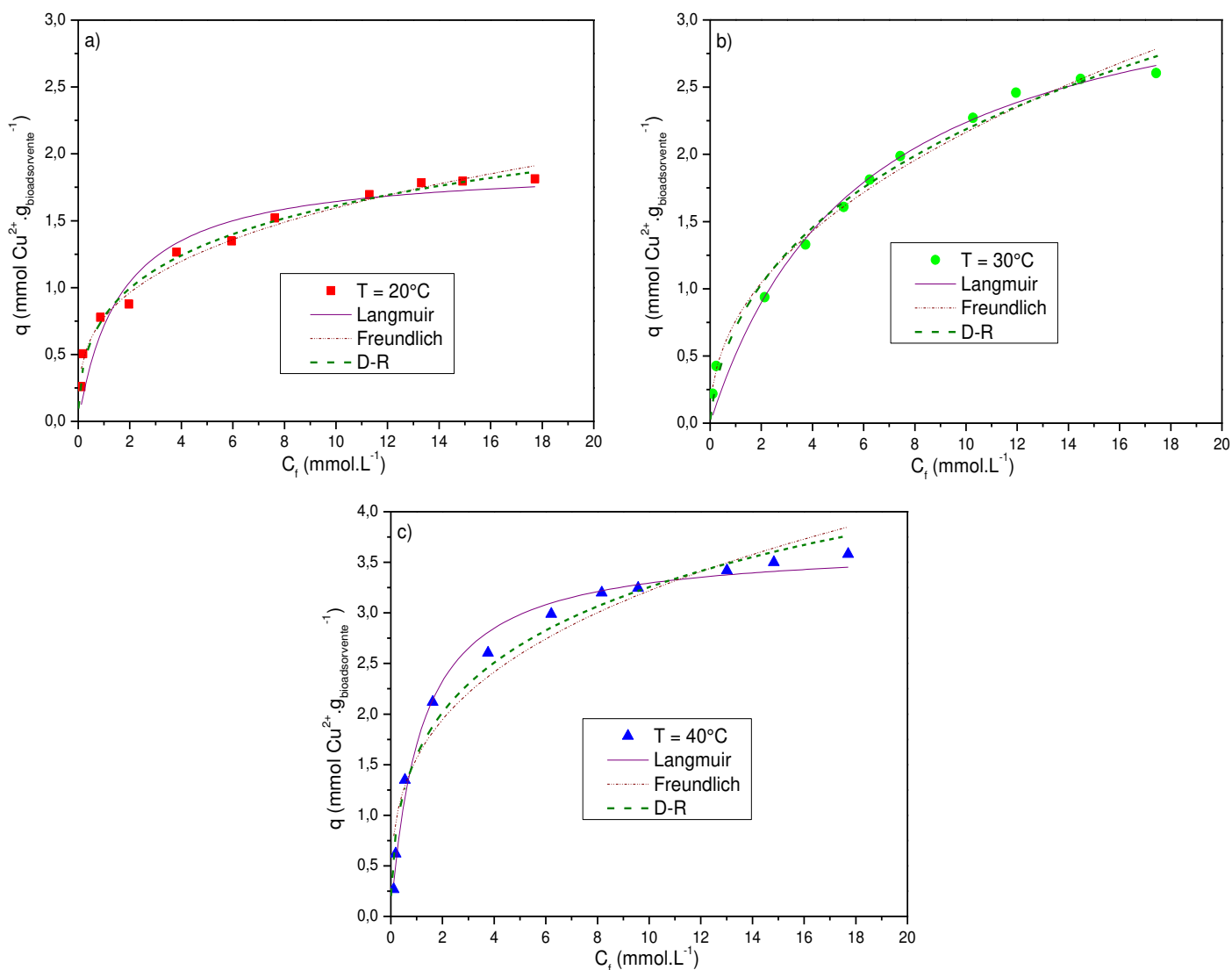


RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pelas Figuras 4.10 e 4.11, as isotermas de bioadsorção para cobre e prata possuem uma curvatura para baixo, sendo caracterizadas como favoráveis. Observa-se também nas isotermas de cobre que a capacidade de bioadsorção aumenta com o aumento da temperatura, indicando que o processo é endotérmico, enquanto nas isotermas de prata, o processo é exotérmico pois a capacidade de bioadsorção diminui com o aumento da temperatura.

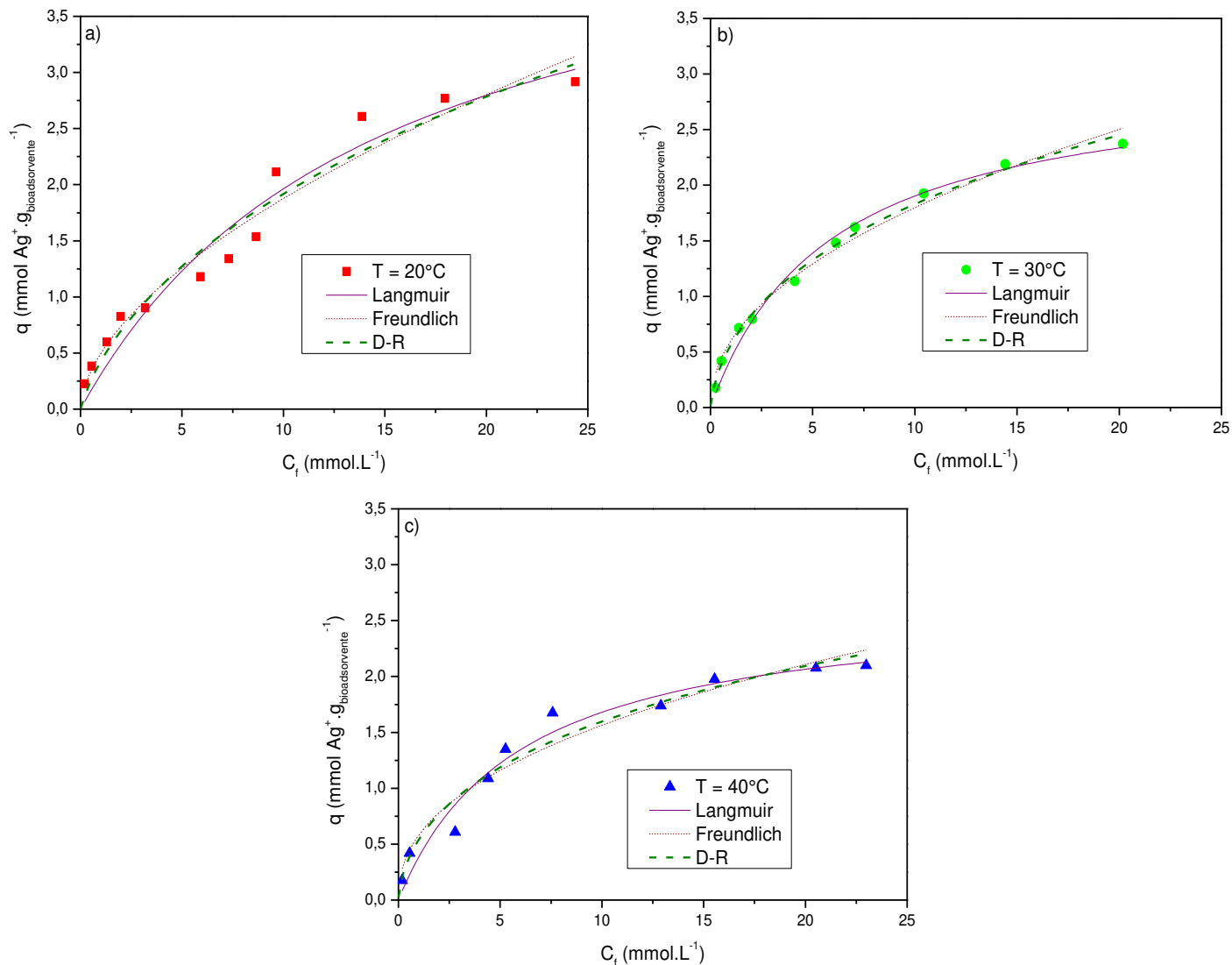
Os ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) aos dados experimentais das isotermas de bioadsorção de cobre e prata nas três temperaturas estão mostrados nas Figuras 4.12 e 4.13, respectivamente.

Figura 4.12 – Ajustes dos modelos às isotermas de bioadsorção de cobre usando o bioadsorvente acidificado nas temperaturas de a) 20 °C, b) 30 °C e c) 40 °C.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 4.13 – Ajustes dos modelos às isotermas de bioadsorção de prata usando o bioadsorvente acidificado nas temperaturas de a) 20 °C, b) 30 °C e c) 40 °C.



De acordo com as Figuras 4.12 e 4.13, nota-se que os três modelos apresentaram um ajuste adequado aos dados experimentais. Os valores dos parâmetros obtidos para cada modelo, como a capacidade de bioadsorção e o coeficiente de afinidade, na bioadsorção de cobre e prata estão apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4, respectivamente. São mostrados também os valores dos parâmetros estatísticos, como R^2 e AIC_c , e os pesos de Akaike (w_i) com o objetivo de identificar o modelo que apresenta a menor perda de informação em relação aos dados experimentais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 4.3 – Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para bioadsorção de cobre em três temperaturas diferentes.

Modelos	Parâmetros	Temperatura (°C)		
		20	30	40
Langmuir (1918)	q_{exp} (mmol.g ⁻¹)	1,814	2,604	3,580
	q_{max} (mmol.g ⁻¹)	1,921	3,574	3,678
	b (L.mmol ⁻¹)	0,593	0,167	0,860
	R^2	0,935	0,983	0,991
	AIC_c	-34,648	-39,494	-39,494
	w_i	0,001	0,052	0,996
Freundlich (1926)	K (L.g ⁻¹)	0,773	0,762	1,565
	n	3,177	2,206	3,193
	R^2	0,983	0,987	0,951
	AIC_c	-49,701	-43,487	-20,928
	w_i	0,181	0,290	0,001
	D-R (1947)	X_m (mmol.g ⁻¹)	3,844	8,850
k_e (mol ² .J ⁻²)		3,459	4,869	2,899
E (kJ.mol ⁻¹)		12,022	10,133	13,133
R^2		0,987	0,989	0,974
AIC_c		-52,703	-45,128	-27,962
w_i		0,818	0,658	0,003

Tabela 4.4 – Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para bioadsorção de prata em três temperaturas diferentes.

Modelos	Parâmetros	Temperatura (°C)		
		20	30	40
Langmuir (1918)	q_{exp} (mmol.g ⁻¹)	2,916	2,372	2,099
	q_{max} (mmol.g ⁻¹)	4,860	3,020	2,678
	b (L.mmol ⁻¹)	0,068	0,170	0,168
	R^2	0,951	0,987	0,966
	AIC_c	-29,560	-53,134	-42,935
	w_i	0,162	0,009	0,715
Freundlich (1926)	K (L.g ⁻¹)	0,495	0,600	0,580
	n	1,728	2,098	2,322
	R^2	0,959	0,987	0,948
	AIC_c	-31,683	-53,186	-38,061
	w_i	0,467	0,009	0,062
	D-R (1947)	X_m (mmol.g ⁻¹)	14,549	9,544
k_e (mol ² .J ⁻²)		$6,6 \cdot 10^{-9}$	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$3,9 \cdot 10^{-9}$
E (kJ.mol ⁻¹)		8,687	10,366	11,292
R^2		0,957	0,994	0,958
AIC_c		-31,219	-62,399	-40,602
w_i		0,371	0,982	0,223

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pela Tabela 4.3, Langmuir apresentou o melhor ajuste na temperatura mais alta (40 °C), possuindo o maior valor para R^2 (0,991) e o menor valor para AIC_c (-39,494). Entretanto, quando comparados esses dois parâmetros estatísticos nas temperaturas de 20 °C e 30 °C, o modelo D-R foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Para determinar a melhor adequação entre o modelo de Langmuir e o modelo D-R na temperatura de 40 °C, foi calculada a razão entre os valores de w_i , também chamada de razão de evidência correspondente, dos dois modelos. Nesse caso, Langmuir e D-R possuem valores de w_i iguais a 0,996 e 0,003, respectivamente, resultando em uma razão de evidência correspondente igual a 332. Portanto, o modelo de Langmuir se ajusta 332 vezes melhor aos dados experimentais do que o modelo D-R na temperatura de 40 °C.

O melhor ajuste do modelo de Langmuir na temperatura de 40 °C é provavelmente devido aos pressupostos que este modelo considera, como ocorrência de monocamada e homogeneidade das moléculas retidas na superfície do bioadsorvente, o que não ocorre para o modelo D-R. Diante disso, pode-se concluir que, na temperatura de 40 °C, a bioadsorção de cobre ocorreu de forma homogênea na superfície do bioadsorvente acidificado, resultando assim em um melhor ajuste do modelo de Langmuir. Entretanto para temperaturas menores que 40 °C, o modelo D-R é o modelo que melhor descreve a bioadsorção de cobre pelo bioadsorvente acidificado por possuir os maiores valores para R^2 e os menores valores para AIC_c .

Quanto ao parâmetro relacionado à energia livre de sorção (E) do modelo D-R, nota-se que houve um decréscimo quando a temperatura aumentou de 20 °C a 30 °C, mas em seguida este valor aumentou quando a temperatura aumentou de 30 °C a 40 °C. Nesse caso, é possível que o bioadsorvente tenha apresentado uma menor afinidade pelo metal até 30 °C, mas quando a temperatura aumentou para 40 °C, surgiram mais interações, provavelmente de natureza química, entre a superfície do bioadsorvente e o cobre, resultando assim em uma maior energia livre de sorção. Valores de E entre 8 and 16 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ indicam que a bioadsorção ocorre através de um mecanismo químico, como troca iônica (DANG et al., 2009; RIEMAN; WALTON, 1970). Como todos os valores obtidos na Tabela 4.3 encontram-se nessa faixa, conclui-se que a bioadsorção de cobre pelo bioadsorvente acidificado ocorre principalmente por mecanismos de natureza química, apresentando seu maior valor para capacidade de bioadsorção ($3,580 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) a 40 °C.

Para os ajustes dos modelos às isotermas de bioadsorção de prata na Tabela 4.4, observa-se que Langmuir apresentou o melhor ajuste a 40 °C, possuindo o maior valor para R^2 (0,966) e o menor valor para AIC_c (-42,935). Já na menor temperatura (20 °C), o modelo de Freundlich foi o

RESULTADOS E DISCUSSÃO

que melhor se ajustou aos dados experimentais, possuindo o maior valor para R^2 (0,959) e o menor valor para AIC_c (-31,683). Entretanto, os valores dos parâmetros estatísticos nas três temperaturas mostram que os três modelos não são significativamente diferentes, tornando difícil concluir qual modelo foi mais adequado para descrever a bioadsorção de prata. Portanto, deve ser usado novamente o conceito de razão de evidência correspondente para determinar qual modelo foi o mais satisfatório.

Na temperatura de 20 °C, os modelos de Freundlich e D-R possuem valores de w_i iguais a 0,467 e 0,371, respectivamente, resultando em uma razão de evidência correspondente igual a 1,259. Dessa forma, o modelo de Freundlich é 1,259 vezes mais adequado que o modelo D-R. Este valor não é grande, o que leva a concluir que o modelo D-R é tão adequado como o de Freundlich. A 40 °C, o modelo de Langmuir e D-R possuem valores de w_i iguais a 0,715 e 0,223, respectivamente, resultando em uma razão de evidência correspondente igual a 3,206. Este resultado indica que o modelo de Langmuir descreve 3,206 vezes melhor os dados experimentais do que o modelo D-R. Novamente esse valor não é tão expressivo, sugerindo assim que o modelo D-R é tão satisfatório quanto o de Langmuir a 40 °C. Por fim, a 30 °C, Langmuir e Freundlich possuem valores de w_i iguais a 0,009, enquanto que D-R apresenta um valor de w_i igual a 0,982, o que resulta em uma razão de evidência correspondente a 109,111. Dessa forma, o modelo D-R é 109,111 vezes melhor que os modelos de Langmuir e Freundlich a 30 °C. Portanto, estes resultados fornecem evidências de que o modelo D-R é o melhor modelo para descrever a bioadsorção de prata pelo bioadsorvente acidificado nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C.

Com relação aos valores de E do modelo D-R, nota-se que esse parâmetro aumentou com o aumento da temperatura, sugerindo que, na maior temperatura (40 °C), uma maior quantidade de energia é requerida para remover prata do bioadsorvente acidificado. Todos os valores de E da Tabela 4.4 encontram-se entre 8 and 16 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, indicando assim que a bioadsorção de prata apresenta interações de natureza química entre 20 e 40 °C, sendo mais acentuado na maior temperatura (40 °C).

As capacidades máximas de bioadsorção do cobre e da prata utilizando o bioadsorvente acidificado foram comparadas a outros bioadsorventes e adsorventes não convencionais, sendo mostradas nas Tabelas 4.5 e 4.6, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 4.5 – Comparação da capacidade máxima de bioadsorção de cobre utilizando diferentes bioadsorventes e adsorventes não convencionais.

Bioadsorvente/Adsorvente não convencional	T (°C)	pH	Q _{max} (mmol.g ⁻¹)	Referência
<i>Sargassum wightii</i> (alga)	30	4,5	1,81	(VIJAYARAGHAVAN; PRABU, 2006)
<i>Sargassum filipendula</i> (alga)	25	4,5	0,81	(KLEINÜBING et al., 2013)
Palha de trigo	25	6,0	0,18	(DANG et al., 2009)
<i>Pseudomonas putida</i> (bactéria)	30	5,5	1,52	(USLU; TANYOL, 2006)
Casca de caranguejo	-	6,0	3,838	(VIJAYARAGHAVAN et al., 2006)
<i>Penicillium chrysogenum</i> modificado	-	5,5	1,45	(DENG; TING, 2005)
Bioadsorvente acidificado	40	5,0	3,580	Este estudo

Tabela 4.6 – Comparação da capacidade máxima de bioadsorção de prata utilizando diferentes bioadsorventes e adsorventes não convencionais.

Bioadsorvente/Adsorvente não convencional	T (°C)	pH	Q _{max} (mmol.g ⁻¹)	Referência
<i>Pleurotus platypus</i> (fungo)	20	6,0	0,43	(DAS et al., 2010)
Resina de quitosana modificada com tioureia	25	4,0	3,77	(WANG et al., 2010)
Argila bentonita pré-tratada	10	-	0,57	(CANTUARIA et al., 2016)
Biomassa de <i>Sargassum</i> modificada	20	5,0	0,935	(TSUI et al., 2006)
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (levedura)	25	4,0	1,26	(CHEN et al., 2014)
Resina de quitosana quimicamente modificada	30	6,9	2,1	(DONIA et al., 2007)
Bioadsorvente acidificado	20	5,0	2,916	Este estudo

De acordo com as Tabelas 4.5 e 4.6, a bioadsorção de cobre e prata pelo bioadsorvente acidificado, nas temperaturas de 20 e 40 °C, é mais eficiente que a maioria dos outros bioadsorventes e adsorventes não convencionais, exibindo valores de capacidade máxima de bioadsorção iguais a 3,580 e 2,916 mmol.g⁻¹, respectivamente.

Vijayaraghavan et al. (2006) analisaram a bioadsorção de cobre e cobalto usando partículas de casca de caranguejo como bioadsorvente. Eles obtiveram uma capacidade máxima de bioadsorção de cobre e cobalto igual a 3,838 e 5,474 mmol.g⁻¹, respectivamente.

Wang et al. (2010) avaliaram a remoção de prata pela resina de quitosana modificada com tioureia. Experimentos bioadsorptivos mostraram uma alta seletividade para este metal e uma capacidade máxima de bioadsorção de prata igual a 3,77 mmol.g⁻¹, em pH 4,0.

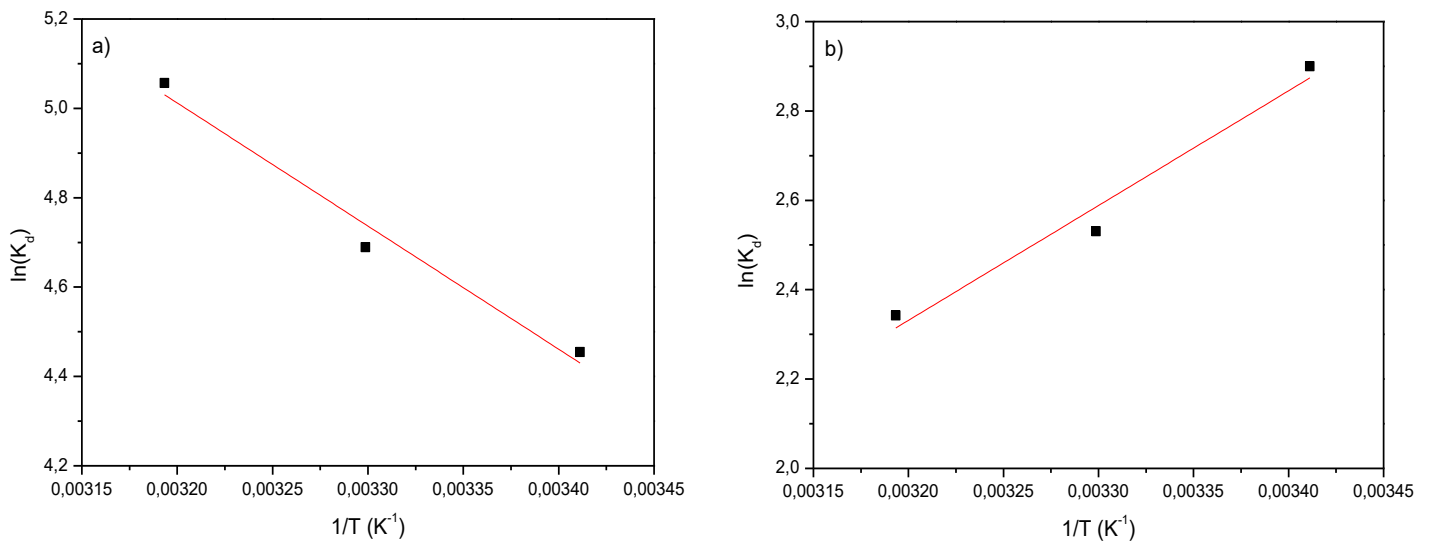
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apesar da existência de biomateriais com uma capacidade de bioadsorção de cobre e prata maior que o bioadsorvente utilizado neste estudo, é necessário levar em consideração os custos do preparo do bioadsorvente. Neste aspecto, o uso do resíduo proveniente da alga *Sargassum filipendula* é vantajoso, visto que os custos envolvidos são baixos e sua biomassa é naturalmente abundante e renovável (SCHIEWER; VOLESKY, 2000b).

4.5 TERMODINÂMICA DO PROCESSO BIOADSORTIVO

Parâmetros termodinâmicos, como variação de entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia de Gibbs (ΔG), foram determinados a partir do gráfico de $\ln(K_d)$ versus $1/T$. O cálculo da constante K_d foi realizado na região de diluição infinita (lei de Henry) das isotermas de cobre e prata nas três temperaturas. A Figura 4.14 apresenta os gráficos $\ln(K_d)$ vs $1/T$ obtidos a partir dos dados das isotermas de cobre e prata.

Figura 4.14 – Gráficos de $\ln(K_d)$ vs $1/T$ para obtenção das grandezas termodinâmicas envolvidas na bioadsorção de a) cobre e b) prata.



Os valores de coeficiente de determinação (R^2) da regressão linear nos gráficos de cobre e prata foram 0,979 e 0,973, respectivamente. Portanto, os coeficientes linear e angular da regressão linear podem ser usados para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos. As Tabelas 4.7 e 4.8 mostram os valores de ΔH , ΔS e ΔG obtidos para a bioadsorção de cobre e prata, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 4.7 – Grandezas termodinâmicas obtidas para bioadsorção de cobre em bioadsorvente acidificado nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C.

T (°C)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
20	-10,80		
30	-11,95	22,91	114,98
40	-13,10		

Tabela 4.8 – Grandezas termodinâmicas obtidas para bioadsorção de prata em bioadsorvente acidificado nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C.

T (°C)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
20	-7,00		
30	-6,52	-21,35	-48,94
40	-6,03		

De acordo com as Tabelas 4.7 e 4.8, verifica-se que a bioadsorção de cobre pelo bioadsorvente acidificado apresenta um valor positivo de ΔH (22,91 kJ.mol⁻¹), enquanto a prata apresenta um valor negativo (-21,35 kJ.mol⁻¹). Portanto, a bioadsorção de cobre é favorecida na maior temperatura, configurando-se como um fenômeno endotérmico, enquanto a prata é favorecida na menor temperatura, sendo classificada como exotérmica. As Figuras 4.15 e 4.16 mostram a sobreposição dos resultados obtidos para bioadsorção de cobre e prata ao gráfico de influência da temperatura na quantidade removida de metal.

Figura 4.15 – Influência da temperatura no processo de bioadsorção de cobre pelo bioadsorvente acidificado.

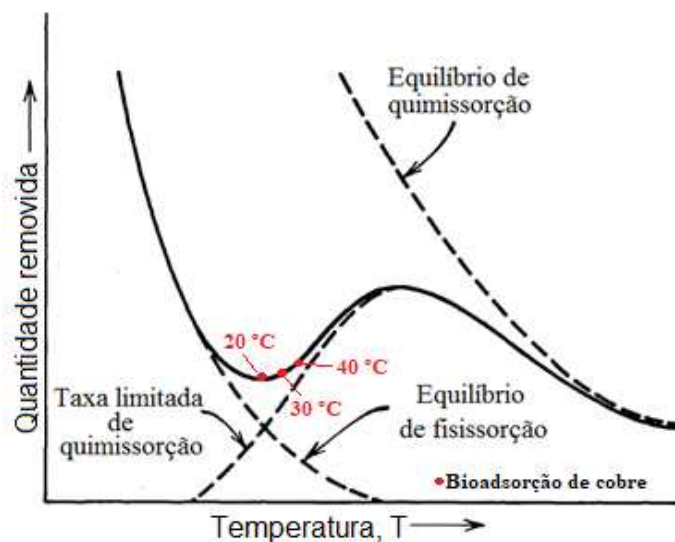
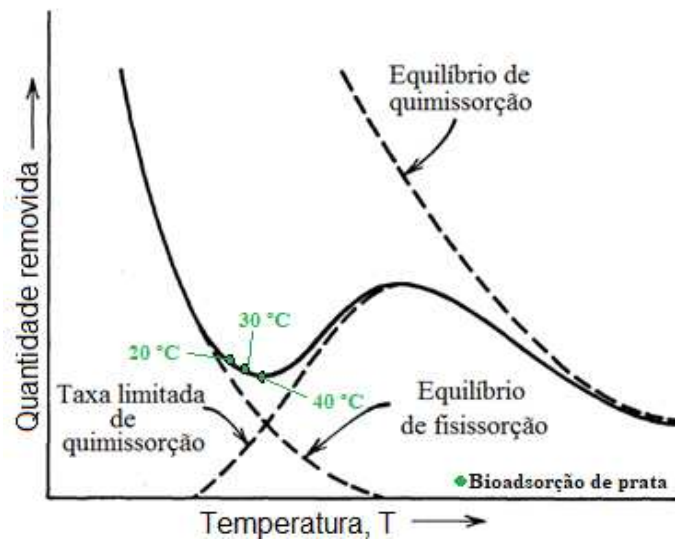


Figura 4.16 – Influência da temperatura no processo de bioadsorção de prata pelo bioadsorvente acidificado.



Nas Figuras 4.15 e 4.16, verifica-se que a quantidade removida de cobre e prata estão em uma faixa de transição entre mecanismos de natureza física e química, sugerindo que ambos mecanismos podem ser encontrados nos dois processos. Entretanto, na bioadsorção de cobre, o aumento da temperatura favorece o processo (endotérmico), sugerindo que interações de natureza química (quimissorção) serão encontradas em maior quantidade, enquanto na bioadsorção da prata, o aumento da temperatura desfavorece o processo (exotérmico), indicando que interações de natureza física (fisissorção) estarão presentes em maior quantidade.

As Tabelas 4.9 e 4.10 apresentam resultados similares da variação de entropia (ΔH) encontrados na literatura para bioadsorção de cobre e prata, respectivamente.

Tabela 4.9 – Valores de ΔH para bioadsorção de cobre em diferentes bioadsorventes e adsorventes não convencionais.

ΔH (kJ.mol ⁻¹)	Bioadsorvente/Adsorvente não convencional	Referência
19,505	<i>Rhizopus oryzae</i> (fungo)	(FU et al., 2012)
28,9	<i>Aspergillus niger</i> modificada (fungo)	(DURSUN, 2006)
23,12	<i>Pseudomonas putida</i> (bactéria)	(USLU; TANYOL, 2006)
24,8	Argila bofe calcinada	(ALMEIDA NETO, 2012)
22,91	Bioadsorvente acidificado	Este estudo

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 4.10 – Valores de ΔH para bioadsorção de prata em diferentes bioadsorventes e adsorventes não convencionais.

ΔH (kJ.mol ⁻¹)	Bioadsorvente/Adsorvente não convencional	Referência
-17,896	<i>P. platypus</i> (fungo)	(DAS et al., 2010)
-20,10	Quitosana quimicamente modificada	(DONIA et al., 2007)
-24,77	Resina de quitosana modificada com tioureia	(WANG et al., 2010)
-12,632	Argila bentonita pré-tratada	(CANTUARIA et al., 2016)
-21,35	Bioadsorvente acidificado	Este estudo

O valor absoluto de ΔH pode indicar se o processo bioadsorptivo é de natureza física ou química. Na bioadsorção física, valores absolutos de ΔH estão na faixa entre 2,1 e 20,9 kJ.mol⁻¹, enquanto valores de ΔH entre 80 e 200 kJ.mol⁻¹ configuram-se como processos de natureza química (SAHA; CHOWDHURY, 2011). Os valores encontrados neste trabalho estão entre os valores relatados para bioadsorção física e química. Portanto, a bioadsorção de cobre e prata pelo bioadsorvente acidificado é considerada como um processo que apresenta interações físicas e químicas, ao invés de ser um processo puramente físico ou químico.

Em relação à variação de entropia (ΔS), os valores obtidos na bioadsorção de cobre e prata foram 114,98 e -48,94, respectivamente. Valores negativos de ΔS indicam um processo com mecanismo associativo, enquanto valores positivos indicam mecanismo dissociativo. Em processos com mecanismo associativo, nenhuma alteração significativa ocorre nas estruturas internas do bioadsorvente e a desordem do sistema diminui, enquanto processos com mecanismo dissociativo sugerem que o bioadsorvente apresenta alta afinidade pelo adsorbato e a aleatoriedade aumenta na interface sólido/fluido (SAHA; CHOWDHURY, 2011; SOTIRELIS; CHRYSIKOPOULOS, 2015). Portanto, a bioadsorção de cobre e prata pelo bioadsorvente acidificado apresenta mecanismos dissociativo e associativo, respectivamente.

Para que a bioadsorção seja favorável, valores de ΔG devem ser negativos, indicando a viabilidade e espontaneidade do processo. Nas Tabelas 4.7 e 4.8, todos os valores de ΔG são negativos, o que implica que a bioadsorção de cobre e prata são espontâneas e termodinamicamente viáveis. O aumento do valor absoluto de ΔG com o aumento da temperatura indica que o processo é favorecido em altas temperaturas, como na bioadsorção do cobre. Enquanto baixas temperaturas são favoráveis para processos em que há a diminuição do valor absoluto de ΔG com o aumento da temperatura, como na bioadsorção da prata.

4.6 AVALIAÇÃO DA TROCA IÔNICA

Os perfis de concentração dos metais leves, como Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ , envolvidos no processo bioadsorptivo de cobre e prata pelo bioadsorvente acidificado foram avaliados por ensaios cinéticos, sendo mostrados nas Figuras 4.17 e 4.18, respectivamente.

Figura 4.17 – Perfil de concentração dos íons metálicos na bioadsorção de cobre.

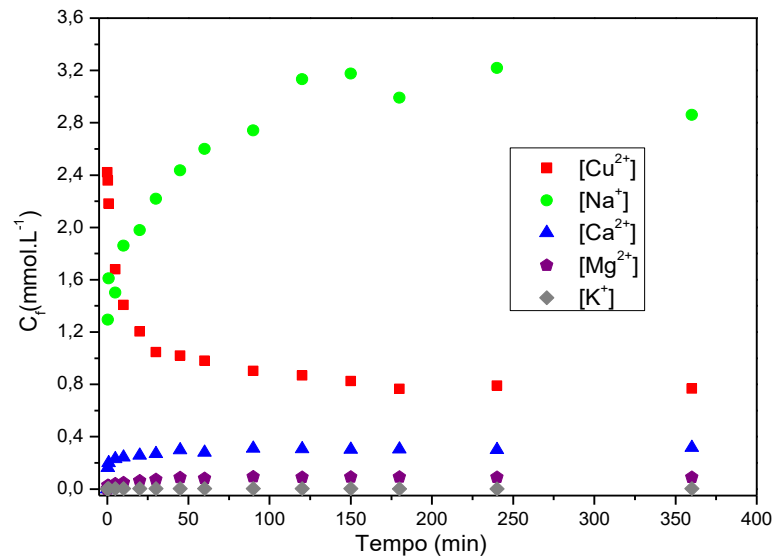
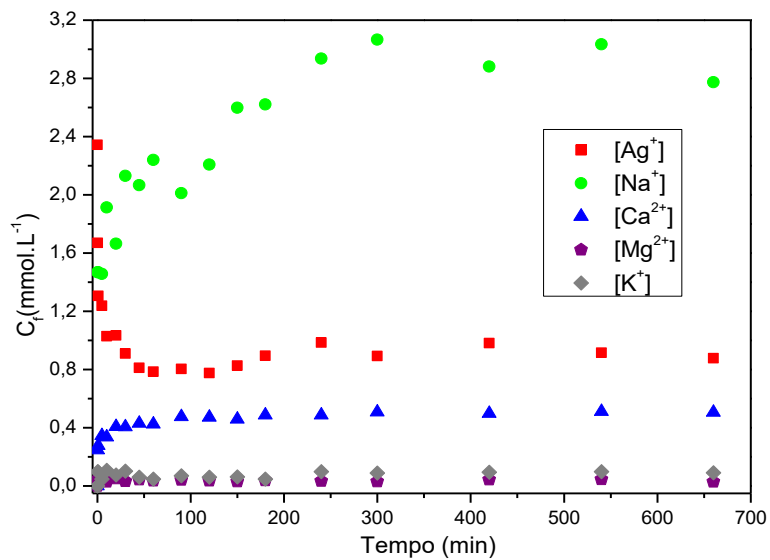


Figura 4.18 – Perfil de concentração dos íons metálicos na bioadsorção de prata.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pelas Figuras 4.17 e 4.18, a captura dos metais cobre e prata ocorre com a liberação de metais leves na solução aquosa, especialmente sódio e cálcio, os quais estavam inicialmente vinculados aos grupos funcionais presentes na superfície do bioadsorvente acidificado. A presença de um pico, principalmente na Figura 4.18, foi observada na curva do sódio e em menor extensão na curva do cálcio. Este comportamento é típico do mecanismo de troca iônica, o qual é descrito pela ligação do metal a um sítio previamente ocupado por outro cátion e a liberação posterior deste cátion em detrimento da ligação entre o bioadsorvente e o metal (NAJA; VOLESKY, 2011; SCHIEWER, 1996).

Durante os experimentos, íons de sódio foram liberados em maior quantidade, sendo seguidos pelo cálcio e em menor proporção pelo magnésio e potássio. Este resultado era esperado devido à análise obtida por EDX, apresentada no subitem 4.8.2, o qual mostrou quantidades elevadas de sódio e cálcio na superfície do bioadsorvente, enquanto magnésio e potássio foram detectados em menores quantidades. A elevada quantidade de íons de sódio liberados durante os experimentos sugere que estes íons desempenham um papel fundamental no mecanismo de troca iônica. Diferentes autores têm também observado a liberação de sódio em grandes quantidades na bioadsorção de metais por algas marrons e seus derivados. Bhatnagar et al. (2012) avaliaram a bioadsorção de níquel utilizando a alga marrom *Pelvetia canaliculata* e sua forma modificada. Eles observaram que íons de sódio eram facilmente substituídos por íons de níquel, sugerindo assim que íons de sódio eram importantes no mecanismo de troca iônica. Nishikawa (2017) e Cardoso (2017) verificaram também grandes quantidades de sódio sendo liberados em detrimento da bioadsorção de cádmio e zinco pelo resíduo da extração do alginato, respectivamente.

A fim de determinar as causas que influenciam a força de ligação dos íons metálicos aos grupos funcionais presentes no bioadsorvente, três fatores são considerados: efeitos de hidratação, ligação covalente e ligação iônica (HACKBARTH et al., 2015; SCHIEWER, 1996). Os parâmetros relacionados à força de ligação dos metais estão listados na Tabela 4.11. O parâmetro que caracteriza o caráter covalente (b_{cov}) aumenta na seguinte ordem: $Na^+ \approx K^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Cu^{2+} < Ag^+$, indicando que as ligações de cobre e, principalmente, de prata são bastante covalentes quando comparadas a outros metais. Quando o valor de b_{cov} é $\leq 4,2$, o íon é classificado como duro, enquanto os íons que apresentam valores de $b_{cov} \geq 7,0$ são classificados como moles. Os íons duros são caracterizados por formarem ligações predominantemente eletrostáticas com doadores eletronegativos, retendo fortemente seus elétrons, enquanto íons

RESULTADOS E DISCUSSÃO

moles estabelecem ligações mais covalentes, possuindo características opostas às dos íons duros (BHATNAGAR et al., 2012; SCHIEWER, 1996). Nesta classificação, íons de metais alcalinos (Na^+ e K^+) e alcalino-terrosos (Ca^{2+} e Mg^{2+}) são duros, enquanto íons de prata são moles. Em relação aos íons de cobre, seu valor de b_{cov} (6,32) torna-o um íon com características intermediárias.

Tabela 4.11 – Parâmetros que caracterizam a força de ligação dos metais (adaptado de Schiewer (1996)).

Parâmetros	Ag	Cu	Ca	Mg	Na	K	H
Carga do elemento – z (-)	1	2	2	2	1	1	1
Raio do cristal – r_{crist} (Å)	1,15	0,73	1,00	0,72	1,02	1,51	-
Raio hidratado – r_{hid} (Å)	3,14	4,19	4,12	4,28	3,58	3,31	2,82
Eletronegatividade – x (-)	1,9	2,0	1,0	1,2	0,9	0,8	2,2
z^2/r_{crist} ($1/\text{Å}$)	0,87	5,48	4,00	5,56	0,98	0,66	-
z^2/r_{hid} ($1/\text{Å}$)	0,29	0,95	0,97	0,93	0,28	0,30	0,35
Caráter covalente – b_{cov} (Å)	7,22	6,32	1,85	2,26	1,51	1,51	-
Caráter iônico – Δx (-)	1,6	1,5	2,5	2,3	2,6	2,7	1,3
$1-\exp(-\Delta x^2/4)$ (-)	0,47	0,43	0,79	0,73	0,82	0,84	0,34
$\epsilon_i = (z^2/r_{\text{hid}})/(1-\exp(-\Delta x^2/4))$ ($1/\text{Å}$)	0,62	2,22	1,23	1,27	0,34	0,36	1,03

Quanto ao parâmetro que caracteriza o caráter iônico (Δx), verifica-se que este diminui na seguinte ordem: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{H}^+$. De acordo com essa ordem, íons de metais alcalinos e alcalino-terrosos formam ligações de natureza eletrostática, enquanto íons Ag^+ , Cu^{2+} e H^+ formam ligações covalentes, sendo corroborado pela análise dos valores de b_{cov} . A expressão $1-\exp(-\Delta x^2/4)$ representa a contribuição relativa da força iônica à força de ligação total. Valores abaixo de 0,5 indicam uma menor contribuição da força iônica. Portanto, os íons de cobre e de prata apresentam uma força de ligação total com uma maior contribuição da força covalente em detrimento da força iônica.

O parâmetro ϵ_i representa um indicativo da força de ligação total, uma vez que as expressões z^2/r_{hid} e $1-\exp(-\Delta x^2/4)$ representam a força de ligação iônica e a contribuição relativa da ligação iônica à força de ligação total, respectivamente. Este parâmetro diminui na seguinte ordem: $\text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Ag}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. Neste caso, observa-se que íons de potássio e, principalmente, íons de sódio possuem uma baixa força de ligação total, sendo facilmente substituídos pelos íons de cobre e prata. Quanto aos íons de cálcio e magnésio, verifica-se que

RESULTADOS E DISCUSSÃO

eles são substituídos pelos íons de cobre, mas não pelos íons de prata. Entretanto, este parâmetro deve ser comparado com íons de mesma carga, uma vez que, de acordo com o parâmetro Δx , metais alcalino-terrosos, como Mg^{2+} e Ca^{2+} , apresentam caráter iônico, enquanto que este parâmetro (ϵ), devido ao valor de z^2/r_{hid} , mostra que metais alcalino-terrosos apresentam uma força de ligação covalente considerável (SCHIEWER, 1996). Ainda de acordo com os valores de ϵ , observa-se que íons de prata apresentam dificuldade em substituírem íons H^+ . Por serem íons moles, íons Ag^+ deslocarão íons H^+ em regiões que apresentem ligantes moles, como grupos sulfidril (-SH) ou amino (-NH₂). Neste caso, o deslocamento de íons H^+ por Ag^+ favorece a formação de complexos mais estáveis (BHATNAGAR et al., 2012; SCHIEWER, 1996).

4.7 PROCESSO BIOADSORTIVO EM SISTEMA DINÂMICO

A avaliação da bioadsorção de cobre e prata em leito fixo foi realizada inicialmente a partir de um estudo fluidodinâmico, no qual foi determinada a melhor vazão de operação seguido de um estudo para avaliar o efeito da concentração inicial. Modelos matemáticos, como o de Bohart-Adams (1920), Thomas (1944), Yoon-Nelson (1984), Clark (1987) e Yan *et al.* (2001) foram utilizados para descrever as curvas de ruptura experimentais.

4.7.1 Estudo fluidodinâmico

O estudo do comportamento fluidodinâmico da bioadsorção de cobre e prata foi realizado em coluna de leito fixo preenchida com o bioadsorvente acidificado, operando nas vazões de 0,5; 0,8 e 1,0 mL.min⁻¹. A concentração inicial desses ensaios foi fixada em 1,0 mmol.L⁻¹ e os ensaios foram feitos em temperatura ambiente (25 °C). O esquema operacional do sistema dinâmico de leito fixo utilizado neste trabalho está mostrado na Figura 3.1 do subitem 3.4.3.

As Figuras 4.19 e 4.20 mostram as curvas de ruptura obtidas para cobre e prata, respectivamente, nas três vazões definidas. Parâmetros de eficiência, como altura da zona de transferência de massa (H_{ZTM}) e porcentagens de remoção útil (%Rem_u) e total (%Rem_t), de cobre e prata em leito fixo estão apresentadas nas Tabelas 4.12 e 4.13, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 4.19 – Curvas de ruptura obtidas em três vazões diferentes (0,5; 0,8 e 1,0 mL.min⁻¹) e com concentração inicial de cobre de 1,0 mmol.L⁻¹.

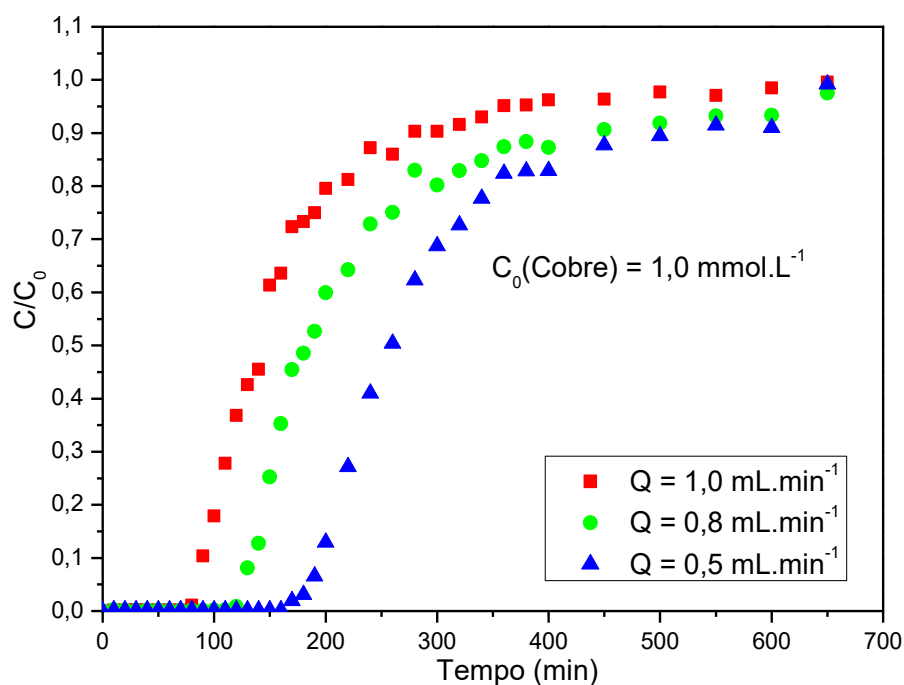
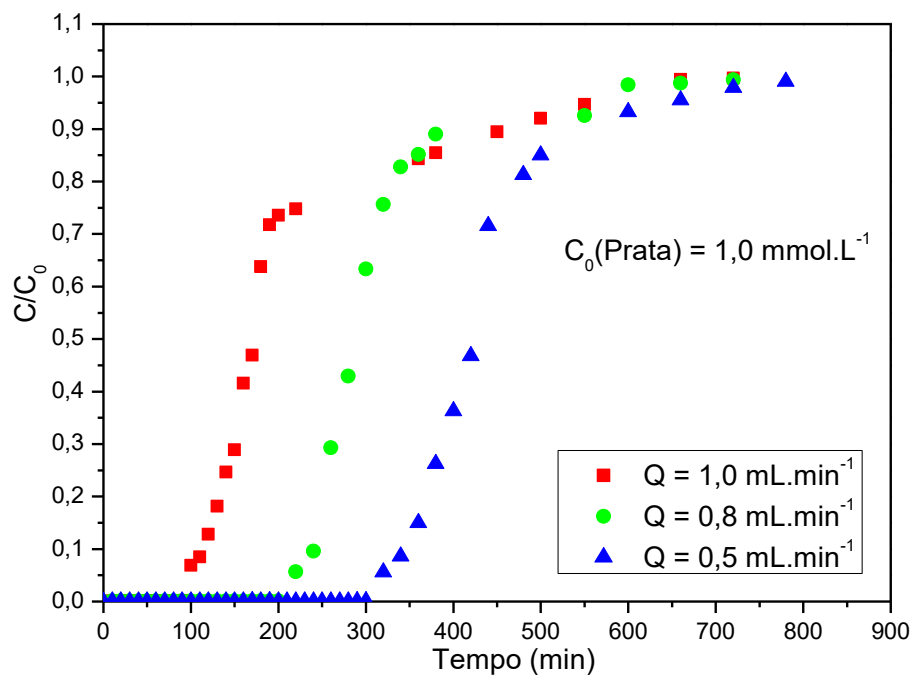


Figura 4.20 – Curvas de ruptura obtidas em três vazões diferentes (0,5; 0,8 e 1,0 mL.min⁻¹) e com concentração inicial de prata de 1,0 mmol.L⁻¹.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 4.12 – Parâmetros de eficiência das três curvas de ruptura do estudo fluidodinâmico para a bioadsorção de cobre.

Parâmetros	Vazão volumétrica da solução de cobre (mL.min ⁻¹)		
	0,5	0,8	1,0
q _u (mmol.g ⁻¹)	0,494	0,528	0,440
q _t (mmol.g ⁻¹)	0,826	0,993	0,891
%Rem _u	99	99	99
%Rem _t	46	45	45
H _{ZTM} (cm)	2,814	3,280	3,545
t _{ruptura} (min)	186	126	84
t _{saturação} (min)	650	500	360

Tabela 4.13 – Parâmetros de eficiência das três curvas de ruptura do estudo fluidodinâmico para a bioadsorção de prata.

Parâmetros	Vazão volumétrica da solução de prata (mL.min ⁻¹)		
	0,5	0,8	1,0
q _u (mmol.g ⁻¹)	0,740	0,653	0,379
q _t (mmol.g ⁻¹)	1,066	1,014	0,902
%Rem _u	99	99	99
%Rem _t	65	52	43
H _{ZTM} (cm)	2,142	2,487	4,060
t _{ruptura} (min)	318	218	97
t _{saturação} (min)	660	600	500

De acordo com as Figuras 4.19 e 4.20, nota-se o decréscimo do tempo de ruptura e de saturação com o aumento da vazão. Este resultado era esperado, uma vez que maiores vazões acarretam em uma saturação mais rápida da coluna. Para as curvas de menor vazão, houve um aumento rápido na concentração de metal na saída da coluna após a ruptura ser atingida, indicando assim uma menor resistência à transferência de massa. Esse tipo de comportamento é desejável pois se aproxima de uma curva com função degrau, que é o tipo de curva com comportamento ideal. Em sistemas de leito fixo, quanto mais próximo da idealidade, mais estreita é a zona de transferência de massa (ZTM) e, conseqüentemente, menor é a resistência à difusão (GEANKOPLIS, 2003).

Nas Tabelas 4.12 e 4.13, comprova-se que as curvas de menor vazão foram as que mais se aproximaram da idealidade devido aos menores valores de H_{ZTM}, tanto para cobre (2,814 cm),

RESULTADOS E DISCUSSÃO

quanto para prata (2,142 cm). Para essas curvas, verifica-se que a porcentagem de remoção total para cobre (46%) e para prata (65%) foi maior quando comparada com as outras vazões. Neste caso, a menor vazão acarreta em um maior tempo de residência da solução metálica no interior da coluna, favorecendo uma maior remoção devido às interações dos íons metálicos com os grupos funcionais presentes na superfície do bioadsorvente (BULGARIU; BULGARIU, 2016).

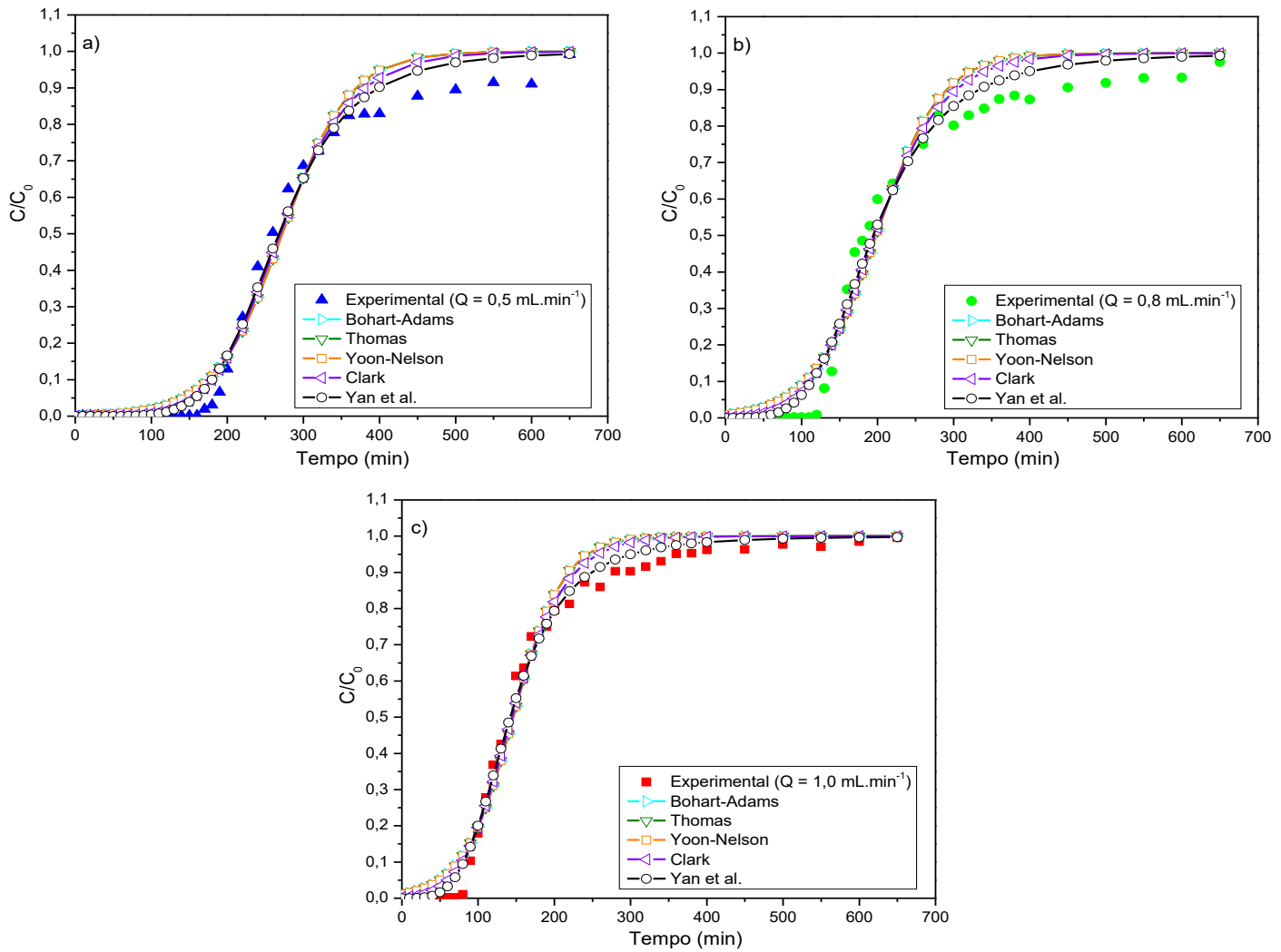
Quanto aos valores da quantidade de metal retido no leito até o ponto de ruptura (q_u) e até o ponto de saturação (q_t), observa-se que, para o cobre, os maiores valores de q_u e q_t foram para a vazão de $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, sendo iguais a $0,528$ e $0,993 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. Enquanto para a prata, a vazão de $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ foi a que apresentou um maior valor de q_u ($0,740 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) e de q_t ($1,066 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$). Apesar desses valores serem maiores na vazão de $0,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ para a remoção de cobre, a vazão de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ foi a que resultou em um menor valor de H_{ZTM} e um maior valor de $\%Rem_t$ nos dois casos, sugerindo assim que a bioadsorção de cobre e prata em leito fixo é favorecida para valores baixos de vazão. Resultados similares foram encontrados na literatura para bioadsorção de cádmio (NISHIKAWA, 2017), níquel (GONÇALVES, 2016) e zinco (CARDOSO, 2017) utilizando o resíduo da extração do alginato como bioadsorvente. Dessa forma, a vazão de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ foi a vazão selecionada para ensaios de leito fixo posteriores.

Em relação à afinidade do bioadsorvente acidificado pelos dois metais, verifica-se que a remoção de prata apresentou valores maiores de q_u , q_t e $\%Rem_t$ em relação ao cobre. Os tempos de ruptura e de saturação maiores para a prata sugerem que o bioadsorvente acidificado apresenta maior afinidade por esse metal nas condições do experimento de leito fixo. Esse resultado está de acordo com o estudo de equilíbrio e termodinâmico, que indicaram que para temperaturas baixas, a bioadsorção de prata é favorecida, enquanto para cobre, a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ do experimento de leito fixo não beneficia a remoção desse metal.

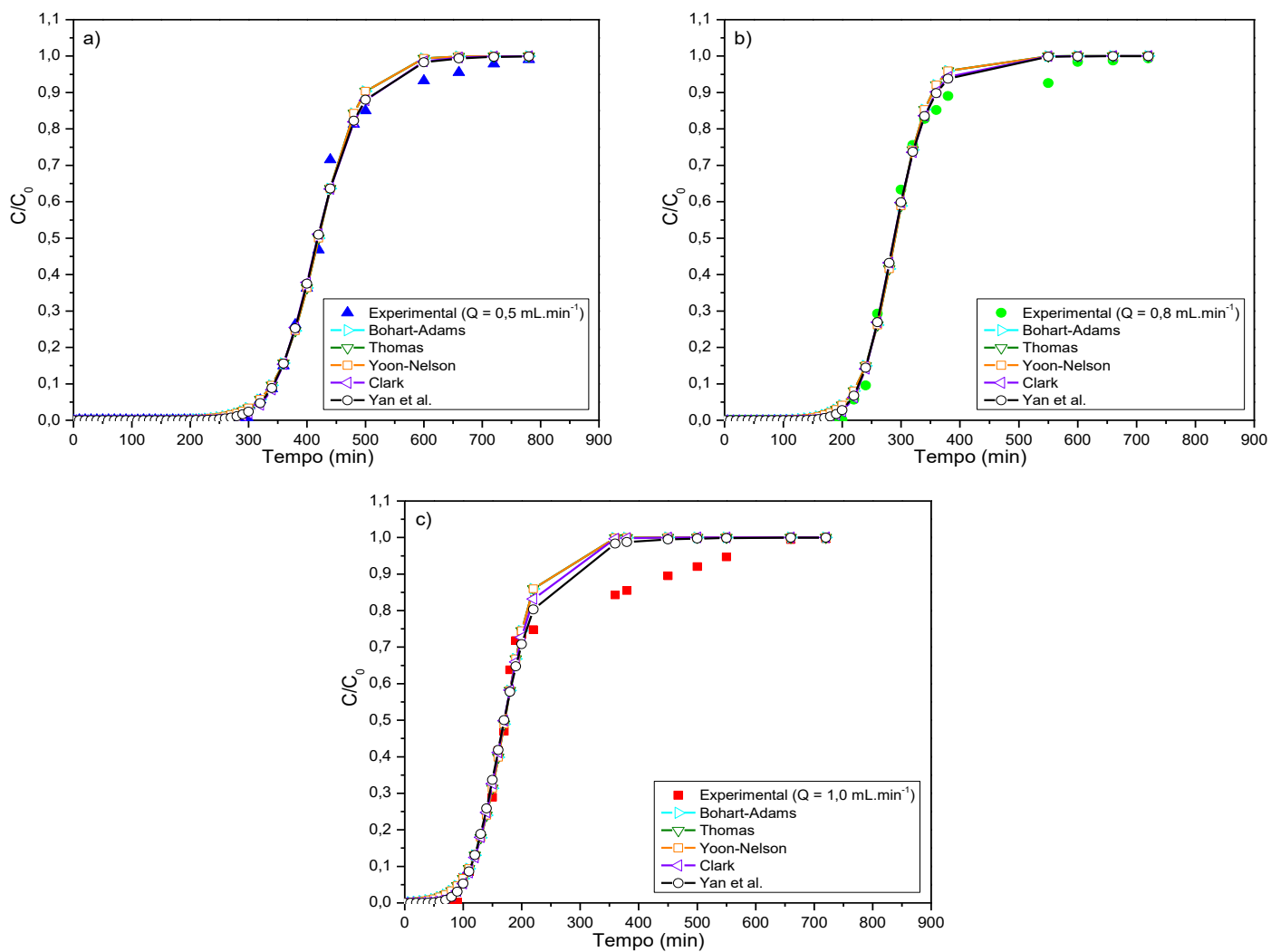
Modelos de curva de ruptura, descritos no capítulo 2, foram ajustados aos dados experimentais a fim de descrever o comportamento fluidodinâmico do cobre e da prata, sendo representados nas Figuras 4.21 e 4.22, respectivamente. Os parâmetros obtidos a partir destes modelos para bioadsorção de cobre e prata em leito fixo estão mostrados nas Tabelas 4.14 e 4.15, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 4.21 – Ajustes dos modelos para as curvas de rupturas obtidas na bioadsorção de cobre em três vazões diferentes: a) 0,5 mL.min⁻¹, b) 0,8 mL.min⁻¹ e c) 1,0 mL.min⁻¹.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 4.22 – Ajustes dos modelos para as curvas de rupturas obtidas na bioadsorção de prata em três vazões diferentes: a) 0,5 mL.min⁻¹, b) 0,8 mL.min⁻¹ e c) 1,0 mL.min⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 4.14 – Parâmetros dos modelos de curva de ruptura para bioadsorção de cobre no estudo fluidodinâmico.

Modelos	Parâmetros	Vazão volumétrica da solução de cobre (mL.min ⁻¹)		
		0,5	0,8	1,0
Bohart-Adams (1920)	N ₀ (mmol.L ⁻¹)	129,003	150,688	138,940
	k (L.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	0,023	0,024	0,031
	R ²	0,977	0,961	0,993
	AIC _c	-199,736	-178,782	-201,287
Thomas (1944)	q _{Th} (mmol.g ⁻¹)	0,749	0,872	0,804
	k _{Th} (L.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	0,021	0,022	0,028
	R ²	0,977	0,961	0,993
	AIC _c	-199,736	-178,782	-201,287
Yoon-Nelson (1984)	q _{YN} (mmol.g ⁻¹)	0,749	0,872	0,804
	k _{YN} (L.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	0,023	0,024	0,031
	τ (min)	272,196	198,040	146,083
	R ²	0,977	0,962	0,993
	AIC _c	-199,736	-178,782	-201,287
Clark (1987)	A _C	50,257	15,814	13,044
	r _C (min ⁻¹)	0,018	0,019	0,025
	R ²	0,984	0,971	0,995
	AIC _c	-212,624	-188,712	-213,647
Yan <i>et al.</i> (2001)	q _Y (mmol.g ⁻¹)	0,737	0,856	0,783
	a _Y	5,539	4,081	3,938
	R ²	0,989	0,982	0,998
	AIC _c	-224,805	-206,211	-240,634

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 4.15 – Parâmetros dos modelos de curva de ruptura para bioadsorção de prata no estudo fluidodinâmico.

Modelos	Parâmetros	Vazão volumétrica da solução de prata (mL.min ⁻¹)		
		0,5	0,8	1,0
Bohart-Adams (1920)	N ₀ (mmol.L ⁻¹)	200,030	220,970	162,697
	k (L.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	0,028	0,035	0,037
	R ²	0,996	0,995	0,979
	AIC _c	-331,896	-237,047	-160,751
Thomas (1944)	q _{Th} (mmol.g ⁻¹)	1,037	0,948	0,721
	k _{Th} (L.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	0,028	0,043	0,044
	R ²	0,996	0,995	0,979
	AIC _c	-331,896	-237,047	-160,751
Yoon-Nelson (1984)	q _{YN} (mmol.g ⁻¹)	1,037	0,948	0,721
	k _{YN} (L.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	0,028	0,035	0,037
	τ (min)	420,022	289,735	171,133
	R ²	0,996	0,995	0,979
	AIC _c	-331,896	-237,047	-160,751
Clark (1987)	A _C	3967,494	1319,761	52,359
	r _C (min ⁻¹)	0,022	0,028	0,029
	R ²	0,997	0,997	0,981
	AIC _c	-343,917	-253,127	-163,200
Yan <i>et al.</i> (2001)	q _Y (mmol.g ⁻¹)	1,033	0,942	0,716
	a _Y	11,210	9,766	5,442
	R ²	0,997	0,997	0,983
	AIC _c	-345,572	-254,159	-166,489

Pelas Figuras 4.21 e 4.22, verifica-se que todos os modelos se ajustaram adequadamente aos dados experimentais. Para os modelos de Bohart-Adams, Thomas e Yoon-Nelson, observa-se que as curvas foram coincidentes, sugerindo que esses modelos se tornaram equivalentes nas condições do experimento. Quanto ao modelo de Yan *et al.* (2001), percebe-se que este foi o que mais se aproximou da curva experimental, indicando assim um melhor ajuste desse modelo. Este resultado pode ser comprovado pelas Tabelas 4.14 e 4.15, que mostram o modelo de Yan *et al.* (2001) possuindo valores maiores de R² e valores menores de AIC_c. Entretanto, isso não indica que algumas informações não possam ser obtidas dos outros modelos.

No modelo de Bohart-Adams (1920), a constante de velocidade k aumentou com o aumento da vazão, sugerindo que a resistência à transferência de massa em filme externo é a

RESULTADOS E DISCUSSÃO

predominante (ZANG et al., 2017), enquanto o valor de N_0 aumentou quando a vazão aumentou de 0,5 para 0,8 mL.min⁻¹ e depois diminuiu quando a vazão aumentou de 0,8 para 1,0 mL.min⁻¹, tanto para o cobre como para a prata. Esse resultado sugere que a faixa de vazão para se obter uma maior remoção de cobre e de prata está entre 0,5 e 0,8 mL.min⁻¹.

No modelo de Thomas (1944), a constante de velocidade k_{Th} aumentou com o aumento da vazão, enquanto q_{Th} para prata aumentou com o decréscimo da vazão, sugerindo que a remoção de prata é favorecida na menor vazão (0,5 mmol.L⁻¹). Para o cobre, observou-se o mesmo comportamento verificado no modelo de Bohart-Adams (1920), sugerindo que uma maior remoção deste metal é obtida numa faixa de vazão entre 0,5 e 0,8 mL.min⁻¹. A mesma relação desses parâmetros com a vazão também foi observado no modelo de Yoon-Nelson (1984). Estudos similares também mostraram que o modelo de Thomas (1944) e de Yoon-Nelson (1984) apresentam resultados análogos (CARDOSO, 2017; GONÇALVES, 2016; NISHIKAWA, 2017).

Quanto ao modelo de Clark (1987), o parâmetro A_C aumentou com o decréscimo da vazão, enquanto o parâmetro r_C aumentou com o aumento da vazão. Apesar desses parâmetros não possuírem significado físico (ZHANG et al., 2011), eles indicam que a remoção de cobre e prata é favorecida na menor vazão (0,5 mmol.L⁻¹). Na literatura, o modelo de Clark (1987) é um modelo adequadamente preditivo em operações de leito fixo, entretanto devido aos valores de A_C não possuírem significado físico e serem geralmente atípicos, não é recomendado aplicar esse modelo no estudo de curvas de ruptura (UNUABONAH et al., 2012; ZHANG et al., 2011).

Portanto, o modelo de Yan *et al.* (2001) foi o mais preditivo entre os modelos analisados. Sua constante a_Y aumenta com o decréscimo da vazão, enquanto q_Y possui o mesmo comportamento de q_{Th} no modelo de Thomas (1944) e q_{YN} no modelo de Yoon-Nelson (1984). Diversos estudos também mostraram que o modelo de Yan *et al.* (2001) foi o mais adequado para descrever dados experimentais de curva de ruptura (CARDOSO, 2017; GONÇALVES, 2016; LODEIRO et al., 2006; NISHIKAWA, 2017).

4.7.2 Efeito da concentração inicial

Após definida a vazão de 0,5 mL.min⁻¹ pelo estudo fluidodinâmico, foi avaliado o efeito da concentração inicial de cobre e prata de 1,0; 1,5 e 2,0 mmol.L⁻¹. Os ensaios de leito fixo foram feitos em temperatura ambiente (25 °C).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 4.23 e 4.24 mostram as curvas de ruptura obtidas para cobre e prata, respectivamente, nas três concentrações iniciais definidas. Os parâmetros de eficiência, como H_{ZTM} , $\%Rem_u$ e $\%Rem_t$, de cobre e prata em leito fixo são apresentados nas Tabelas 4.16 e 4.17, respectivamente.

Figura 4.23 – Curvas de ruptura obtidas com vazão de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ em três concentrações iniciais diferentes de cobre: 1,0; 1,5 e 2,0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

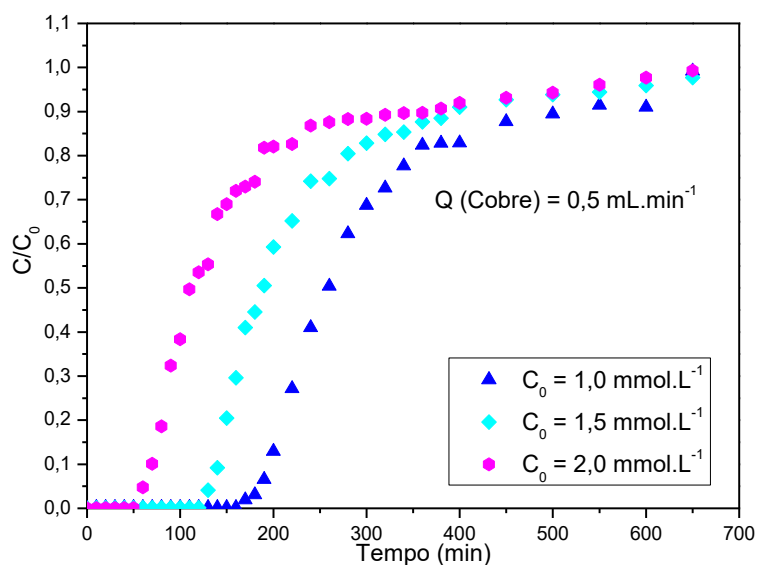
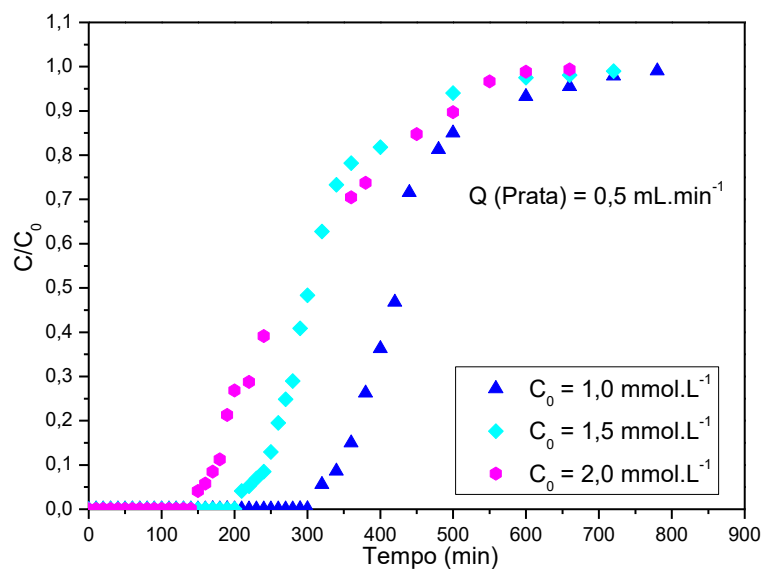


Figura 4.24 – Curvas de ruptura obtidas com vazão de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ em três concentrações iniciais diferentes de prata: 1,0; 1,5 e 2,0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 4.16 – Parâmetros de eficiência das três curvas de ruptura obtidas variando a concentração inicial de cobre.

Parâmetros	Concentração inicial de cobre (mmol.L ⁻¹)		
	1,0	1,5	2,0
q _u (mmol.g ⁻¹)	0,494	0,502	0,311
q _t (mmol.g ⁻¹)	0,826	0,881	0,816
%Rem _u	99	99	99
%Rem _t	46	41	31
H _{ZTM} (cm)	2,814	3,011	4,333
t _{ruptura} (min)	186	132	60
t _{saturação} (min)	650	550	500

Tabela 4.17 – Parâmetros de eficiência das três curvas de ruptura obtidas variando a concentração inicial de prata.

Parâmetros	Concentração inicial de prata (mmol.L ⁻¹)		
	1,0	1,5	2,0
q _u (mmol.g ⁻¹)	0,740	0,690	0,699
q _t (mmol.g ⁻¹)	1,066	1,062	1,409
%Rem _u	99	99	99
%Rem _t	65	64	60
H _{ZTM} (cm)	2,142	2,449	3,528
t _{ruptura} (min)	318	210	155
t _{saturação} (min)	660	530	500

Pelas Figuras 4.23 e 4.24, verifica-se o decréscimo do tempo de ruptura e de saturação com o aumento da concentração inicial, indicando que maiores concentrações iniciais de metal provocam em uma saturação mais rápida da coluna. Esse comportamento demonstra que a difusão é dependente da concentração inicial, no qual um maior gradiente de concentração resulta em um menor tempo de ruptura (GOEL et al., 2005). Observa-se ainda que as curvas de menor concentração inicial (1,0 mmol.L⁻¹) são as que mais se aproximam de uma curva com função degrau, indicando uma menor resistência à transferência de massa e, conseqüentemente, uma ZTM mais estreita. Conforme mencionado anteriormente no estudo fluidodinâmico, esse tipo de comportamento é desejado pois se aproxima de um comportamento ideal.

Nas Tabelas 4.16 e 4.17, as curvas de menor concentração inicial de cobre e de prata foram as que atingiram os menores valores de H_{ZTM} e os maiores valores de %Rem_t, sugerindo assim que a bioadsorção de cobre e prata em leito fixo é favorecida para valores baixos de

RESULTADOS E DISCUSSÃO

concentração inicial. Resultados similares foram reportados na literatura para bioadsorção de níquel (GONÇALVES, 2016) e zinco (CARDOSO, 2017) em resíduo da extração do alginato.

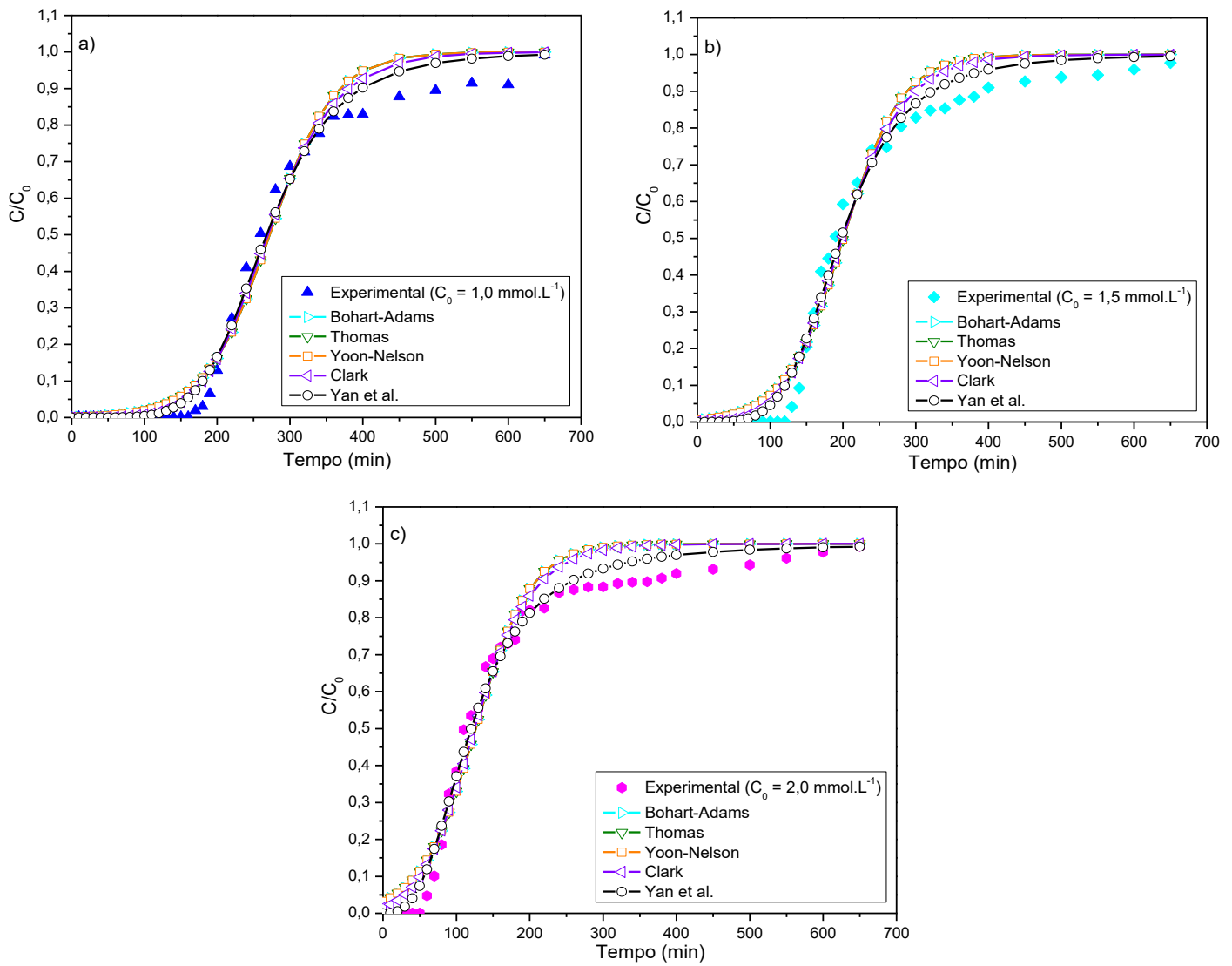
Quanto aos valores de q_u e q_t , observa-se que, para o cobre, os valores aumentaram quando a concentração inicial aumentou de 1,0 para 1,5 mmol.L⁻¹, mas para a concentração inicial de 2,0 mmol.L⁻¹, esses valores diminuíram. Em contrapartida, para a prata, quando a concentração inicial aumentou de 1,0 para 1,5 mmol.L⁻¹, os valores de q_u e q_t diminuíram, e para 2,0 mmol.L⁻¹, esses valores aumentaram. Esses resultados indicam que a remoção de cobre e prata em leito fixo variando a concentração inicial apresentam comportamentos distintos, mas ambos são favoráveis para baixos valores de concentração inicial.

Em relação à afinidade do bioadsorvente acidificado pelos dois metais, observa-se novamente que os tempos de ruptura são maiores para a prata do que para o cobre, além dos valores de q_u , q_t e %Rem_t, sugerindo assim que o bioadsorvente acidificado apresenta maior afinidade pela prata nas condições do experimento de leito fixo.

As Figuras 4.25 e 4.26 mostram os modelos de curva de ruptura ajustados às curvas experimentais variando a concentração inicial de cobre e prata, respectivamente. Os parâmetros destes modelos para bioadsorção de cobre e prata em leito fixo variando a concentração inicial estão mostrados nas Tabelas 4.18 e 4.19, respectivamente.

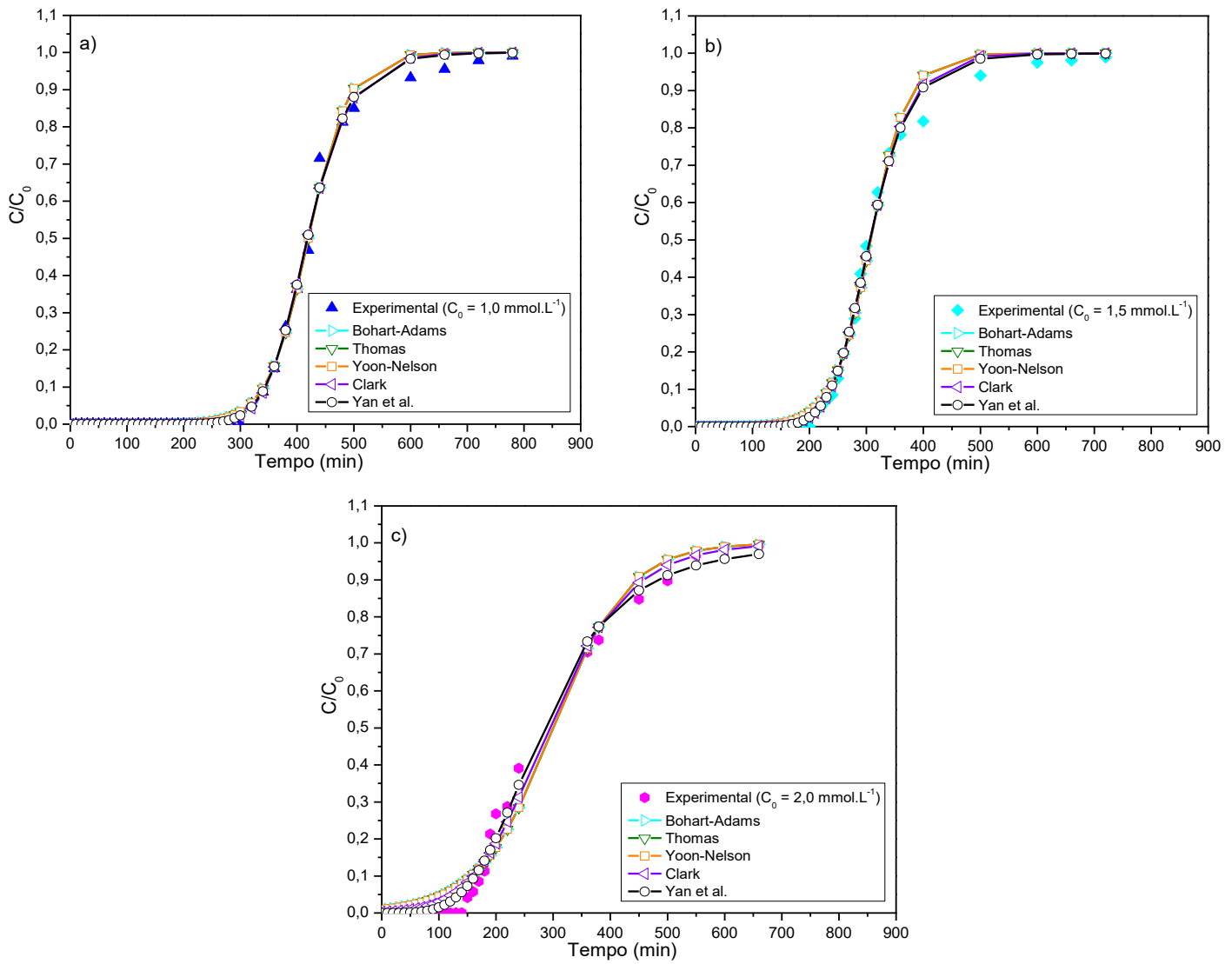
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 4.25 – Ajustes dos modelos para as curvas de rupturas na bioadsorção de cobre em três concentrações iniciais diferentes: a) 1,0 mmol.L⁻¹, b) 1,5 mmol.L⁻¹ e c) 2,0 mmol.L⁻¹.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 4.26 – Ajustes dos modelos para as curvas de rupturas na bioadsorção de prata em três concentrações iniciais diferentes: a) 1,0 mmol.L⁻¹, b) 1,5 mmol.L⁻¹ e c) 2,0 mmol.L⁻¹.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 4.18 – Parâmetros dos modelos de curva de ruptura variando a concentração inicial de cobre.

Modelos	Parâmetros	Concentração inicial de cobre (mmol.L ⁻¹)		
		1,0	1,5	2,0
Bohart-Adams (1920)	N ₀ (mmol.L ⁻¹)	129,003	141,968	118,994
	k (L.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	0,023	0,017	0,013
	R ²	0,978	0,970	0,959
	AIC _c	-199,736	-185,750	-181,584
Thomas (1944)	q _{Th} (mmol.g ⁻¹)	0,749	0,777	0,658
	k _{Th} (L.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	0,021	0,016	0,013
	R ²	0,978	0,970	0,959
	AIC _c	-199,736	-185,750	-181,584
Yoon-Nelson (1984)	q _{YN} (mmol.g ⁻¹)	0,749	0,777	0,658
	k _{YN} (L.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	0,023	0,025	0,027
	τ (min)	272,196	200,604	126,359
	R ²	0,978	0,970	0,959
	AIC _c	-199,736	-185,750	-181,584
Clark (1987)	A _c	50,257	21,254	5,722
	r _c (min ⁻¹)	0,018	0,020	0,022
	R ²	0,984	0,978	0,968
	AIC _c	-212,624	-196,858	-190,787
Yan <i>et al.</i> (2001)	q _Y (mmol.g ⁻¹)	0,737	0,764	0,625
	a _Y	5,539	4,469	2,882
	R ²	0,989	0,986	0,988
	AIC _c	-224,805	-213,720	-224,788

Tabela 4.19 – Parâmetros dos modelos de curva de ruptura variando a concentração inicial de prata.

Modelos	Parâmetros	Concentração inicial de prata (mmol.L ⁻¹)		
		1,0	1,5	2,0
Bohart-Adams (1920)	N ₀ (mmol.L ⁻¹)	200,030	218,925	285,537
	k (L.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	0,028	0,020	0,07
	R ²	0,996	0,993	0,989
	AIC _c	-331,896	-271,067	-176,845
Thomas (1944)	q _{Th} (mmol.g ⁻¹)	1,037	1,013	1,402
	k _{Th} (L.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	0,028	0,023	0,008
	R ²	0,996	0,993	0,989
	AIC _c	-331,896	-271,067	-176,845
Yoon-Nelson (1984)	q _{YN} (mmol.g ⁻¹)	1,037	1,013	1,402
	k _{YN} (L.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	0,028	0,030	0,015
	τ (min)	420,022	307,532	300,229
	R ²	0,996	0,993	0,989
Clark (1987)	A _C	3967,494	515,934	13,633
	r _C (min ⁻¹)	0,022	0,024	0,012
	R ²	0,997	0,996	0,993
	AIC _c	-343,917	-290,130	-190,644
Yan <i>et al.</i> (2001)	q _Y (mmol.g ⁻¹)	1,033	1,008	1,310
	a _Y	11,210	8,584	4,061
	R ²	0,997	0,996	0,996
	AIC _c	-345,572	-294,354	-206,619

Pelas Figuras 4.25 e 4.26, observa-se que todos os modelos se ajustaram adequadamente às curvas de ruptura, sendo o modelo de Yan *et al.* (2001) novamente o que mais se aproximou dos valores experimentais. Os modelos de Bohart-Adams (1920), Thomas (1944) e Yoon-Nelson (1984) também se mostraram coincidentes, indicando que se tornaram equivalentes nas condições experimentais. Estes resultados podem ser comprovados pelos valores de R² e AIC_c nas Tabelas 4.18 e 4.19, que são iguais para esses três modelos, enquanto o modelo de Yan *et al.* (2001) foi o que apresentou valores maiores de R² e valores menores de AIC_c.

No modelo de Bohart-Adams (1920), a constante de velocidade k diminuiu com o aumento da concentração inicial dos dois metais. Quanto ao valor de N₀, observaram-se

RESULTADOS E DISCUSSÃO

comportamentos distintos. Para prata, o valor de N_0 aumentou com o aumento da concentração inicial, enquanto para cobre, o valor de N_0 aumentou quando a concentração inicial aumentou de 1,0 para 1,5 mmol.L⁻¹, mas depois diminuiu na concentração inicial de 2,0 mmol.L⁻¹.

No modelo de Thomas (1944), a constante de velocidade k_{Th} diminuiu com o aumento da concentração inicial. Quanto ao valor de q_{Th} para o cobre, observou-se que esse parâmetro se comporta da mesma forma que o parâmetro N_0 de Bohart-Adams (1920), enquanto para a prata, o valor de q_{Th} diminuiu com o aumento da concentração inicial de 1,0 para 1,5 mmol.L⁻¹, mas depois aumentou para concentração inicial de 2,0 mmol.L⁻¹. Esse mesmo comportamento é observado para o parâmetro q_{YN} do modelo de Yoon-Nelson (1984).

No modelo de Clark (1987), o parâmetro A_C aumentou com o decréscimo da concentração inicial. Entretanto, em relação ao parâmetro r_C , observou-se que este aumentou com o aumento da concentração inicial de cobre, enquanto para a prata, esse valor aumentou até a concentração inicial de 1,5 mmol.L⁻¹ e depois diminuiu para 2,0 mmol.L⁻¹.

No modelo de Yan *et al.* (2001), a constante a_Y aumentou com o decréscimo da concentração inicial de metal. Quanto ao parâmetro q_Y , observou-se o mesmo comportamento dos parâmetros q_{Th} do modelo de Thomas (1944) e q_{YN} do modelo de Yoon-Nelson (1984), tanto para cobre, como para prata. Esses resultados indicaram que a remoção de cobre em leito fixo foi satisfatória para concentrações iniciais entre 1,0 e 1,5 mmol.L⁻¹, enquanto para a prata, concentrações iniciais entre 1,5 e 2,0 mmol.L⁻¹ favoreceram a bioadsorção desse metal no leito fixo. Apesar dos comportamentos de remoção de cobre e prata serem distintos, o modelo de Yan *et al.* (2001) descreve adequadamente esses dois comportamentos, sendo o mais preditivo entre os modelos analisados.

4.8 CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE PRÉ E PÓS-PROCESSO

4.8.1 Investigação dos grupos funcionais

Análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas para o bioadsorvente *in natura* e acidificado pré-processo e para o bioadsorvente acidificado após a bioadsorção monocamada de cobre e prata. Os resultados obtidos estão apresentados pelos espectros na Figura 4.27. A partir dos espectros, foi feita uma análise dos grupos funcionais envolvidos na etapa de acidificação e na bioadsorção de cobre e

RESULTADOS E DISCUSSÃO

prata. A Tabela 4.20 apresenta o grupo funcional envolvido para determinada faixa de número de onda do FTIR.

Figura 4.27 – Espectros de FTIR do bioadsorvente *in natura* e acidificado pré-processo e do bioadsorvente acidificado após bioadsorção monocamposto de cobre e prata.

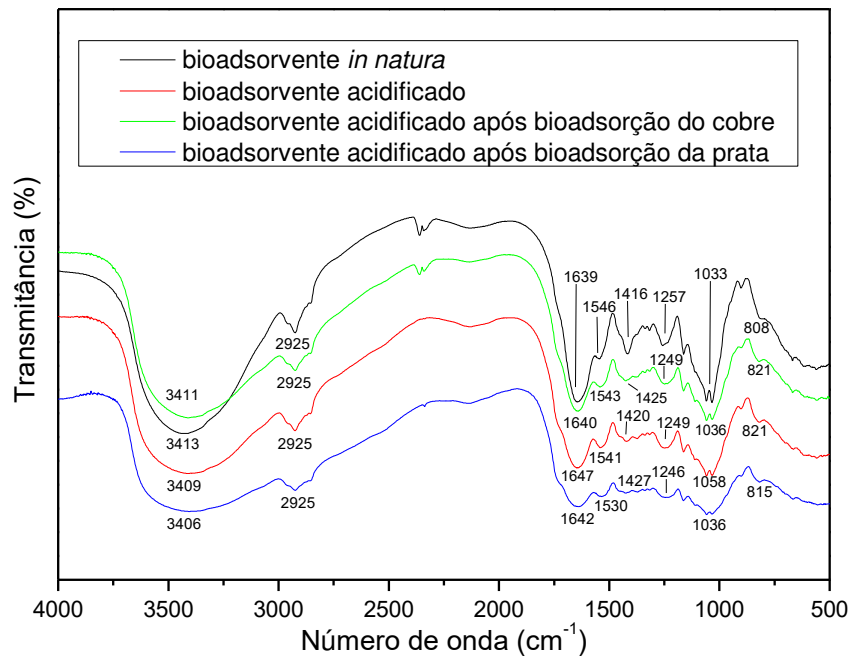


Tabela 4.20 – Picos característicos de FTIR para diferentes grupos funcionais.

Grupo funcional	Fórmula	Faixa de número de onda (cm ⁻¹)
Hidroxila	-OH	3200–3600
Carboxila	-COOH	1670–1760 (C=O); 1000–1300 (C-O)
Íon carboxilato	-COOM	1400–1650
Amino	-NH ₂ , -R ₂ NH	3200–3500 (-NH)
Sulfonato	-SO ₃	1000–1300
Alcoólico	-R ₃ C-OH	1000–1200 (C-O)
Metil e metileno	-CH ₃ , -CH ₂ -	2800–3000

(HE; CHEN, 2014) - Adaptada

Após a etapa de acidificação, houve um deslocamento da banda de 3413 para 3409 cm⁻¹, representando grupos hidroxila e amino. Esta mudança de banda, após a protonação, sugere alterações nas ligações -OH e -NH. A mudança na faixa de 1639 para 1647 cm⁻¹ mostra mudanças nos grupos carboxílicos COO-M, onde M é um íon de metal leve, como sódio ou

RESULTADOS E DISCUSSÃO

cálcio (SHENG et al., 2004). Essa mudança ocorreu provavelmente devido à substituição dos íons de metal leve por íons H^+ , o que é confirmado pela análise de EDX. A banda de 808 cm^{-1} deslocou-se para 821 cm^{-1} , representando a influência dos grupos manurônico (M), inicialmente presentes na alga marrom (KLEINÜBING, 2009; MACKIE, 1971)

A banda relacionada aos grupos alcoólicos foi alterada após a acidificação de 1033 cm^{-1} para 1058 cm^{-1} , indicando que os grupos alcoólicos foram influenciados por esta etapa. Ademais, a banda de 1257 cm^{-1} deslocou-se para 1249 cm^{-1} . Esta banda representa grupos sulfonatos, que estão presentes principalmente em ácidos sulfônicos de polissacarídeos sulfatados, como a fucoídiana (BARAHONA et al., 2014). Esses polissacarídeos encontrados nas algas marrons permanecem no resíduo, mesmo após a extração de alginato. Assim, os principais grupos funcionais influenciados pela etapa de acidificação foram os grupos carboxila, amino, hidroxila, manurônico, alcoólico e sulfonato. De acordo com Davis et al. (2003), os grupos carboxílicos são os grupos mais abundantes encontrados na parede celular de algas marrons, enquanto o ácido sulfônico da fucoídiana é o segundo mais abundante. Eles indicaram os grupos carboxílicos como os principais sítios ativos para bioadsorção de metais tóxicos, enquanto os grupos hidroxila e sulfonato desempenham um papel secundário na remoção de metais.

Após a bioadsorção de cobre, houve mudanças das bandas de 1647 , 1420 e 1058 cm^{-1} para 1640 , 1425 e 1036 cm^{-1} , respectivamente. Os grupos funcionais relacionados às bandas modificadas foram os grupos alcoólicos e carboxílicos. Não houve mudanças nas faixas relacionadas aos grupos sulfonato (1249 cm^{-1}) e manurônico (821 cm^{-1}). As bandas de 3409 e 1541 cm^{-1} , que estão relacionadas aos grupos hidroxila e amino, mudaram em menor frequência para 3411 e 1543 cm^{-1} , respectivamente. Portanto, os grupos carboxílicos e alcoólicos foram os principais responsáveis pela remoção do cobre, enquanto os grupos amino e hidroxila desempenharam função secundária. Os grupos sulfonato e manurônico não apresentaram nenhuma influência na bioadsorção de cobre.

Em relação à bioadsorção da prata, as bandas de 1647 , 1541 , 1420 e 1058 cm^{-1} mudaram para 1642 , 1530 , 1427 e 1036 cm^{-1} , respectivamente. Estas mudanças ocorreram provavelmente devido às alterações nas ligações de grupos alcoólicos, aminos e carboxílicos. A faixa relacionada ao ácido manurônico (M) mudou de 821 para 815 cm^{-1} , sugerindo que eles têm um papel menor na bioadsorção de prata. As bandas dos grupos hidroxila e sulfonato mudaram em menor frequência de 3409 para 3406 cm^{-1} e 1249 para 1246 cm^{-1} , respectivamente. Esses resultados

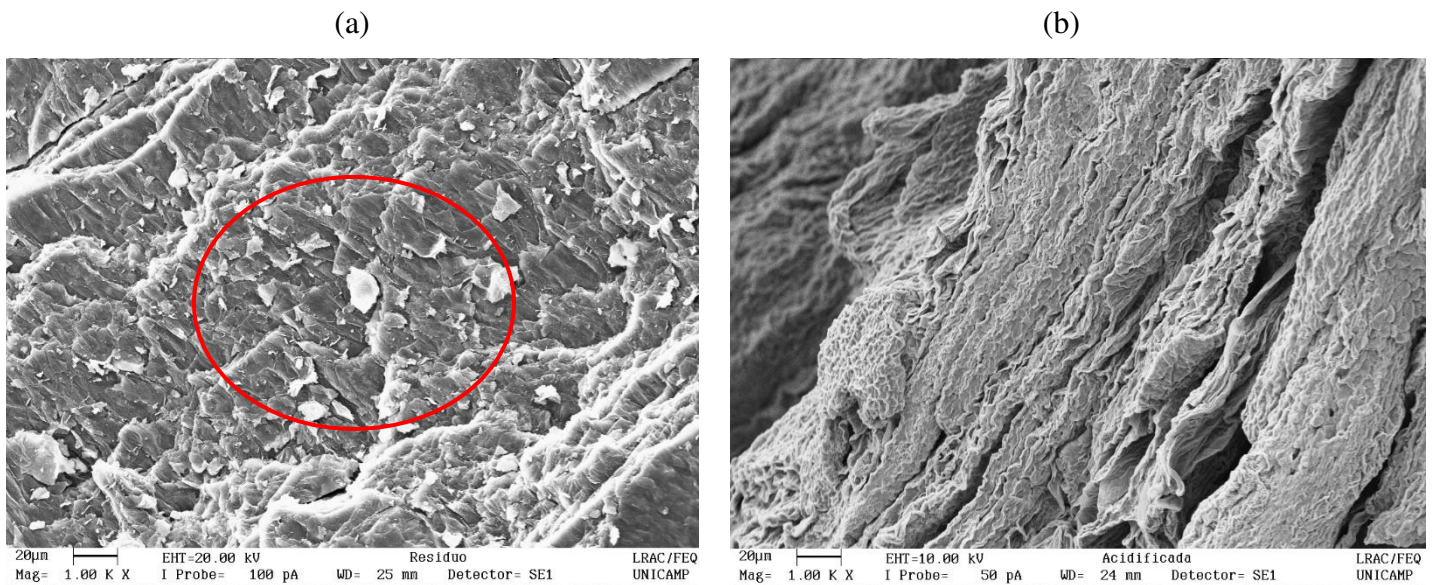
RESULTADOS E DISCUSSÃO

indicam que os grupos carboxílicos, aminos e alcoólicos foram os principais grupos responsáveis pela remoção da prata, enquanto os grupos hidroxila, sulfonato e manurônico apresentaram um papel mais secundário.

4.8.2 Morfologia, mapeamento metálico e composição química

Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi efetuada para avaliar a superfície do bioadsorvente pré-processo, após a acidificação e após a bioadsorção monocomposto de cobre e prata. A Figura 4.28 mostra o efeito do pré-tratamento do bioadsorvente com ácido.

Figura 4.28 – Micrografias com ampliação de 1000x do a) bioadsorvente *in natura* e b) bioadsorvente acidificado.



Pela Figura 4.28(a), nota-se a presença de pequenas estruturas (círculo assinalado em vermelho), que provavelmente são remanescentes de conchas de diatomáceas e cristais de fosfato de cálcio, também chamadas de “flores de cálcio”. Diatomáceas são microrganismos unicelulares que possuem uma parede celular composta principalmente por sílica, elemento responsável pela rigidez celular. Em algas marinhas, elas estão presentes em grande quantidade, no entanto, após a extração do alginato, a maioria das conchas de diatomáceas é removida da superfície do bioadsorvente, sobrando apenas fragmentos remanescentes das conchas (KLEINÜBING, 2009;

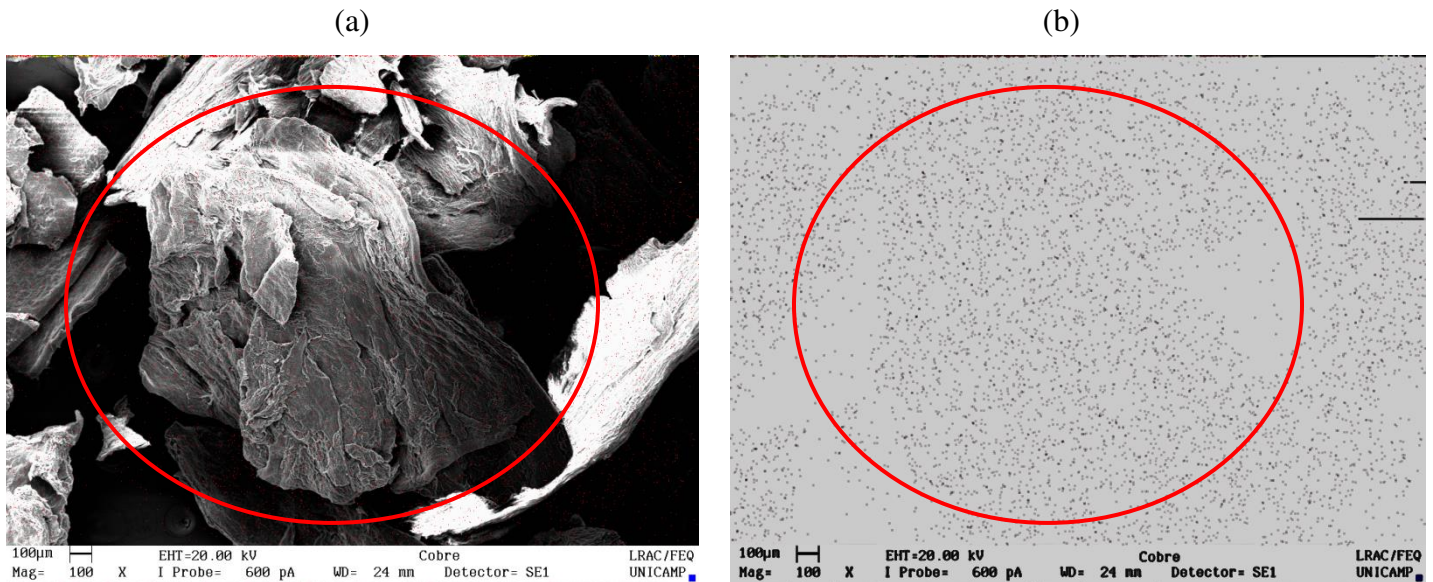
RESULTADOS E DISCUSSÃO

TESSON et al., 2009). Essas mesmas estruturas foram encontradas em trabalhos anteriores (CARDOSO, 2017; GONÇALVES, 2016; NISHIKAWA, 2017).

Após a acidificação (Figura 4.28(b)), a maioria das conchas de diatomáceas e cristais de fosfato de cálcio foram eliminadas. Observa-se que a superfície do bioadsorvente acidificado apresentou aparência mais lisa com a presença de algumas deformidades. Isso ocorreu provavelmente pela remoção de compostos orgânicos remanescentes, já que em meio ácido verifica-se a dissolução desses compostos, causando alterações na superfície do bioadsorvente (KLEINÜBING, 2009).

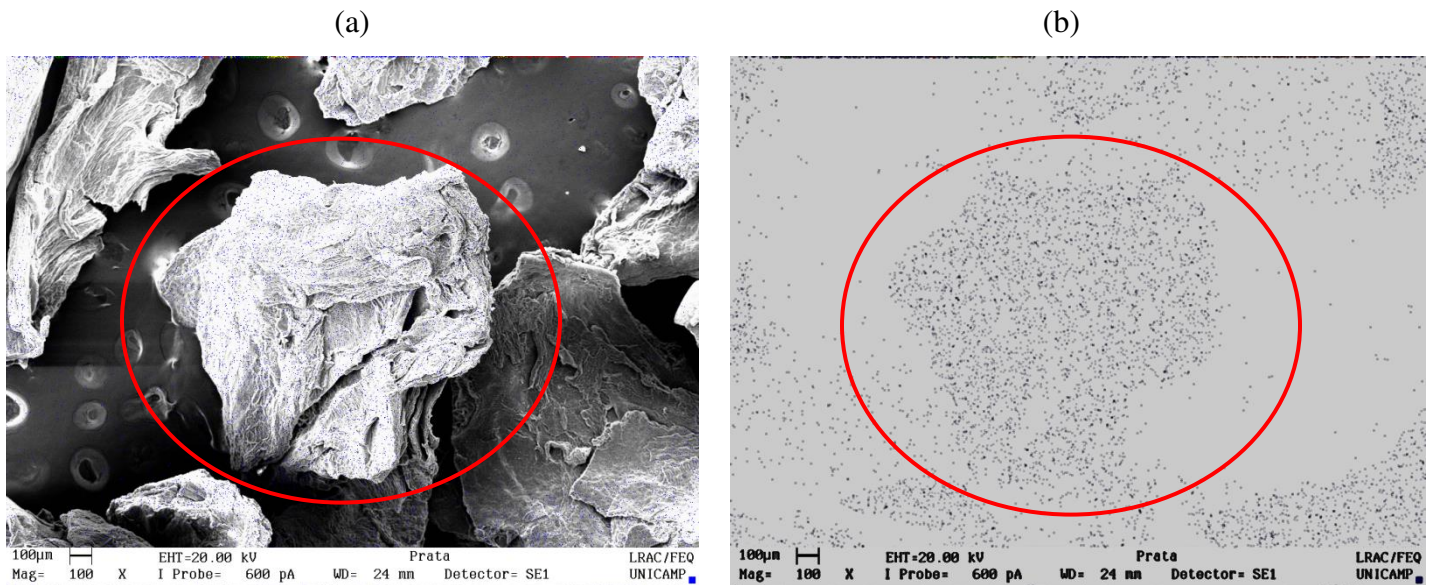
As micrografias do bioadsorvente acidificado após a bioadsorção de cobre e prata são mostradas nas Figuras 4.29 e 4.30, respectivamente. As Figuras 4.29(b) e 4.30(b) mostram o mapeamento dos metais cobre e prata na superfície do bioadsorvente, respectivamente, por espectroscopia de raios-X (EDX). Este mapeamento é necessário para verificar se o processo bioadsorptivo de cobre e prata ocorre de forma homogênea na superfície do bioadsorvente.

Figura 4.29 – Micrografias com ampliação de 100x do a) bioadsorvente acidificado após bioadsorção do cobre e b) mapeamento do cobre na superfície por EDX.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 4.30 – Micrografias com ampliação de 100x do a) bioadsorvente acidificado após bioadsorção da prata e b) mapeamento da prata na superfície por EDX.



Pelas Figuras 4.29 e 4.30, observa-se que a distribuição de cobre e prata na superfície do bioadsorvente acidificado ocorre de maneira homogênea, não havendo concentração dos dois metais em regiões específicas do bioadsorvente. Resultados de distribuição homogênea foram reportados na literatura para bioadsorção de cádmio (NISHIKAWA, 2017), níquel (GONÇALVES, 2016) e zinco (CARDOSO, 2017) utilizando o resíduo da extração do alginato.

Além das micrografias obtidas por MEV, Figuras 4.29(a) e 4.30(a), análises EDX do bioadsorvente *in natura*, acidificado pré-processo e acidificado pós-processo de bioadsorção de cobre e prata foram realizadas em cinco pontos diferentes da superfície da partícula, fornecendo uma amostra representativa de cada elemento. Os resultados dessas análises são mostrados na Tabela 4.21.

De acordo com a Tabela 4.21, antes da etapa de acidificação, o bioadsorvente apresentou um alto valor de sódio devido à última etapa da extração do alginato que se realiza com carbonato de sódio, enquanto elementos como magnésio e alumínio não foram detectados, provavelmente devido às pequenas quantidades desses elementos nos pontos examinados. Em relação ao silício, este está relacionado aos resquícios de conchas de diatomáceas que foram detectadas pelas micrografias de MEV, enquanto o enxofre se deve aos grupos sulfonatos encontrados na superfície do bioadsorvente. Resultados similares da presença desses elementos no bioadsorvente

RESULTADOS E DISCUSSÃO

in natura foram reportados na literatura (CARDOSO, 2017; GONÇALVES, 2016; NISHIKAWA, 2017).

Tabela 4.21 – Composição química do bioadsorvente *in natura*, acidificado pré-processo e acidificado após bioadsorção de cobre e prata. Os valores de oxigênio e carbono foram desconsiderados nesta análise.

Elemento	Bioadsorvente (% mássica)			
	<i>In natura</i>	Acidificado a pH 5,0	Acidificado – bioadsorção de cobre	Acidificado – bioadsorção de prata
Na	77,514	52,189	-	14,342
Mg	-	7,071	-	1,743
Al	-	4,209	1,285	-
Si	6,006	7,912	2,712	2,298
S	8,520	14,141	6,294	10,301
Ca	7,961	14,478	3,141	4,041
Cu	-	-	85,939	-
Ag	-	-	-	67,274

Após a etapa de acidificação, a porcentagem de sódio diminuiu e todos os demais elementos aumentaram em proporção principalmente magnésio, alumínio e cálcio, devido a um rearranjo percentual em relação ao total. A diminuição de sódio ocorreu provavelmente devido à substituição desse elemento por íons H⁺ do ácido, sendo corroborado pela análise do mecanismo de troca iônica. A diminuição do percentual mássico de sódio após o pré-tratamento ácido também foi verificada em estudos anteriores (BERTAGNOLLI, 2013; KLEINÜBING, 2009).

Após a bioadsorção de cobre, houve redução significativa de cálcio e alumínio, e desaparecimento de elementos como magnésio e sódio, enquanto cobre teve um aumento considerável na composição química, demonstrando assim que o bioadsorvente acidificado possui afinidade por cobre. Vale ressaltar que este valor é grande devido à desconsideração dos elementos carbono e oxigênio na análise elementar. Este resultado indica a contribuição do mecanismo de troca iônica, que ocorre por meio da captação de cobre e liberação de elementos como sódio, magnésio e cálcio.

Em relação à prata, houve redução significativa de sódio, cálcio e magnésio, e desaparecimento de alumínio, enquanto a prata aumentou consideravelmente, mesmo sendo um crescimento percentual menor que o cobre. Mais uma vez observa-se a ocorrência do mecanismo de troca iônica no processo. De acordo com Davis et al. (2003), esse mecanismo é sugerido como o principal na bioadsorção de metais tóxicos por algas marrons.

4.8.3 Bloqueio dos grupos funcionais

Segundo Davis et al. (2003), os grupos carboxílicos são os principais grupos funcionais responsáveis pela bioadsorção de metais tóxicos, enquanto outros grupos, como sulfonato, desempenham um papel secundário na remoção de metais. Em decorrência disso, foram realizadas as esterificações dos grupos carboxílicos e sulfonatos no bioadsorvente e, após esses dois procedimentos, a biomassa esterificada foi utilizada para ensaios de bioadsorção de cobre e prata a fim de avaliar a alteração na porcentagem de remoção desses dois metais.

A Tabela 4.22 apresenta os resultados dos bloqueios dos grupos carboxílico e sulfonato para bioadsorção de cobre.

Tabela 4.22 – Comparação das porcentagens de remoção de cobre entre o bioadsorvente acidificado e os bioadsorventes esterificados para carboxílico e sulfonato.

Bioadsorvente	pH	Bioadsorção de cobre			
		% Remoção	Média	Desvio-padrão	Variância
Acidificado	5,0	87,25	87,49	0,34	0,12
Acidificado	5,0	87,73			
Esterificado - Carboxílico	5,0	75,22	73,66	2,20	4,83
Esterificado - Carboxílico	5,0	72,11			
Acidificado	2,0	16,76	16,27	0,69	0,48
Acidificado	2,0	15,78			
Esterificado - Sulfonato	2,0	12,43	13,46	1,46	2,13
Esterificado - Sulfonato	2,0	14,49			

Verifica-se que a esterificação do grupo carboxílico diminuiu a porcentagem de remoção de cobre em aproximadamente 16%. Esse valor sugere que 16% da remoção de cobre em pH 5,0 é devido aos grupos carboxílicos, enquanto 84% da remoção é devido a outros grupos funcionais, envolvendo outros mecanismos. Davis et al. (2003) indicaram que além do mecanismo de troca iônica, a complexação de metais também acontece nos bioadsorventes compostos por alga. Barros (2012) analisou os efeitos do bloqueio carboxílico na remoção de cobre a pH 4,0 pela macrófita *Azolla pinnata*. A esterificação dos grupos carboxílicos diminuiu em torno de 51% a capacidade de bioadsorção desse bioadsorvente.

A análise estatística do efeito do bloqueio do grupo carboxílico na remoção de cobre foi realizada, sendo os cálculos mostrados no Apêndice I. Como a condição da Equação 3.11 foi

RESULTADOS E DISCUSSÃO

verificada, conclui-se que o efeito do bloqueio do grupo carboxílico é estatisticamente significativo na remoção de cobre.

Quanto à esterificação dos grupos sulfonatos na Tabela 4.22, observa-se que a média da porcentagem de remoção de cobre diminuiu de 16,27% para 13,46% após o bloqueio desses grupos. Entretanto, os cálculos da análise estatística realizados no Apêndice I mostraram que a condição da Equação 3.11 não é verificada. Portanto, o efeito do bloqueio do grupo sulfonato não é significativo na porcentagem de remoção de cobre. De acordo com os resultados obtidos pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), os principais grupos responsáveis pela remoção do cobre são os carboxílicos e alcoólicos, enquanto grupos sulfonato e manurômico não apresentaram nenhuma influência. Dessa forma, os resultados dos efeitos dos bloqueios são corroborados pelos resultados do FTIR.

O efeito do bloqueio dos grupos carboxílico e sulfonato também foi avaliado na bioadsorção da prata, tendo seus valores apresentados na Tabela 4.23.

Tabela 4.23 – Comparação das porcentagens de remoção de prata entre o bioadsorvente acidificado e os bioadsorventes esterificados para carboxílico e sulfonato.

Bioadsorvente	pH	Bioadsorção de prata			
		% Remoção	Média	Desvio-padrão	Variância
Acidificado	5,0	64,16	65,84	2,38	5,64
Acidificado	5,0	67,52			
Esterificado - Carboxílico	5,0	57,31	58,48	1,66	2,75
Esterificado - Carboxílico	5,0	59,66			
Acidificado	2,0	6,34	5,99	0,48	0,23
Acidificado	2,0	5,65			
Esterificado - Sulfonato	2,0	3,78	4,16	0,53	0,28
Esterificado - Sulfonato	2,0	4,53			

Observa-se que a esterificação do grupo carboxílico diminuiu a porcentagem de remoção de prata em aproximadamente 11%, sugerindo assim que a remoção de prata em pH 5,0 também é devido a outros grupos funcionais, além do grupo carboxílico. Foi realizada a análise estatística do efeito do bloqueio do grupo carboxílico na remoção de prata, sendo os cálculos mostrados no Apêndice I. Como a condição da Equação 3.11 foi verificada, conclui-se que o efeito do bloqueio do grupo carboxílico é estatisticamente significativo na remoção de prata.

Quanto à esterificação dos grupos sulfonatos na Tabela 4.23, observa-se que a média da porcentagem de remoção de prata diminuiu de 5,99% para 4,16% após o bloqueio desses grupos.

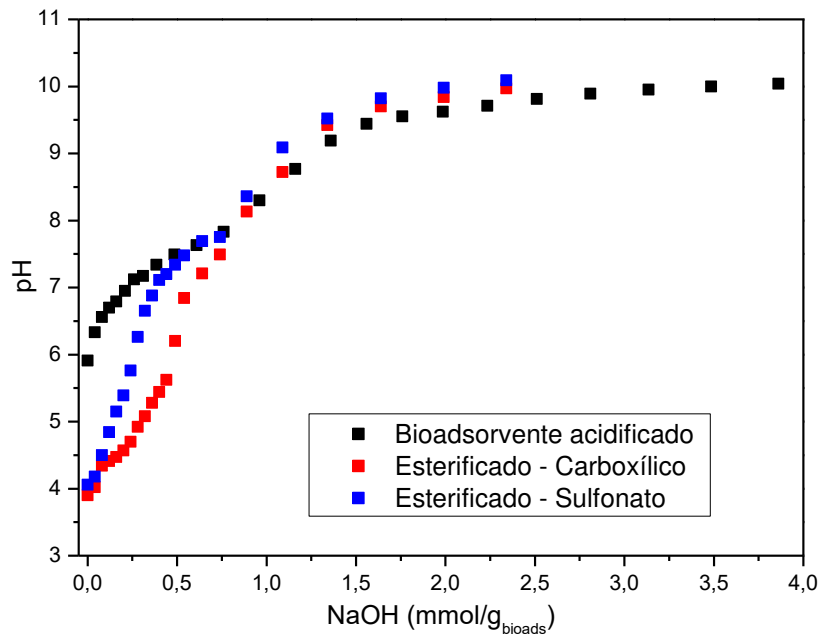
RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise estatística do efeito do bloqueio do grupo sulfonato na remoção de prata foi realizada, sendo os cálculos mostrados no Apêndice I. Como a condição da Equação 3.11 foi verificada, conclui-se que o efeito do bloqueio do grupo sulfonato é estatisticamente significativo na remoção de prata. De acordo com os resultados obtidos por FTIR, os principais grupos responsáveis pela remoção da prata são os carboxílicos, aminos e alcoólicos, enquanto grupos hidroxila, sulfonato e manurômico apresentam uma contribuição menos significativa na remoção desse metal. Dessa forma, os resultados dos efeitos dos bloqueios dos grupos carboxílico e sulfonato na remoção de prata são corroborados pelos resultados do FTIR.

4.8.4 Determinação dos grupos ácidos

Para determinar os grupos ácidos presentes na superfície do bioadsorvente, experimentos de titulação potenciométrica foram realizados com adição de NaOH. As curvas titulométricas irão apresentar comportamentos diferentes dependendo da quantidade e dos tipos de grupos funcionais presentes no bioadsorvente (YUN et al., 2001). Neste estudo, foram avaliados o bioadsorvente acidificado e o esterificado para grupos carboxílico e sulfonato. As curvas titulométricas desses bioadsorventes são mostradas na Figura 4.31.

Figura 4.31 – Curvas de titulação potenciométrica do bioadsorvente acidificado e dos bioadsorventes esterificados para grupos carboxílico e sulfonato.

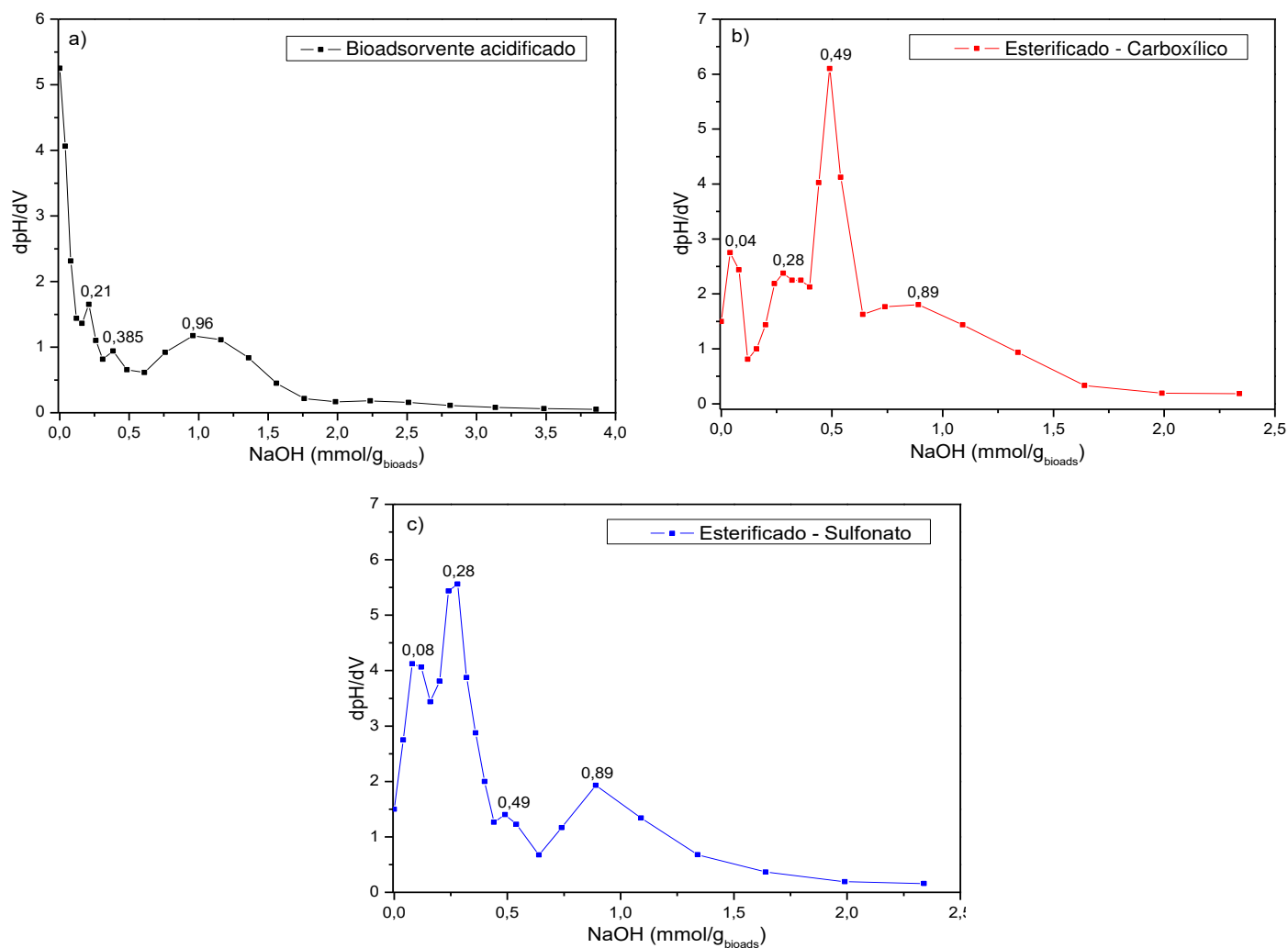


RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pela Figura 4.31, observa-se que as curvas titulométricas dos bioadsorventes esterificados se assemelham mais entre si do que a curva do bioadsorvente acidificado, indicando que as quantidades de grupos ácidos presentes nos dois bioadsorventes esterificados são próximas. Observa-se também que em valores de pH próximos de 10,0, a quantidade adicionada de NaOH não promove alterações no sistema, indicando, assim, que a quantidade total de ácidos foi neutralizada. Resultados similares foram encontrados na literatura para as algas *Sargassum filipendula* (BERTAGNOLLI, 2013) e *Pelvetia canaliculata* (BHATNAGAR et al., 2012).

Para determinar a quantidade de grupos ácidos nos bioadsorventes, foram indicados pontos de inflexão das três curvas da Figura 4.31, podendo ser visualizados na Figura 4.32.

Figura 4.32 – Curvas mostrando os pontos de inflexão derivados das curvas de titulação potenciométrica do a) bioadsorvente acidificado, b) bioadsorvente esterificado para grupos carboxílicos e c) bioadsorvente esterificado para grupos sulfonatos.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pela Figura 4.32, verifica-se que as curvas dos bioadsorventes esterificados apresentaram picos praticamente nos mesmos pontos, com exceção do primeiro pico, sugerindo que as quantidades de grupos ácidos nos dois bioadsorventes esterificados são aproximadamente iguais. A curva do bioadsorvente acidificado apresentou menos picos em relação as outras duas curvas. Isso se deve provavelmente ao pH inicial dos experimentos ser maior para a curva do bioadsorvente acidificado. Na Figura 4.31, quando o bioadsorvente acidificado é colocado em solução, o pH inicial é de aproximadamente 5,7, enquanto para os bioadsorventes esterificados, o pH inicial é próximo de 4,0. Por iniciar em um valor de pH maior, o bioadsorvente acidificado já apresentava alguns grupos ácidos neutralizados, enquanto os bioadsorventes esterificados neutralizaram esses grupos ácidos quando o pH aumentou para 6,0, refletindo assim no primeiro pico das duas curvas mostradas nas Figuras 4.32(b) e 4.32(c).

Os picos da Figura 4.32 estão relacionados com a neutralização de grupos funcionais ácidos. Na curva do bioadsorvente acidificado, os picos em 0,21; 0,385 e 0,96 representam a quantidade necessária para neutralizar grupos ácidos nos valores de pH iguais a 6,9; 7,3 e 8,3, respectivamente. Esses valores sugerem a identificação de grupos funcionais ácidos com valores de pK_a próximos de 6,9; 7,3 e 8,3. Os grupos funcionais dos dois primeiros picos não podem ser identificados pois muitos grupos funcionais apresentam valores de pK_a nessa região entre 6,9 e 7,3, como fosforila e imidazol (YUN et al., 2001), enquanto pK_a de 8,3 pode estar associado a grupos amino e sulfidril (HOLAN; VOLESKY, 1995).

Na curva do bioadsorvente esterificado para grupos carboxílicos, os picos em 0,04; 0,28; 0,49 e 0,89 foram encontrados nos valores de pH iguais a 4,0; 5,1; 6,2 e 8,1, respectivamente. O pico em pH 4,0 representa a neutralização de grupos carboxílicos, pois estes apresentam pK_a entre 3,5 e 5,0 (SHENG et al., 2004). Esse resultado indica que provavelmente ainda são encontrados grupos carboxílicos mesmo após a esterificação. A quantidade de grupos carboxílicos é baixa devido à pequena quantidade de NaOH ($0,04 \text{ mmol.g}^{-1}$) para neutralizar esses grupos. Quanto ao segundo e ao terceiro pico em pH 5,1 e 6,2, respectivamente, estes se devem à presença de proteínas encontradas nas algas (BHATNAGAR et al., 2012), enquanto o terceiro pico em 8,1 é associado a grupos sulfidril e amino (HOLAN; VOLESKY, 1995).

Com relação ao bioadsorvente esterificado para grupos sulfonatos, os picos em 0,08; 0,28; 0,49 e 0,89 foram encontrados nos valores de pH iguais a 4,5; 6,3; 7,3 e 8,3, respectivamente. O primeiro pico está associado a grupos carboxílicos, sendo necessário uma quantidade maior de

RESULTADOS E DISCUSSÃO

NaOH para neutralizar esses grupos ($0,08 \text{ mmol.g}^{-1}$) em comparação com o bioadsorvente esterificado para grupos carboxílicos ($0,04 \text{ mmol.g}^{-1}$). Em relação aos demais picos, esses se devem à presença de proteínas encontradas nas algas e aos grupos amino e sulfidril (BHATNAGAR et al., 2012; HOLAN; VOLESKY, 1995). Nesse caso, o resultado foi similar ao do bioadsorvente esterificado para grupos carboxílicos, indicando assim que os mesmos grupos ácidos responsáveis pela bioadsorção são encontrados nos dois bioadsorventes esterificados.

4.8.5 Massa específica e porosidade

As técnicas de porosimetria de mercúrio e picnometria a gás hélio foram utilizadas para determinar a massa específica aparente e real, respectivamente, do bioadsorvente acidificado pré-processo e do bioadsorvente acidificado após bioadsorção de cobre e prata.

A Tabela 4.24 apresenta os resultados obtidos a partir dessas duas técnicas.

Tabela 4.24 – Propriedades obtidas por porosimetria de mercúrio e picnometria a gás hélio para o bioadsorvente acidificado pré-processo e o bioadsorvente acidificado após bioadsorção de cobre e prata.

Propriedade	Bioadsorvente acidificado pré-processo	Bioadsorvente acidificado após bioadsorção de cobre	Bioadsorvente acidificado após bioadsorção de prata
Massa específica real (g.cm^{-3})	1,472	1,532	1,552
Massa específica aparente (g.cm^{-3})	0,881	0,964	0,932
Porosidade ϵ_p (%)	40,16	37,07	39,93

Observa-se que o aumento da massa específica aparente é maior após a bioadsorção do cobre, tendo seu valor aumentado de 0,881 para $0,964 \text{ g.cm}^{-3}$. Isso pode ser justificado pelo cálculo dessa propriedade ser feito utilizando o volume total do sólido, ou seja, não se desconsidera o volume dos poros vazios.

Quanto à massa específica real, verifica-se que o aumento foi maior após a bioadsorção da prata, tendo seu valor aumentado de 1,472 para $1,552 \text{ g.cm}^{-3}$. Nesse caso, o volume considerado é o volume real do sólido, ou seja, o volume total do sólido menos o volume de poros vazios. Provavelmente o volume de poros vazios após a bioadsorção da prata foi maior, o que resultou em um volume real menor e, conseqüentemente, uma massa específica real maior.

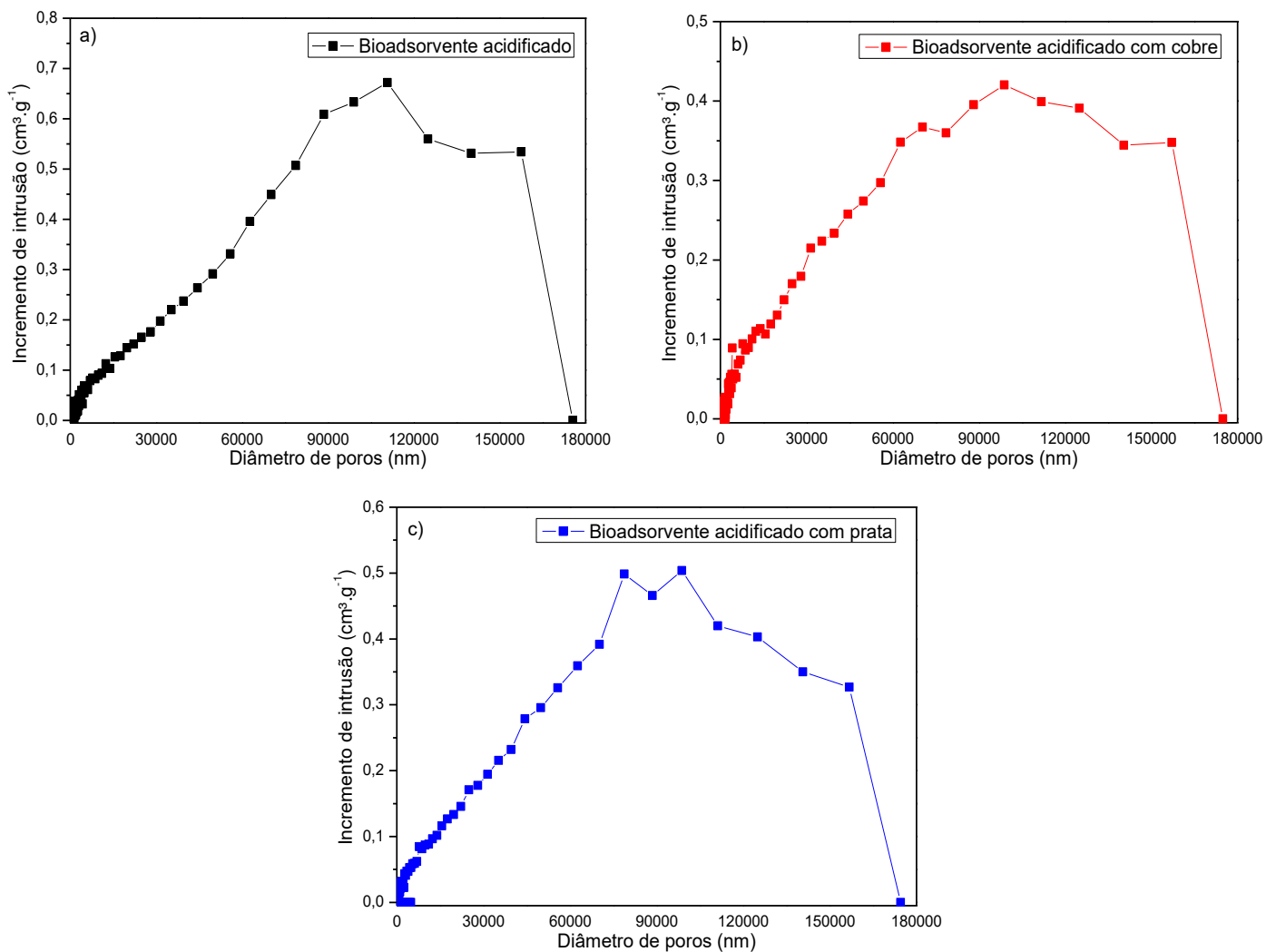
Quanto à porosidade, a alteração foi maior para o cobre, diminuindo de 40,16% para 37,07%, enquanto para prata, diminuiu para 39,93%. A diminuição é maior para o cobre

RESULTADOS E DISCUSSÃO

provavelmente devido a uma quantidade maior de íons de cobre preenchendo os poros vazios em relação aos íons de prata.

Na técnica de porosimetria de mercúrio também é possível obter a distribuição do tamanho de poros a partir do incremento de intrusão de mercúrio. Isso acontece devido à pressão aplicada para inserir mercúrio nos poros do bioadsorvente, e, à medida que essa pressão aumenta, poros cada vez menores vão sendo preenchidos por mercúrio. A Figura 4.33 mostra a distribuição de tamanho de poros no bioadsorvente acidificado e no bioadsorvente acidificado após bioadsorção de cobre e prata em função do incremento de intrusão de mercúrio.

Figura 4.33 – Gráficos da distribuição de tamanho de poros obtidos por porosimetria de mercúrio para o a) bioadsorvente acidificado, b) bioadsorvente acidificado após bioadsorção de cobre e c) bioadsorvente acidificado após bioadsorção de prata.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com a Figura 4.33, observa-se que a distribuição de tamanho de poros do bioadsorvente acidificado se manteve mesmo após a bioadsorção de cobre e prata. Além disso, verifica-se que há uma predominância de macroporos no bioadsorvente. De acordo com a IUPAC (2001), poros com larguras maiores que 50 nm são classificados como macroporos, poros com largura entre 2 e 50 nm são classificados como mesoporos, enquanto microporos são poros com largura menor que 2 nm (THOMMES et al., 2015).

A técnica de fisissorção de N₂ (BET) fornece o somatório dos valores de área superficial dos microporos e mesoporos, porém, de acordo com a porosimetria de mercúrio, o bioadsorvente é composto principalmente por macroporos, não sendo possível obter a área superficial pelo equipamento que apresenta essa técnica. Cardoso (2017) e Gonçalves (2016) utilizaram o mesmo bioadsorvente deste trabalho e obtiveram também poros na região de macroporos. O equipamento utilizado por eles que apresentava a técnica BET não foi capaz de detectar a área superficial pois o somatório das áreas superficiais foi menor que o limite de detecção do equipamento.

4.9 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS RESULTADOS

Na Tabela 4.25 são apresentados os principais resultados obtidos neste estudo associados aos objetivos específicos (OE) propostos.

Tabela 4.25 – Resumo dos principais resultados obtidos neste estudo.

OE	DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES REALIZADAS
a) e b)	O rendimento da obtenção do resíduo, o bioadsorvente deste estudo, a partir da extração do alginato foi de 46%, e a perda de massa após a acidificação do bioadsorvente foi de 20%.
c)	O estudo da especiação metálica definiu o valor de pH dos experimentos de bioadsorção, sendo igual a 5,0.
d) e h)	As curvas cinéticas demonstraram que a bioadsorção da prata apresentou um tempo maior para atingir o equilíbrio do que a do cobre. A acidificação do bioadsorvente causou uma pequena redução na capacidade de bioadsorção do cobre, enquanto para prata, houve um aumento nessa capacidade. Modelos cinéticos mostraram que a bioadsorção de cobre e prata podem ser descritas pelo modelo de pseudossegunda ordem e que a resistência em filme externo é a resistência dominante no processo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

e) e h)	<p>Isotermas de bioadsorção de cobre e prata em bioadsorvente acidificado apresentaram comportamentos favoráveis à bioadsorção. A capacidade de bioadsorção de cobre foi maior a 40 °C (3,580 mmol.g⁻¹), enquanto para prata, a capacidade de bioadsorção foi maior a 20 °C (2,916 mmol.g⁻¹). O modelo D-R foi o que melhor descreveu os dados experimentais dentre os modelos de isoterma. O estudo termodinâmico indicou que a bioadsorção de cobre é endotérmica e espontânea com mecanismos dissociativos, enquanto a bioadsorção de prata é exotérmica e espontânea com mecanismos associativos.</p>
f)	<p>Experimentos de avaliação da troca iônica mostraram que os metais leves sódio e cálcio são os principais metais liberados pela bioadsorção de cobre e prata, sendo observado assim o mecanismo de troca iônica. Parâmetros que caracterizam a força de ligação dos metais indicaram que a ligação da prata com os grupos funcionais apresentava um caráter mais covalente do que a ligação do cobre.</p>
g) e h)	<p>O estudo da bioadsorção de cobre e prata em sistema dinâmico de leito fixo mostrou que a remoção desses dois metais é favorecida pela menor vazão (0,5 mL.min⁻¹) e pela menor concentração inicial (1,0 mmol.L⁻¹). Dentre os modelos de curva de ruptura, o modelo de Yan <i>et al.</i> (2001) foi o mais preditivo.</p>
i), j) e k)	<p>Caracterizações dos bioadsorventes <i>in natura</i> e acidificado pré-processo mostraram que a acidificação torna a superfície do bioadsorvente menos rugosa e influencia grupos funcionais presentes no bioadsorvente. Caracterizações do bioadsorvente acidificado pós-processo mostraram que os principais grupos funcionais envolvidos na remoção de cobre e prata foram carboxílicos e alcoólicos, enquanto na remoção de prata, os principais responsáveis foram os grupos carboxílicos, alcoólicos e aminos. A esterificação do grupo carboxílico diminuiu em 16% e 11% a bioadsorção de cobre e prata, respectivamente, enquanto a esterificação do grupo sulfonato apenas diminuiu a capacidade de bioadsorção da prata. A determinação dos grupos ácidos mostrou que a quantidade de grupos ácidos presentes nos dois bioadsorventes esterificados eram próximas. As técnicas de porosimetria de mercúrio e picnometria a gás hélio indicaram um aumento da massa específica aparente e real após a bioadsorção de cobre e prata.</p>

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo geral avaliar a bioadsorção de cobre e prata em soluções aquosas diluídas utilizando como bioadsorvente o resíduo proveniente da extração sólido-líquido de alginato da alga marrom *Sargassum filipendula*.

O rendimento da obtenção do alginato e do resíduo foi em torno de 24% e 46% da massa inicial de alga, respectivamente, estando de acordo com os valores obtidos na indústria. A etapa de acidificação ocasionou uma perda de massa próxima de 20%.

Diagramas de especiação metálica mostraram que a precipitação de cobre ocorre em valores de pH maiores que 5,0, enquanto a precipitação de prata ocorre em valores de pH maiores que 9,0.

Ensaio cinéticos com os bioadsorventes *in natura* e acidificado mostraram que foi necessário um tempo médio de 60 minutos para a bioadsorção de cobre atingir o equilíbrio, enquanto para prata, foi necessário um tempo médio de 300 minutos. Observou-se um pico na curva cinética da bioadsorção de prata, estando relacionado ao mecanismo de troca iônica. A etapa de acidificação promoveu um aumento na capacidade de bioadsorção de prata, enquanto para cobre, houve apenas uma pequena redução na capacidade de bioadsorção. Modelos cinéticos demonstraram que a bioadsorção de cobre e prata foram descritas por uma cinética de pseudossegunda ordem. Modelo de difusão intrapartícula mostrou que os efeitos da camada limite são intensificados pelo aumento da concentração inicial dos dois metais. Modelo de Boyd resultou em valores de coeficiente de difusão efetiva (D_i) para os dois metais na ordem de 10^{-7} $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, indicando que a transferência de massa é controlada pela difusão em filme externo.

Ensaio de equilíbrio mostraram isotermas foram favoráveis à bioadsorção de cobre e prata em bioadsorvente acidificado nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C. A capacidade máxima de bioadsorção de cobre foi de 3,580 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ na maior temperatura (40 °C), enquanto para prata, a capacidade máxima de bioadsorção foi de 2,916 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ a 20 °C, estando de acordo com valores encontrados na literatura. O modelo D-R foi o que melhor se ajustou aos dados de equilíbrio das isotermas de cobre e prata.

O estudo termodinâmico da bioadsorção de cobre apresentou uma variação de entalpia (22,91 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) e de entropia (114, 98 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) positivas, indicando que o processo é

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

endotérmico com mecanismos dissociativos. Enquanto na bioadsorção de prata, a variação de entalpia ($-21,35 \text{ kJ.mol}^{-1}$) e de entropia ($-48,94 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) foram negativas, indicando que o processo é exotérmico com mecanismos associativos. Valores de energia de Gibbs (ΔG) da bioadsorção de cobre e prata foram negativas nas três temperaturas, indicando a viabilidade e espontaneidade do processo bioadsorptivo nas condições experimentais.

Os ensaios de avaliação da troca iônica na bioadsorção de cobre e prata mostraram íons sódio sendo liberados em maior quantidade, seguidos pelo cálcio e em menor proporção pelo magnésio e potássio. Parâmetros que caracterizam a força de ligação dos metais indicaram que os íons de prata formam ligações de caráter mais covalente do que os íons de cobre, sendo classificados como íons moles. Em relação aos íons de sódio e cálcio, o caráter de ligação é mais iônico, sendo caracterizados assim como íons duros.

Nos ensaios dinâmicos em leito fixo, a vazão ótima de operação foi de $0,5 \text{ mL.min}^{-1}$, tanto para bioadsorção de cobre como para prata, enquanto que o estudo do efeito da concentração inicial determinou uma maior remoção dos dois metais na concentração inicial de $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$. O modelo de Yan *et al.* (2001) foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Os espectros obtidos pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) dos bioadsorventes *in natura* e acidificado pré-processo mostraram que houve modificação de grupos funcionais presentes na superfície do bioadsorvente após a acidificação. Em relação aos espectros de FTIR do bioadsorvente acidificado após bioadsorção de cobre e prata, observou-se que os principais grupos responsáveis pela remoção de cobre foram os grupos carboxílicos e alcóolicos, enquanto para prata, os grupos carboxílicos, aminos e alcóolicos foram o que desempenharam função principal na remoção desse metal.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram que a superfície do bioadsorvente se tornou menos rugosa após a acidificação, provavelmente devido à remoção de compostos orgânicos remanescentes pelo ácido. O mapeamento dos metais cobre e prata na superfície do bioadsorvente acidificado por espectroscopia por energia dispersiva (EDX) mostrou que a bioadsorção de cobre e prata ocorre de forma homogênea na superfície. A composição química do bioadsorvente acidificado obtida por EDX mostrou que a acidificação diminuiu a porcentagem de sódio na superfície, enquanto após a bioadsorção de cobre e prata, houve redução significativa dos elementos cálcio, magnésio, alumínio e, principalmente, sódio.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os ensaios de bloqueio dos grupos carboxílico mostraram que esses grupos são responsáveis por 16% e 11% da remoção de cobre e prata, respectivamente, enquanto os ensaios de bloqueio dos grupos sulfonato mostraram que esses grupos influenciam apenas na remoção da prata. Os ensaios de determinação dos grupos ácidos mostraram que a esterificação dos grupos carboxílicos e sulfonatos diminuíram a porcentagem de grupos ácidos em relação ao bioadsorvente não esterificado e que grupos funcionais encontrados no bioadsorvente esterificado para carboxílico foram os mesmos encontrados no bioadsorvente esterificado para sulfonato.

As análises de porosimetria de mercúrio e picnometria a gás hélio indicaram um aumento da massa específica aparente e real após a bioadsorção de cobre e prata. Quanto à porosidade, o valor pré-processo obtido foi de 40,16% e, após a bioadsorção de cobre e prata, esse valor diminuiu para 37,07% e 39,93%, respectivamente. A distribuição do tamanho de poros obtida por porosimetria de mercúrio mostrou que há uma predominância de macroporos no bioadsorvente.

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, verifica-se que o material é um bioadsorvente promissor na remoção de cobre e prata em soluções aquosas diluídas, podendo ser utilizado como tratamento de polimento de efluentes contaminados. A acidificação desse material mostrou-se também como uma técnica vantajosa pois aumentou a capacidade de bioadsorção de prata e possibilitou um maior controle do pH dos experimentos bioadsorptivos.

5.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade ao presente trabalho, são sugeridos os seguintes temas:

- Bioadsorção binária de cobre e prata em soluções aquosas diluídas utilizando o bioadsorvente acidificado deste trabalho;
- Realizar um estudo de regeneração do bioadsorvente em leito fixo e um estudo de recuperação desses dois íons metálicos utilizando diversos eluentes;
- Realizar diversas modificações superficiais, tanto físicas como químicas, e comparar os resultados com a modificação ácida realizada neste trabalho;
- Avaliar a viabilidade econômica da utilização do bioadsorvente acidificado em larga escala.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADERHOLD, D.; WILLIAMS, C. J.; EDYVEAN, R. G. J. The removal of heavy-metal ions by seaweeds and their derivatives. **Bioresource Technology**, v. 58, n. 1, p. 1–6, 1996.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability**. Springer Netherlands, 2012.
- ALMEIDA NETO, A. F.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. Cu(II) adsorption on modified bentonitic clays: different isotherm behaviors in static and dynamic systems. **Materials Research**, v. 15, n. 1, p. 114–124, 2012.
- ARICA, M. Y.; BAYRAMOĞLU, G.; YILMAZ, M.; BEKTAŞ, S.; GENÇ, Ö. Biosorption of Hg²⁺, Cd²⁺, and Zn²⁺ by Ca-alginate and immobilized wood-rotting fungus *Funalia trogii*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 109, n. 1–3, p. 191–199, 2004.
- ARICA, M. Y.; TÜZÜN, I.; YALÇIN, E.; INCE, Ö.; BAYRAMOĞLU, G. Utilisation of native, heat and acid-treated microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* preparations for biosorption of Cr(VI) ions. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 7, p. 2351–2358, 2005.
- 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, n. PC, p. 492–503, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.02.017>>.
- BARAHONA, T.; ENCINAS, M. V.; IMARAI, M.; MANSILLA, A.; MATSUHIRO, B.; TORRES, R.; VALENZUELA, B. Bioactive polysaccharides from marine algae. **Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre**, v. 4, n. 2, p. 125–138, 2014.
- BARROS, A. M. **BIOADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS ÍONS Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺ PELA MACRÓFITA AQUÁTICA AZOLLA PINNATA**. 2012. 2012.
- BERTAGNOLLI, C. **Bioadsorção de cromo na alga *Sargassum filipendula* e em seus derivados**. 2013. UNICAMP, Campinas, 2013.
- BERTAGNOLLI, C.; DA SILVA, M. G. C.; GUIBAL, E. Chromium biosorption using the residue of alginate extraction from *Sargassum filipendula*. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 362–371, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.024>>.
- BERTAGNOLLI, C.; ESPINDOLA, A. P. D. M.; KLEINÜBING, S. J.; TASIC, L.; SILVA, M. G. C. Da. *Sargassum filipendula* alginate from Brazil: Seasonal influence and characteristics.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 619–623, 2014a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.024>>.
- BERTAGNOLLI, C.; UHART, A.; DUPIN, J. C.; DA SILVA, M. G. C.; GUIBAL, E.; DESBRIERES, J. Biosorption of chromium by alginate extraction products from *Sargassum filipendula*: Investigation of adsorption mechanisms using X-ray photoelectron spectroscopy analysis. **Bioresource Technology**, v. 164, p. 264–269, 2014b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.103>>.
- BHATNAGAR, A.; VILAR, V. J. P.; FERREIRA, C.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Optimization of nickel biosorption by chemically modified brown macroalgae (*Pelvetia canaliculata*). **Chemical Engineering Journal**, v. 193–194, p. 256–266, 2012.
- BOLD, H. C.; WYNNE, M. J. **Introduction to the algae: structure and reproduction**. Prentice-Hall, 1985.
- BONATE, P. L. **Pharmacokinetic and Pharmacodynamic Modeling and Simulation**. Springer. 2nd Edition. 2011
- BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERS, L. S. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics1. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, n. 11, p. 2836–2848, 1947. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja01203a066>>.
- BUFFLE, J.; CHALMERS, R. A.; MASSON, M. R.; MIDGLEY, D. **Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach**. E. Horwood, 1988.
- BULGARIU, D.; BULGARIU, L. Potential use of alkaline treated algae waste biomass as sustainable biosorbent for clean recovery of cadmium(II) from aqueous media: Batch and column studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 4525–4533, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.05.124>>.
- BUTTERMAN, B. W. C.; HILLIARD, H. E. Silver. **U.S. Geological survey**, p. 40, 2005.
- CALVET, R. **Adsorption of organic chemicals in soils**. **Environmental Health Perspectives**, nov. 1989. .
- CANTUARIA, M. L.; ALMEIDA NETO, A. F.; NASCIMENTO, E. S.; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of silver from aqueous solution onto pre-treated bentonite clay: Complete batch system evaluation. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 1112–1121, 2016.
- CARDOSO, S. L. **Avaliação do resíduo de extração sólido-líquida de alginato da alga**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Sargassum filipendula para bioadsorção de íons metálicos (Zn²⁺) em soluções aquosas diluídas.** 2017. UNICAMP, Campinas, 2017. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/322250/1/Cardoso_SauloLuiz_M.pdf>.
- CARDOSO, S. L.; COSTA, C. S. D.; NISHIKAWA, E.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Biosorption of toxic metals using the alginate extraction residue from the brown algae *Sargassum filipendula* as a natural ion-exchanger. **Journal of Cleaner Production**, v. 165, p. 491–499, 2017.
- CARDOSO, S. L.; MOINO, B. P.; COSTA, C. S. D.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Evaluation of Metal Affinity of Ag⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ in Residue of Double Alginate Extraction from *Sargassum filipendula* Seaweed. **Chemical Engineering Transactions**, v. 52, p. 1027–1032, 2016.
- CECHINEL, M. A. P.; MAYER, D. A.; POZDNIAKOVA, T. A.; MAZUR, L. P.; BOAVENTURA, R. A. R.; DE SOUZA, A. A. U.; DE SOUZA, S. M. A. G. U.; VILAR, V. J. P. Removal of metal ions from a petrochemical wastewater using brown macro-algae as natural cation-exchangers. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 1–15, 2016.
- CHEN, C.; WEN, D.; WANG, J. Cellular surface characteristics of *Saccharomyces cerevisiae* before and after Ag(I) biosorption. **Bioresource Technology**, v. 156, p. 380–383, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.065>>.
- CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias.** 2. ed. Belo Horizonte - MG: DESA/UFMG, 1997.
- CLARK, R. M. Evaluating the Cost and Performance of Field-Scale Granular Activated Carbon Systems. **Environmental Science and Technology**, v. 21, n. 6, p. 573–580, 1987.
- COSTA, C. S. D.; CARDOSO, S. L.; NISHIKAWA, E.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C.; MOINO, B. P.; COSTA, C. S. D.; SILVA, M. G. C.; MELISSA, G.; VIEIRA, A. Characterization of the residue from double alginate extraction from *Sargassum filipendula* seaweed. **Chemical Engineering Transactions**, v. 52, p. 133–138, 2016.
- DANG, V. B. H.; DOAN, H. D.; DANG-VU, T.; LOHI, A. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 211–219, 2009.
- DAS, D.; DAS, N.; MATHEW, L. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of Ag(I) from aqueous solution by macrofungus *Pleurotus platypus*. **Journal of**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Hazardous Materials**, v. 184, n. 1–3, p. 765–774, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.105>>.
- DAS, N. Recovery of precious metals through biosorption - A review. **Hydrometallurgy**, v. 103, n. 1–4, p. 180–189, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.016>>.
- DAS, N.; VIMALA, R.; KARTHIKA, P. Biosorption of heavy metals - An overview. **Indian Journal of Biotechnology**, v. 7, n. 2, p. 159–169, 2008.
- 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.
- DENG, S.; TING, Y. P. Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II). **Water Research**, v. 39, n. 10, p. 2167–2177, 2005.
- DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. Imperial College Press, 1998.
- DONIA, A. M.; ATIA, A. A.; ELWAKEEL, K. Z. Recovery of gold(III) and silver(I) on a chemically modified chitosan with magnetic properties. **Hydrometallurgy**, v. 87, n. 3–4, p. 197–206, 2007.
- DRAGET, K. I.; SMIDSRØD, O.; SKJÅK-BRÆK, G. Alginates from Algae. **Biopolymers Online**, p. 215–224, 2005. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/3527600035.bpol6008>>.
- 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.
- DURSUN, A. Y. A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 28, n. 2, p. 187–195, 2006.
- ECKELMAN, M. J.; GRAEDEL, T. E. Silver emissions and their environmental impacts: A multilevel assessment. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 17, p. 6283–6289, 2007.
- FOMINA, M.; GADD, G. M. Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 3–14, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.102>>.
- FOUREST, E.; VOLESKY, B. Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*. **Environmental Science and Technology**, v. 30, n. 1, p. 277–282, 1996.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FREITAS, E. D. **Adsorção competitiva de íons prata e cobre em argila bentonítica**. 2016. UNICAMP, 2016.
- FREITAS, E. D.; CARMO, A. C. R.; ALMEIDA NETO, A. F.; VIEIRA, M. G. A. Binary adsorption of silver and copper on Verde-lodo bentonite: Kinetic and equilibrium study. **Applied Clay Science**, v. 137, p. 69–76, 2017.
- FU, Y.; LI, S.; ZHU, H.; JIANG, R.; YIN, L. Biosorption of copper (II) from aqueous solution by mycelial pellets of *Rhizopus oryzae*. **African Journal of Biotechnology**, v. 11, n. 6, p. 1403–1411, 2012.
- FUKS, L.; FILIPIUK, D.; MAJDAN, M. Transition metal complexes with alginate biosorbent. **Journal of Molecular Structure**, v. 792–793, p. 104–109, 2006.
- GADD, G. M. Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84, n. 1, p. 13–28, 2009.
- GARDEA-TORRESDEY, J. L.; BECKER-HAPAK, M. K.; HOSEA, J. M.; DARNALL, D. W. Effect of Chemical Modification of Algal Carboxyl Groups on Metal Ion Binding. **Environmental Science and Technology**, v. 24, n. 9, p. 1372–1378, 1990.
- GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Separation Process Principles: Includes Unit Operations**. Prentice Hall Professional Technical Reference, 2003.
- GHORBANI, F.; YOUNESI, H.; GHASEMPOURI, S. M.; ZINATIZADEH, A. A.; AMINI, M.; DANESHI, A. Application of response surface methodology for optimization of cadmium biosorption in an aqueous solution by *Saccharomyces cerevisiae*. **Chemical Engineering Journal**, v. 145, n. 2, p. 267–275, 2008.
- GIRARDI, F.; HACKBARTH, F. V.; DE SOUZA, S. M. A. G. U.; DE SOUZA, A. Ô. A. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Marine macroalgae *Pelvetia canaliculata* (Linnaeus) as natural cation exchanger for metal ions separation: a case study on copper and zinc ions removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 247, p. 320–329, 2014.
- GOEL, J.; KADIRVELU, K.; RAJAGOPAL, C.; GARG, V. K. Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, n. 1–3, p. 211–220, 2005.
- GOMES, N. C. M.; ROSA, C. A.; PIMENTEL, P. F.; MENDONÇA-HAGLER, L. C. S. Uptake of free and complexed silver ions by different strains of *Rhodotorula mucilaginosa*. **Brazilian**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Journal of Microbiology, v. 33, n. 1, p. 62–66, 2002.

GONÇALVES, B. P. M. **Bioadsorção de níquel em resíduo da extração de alginato de alga marinha**. 2016. UNICAMP, Campinas, 2016.

GÓRKA, A.; ZAMORSKA, J.; ANTOS, D. Coupling ion exchange and biosorption for copper(II) removal from wastewaters. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 6, p. 3494–3502, 2011.

HACKBARTH, F. V.; GIRARDI, F.; DE SOUZA, A. A. U.; SANTOS, J. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P.; DE SOUZA, S. M. A. G. U. Ion exchange prediction model for multi-metal systems obtained from single-metal systems using the macroalga *Pelvetia canaliculata* (Phaeophyceae) as a natural cation exchanger. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 694–705, 2015.

HANBALI, M.; HOLAIL, H.; HAMMUD, H. Remediation of lead by pretreated red algae: adsorption isotherm, kinetic, column modeling and simulation studies. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 7, n. 4, p. 342–358, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/17518253.2014.955062>>.

HE, J.; CHEN, J. P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 67–78, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.068>>.

HILL, C. G. **An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design**. Wiley, 1977.

HILLS JR., C. G. **An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design**. Madison, Wisconsin: John Wiley & Sons, Inc., 1977.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HOLAN, Z. R.; VOLESKY, B. Biosorption of Heavy Metals: Review. **Biotechnology Progress**, v. 11, p. 235–250, 1995.

KARTHIKEYAN, S.; BALASUBRAMANIAN, R.; IYER, C. S. P. Evaluation of the marine algae *Ulva fasciata* and *Sargassum* sp. for the biosorption of Cu(II) from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 2, p. 452–455, 2007.

KLEINÜBING, S. J. **Bioadsorção competitiva dos íons níquel e cobre em alginato e alga marinha *Sargassum filipendula***. 2009. UNICAMP, Campinas, 2009.

KLEINÜBING, S. J.; GAI, F.; BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C. da. Extraction of alginate

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- biopolymer present in marine alga sargassum filipendula and bioadsorption of metallic ions. **Materials Research**, v. 16, n. 2, p. 481–488, 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392013000200025&lng=en&tlng=en>.
- KOH, J. H.; WANKAT, P. C.; WANG, N. H. L. Pore and Surface Diffusion and Bulk-Phase Mass Transfer in Packed and Fluidized Beds. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 1, p. 228–239, 1998.
- KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. **Trends in Biotechnology**, v. 16, n. 7, p. 291–300, 1998.
- LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe. Bihang TillKungligaSvenskaVetenskaps-akademiens. **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.
- LI, L.; HU, Q.; ZENG, J.; QI, H.; ZHUANG, G. Resistance and biosorption mechanism of silver ions by *Bacillus cereus* biomass. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 1, p. 108–111, 2011.
- LIN, X.; LI, R.; WEN, Q.; WU, J.; FAN, J.; JIN, X.; QIAN, W.; LIU, D.; CHEN, X.; CHEN, Y.; XIE, J.; BAI, J.; YING, H. Experimental and modeling studies on the sorption breakthrough behaviors of butanol from aqueous solution in a fixed-bed of KA-I resin. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 18, n. 2, p. 223–233, 2013.
- LODEIRO, P.; HERRERO, R.; VICENTE, M. E. S. de. The use of protonated *Sargassum muticum* as biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 244–253, 2006.
- MACKIE, W. Semi-quantitative estimation of the composition of alginates by infra-red spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 20, n. 2, p. 413–415, 1971.
- MALIK, A. Metal bioremediation through growing cells. **Environment International**, v. 30, n. 2, p. 261–278, 2004.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw-Hill, 2005.
- MCHUGH, D. J. **A Guide to the Seaweed Industry**. FAO Fisheries Technical Paper. 2003.
- MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K.; WITEK-KROWIAK, A. State of the art for the biosorption

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

process - A review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 170, n. 6, p. 1389–1416, 2013.

MICHELSEN, D. L. **Removal of Soluble Mercury from Waste Water by Complexing Techniques**. Virginia Water Resources Research Center, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1975.

MORGA, M.; ADAMCZYK, Z.; OCWIEJA, M. Stability of silver nanoparticle monolayers determined by in situ streaming potential measurements. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 11, 2013.

MURTHY, V KRISHNA, SABAT SASMITA ,R V KAVITHA, GOPIKA NAIR,MEGHA GANESH, NIRANJANA CHANDROTH. Biosorption: An Eco-Friendly Technique for the Removal of Heavy Metals. **Indian Journal of Applied Research**, v. 2, n. 3, p. 1–8, 2012.

NAJA, G.; MURPHY, V.; VOLESKY, B. Biosorption, Metals. **Encyclopedia of Industrial Biotechnology**, p. 1–29, 2010.

NAJA, G.; VOLESKY, B. Multi-metal biosorption in a fixed-bed flow-through column. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 281, n. 1–3, p. 194–201, 2006.

NAJA, G.; VOLESKY, B. The Mechanism of Metal Cation and Anion Biosorption. In: KOTRBA, P.; MACKOVA, M.; MACEK, T. (Ed.). **Microbial Biosorption of Metals**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011. p. 19–58.

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (Hevea brasiliensis) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 10, p. 1168–1176, 2008. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62205-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62205-6)>.

NISHIKAWA, E. **Bioadsorção de cádmio em resíduo da extração de alginato da alga marinha Sargassum filipendula**. 2017. UNICAMP, Campinas, 2017.

NISHIKAWA, E.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Cadmium biosorption by alginate extraction waste and process overview in Life Cycle Assessment context. **Journal of Cleaner Production**, v. 178, p. 166–175, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.025>>.

OLIVEIRA, M. F. **Avaliação da argila verde-lodo calcinada como adsorvente na remoção de cafeína**. 2018. UNICAMP, Campinas, 2018.

ÖZTÜRK, A. Removal of nickel from aqueous solution by the bacterium *Bacillus thuringiensis*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1–2, p. 518–523, 2007.
- PARK, D.; YUN, Y.-S.; PARK, J. M. The past, present, and future trends of biosorption. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 15, n. 1, p. 86–102, 2010. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s12257-009-0199-4>>.
- PONNUSAMI, V.; RAJAN, K. S.; SRIVASTAVA, S. N. Application of film-pore diffusion model for methylene blue adsorption onto plant leaf powders. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 236–242, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.052>>.
- 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, n. 2, p. 189–197, 1999.
- RAKHSHAEI, R.; GIAHI, M.; POURAHMAD, A. Studying effect of cell wall's carboxyl-carboxylate ratio change of *Lemna minor* to remove heavy metals from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 165–173, 2009.
- RIEMAN, W.; WALTON, H. F. **Ion exchange in analytical chemistry**. Pergamon Press, 1970.
- ROMERA, E.; GONZÁLEZ, F.; BALLESTER, A.; BLÁZQUEZ, M. L.; MUÑOZ, J. A. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 17, p. 3344–3353, 2007.
- ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G.; SING, K. S. W. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. Elsevier Science, 2013.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. Wiley, 1984.
- SAHA, P.; CHOWDHURY, S. **Insight Into Adsorption Thermodynamics**. INTECH Open Access Publisher, 2011.
- SANTOS, M. S. dos; YAMANAKA, H. T.; PACHECO, C. E. M. Bijuterias: Série P+L. p. 11–50, 2005. Disponível em: <<http://consumosustentavel.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/39/2013/11/bijuterias.pdf>>.
- SCHIEWER, S. **Multi-metal ion exchange in biosorption**. 1996. 1996.
- SCHIEWER, S.; VOLESKY, B. Biosorption Processes for Heavy Metal Removal. In: **Environmental Microbe-Metal Interactions**. Amer. Soc. of Microbiology, 2000a. p. 329–362.
- SCHIEWER, S.; VOLESKY, B. Biosorption by Marine Algae. In: VALDES, J. J. (Ed.). **Bioremediation**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2000b. p. 139–169.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SHENG, P. X.; TING, Y. P.; CHEN, J. P.; HONG, L. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: Characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, n. 1, p. 131–141, 2004.
- SILVA, T. L.; SILVA, A. C.; VIEIRA, M. G. A.; GIMENES, M. L.; SILVA, M. G. C. Biosorption study of copper and zinc by particles produced from silk sericin – alginate blend: evaluation of blend proportion and thermal cross-linking process in particles production. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, n. July, p. 1470–1478, 2016.
- SOTIRELIS, N. P.; CHRYSIKOPOULOS, C. V. Interaction Between Graphene Oxide Nanoparticles and Quartz Sand. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 22, p. 13413–13421, 2015. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.5b03496>>.
- SYED, S. Silver recovery aqueous techniques from diverse sources: Hydrometallurgy in recycling. **Waste Management**, v. 50, p. 234–256, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.02.006>>.
- TEIXEIRA, R. N. P.; SOUSA NETO, V. O.; OLIVEIRA, J. T.; OLIVEIRA, T. C.; MELO, D. Q.; SILVA, M. A. A.; NASCIMENTO, R. F. Study on the use of roasted barley powder for adsorption of Cu^{2+} ions in batch experiments and in fixed-bed columns. **BioResources**, v. 8, n. 3, p. 3556–3573, 2013.
- TESSON, B.; GENET, M. J.; FERNANDEZ, V.; DEGAND, S.; ROUXHET, P. G.; MARTIN-JÉZÉQUEL, V. Surface chemical composition of diatoms. **ChemBioChem**, v. 10, n. 12, p. 2011–2024, 2009.
- THOMAS, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 10, p. 1664–1666, 1944.
- THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Processes and cycles**. Adsorption Technology & Design, 1998.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- TORRES, M. R.; SOUSA, A. P. A.; SILVA FILHO, E. A. T.; MELO, D. F.; FEITOSA, J. P. A.; DE PAULA, R. C. M.; LIMA, M. G. S. Extraction and physicochemical characterization of *Sargassum vulgare* alginate from Brazil. **Carbohydrate Research**, v. 342, n. 14, p. 2067–2074,

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

2007.

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer Operations**. McGraw-Hill, 1980.

TSUI, M. T. K.; CHEUNG, K. C.; TAM, N. F. Y.; WONG, M. H. A comparative study on metal sorption by brown seaweed. **Chemosphere**, v. 65, n. 1, p. 51–57, 2006.

UNUABONAH, E. I.; EL-KHAIARY, M. I.; OLU-OWOLABI, B. I.; ADEBOWALE, K. O. Predicting the dynamics and performance of a polymer-clay based composite in a fixed bed system for the removal of lead (II) ion. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 8, p. 1105–1115, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2011.11.009>>.

USLU, G.; TANYOL, M. Equilibrium and thermodynamic parameters of single and binary mixture biosorption of lead(II) and copper(II) ions onto *Pseudomonas putida*: Effect of temperature. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, n. 1–3, p. 87–93, 2006.

VEGLIÒ, F.; BEOLCHINI, F. Removal of metals by biosorption: a review. **Hydrometallurgy**, v. 44, n. 3, p. 301–316, 1997. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X9600059X>>.

VIEGAS, R. M. C.; CAMPINAS, M.; COSTA, H.; ROSA, M. J. How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes. **Adsorption**, v. 20, n. 5–6, p. 737–746, 2014.

VIEIRA, M. G. A.; NETO, A. F. A.; GIMENES, M. L.; DA SILVA, M. G. C. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 362–371, 2010.

VIEIRA, R. H. S. F.; VOLESKY, B. Biosorption: a solution to pollution? **International Microbiology**, v. 3, n. 1, p. 17–24, 2000.

VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. **Journal of Environmental Management**, v. 160, p. 283–296, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.06.030>>.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 12, p. 1411–1419, 2006.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PRABU, D. Potential of *Sargassum wightii* biomass for copper(II) removal from aqueous solutions: Application of different mathematical models to batch and

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- continuous biosorption data. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 558–564, 2006.
- VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y. S. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 266–291, 2008.
- VOLESKY, B. **Biosorption of Heavy Metals**. Taylor & Francis, 1990.
- VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2–3, p. 203–216, 2001.
- WANG, J.; CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 2, p. 195–226, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.002>>.
- WANG, L.; XING, R.; LIU, S.; YU, H.; QIN, Y.; LI, K.; FENG, J.; LI, R.; LI, P. Recovery of silver (I) using a thiourea-modified chitosan resin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1–3, p. 577–582, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.072>>.
- WANG, Y.; MA, X.; LI, Y.; LI, X.; YANG, L.; JI, L.; HE, Y. Preparation of a novel chelating resin containing amidoxime-guanidine group and its recovery properties for silver ions in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 394–400, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.143>>.
- YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T.; CHEN, M. A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. **Adsorption Science & Technology**, v. 19, n. 1, p. 25–43, 2001. Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/10.1260/0263617011493953>>.
- YANG, J.; VOLESKY, B. Cadmium biosorption rate in protonated Sargassum biomass. **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 5, p. 751–757, 1999.
- YANG, K.; XING, B. Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application. **Chemical reviews**, v. 110, n. 10, p. 5989–6008, 2010.
- YUN, Y. S.; PARK, D.; PARK, J. M.; VOLESKY, B. Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 21, p. 4353–4358, 2001.
- ZANG, T.; CHENG, Z.; LU, L.; JIN, Y.; XU, X.; DING, W.; QU, J. Removal of Cr(VI) by modified and immobilized *Auricularia auricula* spent substrate in a fixed-bed column. **Ecological Engineering**, v. 99, p. 358–365, 2017.
- ZERAATKAR, A. K.; AHMADZADEH, H.; TALEBI, A. F.; MOHEIMANI, N. R.; MCHENRY, M. P. Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Journal of Environmental Management, v. 181, p. 817–831, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.059>>.

ZHANG, W.; DONG, L.; YAN, H.; LI, H.; JIANG, Z.; KAN, X.; YANG, H.; LI, A.; CHENG, R. Removal of methylene blue from aqueous solutions by straw based adsorbent in a fixed-bed column. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 2, p. 429–436, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.001>>.

ZINICOVSCAIA, I.; CEPOI, L.; CHIRIAC, T.; MITINA, T.; GROZDOV, D.; YUSHIN, N.; CULICOV, O. Application of *Arthrospira (Spirulina) platensis* biomass for silver removal from aqueous solutions. **International Journal of Phytoremediation**, v. 19, n. 11, p. 1053–1058, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/15226514.2017.1319332>>.

APÊNDICE I

Os cálculos abaixo foram feitos para determinar se os efeitos dos bloqueios dos grupos carboxílico e sulfonato são significativos na remoção de cobre e prata.

- **Avaliação estatística do efeito do bloqueio do grupo carboxílico na remoção de cobre**

Para avaliar a significância estatística do efeito do bloqueio do grupo carboxílico na remoção de cobre, foram calculados a variância conjunta dos ensaios antes e após o bloqueio (Equação 3.8), o erro padrão associado ao efeito do bloqueio (Equação 3.9) e a média associada ao efeito do bloqueio (Equação 3.10). Também foi calculado o valor da variável t de Student com 2 graus de liberdade e 95% de confiança multiplicado pelo erro padrão associado ao efeito do bloqueio do grupo carboxílico.

$$s_{conjunta}^2 = \frac{(1 \times s_1) + (1 \times s_2)}{1 + 1} = \frac{(1 \times 0,12) + (1 \times 4,83)}{1 + 1} = \frac{4,95}{2} = 2,48 \quad (1)$$

$$s(efeito) = \sqrt{\frac{s_{conjunta}^2}{2}} = \sqrt{\frac{2,48}{2}} = 1,11 \quad (2)$$

$$t_{2,95\%} \times s(efeito) = 4,303 \times 1,11 = 4,78 \quad (3)$$

$$Média(bloqueio) = Média_1 - Média_2 = 87,49 - 73,66 = 13,83 \quad (4)$$

O bloqueio só será estatisticamente significativo se a condição da Equação 3.11 for verificada. Como o resultado obtido em (4) foi maior que o resultado obtido em (3), ou seja, $13,83 > 4,78$, então conclui-se que o efeito do bloqueio do grupo carboxílico é estatisticamente significativo na remoção de cobre, com 95% de confiança.

- **Avaliação estatística do efeito do bloqueio do grupo sulfonato na remoção de cobre**

Para determinar se o efeito do bloqueio do grupo sulfonato é estatisticamente significativo na remoção de cobre, é realizada a mesma análise feita acima para o efeito do bloqueio dos grupos carboxílicos na remoção de cobre. Dessa forma:

$$s_{conjunta}^2 = \frac{(1 \times s_1) + (1 \times s_2)}{1 + 1} = \frac{(1 \times 0,48) + (1 \times 2,13)}{1 + 1} = \frac{2,61}{2} = 1,31 \quad (5)$$

$$s(efeito) = \sqrt{\frac{s_{conjunta}^2}{2}} = \sqrt{\frac{1,31}{2}} = 0,81 \quad (6)$$

$$t_{2,95\%} \times s(efeito) = 4,303 \times 0,81 = 3,49 \quad (7)$$

$$Média(bloqueio) = Média_1 - Média_2 = 16,27 - 13,46 = 2,81 \quad (8)$$

A condição da Equação 3.11 não foi verificada, pois o resultado obtido em (8) foi menor que o resultado obtido em (7), ou seja, $2,81 < 349$. Dessa forma, conclui-se que o efeito do bloqueio do grupo sulfonato não é estatisticamente significativo na remoção de cobre, com 95% de confiança.

• **Avaliação estatística do efeito do bloqueio do grupo carboxílico na remoção de prata**

Para determinar se o efeito do bloqueio do grupo carboxílico é estatisticamente significativo na remoção de prata, são realizadas as mesmas análises feitas acima. Dessa forma:

$$s_{conjunta}^2 = \frac{(1 \times s_1) + (1 \times s_2)}{1 + 1} = \frac{(1 \times 5,64) + (1 \times 2,75)}{1 + 1} = \frac{8,39}{2} = 4,20 \quad (9)$$

$$s(efeito) = \sqrt{\frac{s_{conjunta}^2}{2}} = \sqrt{\frac{4,20}{2}} = 1,45 \quad (10)$$

$$t_{2,95\%} \times s(efeito) = 4,303 \times 1,45 = 6,24 \quad (11)$$

$$Média(bloqueio) = Média_1 - Média_2 = 65,84 - 58,48 = 7,36 \quad (12)$$

A condição da Equação 3.11 foi verificada, pois o resultado obtido em (12) foi maior que o resultado obtido em (11), ou seja, $7,36 > 6,24$. Dessa forma, conclui-se que o efeito do bloqueio do grupo carboxílico é estatisticamente significativo na remoção de prata, com 95% de confiança.

• **Avaliação estatística do efeito do bloqueio do grupo sulfonato na remoção de prata**

Para determinar se o efeito do bloqueio do grupo sulfonato é estatisticamente significativo na remoção de prata, são realizadas as mesmas análises feitas acima. Dessa forma:

$$s_{conjunta}^2 = \frac{(1 \times s_1) + (1 \times s_2)}{1 + 1} = \frac{(1 \times 0,23) + (1 \times 0,28)}{1 + 1} = \frac{0,51}{2} = 0,26 \quad (13)$$

$$s(efeito) = \sqrt{\frac{s_{conjunta}^2}{2}} = \sqrt{\frac{0,26}{2}} = 0,36 \quad (14)$$

$$t_{2,95\%} \times s(efeito) = 4,303 \times 0,36 = 1,55 \quad (15)$$

$$Média(bloqueio) = Média_1 - Média_2 = 5,99 - 4,16 = 1,83 \quad (16)$$

A condição da Equação 3.11 foi verificada, pois o resultado obtido em (16) foi maior que o resultado obtido em (15), ou seja, $1,83 > 1,55$. Dessa forma, conclui-se que o efeito do bloqueio do grupo sulfonato é estatisticamente significativo na remoção de prata, com 95% de confiança.