



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

Welenilton José do Nascimento Júnior

**BIOADSORÇÃO BINÁRIA DE ÍONS PRATA E COBRE EM RESÍDUO
DA EXTRAÇÃO DO ALGINATO DE ALGA *SARGASSUM*
*FILIPENDULA***

**Campinas, SP
2019**

WELENILTON JOSÉ DO NASCIMENTO JÚNIOR

**BIOADSORÇÃO BINÁRIA DE ÍONS PRATA E COBRE EM RESÍDUO DA
EXTRAÇÃO DO ALGINATO DE ALGA *SARGASSUM FILIPENDULA***

Dissertação 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 Melissa Gurgel Adeodato Vieira

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELO ALUNO WELENILTON
JOSÉ DO NASCIMENTO JÚNIOR E
ORIENTADA PELA PROFA. DRA.
MELISSA GURGEL ADEODATO VIEIRA.

CAMPINAS, SP
2019

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 1776905/2018; FAPESP, 18236-1/2017

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

N17b Nascimento Júnior, Welenilton José do, 1994-
Bioadsorção de íons prata e cobre em resíduo da extração de alginato de alga *Sargassum filipendula* / Welenilton José do Nascimento Júnior. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

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

1. Adsorção. 2. Cobre. 3. Prata. 4. Metais nobres. 5. Tratamento de efluentes. I. Vieira, Melissa Gurgel Adeodato, 1979-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Binary biosorption of silver and copper ions on alginate extraction waste from *Sargassum filipendula* seaweed

Palavras-chave em inglês:

Adsorption

Copper

Silver

Metals - Absorption and adsorption

Noble metals

Wastewater treatment

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Melissa Gurgel Adeodato Vieira [Orientador]

Ambrósio Florêncio de Almeida Neto

Adriano Luiz Tonetti

Data de defesa: 12-02-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado defendida por Welenilton José do Nascimento Júnior aprovada em 12 de fevereiro de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Profª. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

FEQ / UNICAMP

Prof. Dr. Ambrosio Florencio de Almeida Neto

FEQ / UNICAMP

Prof. Dr. Adriano Luiz Tonetti

FEC / UNICAMP

*A ATA da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

EPÍGRAFE

„Die Naturwissenschaften braucht der Mensch zum Erkennen, den Glauben zum Handeln. Religion und Naturwissenschaft schließen sich nicht aus, wie heutzutage manche glauben und fürchten, sondern sie ergänzen und bedingen einander. Für den gläubigen Menschen steht Gott am Anfang, für den Wissenschaftler am Ende aller Überlegungen.“

Talvez displicentemente traduzido para:

“As ciências naturais requerem que os seres humanos reconheçam a fé para a ação. Religião e ciência não são mutualmente exclusivas, como alguns já acreditaram e temeram um dia, mas complementam-se e dependem uma da outra. Para o homem que acredita, Deus está no início. Para o cientista, no final de todas as considerações.”

Max Planck (1858-1947), deutscher Physiker, Begründer der Quantentheorie

Max Planck (1858-1947), pai da física quântica

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer à Deus pelo dom da vida e pela saúde ao acordar dia após dia para fazer o que gosto e que me enche de prazer e alegria. Por ter abençoado o meu caminho até aqui e ter colocado no meio dessa trilha montanhosa, as pessoas certas em todas as vezes que eu caí.

Em segundo lugar, deixo um agradecimento especial aos meus familiares, em especial a minha mãe Simone Ferraz, meu pai, Welenilton José, minha irmã Sheila Ferraz e minha vó Maria Fernandes, pelo amor incondicional e por todo o apoio ao longo dessa caminhada difícil. Vocês são as melhores pessoas que o mundo poderia me dar e eu amo a forma como vocês cuidam de mim, mesmo de longe. Não se passou um dia em Campinas em que não sentisse saudades desses abraços.

Em terceiro lugar, a todas as pessoas que fizeram parte desse mestrado, que sempre foi um sonho para mim. Aos amigos da FEQ-UNICAMP, que me arrancaram tantos sorrisos nesse ano difícil: Seforah Silva, Ana Cláudia, Vitor Machado, Bruna Paz, Lais Wanderley, Beatriz Emanuelle e Mirray Teixeira. Aos pós-graduandos do LEA/LEPA, que por tantas vezes me auxiliaram na pesquisa, em especial Nilza Tatiane, Geovani Rocha, Talles Barcelos, Carol Macedo e Emanuelle Freitas. E sem esquecer, aos meus grandes amigos de Recife, que torceram por mim à distância e sempre foram de grande apoio: Guthemberg, Cristiane, Thaís, Asmim, Yasmin, Mykael, Maira, Jailson, Rafael e Katarina.

Em quarto lugar, à professora Melissa Vieira, pela orientação, pela exigência e por ter feito parte da minha formação como profissional na área acadêmica.

Em quinto lugar, a duas professoras especiais que sempre vão ter grande espaço no meu coração. À professora Silvana Sousa, que enxergou além do que eu pude ver e me colocou nesse caminho tão fascinante da química. À professora Otidene Rocha, por tamanha dedicação para comigo, pelo exemplo de ser humano e não somente pela orientação, mas pela mentoria e amizade.

Em último lugar, ao suporte financeiro que possibilitou o desenvolvimento dessa pesquisa. O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Agradeço também à FAPESP (2017/18236-1) pelo auxílio fornecido ao projeto.

RESUMO

A bioadsorção vem ganhando atenção na remoção e recuperação de metais tóxicos de corpos hídricos por se apresentar como uma alternativa de baixo custo, alta eficiência e fáceis condições de operação. Esse trabalho objetivou estudar a aplicabilidade do resíduo proveniente da extração do alginato de algas marrons da espécie *Sargassum filipendula* em soluções de íons Ag^+ e Cu^{2+} . Foram estudados o comportamento dos cátions metálicos em sistema competitivo operando em modo batelada e contínuo. A preparação do bioadsorvente envolveu a etapa de extração do alginato seguida de uma etapa adicional de acidificação do material. Foi realizado um estudo da especiação metálica para definição do pH de trabalho, controlado em torno de 5,0 ao longo dos ensaios realizados. O estudo cinético realizado em batelada revelou uma maior afinidade por íons cúpricos, que inibiram a bioadsorção dos íons de prata. Os tempos de equilíbrio de 75 minutos revelaram uma rápida adsorção dos íons Cu^{2+} enquanto que os tempos de equilíbrio para os íons Ag^+ aumentaram substancialmente com o aumento da concentração inicial do íon competidor. A modelagem matemática dos perfis cinéticos revelou que a etapa de difusão no filme líquido externo ao bioadsorvente é a etapa limitante e que os efeitos da difusão intrapartícula podem ser intensificados para a bioadsorção de prata, dependendo das concentrações iniciais no sistema. Isotermas de adsorção evidenciaram a complexidade do equilíbrio binário, se apresentando como favoráveis para a remoção de íons cúpricos e lineares para os íons de prata. Processos simultâneos de quimissorção e fissorção foram evidenciados no estudo de equilíbrio, corroborando com os perfis cinéticos apresentados. Modelos de equilíbrio binário de adsorção evidenciaram comportamentos diferentes de adsorção em monocamada e multicamada com competição por sítios ativos comuns ou não em diferentes temperaturas. As capacidades máximas de adsorção alcançadas foram de 8,67 (Ag^+) e 3,60 (Cu^{2+}) mmol.g^{-1} a 30 °C. O monitoramento do perfil de metais leves ao longo do processo destacou o envolvimento dos íons de sódio e cálcio no mecanismo de troca iônica. O estudo de dessorção em batelada selecionou o eluente $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ para a recuperação seletiva de cobre e HNO_3 na recuperação posterior de prata. Em sistema dinâmico utilizando uma coluna de leito fixo, foi realizado um estudo fluidodinâmico para realizar a seleção da vazão de entrada ($Q_0 = 0,5 \text{ mL/min}$) atingindo capacidades de adsorção comparáveis aos adsorventes convencionais reportados na literatura (0,515 e 0,286 mmol.g^{-1} para Cu^{2+} e Ag^+ , respectivamente). Um planejamento experimental avaliou o efeito da composição de entrada nos parâmetros de eficiência da coluna e demonstrou que no intervalo estudado, os tempos e as capacidades de adsorção de ruptura são significativamente afetados. O fenômeno de *overshoot* foi observado devido à maior afinidade do resíduo por íons cúpricos. No estudo dos ciclos de dessorção na coluna, foi possível recuperar quantidades satisfatórias de cobre (96,3%) e prata (30,0%) no primeiro ciclo, porém, a eficiência de adsorção de íons Ag^+ no ciclo posterior foi relativamente baixa, inviabilizando outros ciclos de adsorção/regeneração. O bioadsorvente foi submetido às análises de caracterização antes e após o processo que revelaram a participação de diversos grupos funcionais (carboxílicos, sulfônicos, alcóolicos, aminas, etc) e uma cobertura superficial homogênea dos íons sob o bioadsorvente. O material apresentou boa estabilidade térmica e um pequeno aumento na porosidade, explicado pela expansão do material ao absorver água. Análises de XPS evidenciaram a redução de Cu(II) para Cu(I) durante o processo e a presença de Ag(I). O oxigênio participou como principal ligante dos cátions metálicos demonstrando a importância dos grupos carboxílicos, sulfônicos, alcóolicos e éteres em processos de troca iônica, complexação e redução.

Palavras-chave: *bioadsorção binária; resíduo de extração do alginato; cobre; prata; metais tóxicos.*

ABSTRACT

Biosorption has drawn attention to the removal and recovery of toxic metals from water bodies since it is a low cost, highly efficient and easy to operate alternative. This work aimed to investigate binary biosorption of Ag^+ and Cu^{2+} on the waste from alginate extraction in brown algae *Sargassum filipendula*. The behaviour of metallic cations in a competitive system operating in batch and continuous mode was studied. The preparation of the biosorbent involved the solid-liquid extraction step of alginate followed by an additional acidic pre-treatment to the material. A metal speciation study was carried out to determine the working pH, controlled around 5.0 throughout the assays. The kinetic study performed in batch mode exhibited higher affinity for cupric ions, which inhibited the biosorption of silver ions. Copper ions equilibrium times (around 75 minutes) revealed rapid adsorption while the equilibrium times for the Ag^+ ions increased substantially with the increase of the initial concentration of the competing ion. The mathematical modelling of the kinetic profiles revealed that the diffusion in the biosorbent external liquid film is the rate-limiting step in the process and the effects of intraparticle diffusion can be enhanced for silver biosorption depending on the initial concentrations. Biosorption isotherms evidenced the complexity of the binary equilibrium, presenting itself as favourable for the removal of copper and linear for silver ions. Simultaneous chemisorption and physisorption were evidenced in the equilibrium study, corroborating with the kinetic curves presented previously. Binary equilibrium models indicated different behaviour of monolayer and multilayer adsorption with competition for common active sites or not at different temperatures. Maximum adsorption capacities were reached at 30 °C (8.67 mmol.g⁻¹ for silver(I) and 3.60 mmol.g⁻¹ for Cu^{2+}). Light metal concentration profiles were monitored throughout the process and it is remarked the release of sodium and calcium ions as a result of the ion-exchange mechanism. Batch desorption study selected $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ as a selective eluent for the recovery of copper and HNO_3 for the subsequent recovery of silver. In a dynamic system using a fixed bed column, different inlet flows were evaluated to find the one that presented the most efficient fixed bed parameters ($Q_0 = 0.5$ mL/min), with adsorption capacities comparable to the conventional adsorbents reported in the literature (0.515 and 0.286 mmol.g⁻¹ for Cu^{2+} and Ag^+ , respectively). An experimental design evaluated the effect of the input composition on the efficiency parameters of the column and showed that in the range of concentrations applied, breakthrough times and adsorption capacities are significantly affected, but the height of the mass transfer zone did not present the same behaviour. Due to the higher affinity of seaweed waste for copper, a phenomenon named as overshoot was observed. In the study of desorption cycles in the column, it was possible to recover satisfactory amounts of copper (96.3%) and silver (30.0%) in the first cycle. However, the biosorption efficiency of Ag^+ ions in the posterior cycle was relatively low, making further cycles unfeasible. The biosorbent before and after the process was undergone to characterization analyses that revealed the participation of several functional groups (carboxylic, sulfonic, alcoholic, amine, etc.) in ion-exchange and complexation processes and homogeneous surface coverage on the biosorbent. The material presented good thermal stability and a small increase in porosity, explained by the expansion of the material. XPS analyses demonstrated the reduction from Cu(II) to Cu(I) during the process and the presence of Ag (I). Oxygen presented itself as the main binder of the metal cations indicating the importance of the carboxylic, sulfonic, alcohol and ether groups in ion exchange, complexation and reduction processes.

Keywords: *binary biosorption; alginate extraction waste; copper; silver; toxic metals.*

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Esquema da liberação e distribuição de metais tóxicos no meio ambiente.....	26
Figura 2.2 - Representação esquemática dos processos de fisissorção, quimissorção e absorção.....	43
Figura 2.3 - Modelos típicos de isotermas de adsorção.....	54
Figura 2.4 - Composição esquemática da parede celular das algas marrons.....	58
Figura 2.5 - Estrutura da fucoidana, família de polissacarídeos sulfatados presente nas algas marrons.....	60
Figura 2.6 - Estrutura do alginato: (a) monômeros M e G constituintes do ácido algínico (b) cadeia polimérica de alginato, (c) estrutura de caixa de ovos formada na rede de alginato de cálcio.....	61
Figura 2.7 - Esquema da ZTM em coluna de leito fixo operando em fluxo ascendente.....	65
Figura 2.8 – Esquema do fenômeno de <i>overshoot</i> ocorrido em coluna de leito fixo com a prata em sistema binário.....	67
Figura 3.1 - Esquema do sistema dinâmico de bioadsorção (coluna de leito fixo). 1: Solução metálica (alimentação); 2: Bomba peristáltica <i>Masterflex®</i> ; 3: Coluna de vidro; 4: Coletor automático de frações <i>Gilson FC203B</i> ; 5: Solução tratada (saída).....	77
Figura 4.1 - A alga <i>Sargassum filipendula</i> triturada (a) e as partículas após extração do alginato e secagem (b - bioadsorvente 1) e após etapa de acidificação (c - bioadsorvente 2)..	82
Figura 4.2 - Diagramas de especiação metálica para a prata (esquerda) e o cobre (direita).....	84
Figura 4.3 - Curvas cinéticas para os experimentos com o resíduo não acidificado.....	87
Figura 4.4 - Curvas cinéticas para os experimentos com o resíduo acidificado.....	88
Figura 4.5 - Curvas cinéticas dos sistemas monocompostos e bicompostos de íons Ag^+ e Cu^{2+} contendo 1 mmol/L dos metais na concentração inicial.....	89
Figura 4.6 – Ajuste dos modelos matemáticos e fenomenológicos propostos às curvas cinéticas do experimento A' (0,5 mmol/L de Ag^+ e 0,5 mmol/L de Cu^{2+}).....	92
Figura 4.7 – Ajuste dos modelos matemáticos e fenomenológicos propostos às curvas cinéticas do experimento B' (0,75 mmol/L de Ag^+ e 0,75 mmol/L de Cu^{2+}).....	93

Figura 4.8 – Ajuste dos modelos matemáticos e fenomenológicos propostos às curvas cinéticas do experimento C' (1,0 mmol/L de Ag^+ e 1,0 mmol/L de Cu^{2+}).....	94
Figura 4.9 – Ajuste dos modelos matemáticos e fenomenológicos propostos às curvas cinéticas do experimento D' (0,325 mmol/L de Ag^+ e 1,125 mmol/L de Cu^{2+}).....	95
Figura 4.10 – Ajuste dos modelos matemáticos e fenomenológicos propostos às curvas cinéticas do experimento E' (1,125 mmol/L de Ag^+ e 0,325 mmol/L de Cu^{2+}).....	96
Figura 4.11 – Perfis de concentrações dos metais Cu^{2+} , Ag^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Na^+ na cinética de adsorção de 1mmol/L de cobre e prata (a) e omitindo o perfil de concentração de Na^+ (b)	101
Figura 4.12 – Isotermas de equilíbrio de adsorção de prata e cobre na mistura binária equimolar a diferentes temperaturas.....	104
Figura 4.13 – Isotermas de equilíbrio de adsorção de cobre nas temperaturas de 20, 30, 40 e 60°C no sistema binário equimolar.....	105
Figura 4.14 – Isotermas de equilíbrio de adsorção de prata nas temperaturas de 20, 30, 40 e 60°C no sistema binário equimolar.....	106
Figura 4.15 – Efeito da temperatura na quantidade adsorvida para processos de fisissorção e quimissorção simultâneas para a bioadsorção de prata (à esquerda) e cobre (à direita).....	107
Figura 4.16 – Isotermas de equilíbrio de adsorção de prata nas temperaturas de 20, 30, 40 e 60°C no sistema binário equimolar.....	110
Figura 4.17 – Isotermas de equilíbrio de adsorção de prata nas temperaturas de 20, 30, 40 e 60°C no sistema binário equimolar.....	111
Figura 4.18 – Eficiência na recuperação de íons Cu^{2+} e Ag^+ usando diferentes eluentes.....	113
Figura 4.19 – Curvas de ruptura do estudo fluidodinâmico variando as vazões de entrada em 0,5 (a), 0,75 (b) e 1,0 (c) $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e as curvas de ruptura obtidas para a prata (d) e o cobre (e).....	117
Figura 4.20 – Curvas de ruptura para os metais nos ensaios do planejamento experimental 2^2 com triplicata do ponto central.....	121
Figura 4.21 – Gráficos de Pareto e superfícies de respostas obtidas para as variáveis t_r , q_r e H_{ZTM} na adsorção de cobre (II).....	123
Figura 4.22 – Gráficos de Pareto e superfícies de respostas obtidas para as variáveis t_r , q_r e H_{ZTM} na adsorção de prata (I).....	124

Figura 4.23 – Teste de dessorção variando as concentrações dos eluentes selecionados: A (Na ₂ -EDTA 0,001M e Ca(NO ₃) ₂ 0,001M), B (Na ₂ -EDTA 0,005M e Ca(NO ₃) ₂ 0,005M), C (Na ₂ -EDTA 0,001M), D (HNO ₃ 0,1 M) e E (HNO ₃ 1,0 M).....	127
Figura 4.24 – Perfis de concentração de saída dos metais nos ciclos de adsorção e dessorção promovidos em coluna de leito fixo (C _{0,Ag} = C _{0,Cu} = 1,0 mmol/L).....	128
Figura 4.25 – Eficiência de adsorção e dessorção de íons Ag ⁺ e Cu ²⁺ em relação à capacidade de adsorção no primeiro ciclo.....	130
Figura 4.26 – Espectros de absorção na região do infravermelho do bioadsorvente e do bioadsorvente após tratamento de solução contendo Ag ⁺ /Cu ²⁺	132
Figura 4.27 – Micrografias com ampliação de 1000x e 2000x para o bioadsorvente contaminado após adsorção de íons Ag ⁺ e Cu ²⁺	134
Figura 4.28 – Mapeamento de átomos de prata (em vermelho) e cobre (em azul) sob a superfície do bioadsorvente (à esquerda) e em contraste com um fundo branco (à direita) em micrografia com ampliação de 1000x.....	135
Figura 4.29 – Distribuição do diâmetro dos poros presentes no bioadsorvente acidificado antes e após a bioadsorção de íons Ag ⁺ /Cu ²⁺	138
Figura 4.30 – Resultados obtidos nas análises de TG e DTA para o material bioadsorvente antes do processo.....	139
Figura 4.31 – Resultados obtidos nas análises de TG e DTA para o material bioadsorvente após contaminação com Ag ⁺ /Cu ²⁺	139
Figura 4.32 - Espectros de fotoelétrons de raios X para o carbono (C1s) no bioadsorvente antes (à esquerda) e após a bioadsorção (à esquerda).....	141
Figura 4.33 - Espectros de fotoelétrons de raios X para o oxigênio (O1s) no bioadsorvente antes (à esquerda) e após a bioadsorção (à esquerda).....	142
Figura 4.34 - Espectros de fotoelétrons de raios X para o nitrogênio (N1s) no bioadsorvente antes (à esquerda) e após a bioadsorção (à esquerda).....	143
Figura 4.35 - Espectros de fotoelétrons de raios X para o enxofre (S2p) no bioadsorvente antes (à esquerda) e após a bioadsorção (à esquerda).....	143
Figura 4.36 - Espectros de fotoelétrons de raios X para o silício (Si2p) no bioadsorvente antes (à esquerda) e após a bioadsorção (à esquerda).....	144
Figura 4.37 - Espectros de fotoelétrons de raios X para a prata (Ag3d) e para o cobre (Cu2p) após a bioadsorção.....	144

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Íons ácidos e básicos classificados de acordo com a força dos ligantes.....	29
Tabela 2.2 - Classificação de WOOD (1974) para a criticidade dos metais de transição.....	30
Tabela 2.3 - Concentração limite de segurança de metais tóxicos em água potável e legislação brasileira aplicada ao despejo de efluentes contendo metais tóxicos.....	31
Tabela 2.4 - Vantagens e desvantagens de tratamentos alternativos aplicados aos metais tóxicos.....	41
Tabela 2.5 - Propriedades físico-químicas dos íons metálicos Ag^+ e Cu^{2+} e outros cátions coexistentes nos compostos da alga <i>Sargassum filipendula</i>	48
Tabela 2.6 – Trabalhos reportados na literatura envolvendo a adsorção de cobre e prata com as respectivas capacidades máximas de adsorção ($q_{máx}$) em temperaturas de 20-30 °C.....	64
Tabela 2.7 - Trabalhos publicados em periódicos científicos internacionais utilizando o resíduo da extração de alginato da alga <i>Sargassum filipendula</i> na remoção de sistemas monometálicos e multimetálicos.....	69
Tabela 3.1 - Experimentos codificados realizados no estudo cinético.....	73
Tabela 3.2 – Descrição dos níveis para os Ensaios realizados no planejamento experimental 2 ^o em coluna de leito fixo.....	78
Tabela 4.1 - Capacidades de adsorção e percentuais de remoção dos sistemas conduzidos no estudo cinético.....	85
Tabela 4.2 – Parâmetros do ajuste dos modelos cinéticos as curvas de remoção de Ag^+ e Cu^{2+} com o resíduo acidificado da extração de alginato (sistemas A', B', C', D' e E')......	97
Tabela 4.3 - Parâmetros dos ajustes dos modelos de equilíbrio binário às isotermas de adsorção nas temperaturas de 20, 30, 40 e 60 °C.....	109
Tabela 4.4 – Toxicidade associada aos eluentes utilizados no estudo de dessorção bem como a perda de massa, pH inicial (pH_0) e pH encontrado no equilíbrio (pH_{eq}) para os ensaios realizados em triplicata.....	115
Tabela 4.5 – Parâmetros de eficiência de operação da coluna de leito fixo nas diferentes vazões de operação.....	119

Tabela 4.6 – Condições experimentais e respectivos resultados das respostas para a adsorção competitiva de Cu(II) nos ensaios realizados no planejamento experimental 2².....122

Tabela 4.7 – Resultados das respostas para a adsorção competitiva de Ag(I) para os ensaios realizados no planejamento experimental 2².....122

Tabela 4.8 – Composição química elementar do bioadsorvente antes e após os processos de adsorção estudados. Os valores de oxigênio e carbono (~89%) foram desconsiderados devido à baixa precisão associada à técnica analítica para estes átomos em abundância em biomateriais.....136

Tabela 4.9 – Resultados obtidos para análise do bioadsorvente acidificado antes e após a bioadsorção de íons Ag⁺/Cu²⁺137

Lista de Símbolos

AICc – critério de Akaike corrigido;

B – parâmetro do modelo de Boyd (1/min);

c – constante do modelo de difusão intrapartícula (mmol/g);

C(t) – concentração de metal no tempo t (mmol/L);

C₀ – concentração inicial de metal (mmol/L);

CD – concentração de metal no eluente após dessorção (mmol/L);

C_{eq,i} – concentração do metal i no equilíbrio, sendo i = Ag⁺ ou Cu²⁺ (mmol/L);

C_p – a concentração do soluto no filme adjacente à superfície em função do tempo (mmol/L);

D_i – coeficiente de difusão efetiva (cm²/s);

DI – modelo cinético de difusão intrapartícula;

E_{DES} – eficiência relativa de dessorção;

ε_p – porosidade do leito (%);

F(t) – fração do soluto adsorvido no tempo t;

G – ácido gulurônico;

H_{leito} – altura do leito preenchida por adsorvente (cm);

H_{ZTM} – altura da zona de transferência de massa (cm);

k₁ – taxa de adsorção do modelo cinético de pseudo-primeira-ordem (1/min);

k₂ – taxa de adsorção do modelo cinético de pseudo-segunda-ordem (g/mmol.min);

k_{di} – parâmetro característico da taxa de adsorção intrapartícula (mmol/g.min^{0,5});

k_{TM} – a taxa de transferência de massa no filme externo (min⁻¹);

k_L – constante de afinidade de Langmuir (L/mmol);

k_F – constante de Freundlich (mmol/g);

k_{L-F} – constante do modelo Langmuir-Freundlich (L/mmol);

LC – modelo de Langmuir competitivo;

LCM – modelo de Langmuir competitivo modificado;

LNC – modelo de Langmuir não competitivo;

L-F – modelo de Langmuir- Freundlich;

M – ácido manurônico;

M_i – espécie metálica i;

m_{ads} – massa seca de bioadsorvente (g);

pH_{PZC} – pH do ponto de carga zero;

PPO – modelo cinético de pseudoprimeira ordem;

PSO - modelo cinético de pseudossegunda ordem;

ρ_{ap} – massa específica aparente (g/cm³);

ρ_r – massa específica real (g/cm³);

Q – vazão volumétrica de alimentação da coluna (mL/min);

q(t) – concentração de adsorbato na fase sólida no tempo t (mmol/g);

q_{eq} – concentração de adsorbato na fase sólida no equilíbrio (mmol/g);

q_{max} – concentração máxima de adsorbato na fase sólida, capacidade máxima de adsorção (mmol/g);

q_D – concentração de adsorbato no adsorvente antes da dessorção (mmol/g);

q_r – capacidade de adsorção até o ponto de ruptura (mmol/g);

q_e – capacidade de adsorção até a exaustão da coluna (mmol/g);

q_{el} – capacidade de eluição dos metais após dessorção (mmol/g);

q^{exp} – capacidade de adsorção obtida experimentalmente (mmol/g);

q^{calc} – capacidade de adsorção calculada pelo modelo matemático (mmol/g);

r – raio médio da partícula considerando-a aproximadamente esférica (mm);

R² – coeficiente de correlação entre os dados experimentais e o modelo;

S – substrato adsorvente;

S_i – seletividade do metal i;

TMFE - modelo cinético de transferência de massa em filme externo;

t_r – tempo até a ruptura do leito (min);

t_e – tempo até a exaustão do leito (min);

V – volume (L);

w – pesos de Akaike;

Y_{res} – rendimento de resíduo após extração do alginato (%);

ZTM – zona de transferência de massa (cm).

%Rem_r - porcentagem de remoção útil (até a ruptura) (%);

%Rem_e - porcentagem de remoção total (até a exaustão) (%);

%Rem_i – porcentagem de remoção de metal i no equilíbrio (%);

%DES_i – porcentagem de recuperação do metal i na dessorção (%).

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	19
1.1 MOTIVAÇÃO PARA DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO.....	19
1.2 OBJETIVO GERAL.....	22
1.2.1 Objetivos Específicos.....	22
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1 CONTAMINAÇÃO DOS CORPOS HÍDRICOS.....	24
2.2 METAIS TÓXICOS	24
2.2.1 Propriedades e toxicidade dos metais tóxicos	27
2.2.2 Prata.....	32
2.2.3 Cobre.....	33
2.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES DE METAIS TÓXICOS.....	35
2.3.1. Precipitação Química.....	36
2.3.2 Coagulação/Floculação.....	37
2.3.3 Filtração com Membranas.....	37
2.3.4 Osmose Reversa.....	38
2.3.5 Tratamentos Eletroquímicos.....	38
2.3.6 Troca Iônica.....	39
2.3.7 Adsorção.....	39
2.3.8 Visão Geral das Tecnologias de Tratamento de Metais Tóxicos.....	40
2.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE O PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	42
2.4.1 Considerações Gerais.....	42
2.4.2 Fatores que Influenciam os Processos de Adsorção de Metais.....	44
2.4.2.1 Características do Adsorvente.....	44
2.4.2.2 Propriedades do adsorbato.....	45
2.4.2.3 Condições operacionais: pH, temperatura e solvente.....	45
2.4.2.4 Composição da solução: Força iônica e íons coexistentes.....	47
2.4.2.5 Adsorção competitiva: Sistemas Multimetálicos.....	47
2.4.3 Cinética de Adsorção.....	49
2.4.3.1 Modelo de Pseudoprimeira ordem (PPO).....	50
2.4.3.2 Modelo de Pseudossegunda ordem (PSO).....	50
2.4.3.3 Modelo de Difusão Intrapartícula (DI).....	51
2.4.3.4 Modelo de Boyd.....	51
2.4.3.5 Modelo de Transferência de Massa em Filme Externo (TMFE).....	52
2.4.4 Equilíbrio e Isotermas de Adsorção.....	53
2.4.3.1 Modelo de Langmuir Estendido (LE).....	55
2.4.3.2 Modelo de Langmuir Estendido Modificado (LEM).....	55
2.4.3.3 Modelo de Langmuir Não Competitivo (LNC).....	56
2.4.3.4 Modelo de Lanmguir-Freundlich (LF).....	56
2.5 BIOADSORÇÃO.....	57
2.5.1 Algas Marinhas.....	58

2.5.2 <i>Sargassum filipendula</i> : Celulose, fucoidana alginato.....	59
2.5.3 Aplicações do Alginato e do Resíduo da Extração.....	62
2.6 ADSORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO: COLUNA DE LEITO FIXO.....	64
2.7 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO DA LITERATURA.....	67
CAPÍTULO 3: METODOLOGIA.....	70
3.1 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE METAIS TÓXICOS.....	70
3.1.1 Estudo da Especiação Metálica.....	70
3.2 PREPARAÇÃO DO BIOADSORVENTE.....	71
3.2.1 Extração do alginato.....	71
3.2.2 Acidificação do Bioadsorvente.....	72
3.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM SISTEMA DE BATELADA.....	72
3.3.1 Estudo Cinético de Adsorção.....	72
3.3.2 Avaliação da Troca Iônica.....	75
3.3.3 Estudo de Equilíbrio: Isotermas de Adsorção.....	75
3.3.4 Estudo de Dessorção: Seleção do eluente.....	75
3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO.....	77
3.4.1 Estudo Fluidodinâmico da Coluna.....	77
3.4.2 Estudo do Efeito da Concentração Total e das Composições Molares.....	78
3.4.3 Ciclos de Adsorção e Dessorção.....	79
3.5 CARACTERIZAÇÕES DO BIOADSORVENTE.....	79
3.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	79
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	80
3.3.3 Porosimetria e Picnometria: Porosidade do bioadsorvente.....	80
3.3.4 Análises Térmicas.....	81
3.5.5 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raio X (XPS).....	81
3.6 CONSIDERAÇÕES ACERCA DA METODOLOGIA.....	81
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	82
4.1 PREPARAÇÃO DO BIOADSORVENTE.....	82
4.2 ESTUDO DA ESPECIAÇÃO METÁLICA.....	83
4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA.....	85
4.3.1 Estudo cinético de adsorção.....	85
4.3.2 Modelagem matemática da cinética de adsorção.....	91
4.3.3 Avaliação da troca iônica.....	101
4.3.4 Estudo de equilíbrio: isotermas de adsorção.....	103
4.3.5 Modelagem matemática das isotermas de adsorção.....	108
4.3.6 Estudo de dessorção: seleção do eluente.....	113
4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO.....	115
4.4.1 Estudo fluidodinâmico.....	116
4.4.2 Estudo do efeito da concentração total e das composições molares.....	120
4.4.3 Ciclos de dessorção e regeneração do bioadsorvente.....	126

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE.....	131
4.5.1 Avaliação dos grupos funcionais.....	131
4.5.2 Avaliação da morfologia e mapeamento da superfície	134
4.5.3 Avaliação da porosidade das partículas.....	147
4.5.4 Avaliação das análises térmicas.....	138
4.5.5 Avaliação dos estados de oxidação dos metais.....	141
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	148
5.1 CONCLUSÕES.....	148
5.2 SUGESTÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	150
CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	151

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO PARA DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

A poluição aquática é definida como a presença de componentes químicos, físicos ou biológicos que causam uma situação prejudicial aos corpos hídricos e toda a comunidade dependente dele (OLONIRAN, 1995). Eventos naturais podem causar a poluição aquática, mas nos dias de hoje, as ações antropogênicas são as maiores fontes responsáveis por esse problema de escala global (TOROK e DRANSFIELD, 2017). Os poluentes advindos da atividade industrial quando descarregados em corpos hídricos podem levar à insuficiência de oxigênio, eutrofização e até dizimar a vida aquática (CAROLIN *et al.*, 2017).

Poluentes gerados de efluentes industriais podem ser classificados como orgânicos e inorgânicos e exibirem diferentes níveis de toxicidade (CAROLIN *et al.*, 2017). A constante liberação e deposição de substâncias como Cádmio (Cd), Cobre (Cu), Mercúrio (Hg), Prata (Ag) e Zinco (Zn) tem causado desequilíbrio nos ciclos biogeoquímicos. As principais fontes industriais de poluição estão na produção de combustíveis fósseis, as indústrias de superfície de acabamento, ferro, aço, fotografia, papel, plásticos, energia atômica, metalúrgica, aeroespacial, têxtil e mineradora (GADD, 2009; TCHOUNWOU *et al.*, 2012; WANG e CHEN, 2009).

A prata e o cobre são conhecidos por suas excelentes propriedades de condução térmica e elétrica, sendo de uso frequente em uma variedade de indústrias. A prata é um metal não essencial aos seres humanos que em altas concentrações pode se acumular nas paredes celulares dos organismos vivos quando na forma de nano partícula (Ag^0) impedindo a respiração celular. A posterior liberação de íons Ag^+ é responsável pela geração de radicais livres altamente oxidativos, com potencial de destruição de lipídios, proteínas e DNA das células (CHOI *et al.*, 2018; KATAOKA *et al.*, 2018). O cobre, por sua vez, é um dos metais essenciais e desempenha papel fundamental na síntese de enzimas e no desenvolvimento dos ossos e tecidos, mas em concentrações atípicas (da ordem de 10 mg/kg a depender da espécie em questão) é conhecido por promover desordens nos níveis de ferro e causar danos nas membranas celulares, além de se acumularem no fígado, cérebro e pâncreas de diversos animais e dos seres humanos (CAROLIN *et al.*, 2017; SAAD *et al.*, 2018).

Devido a esses efeitos, autoridades de saúde mundiais como a *World Health Organisation* (WHO) e a *American Environmental Protection Agency* (US-EPA), tem adotado limites permissíveis de metais tóxicos em águas de abastecimento humano (OWA, 2014). Alguns desses metais tóxicos são considerados componentes essenciais nas atividades metabólicas dos seres humanos, sendo recomendada a ingestão na ordem de miligramas, como o cobre. Em contrapartida, podem promover graves problemas de saúde quando encontrados em concentrações mais elevadas. Já outros metais não desempenham nenhuma função metabólica e podem ser extremamente nocivos mesmo em concentrações inferiores a 1 mmol.L^{-1} (CAROLIN *et al.*, 2017; HE e CHEN, 2014).

Certamente a liberação de metais tóxicos no ambiente configura um problema de poluição que merece atenção da comunidade científica. Somada a problemática dos efeitos adversos causados aos ecossistemas presentes no solo e em corpos hídricos, eles ainda são bioacumuláveis, podendo ser transportados de um nível trófico inferior a um superior e serem acumulados em tecidos vivos, chegando até os seres humanos pela cadeia alimentar (BHUYAN *et al.*, 2017; VOLESKY, 2001). No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) determina a concentração máxima presente dos metais tóxicos para determinadas atividades na Resolução Nº 357/2005 (CONAMA, 2005), e retifica os limites de concentração máxima para o lançamento de efluentes industriais contaminados com diversos metais tóxicos na Resolução Nº. 430/2011 (CONAMA, 2011), sendo de responsabilidade da fonte poluidora a adequação do resíduo antes do despejo.

Tratamentos biológicos, químicos e físicos são aplicados no tratamento de poluentes orgânicos comuns aos corpos hídricos, mas em geral eles não são apropriados para alguns poluentes inorgânicos, como os íons de metais tóxicos. Devido às suas propriedades de solubilidade, flexibilidade, oxido-redução, não biodegradabilidade, não termodegradabilidade e formação de complexos, seu tratamento tem se tornado uma preocupação primordial da indústria e da comunidade científica. Pesquisadores tem concentrado esforços em desenvolver técnicas de tratamento eficientes e com larga aplicabilidade nos efluentes industriais de descarga que superem o caráter persistente desses poluentes (CAROLIN *et al.*, 2017; RANI *et al.*, 2018; RAMRAKHIANI *et al.*, 2017).

A precipitação química, o tratamento eletroquímico, a osmose reversa, a troca iônica e os processos utilizando membranas são alternativas que tem demonstrado potencial para reduzir percentuais bastante expressivos de poluentes metálicos, embora

estejam associados a algumas desvantagens econômicas e/ou técnicas (HE e CHEN, 2014; XU *et al.*, 2018). Esses processos normalmente consistem em transferir o contaminante de uma fase para outra, separando-os facilmente do efluente ou convertendo os poluentes em espécies menos tóxicas. A **adsorção** desponta como uma técnica promissora devido à fácil operação, baixo custo relativo, versatilidade e em muitos casos permite a recuperação do poluente e regeneração do adsorvente (CAROLIN *et al.*, 2017; RAMRAKHIANI *et al.*, 2017).

A adsorção é uma operação de transferência de massa que se baseia no princípio da interação que as substâncias químicas dispersas em um fluido podem ter com a superfície de um material sólido. O material sólido é chamado adsorvente e o material disperso de adsorbato (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014; RUTHVEN, 1984). Na bioadsorção, a biomassa inativa é utilizada como adsorvente recuperando metais por meio de mecanismos físico-químicos passivos, se aproveitando da afinidade de grupos funcionais presente nas células que compõe os organismos com os íons metálicos (SABAT *et al.*, 2012; SCHIEWER e VOLESKY, 2000). Esse tratamento tem ganhado destaque graças à eficiência na remoção de baixas concentrações de metais (soluções diluídas), custo relativamente baixo e aplicável em uma ampla faixa de condições operacionais (SCHIEWER e VOLESKY, 2000).

Diversos materiais biológicos como algas, bactérias, fungos e leveduras têm sido avaliados como bioadsorventes de metais pesados tóxicos (SABAT *et al.*, 2012). As algas marinhas são facilmente obtidas devido à sua abundância no planeta e muito utilizadas na obtenção de biopolímeros como o alginato e a carragena, utilizados em uma grande variedade de indústrias como agentes espessantes, geleificantes e estabilizantes (SCHIEWER e VOLESKY, 2000). O resíduo de algas marrons após a extração do alginato não tem muita aplicabilidade, restringida em grande parte ao uso como fertilizante na agricultura ou ração animal. Porém, sabe-se que este resíduo detém grande potencial de complexação dos íons metálicos devido à presença de biopolímeros remanescentes da extração (BERTAGNOLLI, 2013; CARDOSO *et al.*, 2017a; KLEINÜBING, 2009).

A relevância do projeto está no seu grande potencial de aplicação sabendo-se que a região metropolitana de Campinas, mais especificamente o município de Limeira, concentra o maior polo de indústrias de bijuterias do país. Nesse tipo de indústria, o processo de galvanoplastia para revestimento metálico das superfícies é bastante usado e o efluente das indústrias da região é fortemente caracterizado pela presença de metais

como cobre, prata e ouro (GIULIO, 2007; MOREIRA e CARVALHO, 2012). Estima-se que 14,6% dos estabelecimentos da indústria de transformação na região são representados por produtos metálicos abrangendo também várias metalúrgicas e indústrias de galvanoplastia (AGENDA CAMPINAS, 2016). Além da contribuição local, espera-se que esse estudo seja útil para toda a comunidade científica devido à escassez de estudos no tratamento de misturas de íons metálicos.

Esse projeto foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia Ambiental e Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEA/LEPA) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (FEQ-UNICAMP). O grupo de pesquisa vem se empenhando nos últimos anos, em estudar o comportamento de diversos metais tóxicos frente à bioadsorção com o resíduo da extração da alga *Sargassum filipendula*, atribuindo uma finalidade a esse rejeito. Pesquisas em sistemas monometálicos e multimetálicos são/foram conduzidas visando a contribuição para a construção do conhecimento científico acerca da utilização desse bioadsorvente no tratamento de diferentes sistemas de metais tóxicos.

1.2 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta pesquisa é avaliar a eficiência do processo de bioadsorção utilizando como adsorvente, o resíduo da extração de alginato da alga marinha *Sargassum filipendula*, em uma mistura binária dos metais Cu^{2+} e Ag^+ em sistema de batelada e coluna de leito fixo.

1.2.1 Objetivos Específicos

- Obtenção do resíduo de alga *Sargassum filipendula* acidificado e não acidificado;
- Estudo cinético e de equilíbrio da bioadsorção na mistura binária de íons Cu^{2+} e Ag^+ em sistema de batelada;
- Estudo dos mecanismos e natureza do processo de bioadsorção por meio da simulação numérica fenomenológica;
- Estudo dinâmico das variáveis de operação da bioadsorção na mistura binária de Cu^{2+} e Ag^+ em coluna de leito fixo;
- Análise crítica comparativa entre os resultados dos sistemas monocomponentes de Cu^{2+} e Ag^+ reportados por Freitas (2018), com a bioadsorção binária competitiva;

- Caracterização do bioadsorvente antes e após a bioadsorção a partir de análises de espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de fotoelétrons de raios X, análises térmicas, picnometria a gás hélio e porosimetria de mercúrio.

CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CONTAMINAÇÃO DOS CORPOS HÍDRICOS

Os avanços trazidos pelo desenvolvimento da ciência e tecnologia são inegáveis, porém seus impactos também são reconhecidos. A crescente urbanização e industrialização das cidades têm causado algumas mudanças no meio ambiente (ISLAM *et al.*, 2015; JOGDAND, 2010). O impacto causado pelo volume de água usado pela indústria é muito pequeno comparado à agricultura e outras atividades essenciais, mas muito significativo em relação a sua qualidade (MUKHERJEE e NELLIYAT, 2007). Corpos hídricos próximos a regiões de alta industrialização e urbanização são os mais afetados, sendo frequentemente associados a problemas de qualidade ambiental devido à prática do descarte de efluentes domésticos e industriais sem o devido tratamento dos contaminantes (ISLAM *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2017).

Corpos hídricos naturais podem ser inteiramente inutilizados para atividades humanas a depender dos níveis de contaminação infligidos. Fontes de poluição decorrentes de atividades humanas limitam bastante a utilização das águas, podendo torna-las impróprias, por exemplo, para o consumo, recreação e irrigação (DWAF, 1996; TOROK e DRANSFIELD, 2017). Legislações e diretrizes ambientais estão se tornando cada vez mais rigorosas a fim de minimizar os efeitos adversos causados ao meio ambiente pela presença de contaminantes antropogênicos e impedir que esses poluentes cheguem aos seres humanos (BHATNAGAR *et al.*, 2012).

Contaminantes ou poluentes antropogênicos emergentes são substâncias capazes de ameaçar o meio ambiente, os seres humanos, os animais, os vegetais, o solo e a água. Todo o progresso industrial e a exploração de recursos iniciados no século XX tem acarretado o aumento exacerbado dessas substâncias em diversos ecossistemas (LYUBENOVA e SCHRÖDER, 2010). Existe hoje uma mobilização global da comunidade científica e da indústria para tomar ações simultâneas que protejam os ambientes aquáticos desses poluentes emergentes, que são em geral, resistentes à degradação através dos tratamentos convencionais de água e de fácil acumulação e transporte em sedimentos (LI *et al.*, 2017; ROOTS e LUKKI, 2016).

2.2 METAIS TÓXICOS

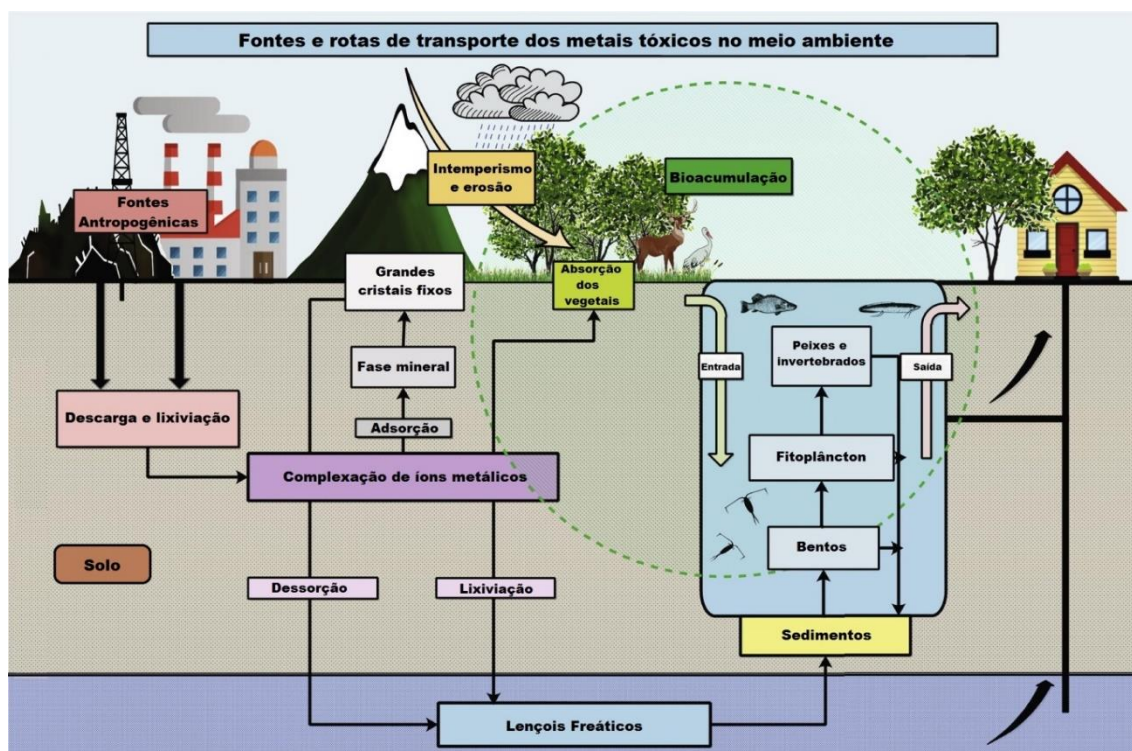
Os metais tóxicos também chamados de “metais pesados” são uma classe de compostos caracterizada por uma alta densidade quando comparados com a densidade da

água (pelo menos cinco vezes maior) excluindo-se os metais alcalinos, alcalinos terrosos, lantanídeos e actinídeos e incluindo-se os metaloides. Eles podem ser encontrados naturalmente em toda a superfície da terra classificados como elementos traço (<10 ppm). Sua biodisponibilidade depende de fatores físicos (como temperatura e efeitos de adsorção), químicos (equilíbrio termodinâmico e cinéticas de complexação) e fatores biológicos (como as características das espécies e as interações tróficas) (APPENROTH, 2010; TCHOUNWOU *et al.*, 2012). Essas substâncias podem se acumular em corpos hídricos naturalmente ou por ação da atividade humana.

A poluição natural ocorre principalmente devido ao intemperismo de rochas e solos próximos aos corpos aquáticos. Em locais não afetados pela atividade humana, essas concentrações ambientais são em média muito baixas, embora alguns lugares apresentem altos níveis de acumulação de metais pesados, como solos vulcânicos e fontes termais (VAROL e ŞEN, 2012; GADD, 2009). Em locais afetados pela atividade humana, a constante liberação e deposição desses metais frequentemente ocorrem em níveis mais elevados e tem causado desequilíbrio nos ciclos biogeoquímicos.

A produção e utilização de combustíveis fósseis, o uso de diversas formas de energia, as indústrias de superfície de acabamento, de fertilizantes e pesticidas, ferro, aço, fotografia, plásticos, energia atômica, metalúrgica, aeroespacial, têxtil e mineradora são os principais responsáveis pela distribuição de metais tóxicos no meio ambiente (GADD, 2009; RAMRAKHIANI *et al.*, 2017; WANG e CHEN, 2009). O problema pode ser de origem recente como a atividade industrial, mas também de legados do passado como minas abandonadas, parques industriais desativados e poluição aérea (FÖRSTNER e WITTMANN, 1983). A Figura 1 mostra um fluxograma representativo da liberação e do transporte de metais tóxicos ao longo dos ecossistemas.

Figura 2.1 - Esquema da liberação e distribuição de metais tóxicos no meio ambiente.



Traduzido e adaptado de KOBIELSKA *et al.*, 2018.

Como mostrado na figura, os grandes volumes de metais residuais bem como outros poluentes são introduzidos nos solos e águas através do despejo industrial. Quando dispersos no solo, dependendo das características de composição química e pH do mesmo, esses metais podem se complexar e se agregarem formando minerais com o tempo. Na forma iônica, eles podem ser absorvidos pelas raízes dos vegetais enquanto solubilizados e interagir com diferentes componentes celulares causando perturbações nos processos metabólicos, danos celulares e até morte do organismo (LYUBENOVA e SCHRÖDER, 2010).

Quando os metais alcançam sistemas aquáticos, a depender dos níveis de contaminação eles podem levar à deficiência de oxigênio, floração de algas e até o fim da vida aquática (CAROLIN *et al.*, 2017). Esses contaminantes podem se apresentar na forma particulada ou dissolvida, sendo muito mais frequentemente encontrados nos sedimentos, partes integral e dinâmica do corpo hídrico que funcionam como agentes carregadores desses contaminantes (ISLAM *et al.*, 2015; SINGH *et al.*, 2017). Os metais são então facilmente agregados aos sedimentos porque fatores como pH, temperatura e turbidez podem ser rapidamente alteradas nos sistemas aquáticos, de acordo com as estações (VU *et al.*, 2017).

Em geral, a detecção e/ou quantificação dos metais tóxicos é feita a partir da análise da água e dos sedimentos, sendo detectados normalmente em baixos níveis na água. A presença de metais dissolvidos na água é um indicativo de descarga recente de efluente contaminado (HEJABI *et al.*, 2011; ISLAM *et al.*, 2015; SINGH *et al.*, 2017). Corpos aquáticos naturais tendem a receber sedimentos em diversos pontos, fazendo com que mais de 99% dos metais tóxicos entrando no sistema, possam ser absorvidos. Esses poluentes podem permanecer aprisionados em sedimentos por curtos ou longos períodos e o índice de geoacumulação (acumulação dos metais nos sedimentos) utilizado como indicador de toxicidade (BHUYAN *et al.*, 2017; SINGH *et al.*, 2017).

Em sua maioria, efluentes reais apresentam uma mistura complexa de metais tóxicos e outros contaminantes havendo a necessidade de se fazer estudos com misturas a fim de entender a natureza competitiva entre os diversos íons e as possíveis interferências em processos de tratamento e recuperação (HUANG *et al.*, 2018; LUNA *et al.*, 2010).

2.2.1 Propriedades e toxicidade dos metais tóxicos

Como metais de transição, os metais tóxicos podem ser distinguidos pelas suas propriedades físicas de condução de calor e eletricidade, maleabilidade, ductibilidade e brilho. No entanto, todas essas propriedades físicas são perdidas quando esses metais formam compostos químicos (APPENROTH, 2010). Uma das mais importantes propriedades dos metais tóxicos, por serem elementos de transição da tabela periódica, é apresentar-se em diferentes estados de oxidação formando diversos sais quando não estão no estado de oxidação zero. Os metais tóxicos estão frequentemente presentes em quantidades traços em solos e corpos hídricos, mas nem sempre possuem mobilidade ou disponibilidade para serem absorvidos pelos organismos vivos, como por exemplo, na forma metálica pura (BOITEAU *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2017).

Organismos não tem a capacidade de absorver metais na forma pura (estado de valência zero) e, portanto, os metais só estão biodisponíveis quando solubilizados em solução de seus compostos químicos derivados na forma iônica. Nesses compostos, os metais se apresentam em diferentes estados de valência e a densidade do metal na forma elementar não desempenha nenhuma função em suas propriedades químicas, fisiológicas e toxicológicas nos organismos (FÖRSTNER e WITTMANN, 1983). Por esse motivo, há controvérsias acerca da utilização do termo “metais pesados” para tratar dos íons metálicos tóxicos.

A especiação metálica é a identificação e quantificação das formas químicas ou de ligações que os metais podem se apresentar em um determinado ambiente, sendo frequentemente de difícil determinação. Em corpos hídricos, extrações sequenciais seletivas podem ser utilizadas para determinar o perfil de concentrações de metais e a forma química em que eles se apresentam (FÖRSTNER e WITTMANN, 1983; ISLAM *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2017). Os fenômenos de transferência de fase entre o fluido e os sedimentos (como a dissolução, precipitação, adsorção ou complexação) são os responsáveis pela mobilidade, biodisponibilidade e potencial tóxico dos metais aos organismos aquáticos. O estudo da especiação metálica é essencial para obter descrições precisas dos efeitos prováveis em ecossistemas aquáticos (BOITEAU *et al.*, 2018; ISLAM *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2017).

A especiação dos metais depende basicamente dos fatores ligados à composição geoquímica do sedimento e as propriedades físico-químicas da água - como pH, temperatura, potencial redox, presença de organismos específicos ou minerais (ISLAM *et al.*, 2015; KOBIELSKA *et al.*, 2018). Em sistemas reais a especiação metálica se torna um problema complicado devido às interações entre as espécies iônicas presentes. À medida que o pH aumenta, tanto em solos quanto em corpos hídricos, sais de metais tendem a ser precipitados e esses contaminantes se tornam indisponíveis à absorção pelos organismos (BOITEAU *et al.*, 2018). Dessa forma, os metais exibem maior toxicidade em águas mais moles (SENTHIKUMAR *et al.*, 2013). Em áreas de mineração, cujos fluxos de drenagem são caracteristicamente muito ácidos, a vida aquática é bastante escassa devido à alta concentração de metais dissolvidos.

Alguns metais ainda exercem funções fisiológicas e biológicas fundamentais como componentes enzimáticos e participando de reações de óxido-redução em alguns seres vivos como cobalto, cobre, ferro, magnésio, manganês, molibdênio, selênio e zinco (TCHOUNWOU *et al.*, 2012). Eles são conhecidos como micronutrientes essenciais e outros metais tóxicos que não desempenham nenhuma função biológica estabelecida são chamados não-essenciais, como o mercúrio, prata, chumbo, cromo, cádmio, níquel e ouro (COOPER *et al.*, 2017).

Os metais são naturalmente ácidos de Lewis reagindo como receptores de pares de elétrons de bases de Lewis e são as propriedades químicas do metal que determinam a sua habilidade de formar complexos tanto *in vitro* quando em sistemas biológicos (PEARSON, 1968a e b). Todos os metais podem ser classificados de acordo com as suas preferências de ligantes em três grupos de ácidos, como proposto por Nieboer e

Richardson (1980) e Pearson (1968a e b). A Tabela 2.1 sumariza algumas espécies iônicas metálicas classificadas como ácidos e ligantes que atuam como bases de Lewis.

Tabela 2.1 - Íons ácidos e básicos classificados de acordo com a força dos ligantes.

Receptores fortes de elétrons	Receptores intermediários de elétrons	Receptores fracos de elétrons
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Cs ⁺ , Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Mn ²⁺ , Al ³⁺ , Ga ³⁺ , Sc ³⁺ , Y ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Co ³⁺ e As ³⁺ .	In ³⁺ , Sn ⁴⁺ , Pb ²⁺ , Sb ³⁺ , Ti ²⁺ , V ²⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu²⁺ , Zn ²⁺ e Cd ²⁺ .	Cu ⁺ , Ag⁺ , Au ⁺ , Tl ⁺ , Tl ³⁺ , Pb ⁴⁺ , Bi ³⁺ , Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Au ⁺ , Hg ²⁺ e Cd ²⁺ .
Doadores fortes de elétrons	Doadores intermediários de elétrons	Doadores fracos de elétrons
H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₃ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ e O ²⁻ .	Br ⁻ , NO ₂ ⁻ e SO ₃ ²⁻ .	SH ⁻ , S ²⁻ , RS ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻ , CO, R ₂ S, RSH e RS ⁻ .
R- grupo alquil ou arila		

Adaptado de PEARSON (1968a e b), APPENROTH (2010) e NIEBOER e RICHARDSON (1980).

Cátions metálicos fortes são esperados reagirem com ligantes de oxigênio, enquanto que os cátions metálicos fracos (que são em sua maioria, muito tóxicos como Ag⁺, Hg²⁺ e Cd²⁺), formam ligações mais estáveis com ligantes de enxofre e nitrogênio. Os cátions intermediários apresentam propriedades intermediárias entre os grupos extremos. O princípio das forças das ligações é descrito pela teoria HSAB (*Hard-Soft Acids and Bases*) que diz que ligantes ácidos fortes formam ligações mais estáveis com ligantes básicos fortes e vice e versa (APPENROTH, 2010; FÖRSTNER e WITTMANN, 1983).

O conceito dos ácidos de Lewis é, até os dias de hoje, a melhor explicação para as interações entre íons metálicos e ligantes orgânicos, como as enzimas. A falta de conhecimento acerca da rede de interações das proteínas em uma célula viva, por exemplo, impossibilita o entendimento do bloqueio de uma proteína por um íon metálico específico, por mais similares que sejam suas propriedades do outro íon em questão. Diferentes íons metálicos podem resultar em diferentes interações com diferentes substâncias orgânicas, implicando diferentes níveis de toxicidade em organismos vivos (APPENROTH, 2010). A toxicidade do Cr (VI), por exemplo, é muito mais alta para seres humanos que do Cr (III) e processos de redução são normalmente aplicados antes do tratamento (XU *et al.*, 2018).

A estrutura atômica das camadas eletrônicas de cada metal determina sua reatividade, tendência de formar complexos, e consequentemente, atividades bioquímicas e fisiológicas que podem trazer danos ambientais e a saúde. Metais como o níquel,

mercúrio, chumbo, arsênio, cromo, zinco, cobre, cádmio, cobalto, prata e antimônio induzem efeitos tóxicos para diversos organismos vivos. (BURAKOV *et al.*, 2018). Nenhum dos ligantes ácidos fracos, apontados por exibirem maiores níveis de toxicidade, já foi encontrado desempenhar alguma atividade metabólica essencial em algum organismo (FÖRSTNER e WITTMANN, 1983; LYUBENOVA e SCHRÖDER, 2010).

Wood (1974) sugere uma classificação para os íons metálicos de acordo com a sua biodisponibilidade, abundância e efeito tóxico a sistemas biológicos do ponto de vista ambiental. A Tabela 2.2 mostra alguns metais tóxicos categorizados de acordo com essa classificação.

Tabela 2.2 - Classificação de Wood (1974) para a criticidade dos metais de transição.

Não críticos	Tóxicos, insolúveis e raros	Muito tóxicos e relativamente acessíveis
Fe e Al	Ti, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, Os, Rh, Ir e Ru.	Co, Ni, Cu , Zn, Sn, As, Se, Te, Pd, Ag , Cd, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Sb e Bi.

O envenenamento por metais envolve muitos aspectos mecanicistas e a maioria desses mecanismos toxicológicos ainda não é completamente entendida (TCHOUNWOU *et al.*, 2012). As formas iônicas dos metais são frequentemente mais tóxicas, pois podem formar uma diversidade de sais e compostos de coordenação. Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ e As^{3+} , por exemplo, reagem com biopartículas do corpo humano formando compostos ainda mais tóxicos. Além disto, os íons metálicos podem interagir diretamente com o DNA e proteínas do núcleo e promover estresse oxidativo a partir da formação de radicais como o ânion superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) e o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) afetando outros componentes celulares essenciais como membranas, mitocôndrias, lisossomos e enzimas essenciais na atividade celular (APPENROTH, 2010; CAROLIN *et al.*, 2017; TCHOUNWOU *et al.*, 2012).

A toxicidade dessas substâncias nos seres vivos é sempre dependente da relação dose-resposta e essa relação é dependente do organismo em questão e do agente tóxico. Cada metal tóxico desempenha uma relação de dose-efeito a ser considerada para cada variedade de organismo vivo. Alguns dos metais classificados como essenciais são benéficos para os seres humanos e ecossistemas em baixas concentrações, mas extremamente danosos quando acima de certos limites (SENTHIKUMAR *et al.*, 2013).

Para limitar os níveis de poluição aquática, agências nacionais e internacionais de proteção ambiental e à saúde humana definiram concentrações limites de segurança para

metais tóxicos presentes em águas naturais. A WHO estabelece os níveis toleráveis de metais pesados em água potável como diretrizes seguidas pela maior parte das nações. No Brasil, o CONAMA estabelece os limites de concentrações dos cátions metálicos para águas com diferentes finalidades, incluindo os limites para efluentes industriais a serem descartados em corpos hídricos naturais. A Tabela 2.3 apresenta algumas das regulações estabelecidas para a presença de metais tóxicos em águas.

Tabela 2.3 - Concentração limite de segurança de metais tóxicos em água para consumo humano e legislação brasileira aplicada ao despejo de efluentes contendo metais tóxicos.

Metal	Limite de segurança em água potável (mg.L ⁻¹)			Padrão de emissão de efluentes (mg.L ⁻¹)
	WHO ^a	Padrões EU ^b	CONAMA 357/2005 ^c	CONAMA 430/2011
Ag^d	x	x	0,01	0,1
As	0,01	0,01	0,01	0,5
Ba	0,3	x	0,7	5,0
Cd	0,003	0,005	0,001	0,2
Cr	0,05	0,05	0,05	0,1 (Cr ⁶⁺) / 1,0 (Cr ³⁺)
Cu	2	2	0,001	1,0
Fe	x	0,2	0,3	15,0
Hg	0,001	0,001	0,0002	0,01
Mn	0,5	0,05	0,1	1,0
Ni	0,02	0,02	0,025	2,0
Pb	0,01	0,01	0,01	0,5
Zn	3	x	0,18	5,0

^aGuia de limites para metais tóxicos em água potável recomendado pela Organização Mundial de Saúde definido em Geneva, 1993.

^bDiretrizes europeias da qualidade da água para consumo humano adotado pelo Conselho Diretor 98/83/EC em 1998.

^cSeção II – art 14. Disposições relativas à Classe I - Águas doces para consumo e abastecimento humano com tratamento simplificado.

^dEmbora não tenha sido recomendado o limite máximo de Ag em água potável na conferência de 1993, a WHO sugeriu que limites de 0,1 mg.L⁻¹ podem ser tolerados sem risco a saúde (WHO, 2003).

x – sem especificação definida ou não mencionado.

Fonte: O autor.

De acordo com a IARC (*International Agency for Research on Cancer*), os metais apontados como mais tóxicos são prováveis agentes carcinogênicos em animais e seres humanos (TCHOUNWOU *et al.*, 2012) prejudicando a função reprodutiva, e além de afetarem nervos, fígado e os ossos, e bloquear o grupo funcional de diversas enzimas relacionadas a processos metabólicos chave (MALIK, 2004). A toxicidade desses metais resulta em perdas na atividade cerebral, perda de memória, fraqueza, alergias além de

danos à composição do sangue, aos pulmões, aos rins e outros órgãos (CAROLIN *et al.*, 2017).

Outra propriedade dos metais tóxicos que agrava a problemática é a bioacumulação. A bioacumulação está ligada a contaminação de organismos de menores níveis tróficos. Esses metais são absorvidos por esses organismos e podem se acumular em tecidos internos, pelos, penas e escamas ou serem eliminados pelas fezes (COOPER *et al.*, 2017; SENTHIKUMAR *et al.*, 2013; VOLESKY, 2001). Como consequência, os poluentes podem chegar aos seres humanos através da microbiota, fauna e flora aquática de ecossistemas contaminados pela cadeia alimentar (LI *et al.*, 2010; VAROL e ŞEN, 2012).

2.2.2 Prata

A prata é um metal precioso de alto valor agregado para a indústria e com propriedades características dos metais, como maleabilidade e ductibilidade, mas sua principal característica é deter a mais elevada condutividade elétrica e térmica dentre os outros metais (ALLOWAY, 1990). A prata normalmente ocorre na forma de sais apresentando baixa solubilidade e consequentemente sendo excretada nas fezes. Esse metal é relativamente raro na crosta terrestre, possuindo um caráter nobre e larga aplicação em joias, roupas, indústria de alimentos e processamento de bebidas, galvanização e na odontologia. Naturalmente ela se apresenta mais abundantemente nas formas minerais como óxido de prata (Ag_2O), cloreto de prata (AgCl), sulfeto de prata (Ag_2S) e o fluoreto de prata (AgF) (FÖRSTNER E WITTMANN, 1983).

Apesar da acumulação elevada de prata ocorrer naturalmente em petróleo bruto, fontes termais e poços de vapor, fontes antropogênicas como saídas de esgoto, plantas de galvanização e aterros de mineradoras também podem ser associadas à alta acumulação de prata (KATAOKA *et al.*, 2018). A sua recuperação é de grande interesse para a indústria que objetiva o reuso desse material devido ao seu custo elevado (ANTUNES *et al.*, 2017). Além disso, a liberação de íons de prata tem demonstrado ser altamente tóxica para seres humanos, animais, algas e microrganismos podendo infringir danos ao ambiente mesmo em baixas concentrações (XIA *et al.*, 2018).

Sabe-se que a maior parte de íons Ag^+ ingeridos solubilizados pelos seres humanos fica impregnada em tecidos formando ligações estáveis com grupamentos $-\text{SH}$ ou $-\text{SR}$ (tióis presentes em uma variedade de coenzimas) (Tabela 2.1). Quando grandes quantidades são assimiladas pelo tecido cutâneo, o Ag_2S formado leva a descoloração permanente da pele e do tecido ocular, doença conhecida como argiria (FÖRSTNER e

WITTMANN, 1983). Esses íons também promovem a formação de radicais livres de oxigênio ($\bullet\text{OH}$ e $\bullet\text{O}_2^-$), altamente oxidantes e capazes de causar estresse oxidativo aos antioxidantes das células e posteriormente as proteínas, lipídios e DNA (CHOI *et al.*, 2018; WHO, 2013).

Sais de prata também são excepcionalmente tóxicos contra peixes de água doce, sendo uma das principais causas de baixa populacional em rios e lagos (FÖRSTNER e WITTMANN, 1983). Kataoka *et al.* (2018) estudaram os efeitos de nanocoloides e complexos clorados de prata em espécimes de medaka (*Oryzias latipes*), peixe-arroz de água doce muito comum em aquários, e verificaram a má formação dos embriões e outros efeitos tóxicos em concentrações superiores a $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ dos compostos. Hu *et al.*, (2018) também apontaram toxicidade crônica e bioacumulação de íons Ag^+ em concentrações de $0,8 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ em *Daphnia magna*, crustáceo planctônico presente em diversos ambientes de água doce no hemisfério norte. Jung (1973) indicou o nível toxicológico de tolerância aos compostos de prata para crustáceos ($0,01\text{-}0,03 \text{ mg.L}^{-1}$), peixes ($0,003\text{-}0,1 \text{ mg.L}^{-1}$) e seres humanos ($0,05 \text{ mg.L}^{-1}$).

A liberação de Ag^+ a partir de produtos de prata e seus sais é dependente do pH, e é preocupante a grande variação exibida pelas águas naturais ($\sim 4\text{-}\sim 12$). O destino dos íons de prata e seus compostos nesses ambientes ainda é pouco compreendido (KATAOKA *et al.*, 2018).

2.2.3 Cobre

Cobre é um conhecido metal traço essencial nas funções biológicas dos seres humanos e também funciona como micronutriente para plantas e animais. Pode se apresentar em três formas distintas: a forma metálica (Cu^0) e as formas iônicas Cu^+ (íon cuproso) e Cu^{2+} (íon cúprico). O íon Cu^{2+} desempenha papel fundamental na síntese enzimática e no desenvolvimento de tecidos e nos ossos, porém é muito tóxico quando em excesso, trazendo malefícios a visão e ao fígado, onde se acumula, e ocasionando doenças graves como as doenças de Menkes, Wilson, Alzheimer e Parkinson. O excesso na absorção de cobre também é conhecido por promover desordens no sangue e causar danos às membranas celulares (HU *et al.*, 2017; RANI *et al.*, 2018; SAAD *et al.*, 2018).

O cobre é essencial como cofator de diversas enzimas em animais utilizadas em processos antioxidantes (FÖRSTNER e WITTMANN, 1983), como a catalase, superóxido dismutase e peroxidase. Essas enzimas se aproveitam da propriedade de transitar entre o estado oxidado Cu (II) e o estado reduzido Cu (I) para promover reações-

redox. Essa propriedade também torna o metal potencialmente tóxico, pois essas transições podem originar radicais $\bullet\text{OH}$ e $\bullet\text{O}_2^-$ (TCHOUNWOU *et al.*, 2012). A Academia Nacional de Ciências dos Alimentos e da Nutrição – Estados Unidos (NASFNB, sigla em inglês) recomenda uma dose mínima de 0,34 mg/dia para crianças e 0,9 mg/dia para adultos na ingestão de cobre iônico. A remoção de cobre de corpos hídricos é importante para fins de recuperação do recurso, mas principalmente por motivos de proteção ambiental e da saúde humana (HU *et al.*, 2017; RANI *et al.*, 2018).

As principais fontes antropogênicas de despejo de cobre são as indústrias de mineração, metalurgia, manufatura química, aço, galvanização, tintas e fertilizantes. O cobre é bastante conhecido pelas suas excelentes propriedades de condução de calor e eletricidade, sendo o melhor condutor da tabela periódica depois da prata. Do ponto de vista industrial, esse elemento desempenha um papel fundamental nas tecnologias modernas, sendo insubstituível devido à sua relativa abundância (SCHIPPER *et al.*, 2018). Outra propriedade altamente explorada é a capacidade de formar ligas metálicas de propriedades diversas, exibindo aplicações que vão da indústria de metalurgia do pó até a indústria de radiofármacos (CARON e SHARIF, 2017; HOSFORD, 2005).

Em 2008, a EPA reconheceu o cobre como primeiro agente antimicrobiano metálico e sua aplicação no tratamento de água potável (VINCENT *et al.*, 2016). Os sais de cobre também apresentam aplicações diversas. O sulfato de cobre (CuSO_4), por exemplo, ainda é aplicado como algicida em corpos hídricos para deter os efeitos de eutrofização, embora já tenham sido reportados diversos casos de intoxicação de humanos e mortes em massa de peixes (LEAL *et al.*, 2018). O nitrato ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) é um oxidante aplicado como propelente sólido não tóxico, em *airbags* de veículos e na preparação do hidróxido e do óxido de cobre. Cristais penta hidratados de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ são utilizados em microchips, biosensores e aparelhos de armazenamento (LI *et al.*, 2015).

Devido às semelhanças nas propriedades, o cobre e a prata podem ser utilizados em diversas aplicações comuns nas formas metálicas e em ligas. A indústria de galvanização, elétrica, de transportes, moedas e joalheria são as principais a empregar esses metais no mundo inteiro devido as suas propriedades de excelente condutividade e resistência à corrosão. As aplicações recentes estão relacionadas a produtos diversos para catalisadores, desinfecção e outras aplicações bactericidas (DŁUGOSZ e BANACH, 2018; FERREIRA, 2005; KAMPALANONWAT e SUPAPHOL, 2014; PETROVA *et al.*, 2015). Os efluentes dessas indústrias são caracteristicamente ricos em íons cúpricos e de

prata, como na região de Limeira (SP), que concentra o maior polo de joalheria do país (MOREIRA e FAZZA, 2008).

Diversas notícias e estudos tem reportado a presença dos metais tóxicos nos ambientes naturais do estado de São Paulo, Brasil. Especialmente em Campinas e região metropolitana, um estudo realizado pela Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas detectou cobre em concentrações de 11.5 mg/L (~6 vezes maior que a legislação) entre outros metais tóxicos nas águas superficiais próximas ao aterro Delta, Parque Santa Bárbara e Lixão da Pirelli (FARIA, 2012). Nos ribeirões Graminha e Água da Serra (SP), cobre também foi identificado em níveis excessivos, juntamente com Al, Cr, Ni e Zn em níveis acima dos permitidos (FAZZA, 2007). Um estudo anterior apresentou concentrações de cobre cerca de 117 vezes mais elevada que o limite permitido pela legislação advindos da indústria de galvanoplastia e de bijuterias (FERREIRA, 2005).

A Secretaria de Saúde de Limeira atribuiu um crescimento da frequência de má formação de fetos na região atribuído ao contato das mães com prata no mercado ilegal de fabricação de bijuterias (G1, 2014). Em outro importante polo de joias folheadas e bijuterias no norte do país (Juazeiro do Norte, CE), foi verificada a presença de cobre em níveis um pouco acima do permitido pela legislação e de prata cerca de 2 a 4 vezes maiores que os limites respectivos em diversos pontos do Rio Salgado (LEITE *et al*, 2013).

É necessária a atenção das tecnologias alternativas de recuperação desses poluentes a fim de evitar não só a contaminação dos corpos hídricos bem com a minimização das perdas financeiras por parte da matéria-prima.

2.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES DE METAIS TÓXICOS

Além do interesse financeiro na recuperação de recursos, as indústrias são cada vez mais encorajadas a tomar medidas em concordância com políticas estritas de responsabilidade ambiental adotando tratamentos eficientes para efluentes ricos em metais tóxicos antes do despejo no meio ambiente (MALIK, 2004). Em geral, a melhor alternativa reside na remoção nas fontes de despejo, normalmente os efluentes industriais, antes que eles se acumulem em ecossistemas mais complexos e se acumulem ao longo de diferentes níveis tróficos (VOLESKY, 2001).

Diferente dos poluentes orgânicos, os metais não podem ser degradados a compostos menos prejudiciais ao ambiente (FÖRSTNER e WITTMANN, 1983),

inutilizando diversos processos de tratamento químicos e biológicos comumente aplicados pelos sistemas urbanos de tratamento. A eficiência de diversas tecnologias alternativas de tratamento vem sendo estudadas a fim de se obter altos percentuais de remoção desses poluentes, como a precipitação química, coagulação, remoção eletroquímica, filtração com membranas, osmose reversa, troca iônica, extração com solventes e adsorção (RAMRAKHIANI *et al.*, 2017; SAAD *et al.*, 2018).

Os tópicos a seguir discutem os fundamentos das principais tecnologias alternativas utilizadas na remoção de metais tóxicos, além das vantagens e desvantagens associadas a cada uma delas.

2.3.1. Precipitação Química

A precipitação química consiste na adição de químicos que alteram o pH da solução e não permitem que os metais permaneçam dissolvidos. O método mais aplicado é a precipitação dos hidróxidos dos metais, devido à ampla faixa de hidróxidos metálicos existentes. Sulfetos também são bastante utilizados por serem praticamente insolúveis a partir de pH neutro e podem ser mais seletivos a partir do controle do pH, e a precipitação dos carbonatos é facilmente controlada pela presença de CO₂ na solução (CALUGARU *et al.*, 2018; CAROLIN *et al.*, 2017; FÖRSTNER e WITTMANN, 1983).

Esse método é relativamente barato e muito eficiente se comparado aos tratamentos convencionais, por isso é largamente aplicado pela indústria na eliminação de Cu(II), Cd (II), Mn (II) e Zn (II), porém, esse método tem baixa seletividade e não apresenta muita eficiência em efluentes com baixas concentrações de íons metálicos. Outra limitação é a necessidade de métodos adicionais para completar o tratamento, como a evaporação, filtração e sedimentação, além da geração de grandes massas de lodo com grande conteúdo de água e sais insolúveis de metais, difícil de ser tratada e considerada como resíduo perigoso (CAROLIN *et al.*, 2017; CALUGARU *et al.*, 2018).

2.3.2 Coagulação/Floculação

Quando os sais pouco solúveis de metais são precipitados, mas tem densidade semelhante à da água, colóides são formados e é possível utilizar agentes coagulantes/floculantes capazes de desestabilizar as partículas coloidais e aglomerá-las. Com a agitação adequada, essas partículas formam flocos mais fáceis de separar. A efetividade da coagulação depende do tipo e dose do coagulante, pH, temperatura,

alcalinidade da solução e agitação. Uma diversidade de agentes coagulantes pode ser utilizada, desde sais inorgânicos simples até polímeros (CAROLIN *et al.*, 2017).

Etapas adicionais na remoção dos flocos como a redução espontânea, filtração ou flotação também são necessárias, atribuindo mais complexidade ao processo. Apesar de ser eficiente para remover os metais em concentrações mais altas dos efluentes, esse método também é responsável por gerar um lodo altamente tóxico devido à grande quantidade de sedimentos de metais tóxicos e subprodutos que podem ser poluentes secundários ainda mais tóxicos que os compostos iniciais. Os solventes utilizados nesse processo são ainda bastante agressivos ao meio ambiente (CAROLIN *et al.*, 2017).

2.3.3 Filtração com Membranas

A filtração por membranas é uma técnica de separação sólido-líquido guiada pela pressão comumente aplicada às frações de metais dissolvidas (HEDBERG *et al.*, 2011). Essa técnica separa partículas baseadas no tamanho, concentração, pH e pressão aplicada, e diferentes materiais podem ser utilizados como membranas. No tratamento de efluentes as cerâmicas são as favoritas devido à capacidade hidrofóbica e sua resistência aos químicos, utilizados no pré-tratamento da membrana para estimular o mecanismo de filtração. Mas em geral, as cerâmicas tem baixa resistência e são bastante custosas, podendo ser substituídas por polímeros de maior resistência com propriedades desejáveis (CAROLIN *et al.*, 2017).

Membranas poliméricas e metais tóxicos tem uma alta intercomunicação entre si e essa técnica apresenta vantagens como alta eficiência, fácil operação e necessidade de pequeno espaço quando comparada a outras tecnologias de purificação da água. Além disso, essa técnica remove sedimentos suspensos, compostos orgânicos e microrganismos, podendo ser utilizada para propósitos de desinfecção. As desvantagens desse método são o alto custo de operação, troca periódica da membrana e o entupimento dos poros (HEDBERG *et al.*, 2011; BLÖCHER *et al.*, 2003).

2.3.4 Osmose Reversa

A osmose reversa é um processo que utiliza membranas semipermeáveis de forma bem simplificada na remoção de íons de metais em função do gradiente de concentração nos princípios de exclusão de tamanho e carga. A água contaminada é bombeada através da membrana, que permite a passagem do fluido e permite a recuperação dos metais concentrados no resíduo (VITAL *et al.*, 2018; KOELMEL *et al.*, 2016). Membranas com

poros de 10-4 μm são capazes de filtrar todos os tipos de contaminação metálica e outros diversos contaminantes (KOELMEL *et al.*, 2016).

A eficiência desse tratamento é em geral muito elevada mesmo a baixas concentrações de metais, mas o principal obstáculo a ser superado é o custo de operação, que envolve alto gasto energético de operação e de manutenção das membranas. No tratamento de efluentes industriais, pré-tratamentos diversos melhoram a eficiência da osmose reversa. Outra dificuldade associada ao uso da membrana é que a passagem de contaminantes de fato ocorre, e esse efeito aumenta com a concentração dos contaminantes e temperatura (CAROLIN *et al.*, 2017; GREENLEE *et al.*, 2009).

2.3.5 Tratamentos Eletroquímicos

Reatores eletroquímicos podem operar atrelados a tratamentos biológicos, processos de precipitação, troca iônica, entre outros. Os mecanismos de tratamento são divididos em três: Eletrocoagulação (EC), Eletroflotação (EF) e Eletrooxidação (EO) (HUNSOM *et al.*, 2005; TRAN *et al.*, 2017b). Na EC, coagulantes catiônicos capazes de desestabilizar partículas suspensas são formados no anodo. Essas partículas desestabilizadas coagulam formando sedimentos capazes de adsorver os metais. A EF funciona similarmente gerando bolhas de gases nos eletrodos, que arrastam os metais tóxicos até o topo da solução sem geração de poluição secundária. Processos de deposição, separação com membrana e aplicação de campo magnético podem ser utilizados na EO (CAROLIN *et al.*, 2017).

Em geral, constituem tratamentos altamente versáteis capazes de serem aplicados a diversos contaminantes, incluindo os metais tóxicos, com alta eficiência. A seletividade do processo pode ser controlada de acordo com o material aplicado nos eletrodos. Em contrapartida, esses métodos exigem alto custo de manutenção e gasto energético para operação. Para algumas aplicações também apresentam limitações, como baixas taxas de transferência de massa, diminuição da vida útil do eletrodo e aumento de temperatura durante o processo (CAROLIN *et al.*, 2017, TRAN *et al.*, 2017a).

2.3.6 Troca Iônica

Muitos metais pesados podem ser tratados através de troca iônica, como Cd, Cr (III e VI), Cu, Hg, Mn (IV), Ni, Pb, V (IV, V) e Zn com alta capacidade, eficiência e elevada taxa cinética. No caso dos metais tóxicos, a troca catiônica consiste na substituição de espécies carregadas positivamente pelos íons metálicos na superfície de um substrato

(CALUGARU *et al.*, 2018; TRAN *et al.*, 2017b). Emprega-se materiais ricos em sítios aniônicos negativamente carregados como grupamentos SiOH^- , AlOH_2^- , AlOH^- , FeOH^- , carboxilas ($-\text{COO}^-$) e OH^- fenólicos (FÖRSTNER e WITTMANN, 1983; TRAN *et al.*, 2017b).

Diversos materiais de grande área superficial são utilizados como trocadores iônicos com destaque para as zeólitas, resinas poliméricas, *biochar*, argilas, hidróxidos de ferro precipitados recentemente e ácidos silícicos amorfos. Alguns desses materiais são seletivos, e outros sensíveis ao pH da solução. Em geral, eles ainda podem ser regenerados e os contaminantes recuperados a partir de eluentes, e o volume de lodo gerado é bem menor, se comparado a processos de precipitação e coagulação, amplamente aplicados em larga escala. Embora ofereça vantagens significativas à sua aplicação, a maioria dos trocadores iônicos não opera eficientemente em larga escala e a regeneração do material pode gerar poluição secundária (CALUGARU *et al.*, 2018; CAROLIN *et al.*, 2017).

2.3.7 Adsorção

Além da troca iônica, os materiais granulados que exibem uma ampla área superficial são capazes de acumular cátions de metais em suas interfaces sólido-fluido como resultado de forças de atrações intermoleculares, formando um filme atômico ou molecular sobre a superfície. A esse processo de transferência de massa, dá-se o nome de adsorção (BURAKOV *et al.*, 2018; FÖRSTNER e WITTMANN, 1983). A substância alvo que se acumula na superfície do material sólido adsorvente é chamada de adsorvato e o processo de adsorção ocorre principalmente por duas vias: a quimissorção e a fisissorção. Elas dependem da natureza da ligação, e a distinção entre as espécies quimisorvidas e fisisorvidas ainda não é muito clara (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014; RUTHVEEN, 1984).

A adsorção é o principal mecanismo de agregação dos metais nos sedimentos dos ambientes aquáticos. Cobre e prata, que podem coexistir naturalmente em corpos hídricos, são facilmente adsorvidos e posteriormente dessorvidos nos sedimentos a depender das condições ambientais impostas no corpo hídrico (HUANG *et al.*, 2018). Os cátions podem facilmente se ligar a grupos funcionais carregados eletricamente na superfície do adsorvente e por meio do processo de dessorção, serem recuperados minimizando problemas de disposição do lodo gerado (MANIRETHAN *et al.*, 2018).

A adsorção tem demonstrado ser um método eficiente e versátil na remoção dos metais pesados apresentando diversas vantagens como facilidade de operação, baixo custo, boa tolerância ao pH e capacidade de processamento em larga escala. Um grande impacto é causado no transporte, toxicidade e biodisponibilidade desses contaminantes, mesmo em concentrações muito baixas, e alta seletividade pode ser alcançada intencionalmente (BURAKOV *et al.*, 2018; MANIRETHAN *et al.*, 2018; XU *et al.*, 2018). Liu *et al.* (2010) ressaltam a incapacidade dos métodos convencionais e algumas tecnologias alternativas em reduzir concentrações de metais aos níveis requeridos pelos órgãos legislativos em comparação com esse método.

2.3.8 Visão Geral das Tecnologias de Tratamento de Metais Tóxicos

A Tabela 2.4 sumariza as vantagens e desvantagens dos métodos de tratamento alternativos aplicados no tratamento de efluentes de metais tóxicos.

Tabela 2.4 - Vantagens e desvantagens de tratamentos alternativos aplicados aos metais tóxicos.

Tecnologia de tratamento	Vantagens	Desvantagens
Precipitação química e filtração	Simple e barato.	Geração de resíduos e não é efetivo para baixas concentrações; Difícil separação.
Coagulação	Baixo custo.	Geração de resíduo secundário; grande utilização de reagentes.
Osmose reversa	Recuperação do contaminante puro.	Custoso; Altas pressões; Membranas limitam o volume de tratamento.
Tratamentos Eletroquímicos	Recuperação do contaminante puro.	Custoso; Ineficiente para baixas concentrações.
Troca iônica	Alta eficácia; Possível recuperação do contaminante.	Muito sensível a interferentes; Resinas custosas.
Adsorção	Simple operação; Baixo custo; Possível recuperação do contaminante; Eficiência em sistemas muito diluídos.	Recuperação nem sempre é possível; Baixa eficiência em soluções muito concentradas.
Oxidação/Redução Química	Mineralização (alta eficiência de remoção).	Requer outros compostos químicos; Oxidação das placas.
Evaporação	Recuperação do poluente puro.	Custoso; Alto gasto energético; Geração de resíduos.

Fonte: o autor.

Os processos adsorptivos tem se destacado como método alternativo principalmente devido as suas vantagens econômicas e flexibilidade, além de haver a possibilidade de serem combinados com outros processos para a regeneração do adsorvente e recuperação do adsorbato. A dessorção, que é viável em muitos casos, caracteriza essa técnica como um método ambientalmente aceitável (CAROLIN *et al.*, 2017).

2.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE O PROCESSO DE ADSORÇÃO

2.4.1 Considerações Gerais

A adsorção é universalmente entendida como o enriquecimento de um ou mais componentes entre duas fases, em que uma delas é representada necessariamente por um sólido e a segunda é representada por um fluido (ROUQUERAL *et al.*, 1999). Esse processo é governado por forças eletrostáticas capazes de atrair substâncias dispersas na fase fluida devido à presença de grupos funcionais na superfície da fase sólida (XU *et al.*, 2018). A natureza dessas forças é responsável por classificar esse processo em dois tipos, a quimissorção e a fisissorção. Embora os conceitos sejam bastante distintos entre si, os mecanismos não são independentes, sendo a distinção dos dois processos na prática bastante complexa (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014).

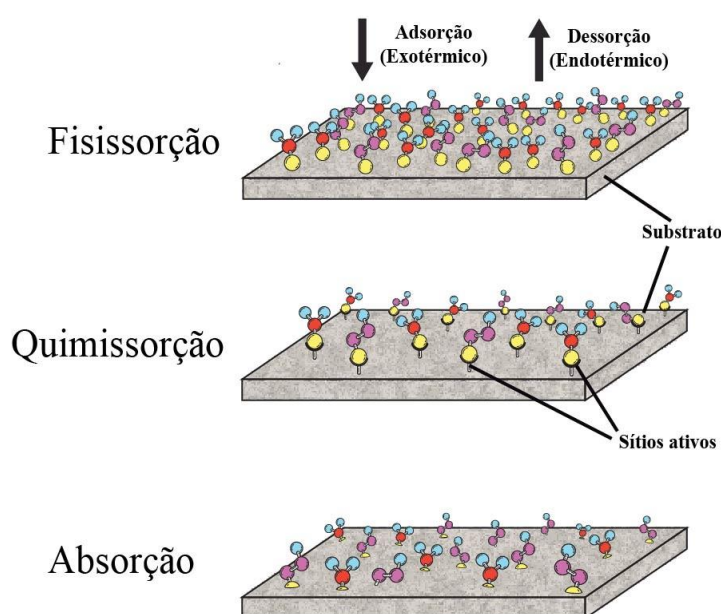
A fisissorção é caracterizada por interações relativamente fracas do tipo forças de Van der Waals, e naturalmente o calor de fisissorção é próximo ao da ordem de uma condensação/vaporização, em geral menor que 10 kcal/mol. São outras características da adsorção física a não especificidade (não depende da natureza da substância), reversibilidade e o fato de ocorrer em toda a superfície do adsorvente (BURAKOV *et al.*, 2018; DABROWSKI, 2001; DO NASCIMENTO *et al.*, 2014). É sugerido que a adsorção física ocorre quando as interações entre o adsorvente e a substância dispersa na fase fluida são maiores que as interações da substância e do fluido em questão, havendo a preferência da formação do filme sobre o adsorvente (DABROWSKI, 2001; DO NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Já na quimissorção ocorre troca ou compartilhamento de elétrons resultando em uma ligação química alterando a estrutura do adsorvato. Dessa forma ela é normalmente irreversível e bastante seletiva, pois depende da reatividade dos grupos e ocorrendo apenas em componentes específicos do adsorvente, os sítios ativos. Diferente da fisissorção, não é possível haver a formação de mais de uma camada de átomos/moléculas adsorvidas devido à interação com os sítios ativos. Do ponto de vista termodinâmico, os calores de quimissorção podem ser bem mais altos da ordem 20 até centenas de kcal/mol (BURAKOV *et al.*, 2018; DO NASCIMENTO *et al.*, 2014; SUZUKI, 1990).

A adsorção física é rápida e reversível, mas a velocidade do processo não é um bom parâmetro para distinguir o tipo de adsorção, pois a velocidade da quimissorção está estritamente ligada à energia de ativação da reação, que não é em todos os casos, lenta e irreversível (RUTHVEN, 1984). A fisissorção é um processo exotérmico e ocorre em

temperaturas relativamente baixas enquanto que a quimissorção é possível em uma ampla faixa de temperaturas. Ambos os processos podem inclusive ocorrer simultaneamente ou alternadamente em condições favoráveis (DABROWSKI, 2001; RUTHVEN, 1984). Há ainda a absorção, que difere da adsorção não constituindo um fenômeno de superfície, pois o substrato é capaz de acomodar as moléculas dentro do seu volume interno. A Figura 2.2 traz um esquema desses processos.

Figura 2.2 - Representação esquemática dos processos de fisissorção, quimissorção e absorção.



Fonte: o autor.

Os mecanismos que podem ocorrer nos processos de adsorção são estéricos (quando os poros do adsorvente “selecionam” os adsorvatos baseados no seu tamanho/forma), de equilíbrio (quando os adsorventes selecionam os adsorvatos por preferências de afinidade química) e cinéticos (quando os adsorvatos são “selecionados” baseados nas diferentes difusividades nos poros dos adsorventes) (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014). Quando uma molécula de adsorbato se aproxima da superfície do adsorvente, é estabelecido um balanço intermolecular de forças atrativas e repulsivas, levando em consideração as interações adsorbato-adsorvente e adsorbato-adsorbato. Naturalmente em sistemas multicomponentes se tornam mais complexas as interações e energias de adsorção associadas, principalmente em sistemas líquido-sólido (ROUQUERAL *et al.*, 1999).

Em processos de adsorção de íons metálicos outras rotas de remoção além da interação eletrostática podem ocorrer, dependendo das propriedades do adsorvente

aplicado. Em processos utilizando partículas carregadas, como íons metálicos podem ocorrer uma desagregação simultânea de outras partículas carregadas na mesma extensão, o processo descrito anteriormente como troca iônica (DABROWSKI, 2001). Xu *et al* (2018) reportam a contribuição dos mecanismos de oxidação e redução, hidrólise, floculação, complexação, precipitação e troca iônica na remoção de diversos íons metálicos utilizando nanomateriais de carbono como adsorventes.

2.4.2 Fatores que Influenciam os Processos de Adsorção de Metais Tóxicos

A eficiência do processo de adsorção depende basicamente de três grupos de fatores: as características do adsorvente, a natureza do adsorvato e as condições operacionais (BURAKOV *et al.*, 2018). As subseções a seguir discutem aspectos gerais que influenciam a eficiência do processo e especificamente no caso do tratamento de íons metálicos.

2.4.2.1 Características do adsorvente

A principal característica de um adsorvente é sua composição química. A natureza físico-química dos componentes presentes na superfície do material vai ditar a capacidade e a taxa do processo. Outros fatores também são de extrema importância na seleção de adsorventes como a área superficial, tamanho dos poros, distribuição de volume dos poros, grupos funcionais presentes na superfície, densidade e estabilidade química e mecânica (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014; DABROWSKI, 2001).

Materiais adsorventes podem ser de origem mineral, orgânica ou biológica e devem possuir alta capacidade de interação com os contaminantes alvos (BURAKOV *et al.*, 2018). A seletividade é um dos primeiros requerimentos para um processo de separação viável economicamente. Embora a adsorção não seja altamente seletiva, a escolha de adsorvente adequado pode maximizar o fator de separação (RUTHVEN, 1984). Também é desejável que esse material exiba uma grande área superficial, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Partículas muito grandes em geral inutilizam parte dos sítios ativos contidos na superfície interna (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A capacidade de adsorção q (Equação 2.1) é o indicador mais importante utilizado para avaliar a eficiência de um adsorvente durante o processo.

$$q(t) = [C_0 - C(t)] \frac{V}{m_{ads}} \quad (2.1)$$

Onde: q é a capacidade de adsorção (mmol/g de adsorvente), C_0 a concentração inicial de adsorvato (mmol/L) e C_t a concentração no tempo t (mmol/L) na matriz fluida, V é o volume total da solução (L) e m_{ads} é a massa de adsorvente utilizada (g).

2.4.2.2 Propriedades do adsorbato

Para íons metálicos, propriedades importantes a serem destacadas são normalmente o tamanho, a polaridade, a carga e a força iônica. O tamanho da espécie influencia no seu transporte intraparticular até os sítios ativos, tendo grande contribuição na taxa de adsorção quando esta etapa é determinante. Conforme a polaridade, uma espécie de adsorbato pode apresentar maior ou menor afinidade com o solvente que se encontra (DOMINGUES, 2005).

De acordo com a teoria HSAB de ácidos e bases fracos e fortes, íons metálicos tem a preferência de complexar com átomos doadores igualmente eletronegativos como ligantes (APPENROTH, 2010). A partir do conhecimento dos adsorvatos no sistema, é possível optar por ligantes mais seletivos ao adsorvato de interesse. O íon metálico Cu^{2+} apresenta uma força relativa maior que o íon Ag^+ , por exemplo (Tabela 2.1). Frente a adsorventes compostos de bases fortes, é esperado que o íon cúprico apresente maior afinidade que os íons de prata (JUSTI *et al.*, 2006).

2.4.2.3 Condições operacionais: pH, temperatura e solvente

Um dos parâmetros mais importantes na adsorção de íons metálicos é o potencial hidrogeniônico da solução que governa o fenômeno de especiação metálica. Em geral, os metais se apresentam em suas formas iônicas livres de ligantes em condições ácidas. Essas mesmas condições favorecem a remoção desses íons por troca iônica, adsorção e complexação (XU *et al.*, 2018). Condições básicas tendem a precipitar os hidróxidos de metais e embora a adsorção de metais ocorra mais eficientemente em meio ácido, valores muito baixos de pH acarretam na liberação excessiva de íons H^+ livres em solução, que competem com os íons metálicos dificultando os processos de adsorção e troca iônica (JIMENEZ *et al.*, 2004; WANG *et al.*, 2016).

Além de afetar a especiação dos metais, o pH afeta a forma com que eles se ligam ao adsorvente. O pH do ponto de carga zero (pH_{PZC}) é um índice conveniente para tratar as espécies presentes na superfície do adsorvente. O pH_{PZC} representa o ponto em que a carga líquida na superfície do adsorvente é nula. Valores de pH acima do pH_{PZC} indicam uma carga líquida negativa e favorecimento na adsorção de cátions, enquanto que valores

abaixo do pH_{PZC} favorecem a adsorção de ânions. Quão mais opostas forem as cargas do adsorbato e do adsorvente, mais intensas serão as forças de atrações eletrostáticas (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A temperatura tem uma grande influência na cinética de adsorção de cátions metálicos aumentando as taxas de reações para reações endotérmicas (fisissorção) quando aumentada. Em geral, temperaturas mais altas também promovem uma diminuição da resistência e da transferência de massa e aceleram os processos de difusão (BILBAO *et al.*, 2016; JIMENEZ *et al.*, 2004; XU *et al.*, 2018). Embora os efeitos do aumento de temperatura em processos de quimissorção sejam mais complexos, essas reações estão intimamente ligadas a uma energia de ativação, e a baixas temperaturas, o sistema pode não ter energia térmica suficiente para atingir o equilíbrio termodinâmico (RUTHVEN, 1984).

Outros fatores dependentes da temperatura podem ser destacados. Como relatado por Dogan *et al.* (2006), um aumento na temperatura pode desobstruir poros na estrutura interna do adsorvente. No adsorbato, o aquecimento também pode afetar a solubilidade e potencial químico do adsorbato (KHATTRI e SINGH, 1999) além de afetar o estado de equilíbrio. A viscosidade do solvente também pode ser alterada com uma variação significativa de temperatura, levando a alterações na taxa de difusão do adsorbato na camada limite externa e interna (DOGAN *et al.*, 2006). Todos esses efeitos tem uma contribuição direta na capacidade de adsorção do sistema.

O solvente da solução contaminada frequentemente não pode ser selecionado, mas é desejável que tenha fraca interação com o soluto de interesse. Quanto menor for a solubilidade do soluto no solvente, melhor ela será adsorvida (DOMINGUES, 2005). Hidrofobicidade é uma característica requerida para adsorventes em sistemas aquosos para que não haja competição do próprio solvente com a substância alvo pela ocupação dos sítios ativos (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014). Íons metálicos não possuem fortes interações com a água, por isso são mais facilmente acumulados nos sedimentos de corpos hídricos naturais (VU *et al.*, 2017).

2.4.2.4 Composição da solução: Força iônica e íons coexistentes

A força iônica de uma solução é a medida da concentração de eletrólitos presentes na mesma e outras propriedades importantes como a dissociação e solubilidade de outros sais estão relacionadas a ela. A presença de íons Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , entre outros, é frequentemente relatada em águas naturais. Ânions e cátions coexistentes

são constituintes importantes no meio aquático e influenciam os processos de adsorção e troca iônica. No tratamento de soluções aquosas por adsorção, a força iônica da matriz aquosa afetará o potencial de interface e a espessura da camada de adsorção, consequentemente causando alterações na ligação dos sítios ativos com o adsorbato. A taxa de remoção de adsorbato alcançada pode ser melhorada alterando-se a força iônica da solução (XU *et al.*, 2018).

2.4.2.5 Adsorção competitiva: Sistemas Multimetálicos

A adsorção de metais tóxicos depende não somente das características do adsorvente e do adsorbato, mas também das propriedades do complexo formado e do comportamento competitivo nos sítios complexados (LIU *et al.*, 2018; PARK *et al.*, 2015). É estabelecido que no caso de sistemas multimetálicos, haverá competição por sítios adsorptivos onde a energia de adsorção for idêntica. Em sedimentos de corpos hídricos (cujas morfologia é irregular e complexa) existe uma vasta distribuição de energia dos sítios adsorptivos. Em adsorventes mais homogêneos essa distribuição é bastante limitada e a natureza do adsorbato que desempenha um papel fundamental na competição (HUANG *et al.*, 2018).

Normalmente, a capacidade de adsorção de uma espécie em um sistema monometálico é maior que a capacidade apresentada por sistemas competitivos e alguns trabalhos vem sendo realizados visando investigar a seletividade de diversos adsorventes em misturas binárias, ternárias e quaternárias de metais tóxicos (ALLEN e BROWN, 1995; HOSSAIN *et al.*, 2014; PARK *et al.*, 2015). Embora a capacidade individual de remoção das espécies metálicas seja diminuída, alguns trabalhos tem apresentado um aumento na capacidade total de remoção de cátions metálicos quando em sistemas multimetálicos. Esse resultado pode ser explicado pela natureza complexa dos adsorventes e abundância de grupos funcionais presentes na superfície (LIU *et al.*, 2018). Cu (II), por exemplo, se liga facilmente a aquo-ligantes com oxigênios de carboxilas devido a sua forte carga iônica, enquanto que Cd é ligado mais facilmente a íons hidratados (ALLEN e BROWN, 1995). Sendo assim, cada metal pode interagir com os diferentes sítios ativos presentes no adsorvente, o que aumenta a taxa de utilização de sítios de coordenação eficazes se comparado ao sistema monometálico.

A compreensão dos mecanismos de adsorção e da estabilidade dos complexos formados ainda é em muitos casos escassa. Sabe-se que para uma mesma superfície de troca iônica, as propriedades dos adsorbatos que influenciam na sua seletividade em um

sistema multimetálico serão: eletronegatividade, raio iônico do hidrato, força iônica (teoria HSAB – Tabela 2.1) e fração molar. Íons mais eletronegativos tendem a se ligar mais fortemente a sítios ativos aniônicos, já raios iônicos menores estão associados a maiores raios iônicos do hidrato, diminuindo a afinidade de adsorção devido ao impedimento estérico.

A Tabela 2.5 traz algumas propriedades de interesse na adsorção para alguns íons metálicos.

Tabela 2.5 - Propriedades físico-químicas dos íons metálicos Ag^+ e Cu^{2+} e outros cátions coexistentes nos compostos da alga *Sargassum filipendula*.

Propriedade	Ag^+	Cu^{2+}	Na^+	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	H^+
Eletronegatividade	1,9	2,0	0,9	1,0	0,8	1,31	2,2
Raio iônico do cátion (Å)	1,15	0,73	1,02	1,00	1,51	0,78	1,54
Raio iônico do hidrato (Å)	3,14	4,19	3,58	4,12	3,31	4,28	2,82
Parâmetro de hidratação ($1/\text{Å}$)	0,87	5,48	0,98	4,00	0,66	5,56	-
Força de ligação iônica ($1/\text{Å}$)	0,29	0,95	0,28	0,97	0,30	0,93	0,35
Parâmetro para ligação iônica	1,6	1,5	2,6	2,5	2,7	2,3	1,3
Parâmetro para ligação covalente	7,22	6,32	1,51	1,85	1,51	2,26	-

Fonte: SCHIEWER (1996)

Como apontado por Schiewer, em geral a força de ligação aumenta com:

- Aumento do raio iônico e a diminuição da carga do cátion (se a ligação for fraca e majoritariamente devido ao efeito de hidratação);
- Diminuição do raio hidratado e aumento da carga do cátion (se a ligação é intermediária e devido aos efeitos eletroestáticos);
- Diminuição da diferença de eletronegatividade (se a ligação é forte e de caráter covalente).

2.4.3 Cinética de adsorção

O processo de adsorção ocorre em quatro etapas, sendo elas: o transporte do adsorbato, os íons metálicos, da matriz aquosa para a superfície externa do adsorvente (1: difusão externa), a passagem através do filme líquido da superfície sólida (2: difusão através do filme líquido), a difusão dos íons nos poros quando em sólidos porosos (3: difusão intrapartícula) e por fim, ocorrem as interações (químicas ou físicas) entre os

átomos superficiais do adsorvente e o adsorbato (4: difusão superficial). No caso de interações físicas, a dessorção seria representada como uma quinta etapa (DABROWSKI, 2001; GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011; MICHALAK *et al.*, 2013).

A dependência temporal do processo de adsorção é chamada de cinética de adsorção. As taxas com que cada íon metálico é transferido da matriz aquosa para a superfície sólida determinam a eficiência desse processo. O estudo cinético provê informações acerca dos possíveis mecanismos de adsorção e vias reacionais a partir do conhecimento da etapa determinante da taxa de reação. Em geral, pode-se assumir que a taxa global do processo será determinada pela etapa mais lenta, mas é possível perceber pela descrição das etapas, que qualquer uma delas pode ser a etapa limitante da taxa global (ANASTOPOULOS e KYZAS, 2015; GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011).

Quando a primeira etapa é a mais lenta, a adsorção é um processo de transporte limitado, e as interações adsorvente-adsorbato não são importantes na eficiência do processo. Quando a etapa dois é mais lenta, há uma indicação de que o adsorvente não é muito eficiente no sistema estudado, pois a difusão através do filme líquido determina a taxa do processo. A etapa quatro sendo mais lenta, pode-se concluir que a adsorção é regida por um processo químico e uma modificação nas condições de operação podem favorecer a reação (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011; DABROWSKI, 2001).

A descrição da cinética de adsorção pode ser muito obscura devido à complexidade do sistema, e para se chegar a uma lei de taxa consistente é requerido um conhecimento de detalhes como os requisitos de energia, considerações estereoquímicas e etapas elementares de um mecanismo particular. Diversos modelos matemáticos estão disponíveis na literatura e podem ser escolhidos de acordo com o sistema estudado (RUTHVEN, 1984; MICHALAK *et al.*, 2013; PLAZINSKY, 2013). As subseções a seguir se dedicam a discutir os modelos utilizados no estudo cinético dessa pesquisa.

2.4.3.1 Modelo de Pseudoprimeira Ordem (PPO)

O equacionamento proposto por Lagergren (1898) é um dos mais antigos exemplos para descrever a taxa de adsorção em sistemas líquidos. Esse modelo representa uma análise simples da cinética e considera que a resistência à transferência de massa no adsorvente é o fator dominante. Ele é descrito pela Equação 2.2.

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

Onde: dq_t/dt é a taxa de adsorção do adsorbato no adsorvente, k_1 é a taxa de pseudoprimera ordem (min^{-1}) e q_{eq} é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mmol.g^{-1}).

Integrando a Equação 2 e aplicando as condições de contorno $q(t) = 0$ em $t = 0$ e $q(t) = q(t)$ em $t = t$, obtém a Equação 2.3.

$$q(t) = q_{eq}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.3)$$

Para muitos processos de adsorção, esse modelo é adequado apenas para os primeiros 30 minutos de tempo de residência (enquanto a concentração de adsorvente está em excesso e pode ser levada em consideração na equação de taxa) (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011).

2.4.3.2 Modelo de Pseudossegunda Ordem (PSO)

O modelo cinético de segunda ordem foi descrito por Ho e Mckay (1999) (Equação 4).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q(t))^2 \quad (2.4)$$

Onde: k_2 representa o coeficiente de taxa de uma reação de segunda ordem.

Integrando a equação e aplicando as condições de contorno $q(t) = 0$ em $t = 0$ e $q(t) = q(t)$ em $t = t$, chega-se a Equação 2.5.

$$q(t) = \frac{q_{eq}^2 k_2 t}{q_{eq} k_2 t + 1} \quad (2.5)$$

Os estudos apontam que k_2 é inversamente proporcional a concentração inicial do adsorbato na matriz (HO e MCKAY, 1999). As influências do pH e da temperatura nesse modelo tem sido pouco estudadas devido à complexidade do problema (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011).

2.4.3.3 Modelo de Difusão Intrapartícula (DI)

O modelo simplificado proposto por Weber e Morris (1963) considera que a etapa 3 de difusão dos íons nos poros é o fator determinante da taxa e a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo (Equação 2.6). Essa simplificação não leva em consideração parâmetros como a influência da dimensão dos poros e das partículas e o

comportamento cinético em $t = 0$. Poucos trabalhos na literatura tem tratado dos efeitos dessas variáveis na cinética de adsorção (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011).

$$q(t) = k_{di}t^{0,5} + C \quad (2.6)$$

Onde: k_{di} é o coeficiente de taxa de difusão intrapartícula ($\text{mmol.g}^{-1}\text{min}^{-0,5}$) e C é uma constante relacionada a resistência à difusão dada em mmol.g^{-1} .

Uma característica da simplificação feita por Weber e Morris é a multilinearidade, onde se pode perceber a presença de mais de um mecanismo no processo através dos segmentos de reta formados até que o equilíbrio seja atingido (reta horizontal). O valor de C fornece uma estimativa da espessura da camada limite, e quanto maior for esse valor, maior será o efeito da mesma. Quando C é igual a zero no primeiro segmento de reta, os estágios 1 e 2 são instantâneos e a etapa difusão intrapartícula controla a cinética. Quando C for diferente de zero, há uma indicação de que a difusão intrafilme controla a taxa global do processo (WEBER E MORRIS, 1963).

2.4.3.4 Modelo de Boyd

Boyd, Adamson e Myers Jr. (1947) propuseram modelos teóricos para troca iônica que mais tarde passaram a serem utilizados em sistemas de adsorção para estimar a difusividade efetiva do adsorbato no adsorvente. O modelo simplificado está representado na Equação 2.7.

$$F(t) = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \exp(-Bt) \quad (2.7)$$

Onde: $F(t)$ é a fração do soluto adsorvido no tempo t (q/q_{eq}) e B é um parâmetro da função F (s^{-1}).

O modelo de Boyd permite inferir se a etapa limitante do processo de adsorção é a etapa 1 (difusão externa) ou a etapa 3 (difusão intrapartícula). O valor de Bt pode ser determinado rearranjando a Equação 2.7:

$$Bt = -0,4997 - \ln(1 - F(t)) \quad (2.8)$$

Os valores para Bt são calculados então para cada valor de F e o gráfico de Boyd (Bt vs. tempo) é traçado. Quando a reta gerada atravessa a origem, pode-se concluir que

a etapa limitante é a 3 no intervalo de tempo estudado e quando não, conclui-se que a etapa limitante é a etapa 1. A partir do coeficiente angular da reta B, pode-se ainda determinar o coeficiente de difusão efetiva D_i (cm²/s) usando a Equação 2.9 (BOYD; ADAMSON; MYERS JR., 1947).

$$D_i = \frac{r^2 B}{\pi^2} \quad (2.9)$$

Onde: r é o raio médio das partículas do adsorvente (cm).

2.4.3.5 Modelo de Transferência de Massa em Filme Externo (TMFE)

O modelo TMFE assume que a etapa limitante da cinética de adsorção é a etapa 1, a transferência de massa entre a solução e o filme presente na superfície do sólido. A taxa dessa etapa pode ser representada pela Equação 2.10 (PURANIK *et al.*, 1999).

$$\frac{dC}{dt} = -k_{TM} (C(t) - C_p(t)) \quad (2.10)$$

Onde: k_{TM} é a taxa de transferência de massa no filme externo (min⁻¹) e C_p é a concentração do soluto no filme adjacente à superfície em função do tempo (mmol/L).

Assumindo que a concentração de íons na interface da partícula e da solução atinge o equilíbrio rapidamente, podemos combinar as Equações 2.1 e 2.10 obtendo a Equação 2.11.

$$\frac{dq}{dt} = -\frac{k_{TM}V}{m_{ads}} (C(t) - C_p(t)) \quad (2.11)$$

Para obter a variação de quantidade adsorvida em função do tempo pode-se fazer uma diferenciação do modelo de Langmuir para isotermas de adsorção, apresentado na seção 2.4.4 (Equação 2.12). Esse modelo faz as considerações de que as partículas são perfeitamente esféricas e homogêneas, a distribuição do adsorbato na fase fluida é homogênea e a adsorção ocorre apenas na superfície (sólidos não porosos), não há variação de volume do sistema e o equilíbrio na interface sólido-líquido é atingido rapidamente (PURANIK *et al.*, 1999). Fazendo a diferenciação e substituindo na Equação 2.10 chega-se a Equação 2.13 que representa o modelo cinético TMFE.

$$q_{eq} = \frac{k_L C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}} \quad (2.12)$$

$$\frac{dC_p}{dt} = \frac{k_{TM}V}{m_{ads}q_{m\acute{a}x}k_L} [1 + k_L C_p(t)]^2 [C(t) - C_p(t)] \quad (2.13)$$

Onde: $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção obtida pelo modelo de Langmuir (mmol.g^{-1}) e k_L é a constante de afinidade de Langmuir (L.mmol^{-1}).

As equações 2.10 e 2.13 podem ser resolvidas numericamente ou analiticamente aplicando as condições de contorno $C(t) = 0$ e $C_p(t) = 0$ em $t=0$.

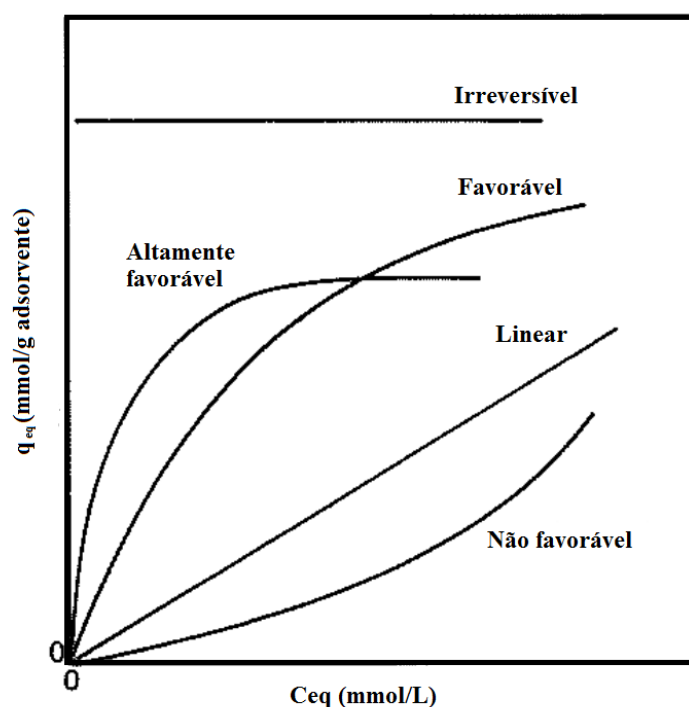
2.4.4 Equilíbrio e Isotermas de Adsorção

Em geral, o processo de adsorção ocorre de forma rápida com a entrada e saída de soluto no adsorvente de forma simultânea. Devido à diferença de concentração entre a matriz fluida e a matriz sólida, no início da adsorção a força motriz que conduz o processo é máxima. Com o decorrer do tempo essa força motriz do gradiente de concentração tende a diminuir até que seja alcançado um estado em que a taxa de transferência líquida atinge o zero, e como consequência a concentração de adsorbato no solvente permanece inalterada. A esse estado, dá-se o nome de equilíbrio de adsorção (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993; SUZUKI, 1990).

Em geral, processos de adsorção são conduzidos à temperatura constante, podendo tratar o sistema como isotérmico e negligenciar a resistência à transferência de calor (RUTHVEN, 1984). Com o controle de temperatura é possível investigar como as moléculas de adsorbato se distribuem entre a fase líquida e a fase sólida quando o processo de adsorção atinge o estado de equilíbrio através das isotermas de adsorção (ANASTOPOULOS e KYZAS, 2015; DOGAN *et al.*, 2006). Elas são mais classicamente obtidas em experimentos em batelada variando a concentração de íons metálicos e comparando as capacidades de bioadsorção de cada sistema. Em sistemas competitivos, essas curvas revelam a mudança na adsorção causada pela competição ou a comparação entre as capacidades de adsorção de cada metal com a mesma concentração de equilíbrio ou inicial (SUZUKI, 1990; HUANG *et al.*, 2018).

A Figura 2.3 representa os principais tipos de isotermas de adsorção.

Figura 2.3 - Modelos típicos de isotermas de adsorção.



Traduzido de McCabe, Smith e Harriot (1993).

A curva linear indica que há uma proporcionalidade direta entre a concentração de adsorbato no fluido e a quantidade adsorvida. Quando a curvatura côncava é apontada para baixo, percebe-se que mesmo a baixas concentrações de adsorbato ocorre uma alta taxa de acumulação no sólido (favorável), no entanto, uma concavidade voltada para cima demonstra que apenas em altas concentrações de adsorbato na matriz fluida, pode-se atingir alta taxa de acumulação no adsorvente (desfavorável). Se a concentração de equilíbrio do adsorbato não tem nenhuma influência na capacidade de adsorção, nota-se a irreversibilidade, representada por uma reta perpendicular ao eixo das ordenadas (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993; RUTHVEN, 1984).

Um número considerável de modelos matemáticos lineares e não lineares estão disponíveis na literatura para descrever a bioadsorção partindo de princípios termodinâmicos comuns. Os modelos mais utilizados são os de Langmuir e Freundlich e a partir da modelagem matemática é possível estimar a capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$), parâmetro fundamental na avaliação do desempenho dos bioadsorventes (SING *et al.*, 1998; SUZUKI, 1990; TURABIK, 2008).

O modelo de Langmuir (1918) é baseado no princípio cinético da equivalência entre as taxas de adsorção e dessorção quando o estado de equilíbrio é aproximado. O

equacionamento considera que a adsorção ocorre em sítios ativos finitos e bem definidos sem interações laterais e em monocamadas e todos os sítios ativos são energeticamente equivalentes. O modelo de Freundlich (1907) assume uma adsorção de caráter não ideal, com uma distribuição heterogênea da energia dos sítios ativos e características de reversibilidade, descrevendo um processo não necessariamente ocorrendo em monocamadas.

Quando diversos componentes estão presentes no sistema, o fenômeno de competição pelos sítios ativos requer formulações matemáticas mais complexas para descrever o equilíbrio. Alguns modelos para a adsorção competitiva foram desenvolvidos baseados nas equações de Freundlich e Langmuir para descrever o equilíbrio de adsorção em sistemas multicomponentes (LUNA *et al.*, 2010; SUZUKI, 1990). Os tópicos a seguir discutem os modelos binários utilizados nesse estudo.

2.4.4.1 Modelo de Langmuir Estendido (LE)

O modelo de Langmuir estendido assume um sistema binário em que os componentes 1 e 2 obedecem às mesmas considerações feitas no modelo clássico de Langmuir e apresentam a mesma capacidade máxima de adsorção, considerando que a quantidade adsorvida para cada metal é a mesma na saturação. Essa hipótese é facilmente invalidada sabendo que as características do adsorbato como carga, tamanho e propriedades químicas influenciam na termodinâmica de adsorção (LUNA *et al.*, 2010; RUTHVEN, 1984; TURABIK, 2008). Os parâmetros $q_{\text{máx}}$ e $k_{L,i}$ são obtidos a partir do ajuste da Equação 2.14 onde $k_{L,i}$ representa a afinidade entre o metal i e o adsorvente dado em L.mmol^{-1} .

$$q_{eq,i} = \frac{q_{\text{máx}} C_{eq,i} k_{L,i}}{(1 + k_{L,Ag} C_{eq,Ag} + k_{L,Cu} C_{eq,Cu})} \text{ para } i = Ag^+ \text{ ou } Cu^{2+} \quad (2.14)$$

2.4.4.2 Modelo de Langmuir Estendido Modificado (LEM)

Assumindo que há variação entre os valores de $q_{\text{máx}}$ para cada componente do sistema binário e a competição por sítios ativos, Jain e Snoeyink (1973) propuseram uma modificação no modelo de Langmuir estendido ainda assumindo que a adsorção ocorre em monocamadas. Esse modelo visa corrigir a inconsistência termodinâmica de que os sítios ativos tem afinidades iguais para diferentes íons metálicos (LUNA *et al.*, 2010; TURABIK, 2008). O modelo LEM é descrito pelas Equações 2.15 e 2.16.

$$q_{eq,i} = \frac{(q_{m\acute{a}x,i} - q_{m\acute{a}x,j})C_{eq,i}k_{L,i}}{(1 + k_{L,i}C_{eq,i})} + \frac{q_{m\acute{a}x,j}C_{eq,i}k_{L,i}}{(1 + k_{L,i}C_{eq,i} + k_{L,j}C_{eq,j})} \quad (2.15)$$

$$q_{eq,j} = \frac{q_{m\acute{a}x,j}C_{eq,j}k_{L,j}}{(1 + k_{L,i}C_{eq,i} + k_{L,j}C_{eq,j})} \quad (2.16)$$

2.4.4.3 Modelo de Langmuir Não Competitivo (LNC)

O modelo LNC assume que dois cátions (M_1 e M_2) podem ser ligados ao mesmo sítio ativo (S) simultaneamente sendo o equilíbrio representado pelas Equações 2.17 e 2.18 (LUNA *et al.*, 2010).



A partir dessas equações a expressão para a isoterma de um modelo não competitivo (Equação 2.19) foi desenvolvida.

$$q_{eq,i} = q_{m\acute{a}x} \left(\frac{k_{L,i}C_{eq,i} + k_{L,Ag-Cu}C_{eq,Ag}C_{eq,Cu}}{(1 + k_{L,Ag}C_{eq,Ag} + k_{L,Cu}C_{eq,Cu} + k_{L,Ag-Cu}C_{eq,Ag}C_{eq,Cu})} \right) \\ \text{para } i = Ag \text{ ou } Cu \quad (2.19)$$

2.4.4.4 Modelo de Langmuir-Freundlich (L-F)

Visando minimizar as limitações do modelo de Langmuir, alguns autores propuseram uma incorporação do modelo de Freundlich, demonstrado pela Equação 2.20 para sistemas binários (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990).

$$q_{eq,i} = \frac{q_{m\acute{a}x} k_{LF,i} C_{eq,i}^{1/n_i}}{1 + k_{LF,Ag} C_{eq,Ag}^{1/n_{Ag}} + k_{LF,Cu} C_{eq,Cu}^{1/n_{Cu}}} \text{ para } i = Ag \text{ ou } Cu \quad (2.20)$$

Onde: $k_{LF,Ag}$ e $k_{LF,Cu}$ são as constantes do modelo Langmuir-Freundlich para a prata e cobre respectivamente e n_{Ag} e n_{Cu} representam os parâmetros de Freundlich.

Os parâmetros dos modelos binários foram obtidos baseados nos ajustes aos dados de adsorção binária.

2.5 BIOADSORÇÃO

A dificuldade na remoção de concentrações de íons metálicos abaixo de 10 mg.L^{-1} tem conduzido a exploração de uma variedade de adsorventes para esse fim (MANIRETHAN *et al.*, 2018). Muitos estudos discutem a remoção desses poluentes utilizando materiais de baixo custo e de natureza físico-química favorável, capazes de atingir alta eficiência (RAMRAKHIANI, *et al.*, 2017). Diversos materiais biológicos possuem componentes celulares capazes de interagir com espécies metálicas por complexação, troca iônica, quimissorção, aprisionamento de íons, entre outras rotas (SCHIEWER E VOLESKY, 2000).

Na bioadsorção, biomassa inativa é utilizada como adsorvente recuperando metais através mecanismos passivos de adsorção. De acordo com Volesky (1990 e 2007), esse processo difere da bioacumulação, pois não envolve o sequestro de substâncias na estrutura celular de um organismo vivo como resultado de atividade metabólica. Em contrapartida, a bioadsorção ocorre com o sequestro de substâncias na superfície da biomassa em estado de vida latente de forma passiva, através das interações físico-químicas (DAVIS *et al.*, 2003).

Esse processo tem ganhado destaque graças à capacidade de produzir um efluente de alta qualidade com custo relativamente pequeno, baixa geração de resíduos e ser aplicável em uma ampla faixa de condições operacionais. O baixo custo também pode ser atribuído a fácil acessibilidade dos materiais bioadsorventes (MOINO *et al.*, 2017; SCHIEWER E VOLESKY, 2000). Grupos carboxílicos ($-\text{COO}^-$), hidroxila ($-\text{OH}$), fosfato ($-\text{PO}_4^{3-}$), amino ($-\text{NH}_x$), acetamido ($-\text{CONH}_x$), sulfidríla ($-\text{SH}$), sulfônico ($-\text{SO}_3$) e etc, encontrados em diversos biomateriais são capazes de interagir ionicamente com cátions e ligantes de metais (HE E CHEN, 2014; HOSSAIN *et al.*, 2014; VIEIRA E VOLESKY, 2010).

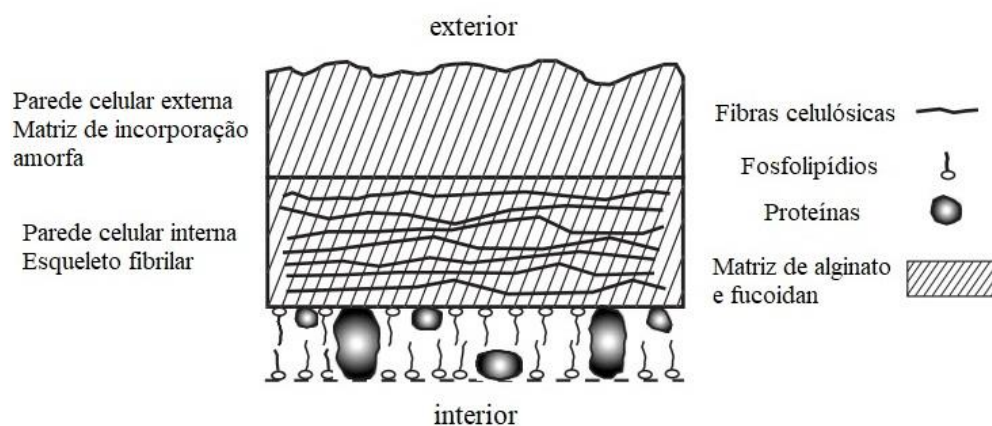
Algas, bactérias, fungos e leveduras tem demonstrado grande potencial na acumulação de metais tóxicos (SABAT *et al.*, 2012). Muitos estudos apontam ainda para a maior eficiência de biomassa inativa se comparados à remoção ativa por biomassa viva (HE E CHEN, 2014). As algas marinhas são facilmente obtidas devido à sua abundância no planeta e muito utilizadas na obtenção de biopolímeros espessantes para a indústria, como o alginato e a carragena. Esse tipo de biomassa tem sua estrutura facilmente definida em comparação com a biomassa microbiana e tamanho ideal para a produção de diversos tamanhos desejados de partícula adsorvente (SCHIEWER e VOLESKY, 2000).

2.5.1 Algas Marinhas

As algas marinhas são principalmente classificadas de acordo com a natureza da clorofila presente em suas estruturas, sendo os principais grupos evolutivos as algas vermelhas (Rhodophyta), as algas verdes (Chlorophyta) e as algas marrons (Phaeophyta). O fenômeno de bioadsorção é basicamente atribuído aos componentes presentes na parede celular dessas algas, que diferem entre cada gênero (DAVIS *et al.*, 2003; HE E CHEN, 2014; SCHIEWER E VOLESKY, 2000). De acordo com Figueira *et al.*, 2000, o cultivo de algas para fins de alimentação e obtenção dos polímeros espessantes excede 3 milhões de toneladas por ano e cerca de 16 milhões de toneladas foram estimadas serem algas marrons por Schiewer e Volesky (1998).

As algas verdes são constituídas principalmente de celulose em sua parede celular e um alto teor de proteína com grupos carboxílicos, sulfatados, hidroxilas e amino. As algas vermelhas são basicamente constituídas de celulose, mas a sua capacidade de bioadsorção está atrelada a presença de polissacarídeos sulfatados. A parede celular das algas marrons é constituída de três componentes principais: celulose, ácido alginico (alginato) e polissacarídeos sulfatados (ex. fucoidana) (HE E CHEN, 2014). A Figura 2.4 mostra um esquema da parede celular das algas marrons.

Figura 2.4 - Composição esquemática da parede celular das algas marrons.



Traduzido de Davis, Volesky e Mucci, 2013.

Como pode ser observada na Figura 2.4, a parede celular é dividida em duas partes. A parte interna é composta de uma estrutura fibrosa com microfibras orientadas em paralelo responsáveis pela rigidez da parede. A parte externa consiste de uma matriz amorfa de alginato, fucoidana e celulose (DAVIS *et al.*, 2003). As algas marrons detêm propriedades desejáveis para bioadsorventes eficientes que vão além do baixo custo, alta

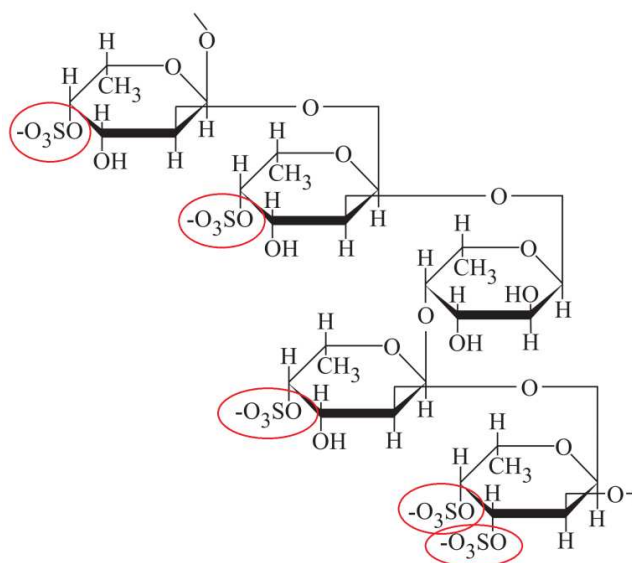
abundância e alta eficiência em termos de equilíbrio e cinética. Esses materiais apresentam boa estabilidade mecânica e química além de possibilitarem o reciclo através do processo de dessorção (BARQUILHA *et al.*, 2017; HE E CHEN, 2014). A biomassa de algas marrons do gênero *Sargassum* tem sido reportada com capacidade até mesmo superior a outros adsorventes orgânicos e inorgânicos na remoção de metais (LUNA *et al.*, 2010).

2.5.2 *Sargassum filipendula*: Celulose, Fucoïdã e Alginato

Como mencionado anteriormente, a parte interior da parede celular das algas é um esqueleto microfibrilar composto por polímeros celulósicos não carregados. Essa camada pode conter fucoïdã e ácido alginico, mas sua principal função é conferir rigidez à parede celular e está ligada à camada exterior através de ligações de hidrogênio (DAVIS *et al.*, 2003). O principal polímero encontrado na camada interior de algas marrons é o glucano $\beta(1-4)$, celulose presente na parede celular de algas marrons. A celulose pura tem uma capacidade de adsorção de metais muito limitada e grande variação nas propriedades físico-químicas e estabilidade mecânica, mas algumas pesquisas reportaram um aumento da eficiência em materiais celulósicos modificados quimicamente (CALUGARU *et al.*, 2018).

A fucoïdã se apresenta como o segundo principal componente da matriz de algas marrons, podendo representar 5-20% da massa seca dos organismos. Esses polissacarídeos ramificados de ésteres sulfatados constituem blocos predominantemente ligados α -1,2 com algumas ligações 1,3 e 1,4 (Figura 2.5) (SCHIEWER e VOLESKY, 2000).

Figura 2.5 - Estrutura da fucoidana, família de polissacarídeos sulfatados presente nas algas marrons.

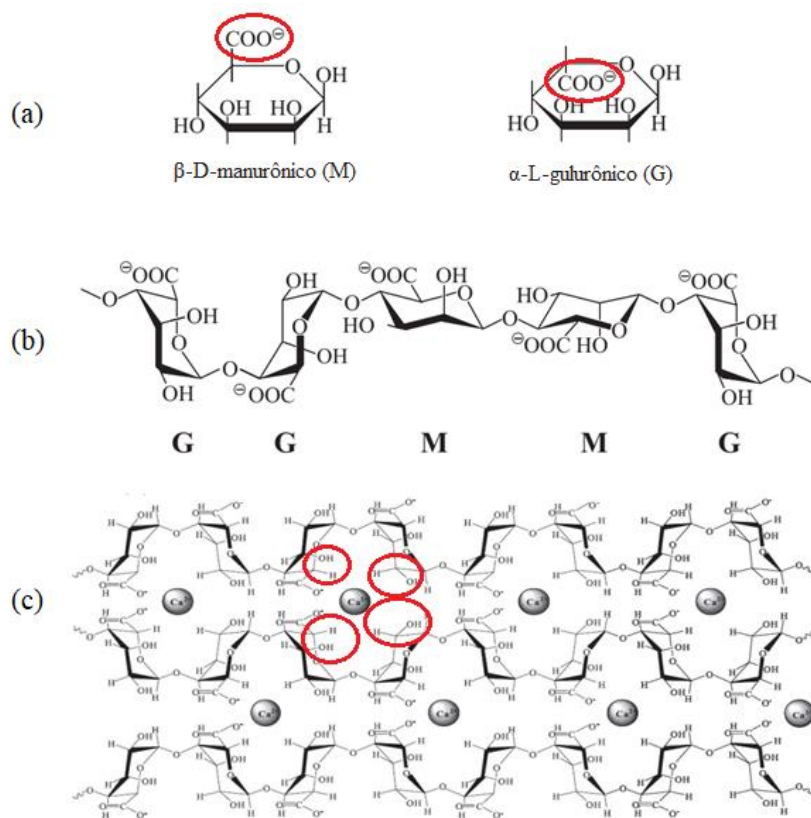


Fonte: Davis, Volesky, Mucci, 2003.

Os ésteres sulfatados constituem ~40% da massa desse polímero e esses grupos exibem uma grande habilidade de atração eletroestática pouco seletiva com íons metálicos (SCHIEWER E VOLESKY, 2000). Em baixo pH, os grupos do ácido sulfatado ($R-OSO_3^-$), que representam cerca de 10% dos sítios ativos nas algas *Sargassum*, desempenham papel importante no sequestro dos metais. Em contrapartida, os grupos hidroxila se apresentam positivamente carregados a valores de pH inferiores a 10 e desempenham um papel secundário na adsorção (DAVIS *et al.*, 2003; MOINO, 2016; SCHIEWER e VOLESKY, 2000).

O alginato é um heteropolímero constituído principalmente dos ácidos gulurônico (G) e manurônico (M) arranjados não regularmente em formas de blocos como mostrado na Figura 2.6.

Figura 2.6 - Estrutura do alginato: (a) monômeros M e G constituintes do ácido alginico (b) cadeia polimérica de alginato, (c) estrutura de caixa de ovos formada na rede de alginato de cálcio.



Traduzido e adaptado de DAVIS *et al.*, 2003 e SCHIEWER e VOLESKY, 2000.

Esse biopolímero é o principal componente da parede celular da alga podendo chegar até 40% da massa seca da mesma e se apresentam em sua maioria na matriz externa (DAVIS *et al.*, 2003; FOUREST e VOLESKY, 1996; MCHUGH, 1987). Cátions de metais podem interagir fortemente com grupos carboxílicos de diferentes cadeias do polímero em cada lado (Figura 2.6a) (CARDOSO *et al.*, 2017b; SCHIEWER e VOLESKY, 2000) formando carboxilatos ($-\text{COOM}$). Haug *et al.* (1974) estudaram as taxas de ácidos gulurônico e manurônico (G:M) da matriz de exterior de uma variedade de espécies de algas marrons e verificaram que elas podem variar amplamente, assim como a sequência dos blocos de monômeros G:M (Figura 2.6b) sazonalmente e nas diferentes partes da estrutura da alga (HAUG *et al.*, 1974; KLEINÜBING, 2009).

Na presença de cátions divalentes de tamanho semelhante ao Ca^{2+} ocorre uma dimerização intercadeia das sequências poligulurônicas formando uma rede ordenada onde duas seções de cadeia poli-l-gulurônicas se alinham formando cavidades revestidas com carboxilatos conhecida como estrutura de “caixa de ovos” (Figura 2.6c).

Dependendo do cátion presente, maior grau de ligação pode ser alcançado, conferindo maior viscosidade ao gel de alginato (DAVIS *et al.*, 2003; FOUREST e VOLESKY, 1996).

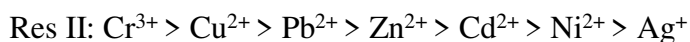
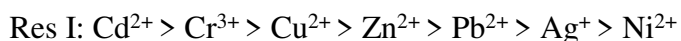
2.5.3 Aplicações do alginato e do resíduo da extração

Os alginatos tem inúmeras aplicações industriais na indústria de alimentos, farmacêutica, cosmética, têxtil, de papel, na medicina e no tratamento de água. Eles podem ser utilizados como agentes espessantes, gelificantes, estabilizadores e encapsulantes. Os alginatos de maior importância industrial são de sódio, potássio, amônio e cálcio. As principais fontes de alginato para preparação comercial são as algas dos gêneros *Ascophyllum*, *Durvillaea*, *Ecklonia*, *Laminaria*, *Lessonia*, *Macrocystis*, *Sargassum* e *Turbinaria*. O alginato obtido da *Sargassum* apresenta em geral baixa viscosidade e é mais disponível quando em épocas de águas quentes. Eles são bastante utilizados em aplicações que requerem a formação de géis muito fortes, graças a sua alta taxa G:M (KLEINÜBING, 2009; MCHUGH, 1987).

O Brasil se beneficia de uma grande abundância e diversidade de biomassas marinhas já que a costa do país oferece uma ampla variedade de algas que podem ser aplicadas na extração do alginato e remoção de metais, especialmente, as algas marrons (CARDOSO, 2017). Os sais de alginato formados por íons monovalentes (Na^+ , K^+ , NH_4^+) são solúveis em água, enquanto que alginatos de íons polivalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} , Ba^{2+} , Al^{3+}) são insolúveis. A extração sólido-líquido do alginato para aplicações industriais consiste na saturação da alga com íons monovalentes, que solubilizam o alginato separando o biopolímero da matriz da parede celular das algas marrons (MCHUGH, 1987).

A grande demanda pelos sais de alginato leva a uma alta produção de resíduo proveniente do processo de extração. Esse resíduo em geral tem baixa aplicabilidade industrial, sendo disposto como fertilizante ou alimentação animal. Alguns estudos nos últimos anos vem agregando valor a esse material na remoção de metais, considerando que sua estrutura celular contém biopolímeros remanescentes da extração com poder de complexação e troca iônica (BERTAGNOLLI *et al.*, 2014; CARDOSO *et al.*, 2016; CARDOSO *et al.*, 2017a; FREITAS *et al.*, 2018a). Os sítios ativos do resíduo são similares aos sítios ativos presentes na alga bruta (carboxilas, sulfatos, fosfatos, aminos e hidroxilas).

A remoção de metais é apontada por Cardoso *et al.* (2017a) como promissora já que se trata de um resíduo com baixa aplicação. Testes de afinidade com resíduos de uma extração (Res I) e uma dupla extração (Res II) foram avaliados com diversos íons metálicos (1 mmol.L⁻¹) em sistemas individuais em pH 3,5. As ordens de afinidade obtida foram as seguintes:



O resíduo I foi capaz de remover 33,62% da massa de Ag⁺ e 69,05% de Cu²⁺, enquanto que o resíduo II removeu 23,33% de Ag⁺ e 63,27% de Cu²⁺. Freitas (2018) estudou a remoção de íons Ag⁺ e Cu²⁺ em sistemas monocomponentes e obteve capacidades de adsorção máximas de 2,92 mmol.g⁻¹ e 3,58 mmol.g⁻¹, respectivamente, em 20 e 40 °C (CARDOSO *et al.*, 2016). Muitos estudos tem investigado sua eficiência no tratamento de soluções monometálicas, por outro lado, o entendimento de sistemas multimetálicos ainda é limitado (LUNA *et al.*, 2010).

Kleinübing *et al.* (2012) investigaram a bioadsorção simples e binária dos íons divalentes de cobre e níquel em algas *Sargassum filipendula* e Kleinübing *et al.* (2013) avaliaram a bioadsorção dos íons divalentes Pb, Cu, Zn e Cd no alginato extraído a partir das algas *Sargassum filipendula*. Outros trabalhos empregando o resíduo da extração de alginato da *Sargassum filipendula* posteriormente as investigações realizadas por Cardoso *et al.* (2017a). Bertagnolli *et al.* (2014) estudaram a bioadsorção de íons Cr³⁺ e Costa *et al.* (2018) investigaram o equilíbrio de adsorção em sistemas competitivos de Cr³⁺ e Zn²⁺. Em colunas de leito fixo, Kleinübing *et al.* (2011) estudaram a competição na bioadsorção de íons Cu²⁺ e Ni²⁺, Moino *et al.* (2017) estudaram a remoção de soluções simples de Ni²⁺ e Cardoso *et al.* (2017b) a remoção de íons Zn²⁺. Costa (2019) estudou a bioadsorção dos íons de níquel, cromo e zinco em sistemas mono- e multimetálicos. Freitas (2018) estudou a bioadsorção de íons Ag⁺ e Cu²⁺ em soluções monometálicas em sistemas de batelada e dinâmicos. Esses trabalhos vem preenchendo uma lacuna importante da literatura na compreensão dos mecanismos envolvidos na remoção dos metais pela aplicação desse resíduo e do tratamento de sistemas competitivos de íons metálicos por meio da bioadsorção.

A Tabela 2.6 sumariza resultados reportados na literatura para a remoção de sistemas multimetálicos contendo Ag^+ e Cu^{2+} e os resultados obtidos por Freitas (2018) utilizando o mesmo bioadsorvente desse estudo.

Tabela 2.6 – Trabalhos reportados na literatura envolvendo a adsorção de cobre e prata com as respectivas capacidades máximas de adsorção ($q_{\text{máx}}$) em temperaturas de 20-30 °C.

Adsorbato	Adsorvente	$q_{\text{máx}}$ (mmol.g ⁻¹)	pH, T	Referência
Ag^+ e Cu^{2+}	Magnetospirillum gryphiswaldense	0,105 (Ag^+) 0,085 (Cu^{2+})	5,0 30 °C	Wang <i>et al.</i> , 2011
Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{2+}	Esteiras de Nanofibra de Poliacrilonitrila Aminada	0,496 (Ag^+) 0,479 (Cu^{2+})	5,0 30 °C	Kampalanonwat e Supaphol (2014)
Ag^+ e Cu^{2+}	Quitosana reticulada com tripolifosfato	1,56 (Ag^+) 0,25 (Cu^{2+})	5,0 25 °C	Mao, Imtiaz e Zhang (2015)
Ag^+ e Cu^{2+}	Derivado sulfoetílico de quitosana	~0,12 (Ag^+) ~0,04 (Cu^{2+})	6,5 NI	Petrova <i>et al.</i> , 2015
Ag^+ e Cu^{2+}	Argila bentonita verde-lodo	0,197 (Ag^+) 0,147 (Cu^{2+})	5,0 30 °C	Freitas <i>et al.</i> , (2017)
Ag^+	Resíduo de <i>Sargassum filipendula</i> acidificado	2,92	5,0 20 °C	Freitas (2018)
Cu^{2+}	Resíduo de <i>Sargassum filipendula</i> acidificado	3,58	5,0 40 °C	Freitas (2018)
Ag^+ e Cu^{2+}	Resíduo de <i>Sargassum filipendula</i> acidificado	8,67 (Ag^+) 3,60 (Cu^{2+})	5,0 30 °C	Este estudo

NI = não informado.

2.6 ADSORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO: COLUNA DE LEITO FIXO

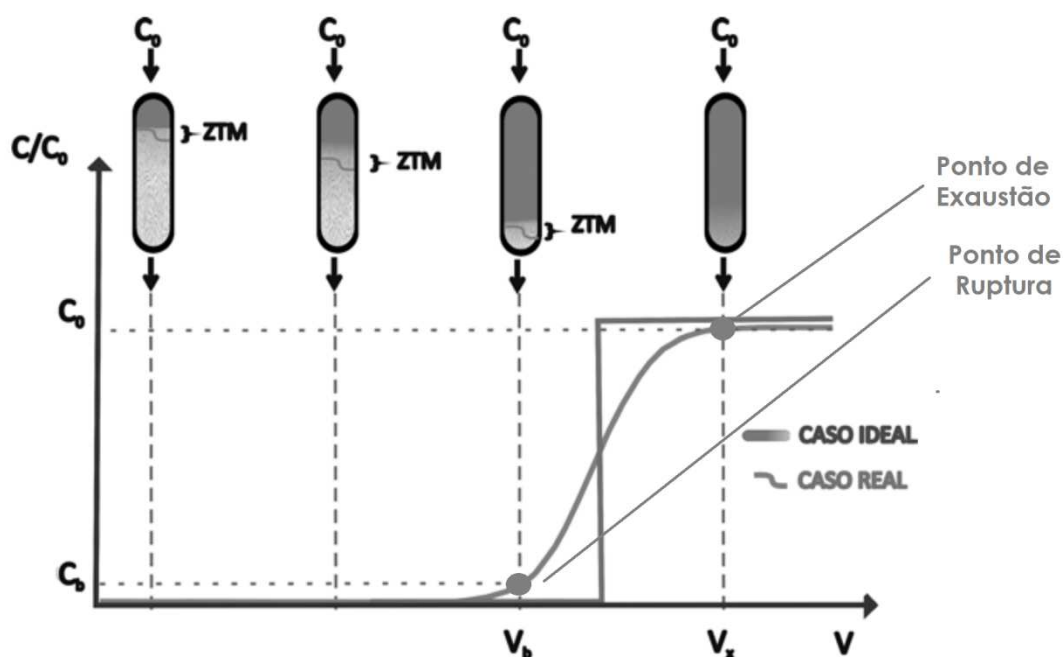
Os sistemas de bioadsorção podem ser operados basicamente em modo batelada ou em modo contínuo, sendo os experimentos em batelada normalmente aplicados para avaliar parâmetros fundamentais de operação que influenciam na eficiência do sistema como temperatura, pH, força iônica, dosagem da biomassa, concentração inicial, grau de agitação, entre outros (DAS, 2010). No entanto, eles não são viáveis para o tratamento de grandes volumes de solução.

Diversos estudos tem explorado a eficiência de colunas de leito fixo no processo de adsorção em escala industrial investigando o comportamento hidrodinâmico do fluxo ao longo do leito. A principal variável investigada é a queda de pressão, devido ao alto

impacto econômico que representa nesse tipo de processo. Como consequência, variáveis como tamanho da partícula, vazão do fluido e tamanho do leito devem ser levados em conta no design das colunas (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990).

Os dados obtidos em sistema de batelada para a cinética e o equilíbrio do sistema de bioadsorção podem apresentar imprecisões para o projeto e a otimização de colunas de leito fixo. Os experimentos em modo contínuo são necessários para obter informações práticas em termos de curvas de ruptura e identificar as melhores condições de operação no sistema dinâmico (AHMED e HAMEED, 2018). Essas curvas denotam o perfil de concentração dos metais ao longo do tempo na saída do leito e elas acompanham a Zona de Transferência de Massa (ZTM), que descreve o comportamento da adsorção em sistema dinâmico (SUZUKI, 1990). A Figura 2.7 representa um esquema de uma curva de ruptura de adsorção em sistema dinâmico em leito fixo operando em fluxo descendente.

Figura 2.7 - Esquema da ZTM em coluna de leito fixo operando em fluxo ascendente.



Fonte: Adaptado de Do Nascimento *et al.*, 2014.

Pode-se assumir que a ZTM se forma rapidamente à medida que o leito começa a operar e tem um comprimento constante que se move ao longo da coluna enquanto a concentração dos metais no efluente de saída é nula (RUTHVEN, 1984). A adsorção ocorre até que a ZTM percorra toda a coluna (em qualquer sentido de operação). A partir daí a concentração de adsorbato começa a aumentar gradativamente no efluente tratado devido à saturação do leito (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014; SUZUKI, 1990). Dá-se o

nome de ponto de ruptura o ponto na curva que representa 5% da concentração de íons metálicos em relação à concentração inicial e ponto de exaustão aquele em que a concentração de saída atinge o equilíbrio, indicando a exaustão da coluna.

No projeto de operação de reatores deseja-se que a ZTM seja a menor possível para maximizar a capacidade do leito, mas sem diminuir drasticamente o tamanho das partículas ou aumentar significativamente a queda de pressão ao longo da coluna magnificando o efeito não desejado da perda de carga (MOKHATAB e POE, 2014; RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990). A partir das curvas de ruptura é possível calcular a capacidade no equilíbrio usando o balanço de massa na coluna até atingir a ruptura (q_r) até atingir o equilíbrio de exaustão (q_e) (Equações 2.21 e 2.22 respectivamente) (BORDIGNON *et al.*, 2013).

$$q_r = \frac{C_0 Q}{1000 m_{ads}} \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C_s}{C_0}\right) dt \quad (2.21)$$

$$q_e = \frac{C_0 Q}{1000 m_{ads}} \int_0^{t_e} \left(1 - \frac{C_s}{C_0}\right) dt \quad (2.22)$$

Onde: Q é a vazão volumétrica de alimentação ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$), t_r é o tempo gasto até atingir a ruptura (min), t_e é o tempo gasto até atingir o equilíbrio de saturação (min) e C_s é a concentração de saída do adsorbato ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$).

A partir da capacidade total da coluna no equilíbrio pode-se ainda calcular o percentual de remoção de metais até a ruptura ($\%rem_r$) e até a exaustão ($\%rem_e$) da coluna (Equações 2.23 e 2.24) e a altura H da ZTM (Equação 2.25).

$$\%rem_r = \left(\frac{q_r m_{ads}}{C_0 Q t_r} \right) \cdot 100 \quad (2.23)$$

$$\%rem_e = \left(\frac{q_e m_{ads}}{C_0 Q t_e} \right) \cdot 100 \quad (2.24)$$

$$H_{ZTM} = \left(1 - \frac{q_r}{q_e}\right) \cdot H_{leito} \quad (2.25)$$

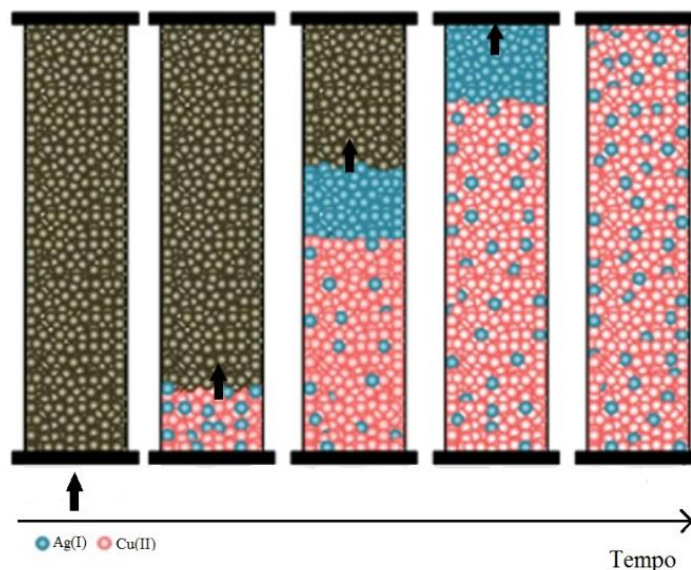
Onde: H_{leito} é a altura do leito preenchida por adsorvente (cm).

Colunas de leito fixo são ideais no tratamento de efluentes, águas subterrâneas e residuais por permitir o tratamento de grandes volumes em pouco tempo. Sabe-se que a concentração de poluentes e as propriedades do fluido a ser tratado influenciam a eficiência do processo. O tratamento de soluções multicomponentes tende a ter sua

eficiência reduzida no leito fixo devido à competição, quão maior for a complexidade do sistema (HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2017).

É frequentemente reportado em trocadores iônicos o fenômeno de *overshoot* (Figura 2.8), ocasionado pela diferença na taxa de adsorção e seletividade de adsorbatos diversos na operação dinâmica (CECHINEL *et al.*, 2018). Esse fenômeno ocorre quando íons previamente adsorvidos a superfície do material são substituídos por outros íons, sendo, portanto, liberados na saída da coluna. Freitas *et al.*, 2018 reportaram a ocorrência de *overshoot* nas curvas de ruptura do íon prata na adsorção binária ($\text{Cu}^{2+}/\text{Ag}^+$) em argila bentonítica verde-lodo.

Figura 2.8 – Esquema do fenômeno de *overshoot* ocorrido em coluna de leito fixo com a prata em sistema binário.



Adaptado de Freitas *et al.*, 2018.

2.7 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO DA LITERATURA

Foram apresentadas nesse capítulo as problemáticas associadas à contaminação das águas naturais, especialmente por metais tóxicos, bem como os efeitos adversos que esses poluentes podem trazer para os diversos níveis tróficos constituintes dos ecossistemas. Foram abordadas diversas fontes poluidoras e técnicas alternativas aplicadas industrialmente na remoção de íons metálicos de soluções aquosas, e destacado o potencial da bioadsorção dentre elas. Esse capítulo também foi dedicado a discutir aspectos importantes do processo como a cinética e o equilíbrio de adsorção, além da análise de sistemas contínuos visando o *scaling-up* do processo.

A relevância desse estudo está fundamentalmente baseada no fato de que efluentes reais são sistemas complexos que em geral, contém diversas espécies metálicas que competem entre si por sítios de adsorção e há uma carência de estudos na literatura reportando a influência que esses poluentes podem exercer entre si na eficiência do tratamento. Adicionalmente é salientada a utilização de um material residual e abundante, capaz de trazer um efeito positivo para a sociedade e o meio ambiente sem lesar o uso em escala industrial do material extraído da matéria-prima. A Tabela 2.7 apresenta os trabalhos publicados pelo grupo de pesquisa em periódicos de impacto internacional até a presente data aplicando o resíduo na bioadsorção de metais tóxicos.

Tabela 2.7- Trabalhos publicados em periódicos científicos internacionais utilizando o resíduo da extração de alginato da alga *Sargassum filipendula* na remoção de sistemas monometálicos e multimetálicos.

Ano de publicação	Periódico	Título
2013	Materials Research	Extraction of alginate biopolymer present in marine alga <i>Sargassum filipendula</i> and bioadsorption of metallic ions
2014	Chemical Engineering Journal	Chromium biosorption using the residue of alginate extraction from <i>Sargassum filipendula</i>
2014	Bioresource Technology	Biosorption of chromium by alginate extraction products from <i>Sargassum filipendula</i> : Investigation of adsorption mechanisms using X-ray photoelectron spectroscopy analysis
2016	Chemical Engineering Transactions	Characterization of the residue from double alginate extraction from <i>Sargassum filipendula</i> seaweed
2016	Chemical Engineering Transactions	Evaluation of metal affinity of Ag^+ , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} in residue of double alginate extraction from <i>Sargassum filipendula</i> seaweed
2017	Chemical Engineering Transactions	Kinetic Adsorption of Copper Ions by the Residue of Alginate Extraction from the Seaweed <i>Sargassum filipendula</i>
2017	Journal of Cleaner Production	Biosorption of toxic metals using the alginate extraction residue from the brown algae <i>Sargassum filipendula</i> as a natural ion-exchanger
2017	Canadian Journal of Chemical Engineering	Removal of nickel ions on residue of alginate extraction from <i>Sargassum filipendula</i> seaweed in packed bed
2018	Journal of Cleaner Production	Cadmium biosorption by alginate extraction waste and process overview in Life Cycle Assessment context
2018	Journal of Cleaner Production	Investigation of the simultaneous biosorption of toxic metals through a mixture design application
2018	Industrial and Engineering Chemistry Research	Batch and Fixed Bed Biosorption of Copper by Acidified Algae Waste Biomass
2018	Environmental Science and Pollution Research	Equilibrium study of binary mixture biosorption of Cr(III) and Zn(II) by dealginated seaweed waste: investigation of adsorption mechanisms using X-ray photoelectron spectroscopy analysis.
2018	Journal of Chemical Technology and Biotechnology	Dealginated seaweed waste for Zn(II) continuous removal from aqueous solution on fixed-bed column

CAPÍTULO 3: METODOLOGIA

Nesse capítulo estão descritos detalhadamente os procedimentos utilizados na avaliação do processo de bioadsorção competitiva de Cu^{2+} e Ag^+ em resíduo da extração da alga *Sargassum filipendula*. Estão relatadas as metodologias de preparação das soluções de metais, o preparo do bioadsorvente, os estudos de cinética e de equilíbrio conduzidos em modo batelada, os estudos conduzidos em coluna de leito fixo em modo contínuo, bem como toda a modelagem matemática empregada e as análises de caracterização realizadas com o bioadsorvente pré e pós-processo.

3.1 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE METAIS TÓXICOS

O estudo da bioadsorção de metais tóxicos foi realizado com soluções sintéticas de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) adquirido de Sinergia Científica (Brasil) e nitrato de prata (AgNO_3) adquiridos de Dinâmica (Brasil) em água deionizada. Todas as soluções foram acondicionadas na ausência de luz devido às propriedades fotossensíveis da prata.

A concentração dos metais em fase aquosa foi determinada por Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama com um espectrofotômetro AA-7000 Series (Shimadzu), pertencente ao LEA/LEPA (FEQ-UNICAMP). O espectrofotômetro foi operado com lâmpadas de cátodo oco, utilizando os comprimentos de onda 324,8 e 328,1 nm para o Cu^{2+} e Ag^+ , respectivamente.

3.1.1. Estudo da especiação metálica

Os diagramas de especiação metálica para ambos os sais de metais foram obtidos a partir dos *softwares* MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) e HYDRA (*Hydrochemical Equilibrium - Constant Database*) para investigação do pH de trabalho. Cinco diagramas foram obtidos para cada metal de acordo as concentrações totais de íons e as frações molares das soluções binárias aplicadas no estudo cinético. Esses diagramas estão baseados nas propriedades dos metais (concentração, carga, força iônica) em soluções aquosas e não levam em consideração as propriedades do adsorvente em solução, podendo não descrever precisamente o comportamento dos íons no sistema.

A partir dos gráficos gerados e de estudos conduzidos pelo grupo de pesquisa com as soluções monocomponente de metais tóxicos com resíduo da extração do alginato e do estudo do pH_{PZC} (CARDOSO, 2017; FREITAS, 2018) foi selecionado o pH de trabalho.

Em todos os ensaios, o pH dos experimentos foi controlado pela adição de HNO_3 (0,1 M) e/ou NaOH (0,1 M).

3.2 PREPARAÇÃO DO BIOADSORVENTE

A alga marrom utilizada da espécie *Sargassum filipendula* foi coletada no período de novembro de 2016 na Praia das Cigarras, litoral norte do Estado de São Paulo (45°24'O; 23°43'S). A coleta da alga foi feita a partir do fenótipo da espécie como realizado em trabalhos anteriores (CARDOSO, 2017; COSTA, 2019; FREITAS, 2018). A alga foi transportada sob refrigeração, lavada com água deionizada e seca a temperatura de 60 °C durante 24 horas em estufa. Após a secagem, a alga foi triturada em diâmetros menores que 1 mm (diâmetro médio de 0,855 mm) e peneirada (peneiras da série Tyler 16 e 32). O armazenamento do material triturado foi feito a temperatura ambiente em local seco. As condições de secagem adotadas demonstraram a manutenção das condições da alga sem a formação de fungos e alteração da estrutura química do material de acordo com estudo realizado por Cavalcanti (2003).

3.2.1 Extração do alginato

A extração sólido-líquido do alginato foi realizada seguindo o procedimento proposto por McHugh (1987). Um pré-tratamento da amostra foi realizado antes da extração a fim de clarificar o material e remover os compostos fenólicos presentes no biomaterial. Assim, 15 g de alga triturada foram submersos em 500 mL de formaldeído (CH_2O 0,4% v/v) durante 30 minutos sob agitação. O material foi lavado com água deionizada até a remoção da solução de CH_2O e em seguida a segunda etapa de clarificação foi conduzida com 500 mL de ácido clorídrico (HCl 0,1 M) sob agitação durante 120 minutos. O biomaterial foi novamente lavado com água deionizada até remoção da solução ácida. Essas etapas tem a função de remover compostos fenólicos presentes na superfície da alga.

A extração foi conduzida imergindo o biomaterial em 350 mL de solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3 2%) durante 5 horas sob agitação constante a temperatura de 60 °C. O carbonato de sódio promove um excesso do íon Na^+ na solução capaz de substituir os íons divalentes presentes nos sais de alginato, por mecanismo de troca iônica. O alginato de sódio foi então solubilizado na solução de carbonato de sódio e removido da matriz de alginato na parede celular do biomaterial (MCHUGH, 1987).

A mistura obtida ao final foi filtrada a vácuo obtendo o alginato extraído e o resíduo da extração, com menor teor de alginato. Em seguida a solução foi filtrada manualmente para retirar o excesso de solução com alginato e o resíduo foi lavado com água deionizada novamente. O resíduo foi filtrado a vácuo para remoção do alginato residual e seco a 60 °C em estufa durante 24 horas e o filtrado foi devidamente descartado.

O resíduo seco foi então pesado e calculado o seu rendimento de acordo com a Equação 3.1.

$$Y_{\text{res}}(\%) = \frac{m_{\text{ads}}}{\text{massa seca de alga antes da extração}} \times 100 \quad (3.1)$$

O resíduo foi acondicionado à temperatura ambiente e antes dos ensaios de bioadsorção, foi triturado e peneirado até uniformização do tamanho das partículas. O diâmetro médio das partículas será estimado após a caracterização em milímetros.

3.2.2 Acidificação do bioadsorvente

Ensaio de adsorção foram conduzidos com o resíduo de alga acidificado e não acidificado, visando estudar o efeito causado na seletividade advindo dessa etapa de pré-tratamento. O procedimento de preparação do bioadsorvente acidificado envolveu um passo adicional após a extração do alginato. Cinco gramas do material foram imersos em 500 mL água deionizada. A água foi acidificada até pH=5 com uma solução de HNO₃ (0,01 M) sob agitação até que o pH da solução fosse estabilizado. Em seguida o material foi filtrado e seco a 60 °C durante 24 horas sem lavagem.

Experimentos de afinidade para ambos os metais com os adsorventes não foram necessários devido a estudos prévios realizados pelo mesmo grupo de pesquisa e reportados por Cardoso *et al.* (2016).

3.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM SISTEMA DE BATELADA

3.3.1 Estudo cinético de adsorção

Para os ensaios cinéticos em banho finito, soluções equimolares de 500 mL dos poluentes às concentrações totais de íons de 1,0, 1,5 e 2,0 mmol.L⁻¹ foram tratadas com 1 g de material bioadsorvente. As concentrações escolhidas foram pré-estabelecidas em um estudo feito por Freitas (2018), simulando condições ambientais onde normalmente esses íons estão muito diluídos embora acima das concentrações permitidas pela legislação ambiental vigente. Soluções não equimolares também foram avaliadas na concentração

total de íons 1,5 mmol.L⁻¹. Foram conduzidos dez ensaios cinéticos, em três concentrações totais diferentes de metais para os dois tipos de bioadsorvente, o resíduo não acidificado e o resíduo acidificado, como mostrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1- Experimentos codificados realizados no estudo cinético.

Código	Bioadsorvente	[Cu²⁺] (mmol.L⁻¹)	[Ag⁺] (mmol.L⁻¹)	[íons metálicos] (mmol.L⁻¹)
A	Não acidificado	0,500	0,500	1,0
B	Não acidificado	0,750	0,750	1,5
C	Não acidificado	1,000	1,000	2,0
D	Não acidificado	1,125	0,325	1,5
E	Não acidificado	0,325	1,125	1,5
A'	Acidificado	0,250	0,250	1,0
B'	Acidificado	0,750	0,750	1,5
C'	Acidificado	1,000	1,000	2,0
D'	Acidificado	1,125	0,325	1,5
E'	Acidificado	0,325	1,125	1,5

Os experimentos foram conduzidos em béquer sob agitação magnética constante durante 12 horas, com controle de temperatura a 25 °C e o pH foi mantido em 5,0 durante todo o ensaio com adição de ácido (HNO₃ 0,1 M) ou base (NaOH 0,1 M), para que não ocorresse precipitação dos metais e fosse avaliado unicamente o processo de adsorção. A amostragem foi feita em intervalos de tempo pré-estabelecidos respeitando um limite máximo de 8% de remoção do volume total da solução. As alíquotas foram centrifugadas a 4000 rpm por 10 minutos e o sobrenadante separado. A fase fluida foi então analisada por espectrofotometria de absorção atômica.

Foram calculados os percentuais de remoção para cada metal e o percentual de remoção total pela Equação 3.2, bem como a seletividade de prata pela Equação 3.3 de cada cinética. As curvas cinéticas foram construídas a partir da concentração dos metais na fase sólida (Equação 2.1) em relação ao tempo.

$$\%Rem_i = \frac{(C_{0,i} - C_{eq,i})}{C_{0,i}} * 100 \text{ para } i = Ag^+ \text{ ou } Cu^{2+} \quad (3.2)$$

$$S_{Ag} = \frac{q_{Ag}}{q_{Cu}} \quad (3.3)$$

Onde: C_{eq,i} é concentração do íon i no equilíbrio, obtido pela média dos quatro últimos pontos experimentais (mmol.L⁻¹).

Devido ao maior valor agregado e das menores concentrações relacionadas ao efeito tóxico em relação ao cobre, é frequentemente de maior interesse a recuperação dos íons

de prata (MORITA *et al.*, 1997; WANG *et al.*, 2011). Portanto, a seletividade aos íons de prata foi utilizada como parâmetro na decisão pelo bioadsorvente a ser utilizado.

As curvas cinéticas ($q(t)$ *versus* tempo) também foram construídas para cada metal em cada um dos experimentos. Cinco modelos foram ajustados aos dados experimentais obtidos: PPO (Equação 2.3), PSO (Equação 2.5), DI (Equação 2.6), modelo de Boyd (Equação 2.8) e TMFE (Equações 2.10 e 2.13), utilizando os *softwares Origin 8.0 e Maple 17*. Para a seleção dos modelos mais representativos de cada processo foram utilizados os critérios do Coeficiente de Correlação (R^2) do modelo aos dados experimentais (Equação 3.3) e o Critério de Akaike corrigido (AICc) como demonstrado na Equação 3.4.

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

$$AIC_C = N \cdot \ln \left(\frac{\sum_{i=1}^N (q^{exp} - q^{calc})^2}{N} \right) + 2p + \frac{2p(p+1)}{N-p-1} \quad \text{quando } \frac{N}{p} < 40 \quad (3.4)$$

Onde: q^{exp} é a capacidade de adsorção obtida experimentalmente (mmol.g^{-1}), q^{calc} é a capacidade de adsorção obtida pelo modelo (mmol.g^{-1}), q_M representa a média global dos valores observados (mmol.g^{-1}), N o número total de amostras e p o número de parâmetros do modelo.

O critério de Akaike (AIC – *Akaike Information Criteria*) é uma função comumente aplicada na seleção de modelos competitivos. O valor de AIC pode ser calculado para uma série de modelos e o modelo que apresentar o menor valor de AIC será o modelo com o menor grau de perdas em relação aos dados experimentais dentre os modelos testados. O AICc, que consiste no AIC adicionado de um termo de penalidade não estocástica, será aplicado a fim de prevenir que o tamanho do modelo exceda o tamanho da amostragem, já que é mais indicado para a seleção de modelos em amostras pequenas ($N/p < 40$) (BONATE, 2006).

3.3.2 Avaliação da troca iônica

Para investigar a contribuição da troca iônica no processo de adsorção, 500 mL de solução equimolar de metais na concentração de 2 mmol.L^{-1} foram tratados com 1 g do bioadsorvente acidificado (selecionado no estudo cinético) durante 7 horas. O pH do experimento foi controlado em torno de 5,0 e foram monitoradas as concentrações dos íons metálicos Ag^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , K^+ , Mg^{2+} e Na^+ no mesmo intervalo de amostragem do

estudo cinético. Foram então construídas as curvas da concentração na fase líquida em função do tempo para cada um dos íons estudados.

3.3.3 Estudo de Equilíbrio em Banho Finito: Isotermas de Adsorção

Para o estudo das isotermas de equilíbrio em banho finito, 50 mL de soluções equimolares dos metais, variando as concentrações totais de metais de 0,2 até 20 mmol.L⁻¹, foram tratadas com 0,1 g de bioadsorvente em um *shaker SI600R Lab Companion* nas temperaturas 20, 30, 40 e 60 °C sob agitação constante (200 rpm). O tempo total dos ensaios foi determinado a partir dos resultados obtidos no estudo cinético. O pH das soluções foi controlado em torno de 5 ao longo do ensaio para evitar a precipitação dos metais, as amostras foram centrifugadas a 4000 rpm por 10 minutos e analisadas para determinar as concentrações de metais da solução inicial e após atingir o equilíbrio.

A partir da concentração inicial e de equilíbrio do sistema, foram calculadas as capacidades de adsorção no equilíbrio para cada concentração estudada em cada temperatura (Equação 2.1). Foram então construídas as curvas da capacidade de adsorção no equilíbrio em função da concentração de equilíbrio na fase líquida para cada temperatura. Os modelos de Langmuir competitivo (Equação 2.14), Langmuir competitivo modificado (Equação 2.15), Langmuir não competitivo (Equação 2.18) e Langmuir-Freundlich (Equações 2.19) foram ajustados aos dados experimentais para o sistema binário com o software *Maple 17*. Foram utilizados na seleção dos modelos os parâmetros R² e AICc.

3.3.4 Estudo de dessorção: seleção do eluente

A fim de se conduzir o estudo de dessorção em coluna de leito fixo, um estudo foi realizado em batelada para selecionar um eluente de acordo com a sua capacidade de recuperação de ambos os metais. Para preparação do bioadsorvente contaminado, 1,5 L de solução equimolar dos íons Cu²⁺ e Ag⁺ (1 mmol.L⁻¹ cada) foi tratado com 3 g do bioadsorvente acidificado. O experimento foi conduzido durante 7 horas com monitoramento do pH em torno de 5,0 a 30 °C, temperatura na qual foram obtidas as mais altas capacidades de adsorção máxima para ambos os metais no estudo de equilíbrio. As concentrações de íons Ag⁺ e Cu²⁺ foram medidas antes e após o experimento e o adsorvente foi seco a 60 °C por 24 horas.

Os eluentes utilizados (CHANG *et al.*, 2016; HOSSAIN *et al.*, 2012; STARÓN, CHWASTOWSKI e BANACH, 2017; YURTSEVER e SENGIL, 2012) foram:

- (a) HNO_3 (0,5 M);
- (b) H_2SO_4 (0,5 M);
- (c) CH_3COOH (0,5 M);
- (d) Ácido cítrico (0,5 M);
- (e) NaH_2PO_4 (0,5 M);
- (f) Na_2EDTA (0,005 M);
- (g) Água deionizada.

Soluções de 50 mL dos eluentes estudados foram postas em contato com 0,1 g do bioadsorvente contaminado durante 24 horas, a 30°C, sob agitação de 200 rpm em *shaker*. A literatura reporta que a eficiência dos ácidos orgânicos na recuperação de íons metálicos é crescente à medida que o pH diminui (YURTSEVER e SENGIL, 2012). Por essa razão, o pH de cada solução foi verificado antes e após o experimento, e como todos se apresentaram abaixo de 5,0 (exceto o eluente g), não foi necessário o controle do pH no ensaio de dessorção.

Os experimentos de dessorção foram conduzidos em triplicata e a concentração final de metais nos eluentes após o equilíbrio foi medida. O adsorvente contaminado foi pesado antes e após o experimento de dessorção, a fim de se avaliar a perda de massa percentual associada ao uso dos eluentes. Foi calculada para cada um dos eluentes a eficiência relativa de dessorção (E_{DES}) de cada íon metálico (Equação 3.5).

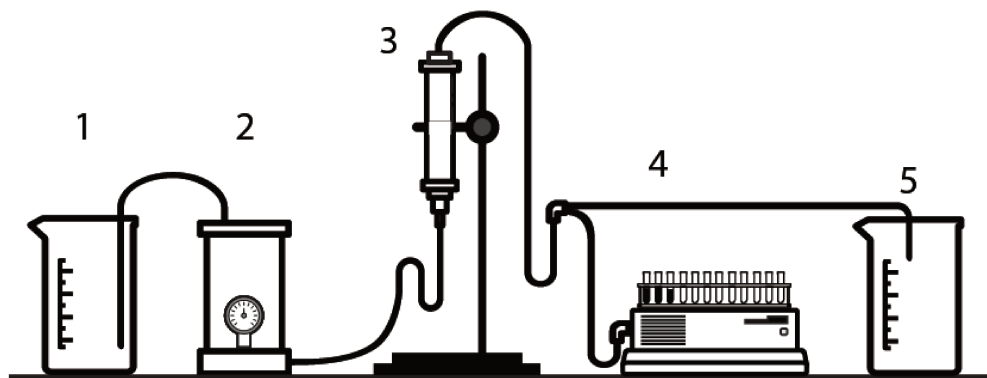
$$E_{DES} = \frac{C_D V}{q_{0D} m_{ads}} \quad (3.5)$$

Onde C_D (mmol.L^{-1}) é a concentração de metal no eluente após a dessorção, V (L) é o volume da solução de eluente e q_{0D} é a concentração de metal presente no adsorvente antes da dessorção (mmol.g^{-1}).

3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO

Os ensaios de adsorção em sistema dinâmico foram realizados em uma coluna de vidro de dimensões de 9 cm de altura e 0,6 cm de diâmetro interno, operando em fluxo ascendente e acoplado a uma bomba peristáltica (Figura 3.1).

Figura 3.1 - Esquema do sistema dinâmico de bioadsorção (coluna de leito fixo). 1: Solução metálica (alimentação); 2: Bomba peristáltica *Masterflex®*; 3: Coluna de vidro; 4: Coletor automático de frações *Gilson FC203B*; 5: Solução tratada (saída).



Fonte: o autor.

A coluna foi preenchida com 0,26 g do bioadsorvente e o material foi hidratado com uma corrente de água por 12 horas antes de cada experimento para promover a expansão do material. Em seguida, o leito foi empacotado utilizando lã de vidro. As soluções de alimentação foram acidificadas a $\text{pH} = 5,0$ com HNO_3 e os experimentos foram conduzidos a temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$). As alíquotas foram coletadas em tempos pré-determinados e a partir das concentrações de metais na saída da coluna foram construídas as curvas de ruptura ($C(t)/C_0$ versus t).

Três estudos foram conduzidos: um estudo fluidodinâmico para avaliar os efeitos da vazão de entrada na operação, um planejamento experimental para avaliar a influência da composição da solução de entrada e uma análise dos ciclos de adsorção/dessorção para avaliar a eficiência na recuperação dos metais pelos eluentes selecionados e do bioadsorvente para operar em ciclos.

3.4.1 Estudo Fluidodinâmico na Coluna

O estudo fluidodinâmico foi realizado para determinar a melhor vazão de operação na bioadsorção dos metais no sistema estudado. Na alimentação foi utilizada uma solução equimolar de Ag^+ e Cu^{2+} (1 mmol.L^{-1} de cada metal) operando em vazões de 0,5, 0,75 e $1,0\text{ mL.min}^{-1}$. As vazões utilizadas foram baseadas em estudos prévios conduzidos pelo grupo de pesquisa (BERTAGNOLLI, 2013; CARDOSO, 2017; FREITAS, 2018). Foram construídas as curvas de ruptura para cada uma das vazões estudadas e os parâmetros de transferência de massa e eficiência foram utilizados para avaliar o processo: capacidade de adsorção até a ruptura (q_r) (Equação 2.20), capacidade de adsorção total (q_e) (Equação

2.21), porcentagem de remoção até a ruptura (%rem_r) (Equação 2.22) e até a exaustão (%rem_e) (Equação 2.23) e a altura da ZTM (Equação 2.23). Adicionalmente foram calculados os percentuais de volume tratado até a ruptura de cada metal, parâmetro importante para a operação industrial, a partir do volume total gasto no ensaio.

3.4.2 Estudo do Efeito da Concentração Total e das Composições Molares

Objetivando estudar o efeito da variação da composição da mistura binária no processo de bioadsorção, um planejamento fatorial de 2 níveis foi realizado utilizando a composição dos metais e a concentração total de íons em solução como fatores estudados. O ponto central foi realizado em triplicata, a fim de se estimar o erro experimental e os ensaios foram conduzidos em ordem aleatória. A Tabela 3.2 exibe a variação dos fatores estudada.

Tabela 3.2 – Descrição dos níveis para os Ensaios realizados no planejamento experimental 2² em coluna de leito fixo.

Experimentos	X _{Cu}	X _{Ag}	Concentração total (mmol.L ⁻¹)
1	0,5	0,5	1,0
2	1,5	1,5	3,0
3	1,0	1,0	2,0
4	1,0	1,0	2,0
5	1,0	1,0	2,0
6	0,5	1,5	2,0
7	1,5	0,5	2,0

Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (25 °C) com o ajuste da solução de entrada até o pH = 5,0 utilizando HNO₃ e operando na melhor vazão determinada pelo estudo fluidodinâmico. Foram utilizados como respostas para o planejamento os parâmetros tempo até a ruptura da coluna (t_r), a H_{ZTM} e q_e para cada metal em cada um dos ensaios. A partir das curvas de ruptura esses parâmetros foram calculados para cada um dos metais e gerados então as cartas de Pareto e superfícies de resposta no *software Statistica Experimental Design*® para avaliar o efeito da variação e interações na eficiência do sistema.

Foi feita a opção de conduzir um planejamento experimental 2² ao invés de conduzir um planejamento 2³ incluindo a vazão com um dos níveis estudados por duas razões:

- ausência de informações acerca do comportamento do sistema binário até o momento dos ensaios, não possibilitando estimar quais fatores e interações teriam de fato influência sobre as respostas;

- falta de conhecimento acerca do tempo de ruptura do sistema, fazendo a opção de conduzir o estudo prévio das vazões para garantir que a região experimental estudada no planejamento não apresentasse nenhuma curva já rompida no primeiro intervalo da amostragem.

3.4.3 Ciclos de Adsorção e Dessorção

Para avaliar a eficiência do reuso da coluna e a recuperação dos metais, ensaios de dessorção foram realizados utilizando os dois eluentes selecionados para os íons Cu^{2+} e Ag^+ . Foi utilizada a vazão de operação determinada no estudo fluidodinâmico e as condições de entrada foram reproduzidas de acordo com o ponto central do planejamento experimental. Ensaios prévios em batelada foram conduzidos com o bioadsorvente contaminado dos ensaios do planejamento experimental, variando a concentração dos eluentes selecionados sob as mesmas condições dos ensaios descritos na subseção 3.3.4. Os valores de E_{DES} foram calculados para cada íon de acordo com a Equação 3.5.

Dois ciclos de adsorção/dessorção foram estudados utilizando o eluente seletivo para os íons cobre e em seguida, o eluente selecionado para recuperação dos íons de prata. A concentração de ambos os metais na saída da coluna foi monitorada durante todo o processo, até que fosse notado o equilíbrio. Um balanço de massa foi realizado na coluna para os ciclos e a partir da adsorção no primeiro ciclo, foram cálculos os percentuais de metais adsorvidos e recuperados ao longo dos ensaios, a fim de comparar a eficiência do processo de regeneração e recuperação.

3.5 CARACTERIZAÇÕES DO BIOADSORVENTE

A caracterização do bioadsorvente foi realizada com o material depois do processo de adsorção por técnicas analíticas específicas descritas a seguir. As amostras utilizadas foram provenientes dos ensaios em sistema contínuo para garantir a saturação do material com os metais. Os resultados das caracterizações foram comparados com os obtidos para o bioadsorvente acidificado, antes e após a adsorção dos sistemas monocomponentes de metais apresentados por Freitas (2018).

3.5.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para avaliar as ligações químicas e os grupos funcionais presentes na amostra, as análises de FTIR foram realizadas utilizando um espectrômetro Cary 630 da Agilent e um acessório para refletância total atenuada pertencente a Central Analítica do Instituto de

Química da UNICAMP. A amostra foi analisada na região do infravermelho de 4000 a 450 cm^{-1} , para se determinar os grupos funcionais presentes e observar as mudanças ocorridas nesses grupamentos após a adsorção.

3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Micrografias nas ampliações de 500, 1000, 1500 e 2000 vezes da superfície do material foram obtidas utilizando Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) acoplada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O MEV (LEO 440i) e EDS (modelo 6070 Oxford) são ambos pertencentes ao LRAC (FEQ/UNICAMP). Espectrogramas de EDS foram utilizados para determinar a composição química qualitativa do material contaminado e um mapeamento dos íons metálicos de interesse na superfície do bioadsorvente foi realizado.

Para realização das análises a amostra de bioadsorvente contaminada foi recoberta com uma fina camada de ouro de espessura 92 Å em Sputter Coater POLARON SC7620 (VG Microtech). Para os espectros de raios X utilizou-se tensão de aceleração igual a 20 kV e corrente do feixe igual a 800 pA.

3.5.3 Porosimetria e Picnometria: Porosidade do bioadsorvente

A massa específica real do bioadsorvente contaminado (ρ_r) foi medida em um picnômetro a gás hélio Accupyc II 1340 da Micromeritics. Para obter a massa específica aparente (ρ_{ap}) e a distribuição de tamanho dos poros do bioadsorvente foi realizada a análise de porosimetria em um porosímetro de mercúrio Autopore VI da Micromeritics, variando a pressão de 0,1 até 60000 psia. Ambos os equipamentos pertencem ao LEA/LEPA (FEQ/UNICAMP). A porosidade da partícula (ϵ_p) foi determinada pela Equação 3.6.

$$\epsilon_p = 1 - \left(\frac{\rho_{ap}}{\rho_r} \right) \quad (3.6)$$

Gonçalves (2016), Cardoso (2017) e Freitas (2018) realizaram análises de fisissorção de N_2 no mesmo material utilizado com bioadsorvente e apontaram o bioadsorvente como principalmente composto por macroporos, e não foi possível calcular a área superficial do material pela técnica BET (Brunauer-Emmett-Teller), pois o limite mínimo de detecção do equipamento não foi excedido pela área superficial total do material.

3.5.4 Análises Térmicas

As análises termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) foram realizadas com o adsorvente antes e após o processo de bioadsorção para avaliar a estabilidade térmica do material em função da temperatura. Na TG o material foi submetido a uma temperatura crescente acompanhado de um monitoramento de massa durante o processo, avaliando sua decomposição frente ao aquecimento. Na DTA, foram avaliados os processos endotérmicos e exotérmicos quando se compara a temperatura do material com a temperatura de um padrão por um termograma gerado (SANTOS, 1975). As análises foram realizadas em um DTG-60 (Shimadzu) no LEA/LEPA (FEQ-UNICAMP), variando a temperatura de 30 a 950 °C a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ com vazão de N₂ de 50 mL.min⁻¹.

3.5.5 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raio X (XPS)

Para avaliar as interações dos metais com a superfície do bioadsorvente e os estados de oxidação presentes, foi analisada a energia dos elétrons ejetados, após a superfície ser atingida por raios X, que possibilitou a identificação dos elementos presentes e a estrutura eletrônica desses átomos superficiais. As análises foram conduzidas com as amostras antes e após o processo de bioadsorção, em um analisador de energia de elétrons esférico VSW HA 100 pertencente ao Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP. A radiação utilizada na obtenção dos espectros foi Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV) e a pressão mantida abaixo de 6×10^{-8} mbar, para evitar a contaminação da superfície. Para corrigir os efeitos de carregamento, os espectros foram deslocados linearmente até que C 1s correspondesse a energia de ligação 284,6 eV.

3.6 CONSIDERAÇÕES ACERCA DA METODOLOGIA

Nesse capítulo foram descritas todas as etapas experimentais da pesquisa, bem como, as condições das aplicações de modelos matemáticos e análises de caracterização realizadas no material. Todos os experimentos em batelada e sistema contínuo foram conduzidos na ausência de luz, exceto a preparação do bioadsorvente.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

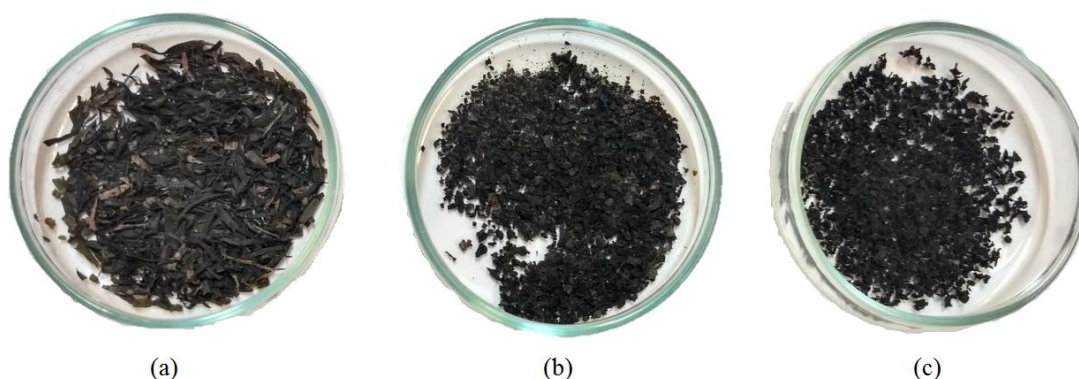
Nesse capítulo são apresentados os resultados obtidos do estudo da especiação metálica, dos estudos conduzidos em batelada e sistema dinâmico com seus respectivos ajustes dos modelos matemáticos e análises de caracterizações conduzidas com o material pré e pós-processo. Os resultados são discutidos simultaneamente a comparações realizadas com o estudo conduzido para os sistemas monocomponentes (FREITAS, 2018) e outros trabalhos, reportando resultados para soluções binárias de íons Cu^{2+} e Ag^+ .

4.1 PREPARAÇÃO DO BIOADSORVENTE

De acordo com resultados apresentados por Costa (2019) as etapas de lavagem para remoção de compostos fenólicos e impurezas da superfície das algas *in natura* são responsáveis por uma elevada perda de massa de aproximadamente 24%. O rendimento de três extrações sólido-líquido consecutivas foi calculado a partir da Equação 3.1. Para o resíduo foram obtidos em média $42,36 \pm 1,33\%$, em comparação com a massa inicial de alga *in natura*. Esse resultado se apresentou similar aos valores obtidos por Costa (2019) e Freitas (2018), que também estudaram a adsorção de metais com o resíduo da alga. O rendimento de alginato foi de $28,12 \pm 4,85\%$, resultado em concordância com os valores de alginato presente na alga marrom 10 a 40% (DAVIS *et al.*, 2003).

A Figura 4.1 ilustra amostras de alga após a trituração, extração do alginato e acidificação.

Figura 4.1 - A alga *Sargassum filipendula* triturada (a) e as partículas após extração do alginato e secagem (b - bioadsorvente 1) e após etapa de acidificação (c - bioadsorvente 2).



Fonte: Acervo pessoal.

A partir da Figura 4.1 é possível notar que o resíduo após a extração sólido-líquido para dissolução do alginato da matriz da parede celular da alga (Figura 4.1(b)), apresentou

o aspecto mais quebradiço, devido à remoção dos biopolímeros. A etapa de acidificação (Figura 4.1(c)) ocasionou um escurecimento das partículas e foi feita como um pré-tratamento de bioadsorvente, para evitar a dissolução de compostos orgânicos para o meio fluido, alterando o pH do sistema. Nos ensaios cinéticos foi notada uma rápida estabilização do pH no valor estudado para os sistemas que empregaram o bioadsorvente acidificado.

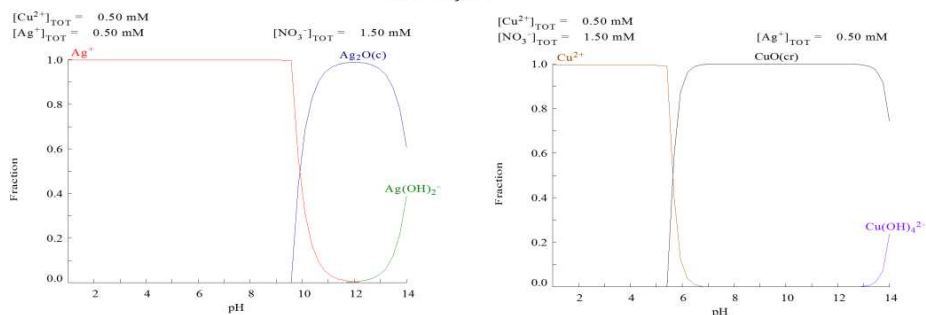
4.2 ESTUDO DA ESPECIAÇÃO METÁLICA

Os diagramas de especiação metálica estão apresentados na Figura 4.2 para o cobre e prata em cada uma das soluções utilizadas no ensaio cinético. Os resultados obtidos mostraram que a partir do pH 5,2 ocorre a coexistência de CuO, precipitando o cobre, e a partir do pH 9,0, Ag₂O passa a coexistir. Esses resultados justificam a escolha do pH de trabalho (5,0) que garantem as condições para a existência dos íons Cu²⁺ e Ag⁺ na totalidade da concentração dos sais de metais, diferenciando a precipitação como processo de remoção de metais (SCHIEWER e VOLESKY, 1995). Os valores obtidos estão de acordo com a literatura (MANIRETHAN *et al.*, 2018). Valores de pH demasiadamente ácidos, poderiam infringir danos à estrutura do bioadsorvente e diminuir a capacidade de adsorção protonando os sítios ativos (SCHIEWER E VOLESKY, 1995; WANG *et al.*, 2011).

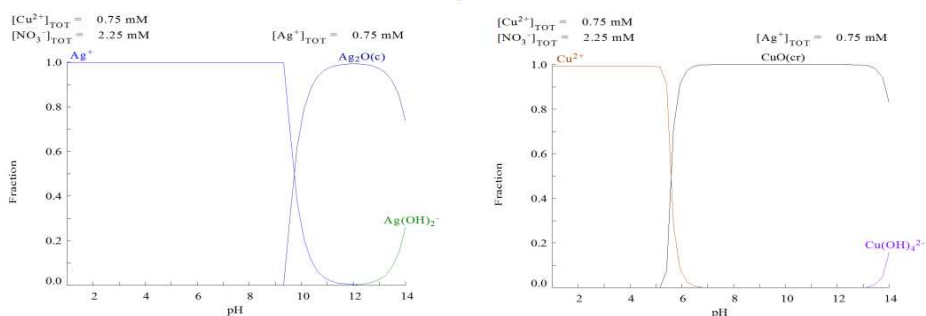
Rhaman e Islam (2009) reportaram as condições ótimas de adsorção de íons Cu²⁺ em adsorventes e bioadsorventes diversos, variando de 4,0 a 6,0, sendo a remoção de íons em algas marinhas máxima em pH 5,0. Como os mecanismos de bioadsorção de metais como a complexação e a troca iônica são extremamente dependentes do pH, também foram investigados os efeitos das condições do meio para a adsorção de prata. Não foram encontrados trabalhos relacionados à bioadsorção de Ag(I) em algas marinhas com o estudo do efeito do pH na capacidade de adsorção, embora valores ótimos de pH foram encontrados entre 4-7, em outros biomateriais como substâncias poliméricas extracelulares bacterianas (DESCHATRE *et al.*, 2013), fungos (AKTHAR; SASTRY; MOHAN, 1995; PETHKAR; KULKARNI; PAKNIKAR, 2001) e resinas de tioureia (ATIA, 2005).

Figura 4.2 - Diagramas de especiação metálica para a prata (esquerda) e o cobre (direita).

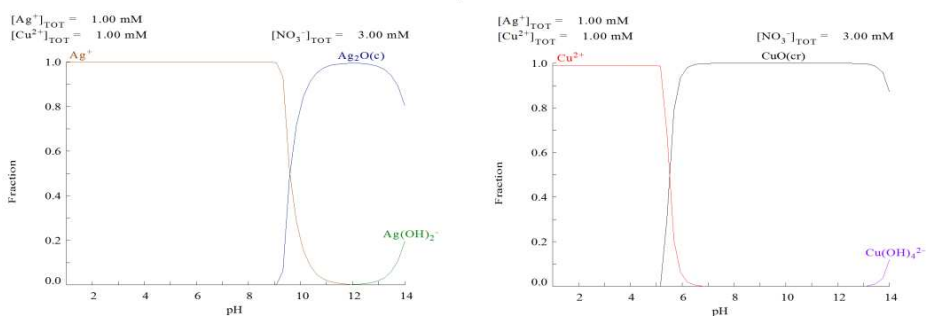
Solução A



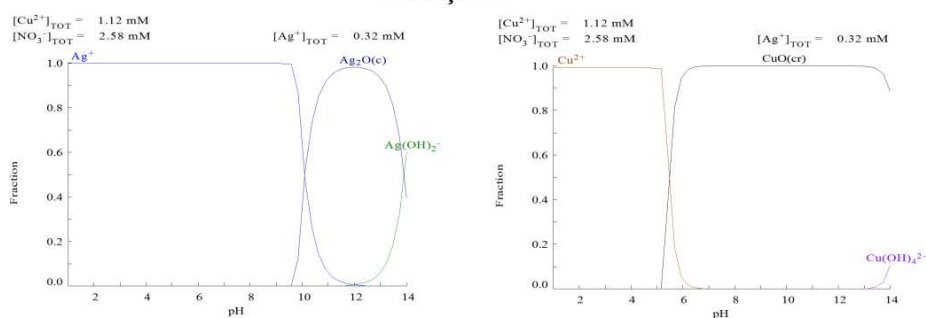
Solução B



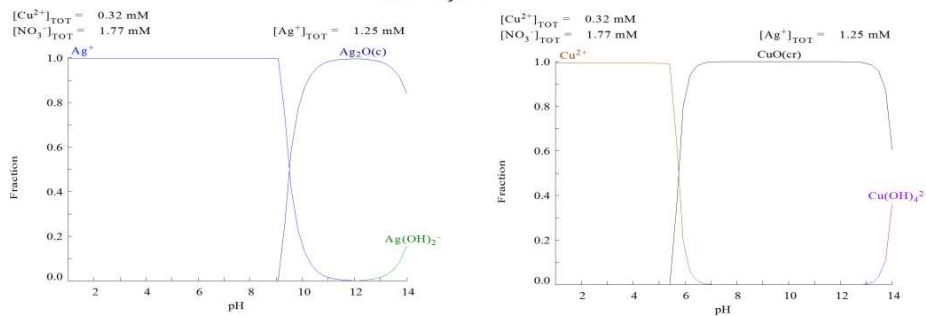
Solução C



Solução D



Solução E



4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA

Nesta seção estão descritos os resultados obtidos com as respectivas discussões e comparações com a literatura para os ensaios cinéticos e a modelagem das curvas cinéticas, a avaliação do efeito de troca iônica no processo, o estudo de equilíbrio, a modelagem das isothermas de adsorção com modelos binários de Langmuir e o estudo de eluentes do processo de dessorção e recuperação seletiva dos íons metálicos.

4.3.1 Estudo cinético de adsorção

Os experimentos utilizados para avaliar a cinética do processo de adsorção foram realizados com o bioadsorvente 1 (sistemas A-E) e bioadsorvente 2 (sistemas A'-E') para as soluções binárias de íons de prata e cobre. Os resultados obtidos nos experimentos cinéticos em batelada estão exibidos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Capacidades de adsorção e percentuais de remoção dos sistemas conduzidos no estudo cinético.

Sistema ^a	Concentração inicial total (mmol.L ⁻¹)	q _{eq} (mmol.L ⁻¹)			Remoção (%)			Seletividade S _{Ag+}
		Ag ⁺	Cu ²⁺	Total	Ag ⁺	Cu ²⁺	Total	
A	1,0	0,19	0,25	0,44	72,95	86,29	80,05	0,75
B	1,5	0,25	0,37	0,62	62,42	83,69	77,33	0,66
C	2,0	0,36	0,54	0,90	57,28	86,91	72,04	0,67
D	1,5	0,14	0,51	0,65	22,12	86,67	87,57	0,28
E	1,5	0,49	0,20	0,69	65,92	86,10	70,70	2,49
A'	1,0	0,20	0,27	0,47	63,98	94,59	78,02	0,74
B'	1,5	0,27	0,37	0,64	66,91	95,89	80,70	0,73
C'	2,0	0,34	0,47	0,81	66,52	94,34	80,21	0,72
D'	1,5	0,18	0,53	0,70	29,43	95,72	94,43	0,33
E'	1,5	0,33	0,17	0,50	67,58	96,37	75,58	1,89

^aOs experimentos A', B', C', D', E' são análogos aos experimentos A, B, C, D e E utilizando o resíduo acidificado, como descrito na Tabela 3.1. A, B e C representam os experimentos com concentração inicial equimolar, D representa o experimento com concentração molar inicial composta por 75% Cu²⁺ e 25% Ag⁺ e E composto por 25% Cu²⁺ e 75% Ag⁺.

A partir dos dados da Tabela 4.1 é possível perceber que a quantidade adsorvida de cobre foi maior que a quantidade adsorvida de prata em todos os casos, exceto nos sistemas E e E', compostos majoritariamente de íons Ag⁺ inicialmente (75%). Esse resultado era esperado de acordo com a maior afinidade do íon cúprico pelo resíduo como reportado por Cardoso (2017). O aumento da concentração inicial total de metais nos sistemas equimolares favoreceu as quantidades adsorvidas no equilíbrio para cada metal e para o total de íons Ag⁺ e Cu²⁺, indicando que a concentração inicial de adsorbato não estava em excesso.

De acordo com Freitas (2018), as capacidades de adsorção obtidas para o estudo cinético das misturas monocomponentes variaram de 0,35-0,85 mmol.g⁻¹, condizendo com os resultados obtidos (q_{eq} total). Essas quantidades adsorvidas apresentaram o comportamento similar ao reportado por Freitas (2016) para adsorção competitiva de íons Ag⁺ e Cu²⁺ em argila bentonítica, onde um aumento das concentrações iniciais acarretou o aumento da quantidade adsorvida de cada íon e favoreceu o íon em maior quantidade nos sistemas não equimolares (D, E, D' e E').

Outra informação importante sobre o comportamento da mistura pode ser observada pelo percentual de remoção de íons Cu²⁺ nos diferentes sistemas. O percentual de remoção não foi alterado de forma expressiva entre os sistemas A, B, C, D, E (83,69-86,91%) e A', B', C', D' e E' (94,34-96,37%), mesmo com a variação nas quantidades totais e composições molares iniciais. Portanto, pode-se indicar que os mecanismos envolvidos na remoção de cobre não são afetados pela presença de prata em solução no estado de equilíbrio. Esse fenômeno não ocorreu para a remoção de prata com o bioadsorvente não acidificado, que decaiu à medida que a concentração de cobre aumentou no sistema, uma evidência da competição por sítios ativos. Para o bioadsorvente acidificado, a remoção de Ag⁺ não é variada em grande escala (exceto no sistema composto em 75% Cu²⁺). Como apontado por Freitas (2018) e Bertagnolli (2013), as modificações infligidas ao biomaterial após a acidificação como a protonação de grupos funcionais participantes da bioadsorção, afetam os processos de troca iônica e complexação influenciando por consequência a eficiência de remoção dos metais.

As Figuras 4.3 e 4.4 exibem as curvas de cinéticas obtidas nos experimentos com o resíduo não acidificado (sistemas A-E) e acidificado (sistemas A'-E'), respectivamente. Tendo em vista que o resíduo acidificado melhorou os parâmetros de quantidades adsorvidas totais nos sistemas A', B', D' e E' em comparação aos análogos com o resíduo não acidificado e que a seletividade de prata e o percentual de remoção são “estabilizados” para os sistemas equimolares, os ensaios experimentais e as discussões posteriores à essa etapa do trabalho foram realizadas apenas utilizando o resíduo acidificado. O aumento da seletividade de prata é comumente desejado, não só devido ao alto valor agregado do material em comparação com o cobre, mas também motivado pela sua maior toxicidade e exigência em concentrações limites inferiores.

A lavagem ácida libera uma porção substancial de biomassa solúvel presente no material, moléculas orgânicas menores e íons de metais leves como Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ e K⁺, protonando os sítios ativos (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998; LEE e VOLESKY,

1997). Outra vantagem associada ao uso do resíduo acidificado foi no controle do pH, considerando que os sistemas A'-E' se apresentaram menos sensíveis a variação de pH ao longo do processo que os sistemas A-E. Freitas (2018) verificou que o bioadsorvente acidificado já apresentava grupos ácidos neutralizados no pH inicial 5,7.

Figura 4.3 - Curvas cinéticas para os experimentos com o resíduo não acidificado.

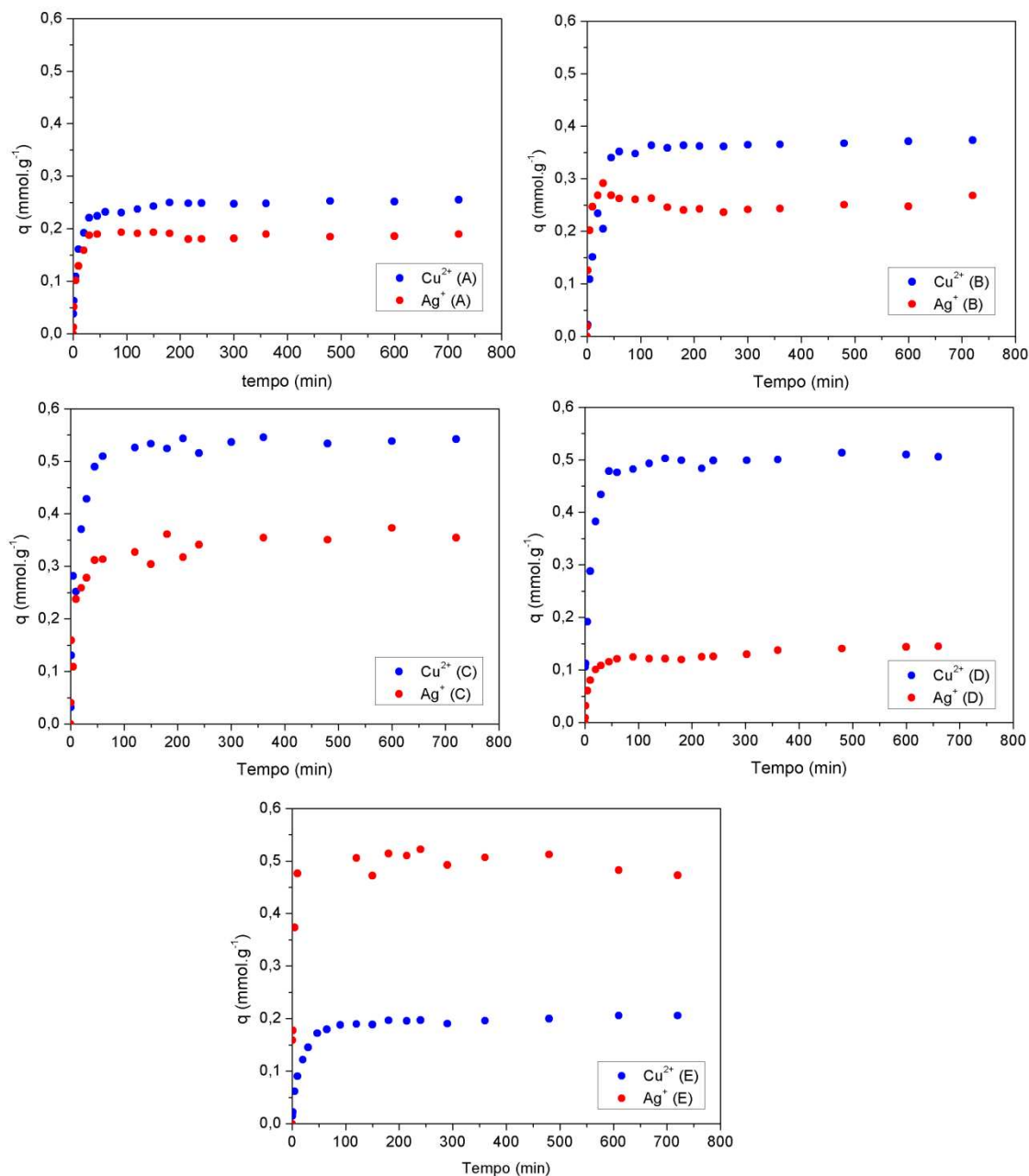
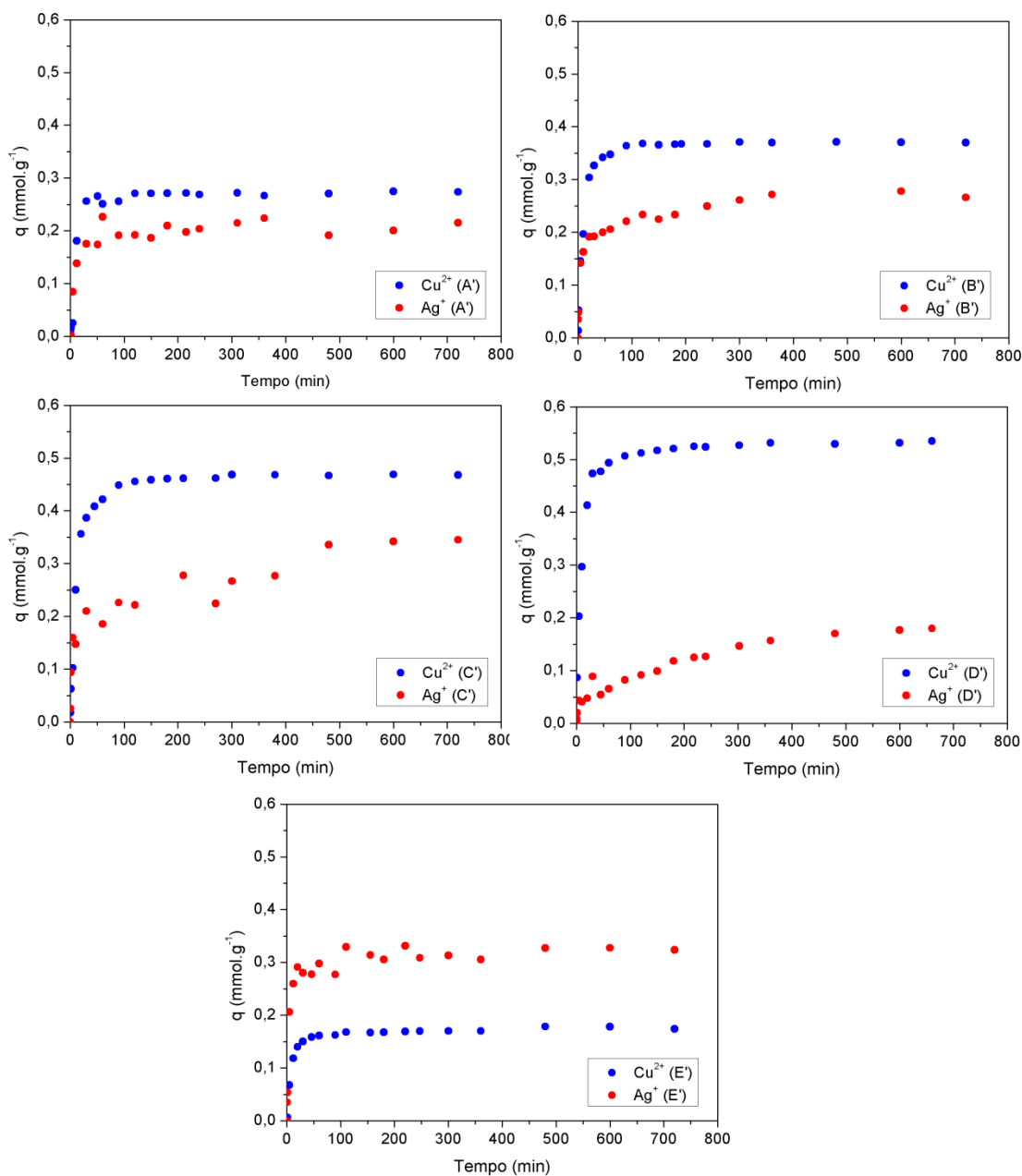


Figura 4.4 -Curvas cinéticas para os experimentos com o resíduo acidificado.

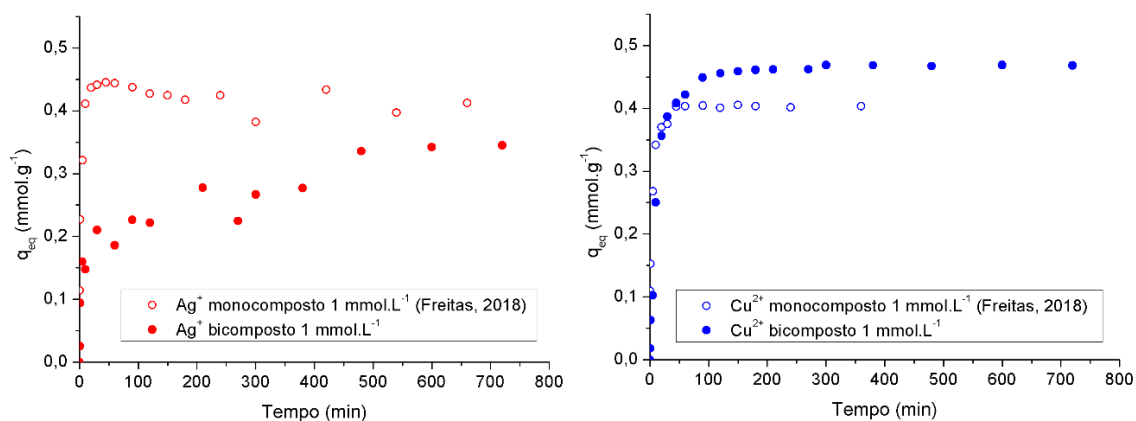


Para os sistemas acidificados (Figura 4.4) observa-se que as curvas cinéticas do cobre exibiram comportamentos análogos, tendo todas atingindo o equilíbrio completo de adsorção até 75 minutos para todos os sistemas. Freitas (2018) encontrou tempos semelhantes na adsorção monocomposto de (60-120 minutos). A forma das curvas cinéticas do cobre indica uma rápida adsorção nos primeiros minutos até que a taxa do processo começa a cair rapidamente à medida que os sítios ativos são preenchidos e então é atingido o equilíbrio completo. Pode-se afirmar que a concentração de prata não afeta significativamente a cinética de bioadsorção do cobre no intervalo de concentrações estudado.

As curvas de prata exibiram comportamentos distintos nos diferentes sistemas, sugerindo que a adsorção de prata no sistema binário é dependente da concentração do cobre no sistema. Pode-se notar que nos sistemas A' e E' que continham as menores concentrações iniciais de cobre ($C_0 = 0,5$ e $0,325$ mmol/L, respectivamente), o equilíbrio foi atingido rapidamente (75 minutos) e as curvas exibiram uma etapa rápida de adsorção nos primeiros minutos e a taxa diminuiu rapidamente até atingir o equilíbrio. Nos sistemas B', C' e D' cujas concentrações iniciais de Cu^{2+} eram mais altas ($C_0 = 0,75$, $1,0$ e $1,125$ mmol/L, respectivamente), pode-se constatar que a difusão da prata é dificultada ao passo que a concentração de Cu^{2+} aumenta, atingindo o equilíbrio apenas em 350 (B'), 500 (C') e 600 (D') minutos. Nessas curvas, a adsorção ocorre rapidamente nos primeiros minutos até atingir um patamar em que a taxa de adsorção se torna significativamente lenta antes de atingir o equilíbrio. Freitas (2018) encontrou tempos de equilíbrio de 300 minutos em média para os sistemas monometálicos nas mesmas concentrações iniciais.

As diferentes cinéticas de bioadsorção indicam que o mecanismo de ligação com os sítios ativos é diferente para os íons Cu^{2+} e Ag^+ (MAO; IMTIAZ; ZHANG, 2015). A Figura 4.5 traz resultados comparativos entre os resultados do estudo cinético conduzidos com o resíduo acidificado neste trabalho e o mesmo conduzido por Freitas (2018) para as soluções monocomponentes à concentração individual de 1 mmol.L^{-1} .

Figura 4.5 - Curvas cinéticas dos sistemas monocompostos e bicompostos de íons Ag^+ e Cu^{2+} contendo 1 mmol/L dos metais na concentração inicial.



Como se pode observar nos gráficos, uma pequena variação ocorreu em relação aos valores da capacidade de adsorção no equilíbrio para ambos os metais. Para o íon cúprico, o valor de q_{eq} encontrado foi de $0,46 \text{ mmol.g}^{-1}$ para o sistema bimetálico enquanto que Freitas (2018) encontrou valores de $0,40 \text{ mmol.g}^{-1}$ utilizando o resíduo acidificado. Para o íon de prata, Freitas (2018) obteve valores de $0,40 \text{ mmol.g}^{-1}$ enquanto que o sistema

bimetálico apresentou o valor de q_{eq} em torno de $0,35 \text{ mmol.g}^{-1}$. Em geral, espera-se que a competição entre os metais por sítios ativos ocasionem na diminuição dos valores individuais de capacidade de adsorção (ZERAATKAR *et al.*, 2016). Porém, foi verificado um aumento de 15,0% na $q_{eq,Cu}$ e uma redução de 12,5% na $q_{eq,Ag}$. Esses valores corroboram com a hipótese de que no resíduo da extração de alginato da alga marinha acidificado, os íons Cu^{2+} e Ag^{+} competem por sítios ativos comuns e a presença de prata promove um efeito indutivo na adsorção de cobre, aumentando a capacidade de adsorção em relação à capacidade do íon individualmente, ainda que em baixa extensão.

Freitas e colaboradores (2017) investigaram a adsorção competitiva de Cu^{2+} e Ag^{+} em argila bentonita Verde-lodo e encontraram resultados semelhantes de indução da adsorção de cobre pela presença de prata em comparação com os ensaios em soluções monometálicas (ALMEIDA NETO *et al.*, 2012; CANTUÁRIA *et al.*, 2016). Wang e colaboradores (2011) por sua vez, estudaram a bioadsorção competitiva e dos cátions isolados em células inativas de *Magnetospirillum gryphiswaldense* e concluíram para o sistema competitivo que a presença de cobre promovia a adsorção de prata, enquanto que a capacidade de adsorção do cobre foi reduzida para certa faixa de concentração de células devido à presença de prata, indicando que os íons $Ag(I)$ inibiram a adsorção de $Cu(II)$. Fica claro que a natureza da competição em sistemas competitivos de $Ag(I)$ e $Cu(II)$ dependerá da composição do material adsorvente, podendo ser selecionado de acordo com o objetivo do tratamento.

Embora as capacidades de bioadsorção no equilíbrio sejam semelhantes (Figura 4.5), nota-se uma mudança significativa na curva de equilíbrio da prata em sistema competitivo. Na adsorção de prata monocomposto, Freitas 2018 observou a formação de picos nas curvas cinéticas, que foram atribuídos à dessorção do cátion. Esse resultado foi associado ao efeito da troca iônica com íons de metais leves Na^{+} e Ca^{2+} , comportamento que é bastante comum na bioadsorção utilizando algas marinhas e bioadsorventes derivados (KRATOCHVIL; FOUREST; VOLESKY, 1995; SCHIEWER e VOLESKY, 1996). A presença desses picos se deve a competição com os íons de metais leves (efeito discutido na subseção 4.3.3 – Avaliação da troca iônica) e a ausência desse pico nas curvas do sistema bimetálico confirmam a hipótese de que a presença de íons Cu^{2+} retardou a cinética de adsorção de Ag^{+} , não permitindo a formação dos picos na etapa instantânea.

As propriedades dos metais (Tabela 2.5) presentes no sistema também podem ser utilizadas para justificar a maior afinidade do cobre pelo resíduo em comparação com a

prata. Ambos os metais apresentaram propriedades semelhantes por pertencerem à mesma família (IB) e por apresentarem eletronegatividade similar, essa tendência não seria um parâmetro eficiente na comparação da afinidade pelo bioadsorvente. O raio iônico cúprico (0,73 Å) é quase duas vezes menor que o da prata (I) (1,15 Å), o que facilitaria sua difusão no interior da partícula favorecendo sua adsorção. Também foi reportado por Haug e Smidsrod (1965) que o ácido gulurônico tem maior seletividade para íons de carga 2+ como o Ca^{2+} e o Cu^{2+} , em função da sua estrutura zig zag capaz de acomodar melhor íons divalentes que os íons Na^+ e Ag^+ , além das razões estéricas. Como apontado por Davis *et al.* (2003), Kleinübing (2009), Freitas (2018) e investigado também nesse trabalho (seção 4.5 – Caracterização do bioadsorvente), os grupos carboxílicos presentes nos ácidos gulurônicos são os principais responsáveis pela remoção dos metais, interagindo com os cátions por mecanismos de troca iônica e complexação.

4.3.2 Modelagem Matemática da Cinética de Adsorção

Os modelos cinéticos propostos foram ajustados aos dados experimentais e os ajustes são exibidos nas Figuras 4.6-10 para os sistemas acidificados A', B', C', D' e E'. Os ajustes dos modelos matemáticos aos sistemas não acidificados (A, B, C, D e E) são apresentados nos anexos desse trabalho.

Para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem foi realizado o ajuste não linear aos dados experimentais e obtidos os valores das capacidades de adsorção no equilíbrio para cada metal (q_{calc}). Para o modelo de difusão intrapartícula, as etapas cinéticas do processo foram determinadas nas curvas e o ajuste linear foi feito para o intervalo de tempo que representava a etapa de difusão nos poros. Para o modelo de Boyd foi traçado o gráfico Bt versus tempo e para o cálculo do ajuste do modelo de TMFE foram utilizados os parâmetros $q_{\text{máx}}$, $K_{\text{L,Ag}}$ e $K_{\text{L,Cu}}$ obtidos no ajuste do modelo de Langmuir Competitivo Modificado à isoterma de adsorção de 30 °C (Subseção 4.3.5) como valores de chute inicial no *software* Maple 17.

Figura 4.6 – Ajuste dos modelos matemáticos e fenomenológicos propostos às curvas cinéticas do experimento A' (0,5 mmol/L de Ag^+ e 0,5 mmol/L de Cu^{2+}).

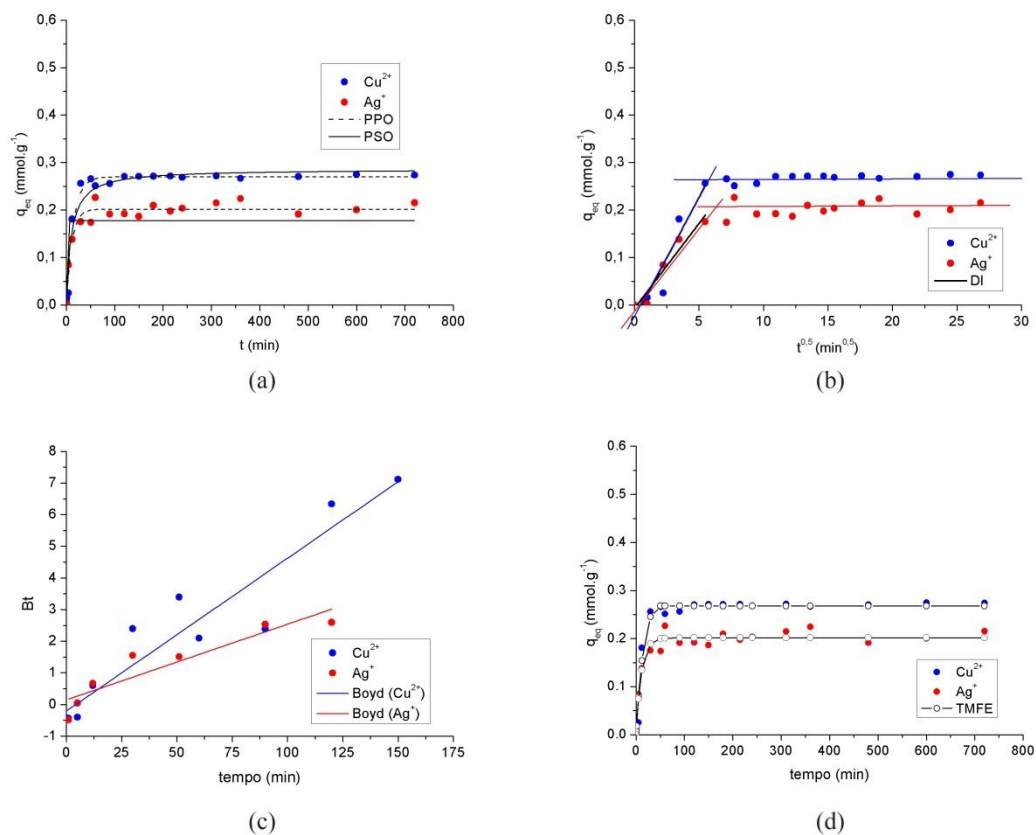


Figura 4.7 – Ajuste dos modelos matemáticos e fenomenológicos propostos às curvas cinéticas do experimento B' (0,75 mmol/L de Ag^+ e 0,75 mmol/L de Cu^{2+}).

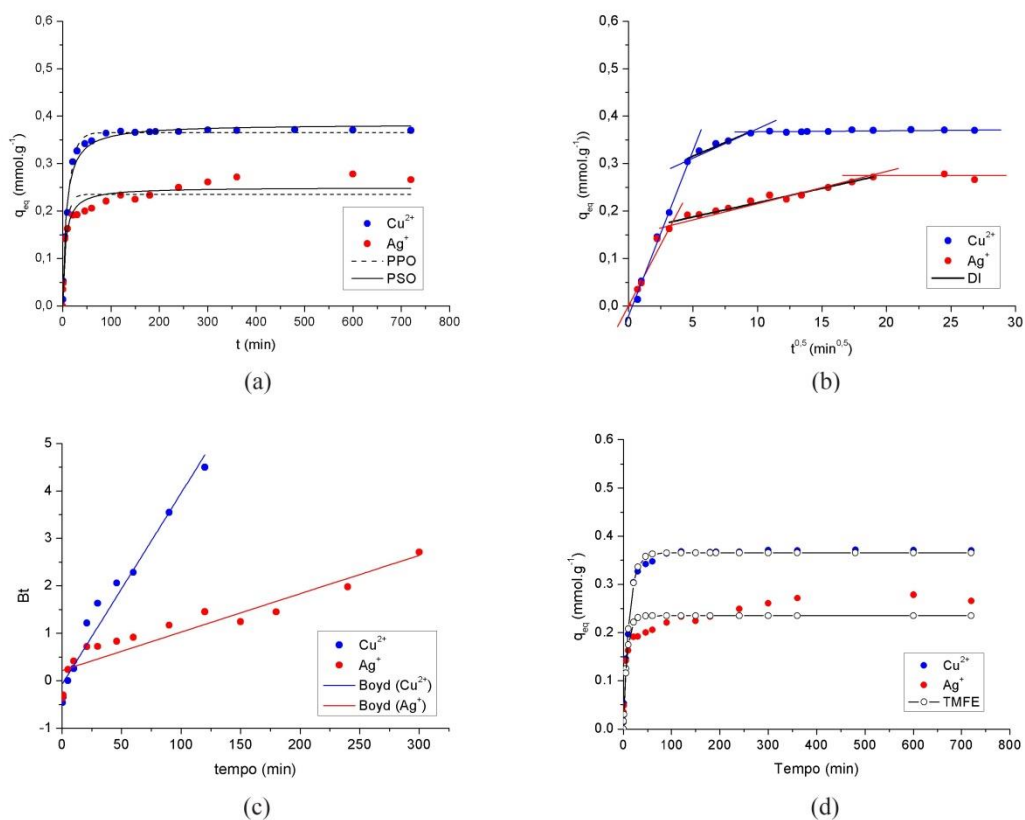


Figura 4.8 – Ajuste dos modelos matemáticos e fenomenológicos propostos às curvas cinéticas do experimento C' (1,0 mmol/L de Ag^+ e 1,0 mmol/L de Cu^{2+}).

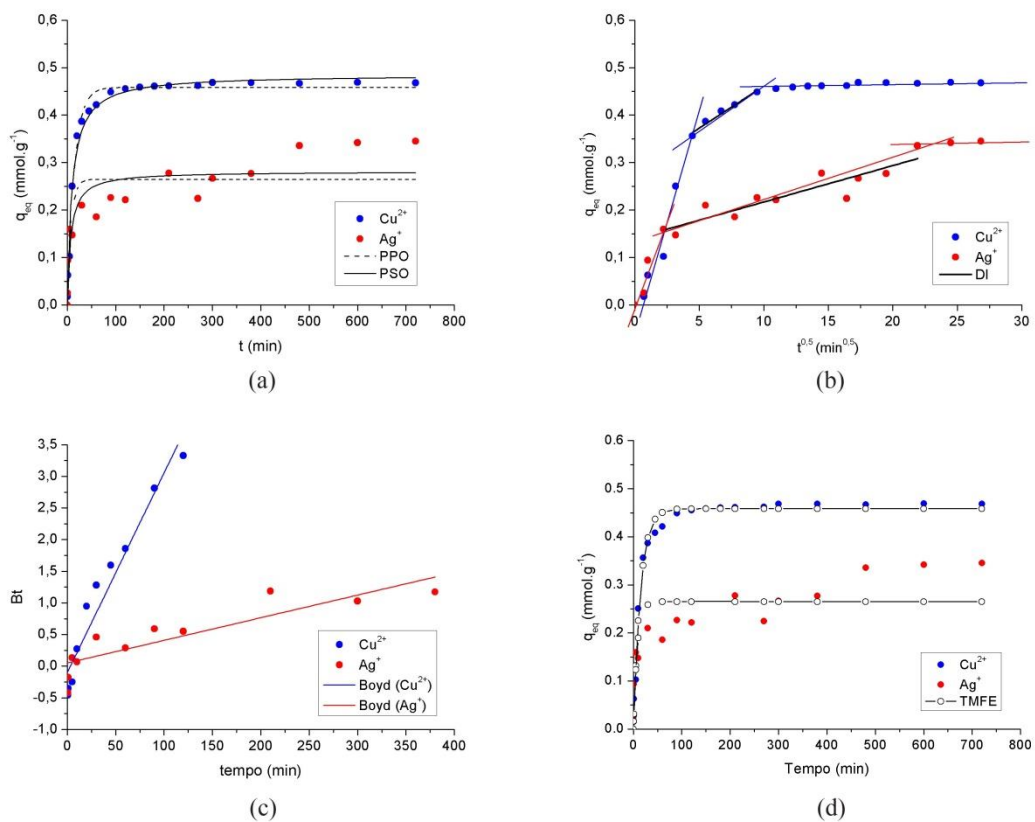


Figura 4.9 – Ajuste dos modelos matemáticos e fenomenológicos propostos às curvas cinéticas do experimento D' (0,325 mmol/L de Ag^+ e 1,125 mmol/L de Cu^{2+}).

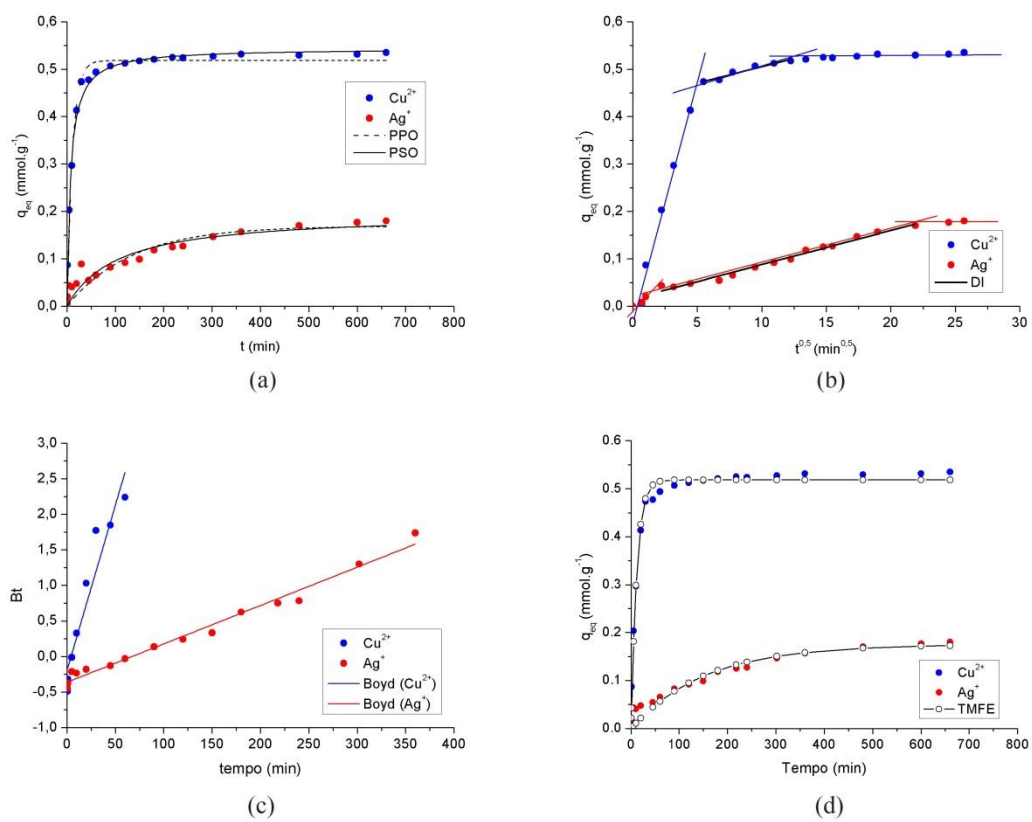
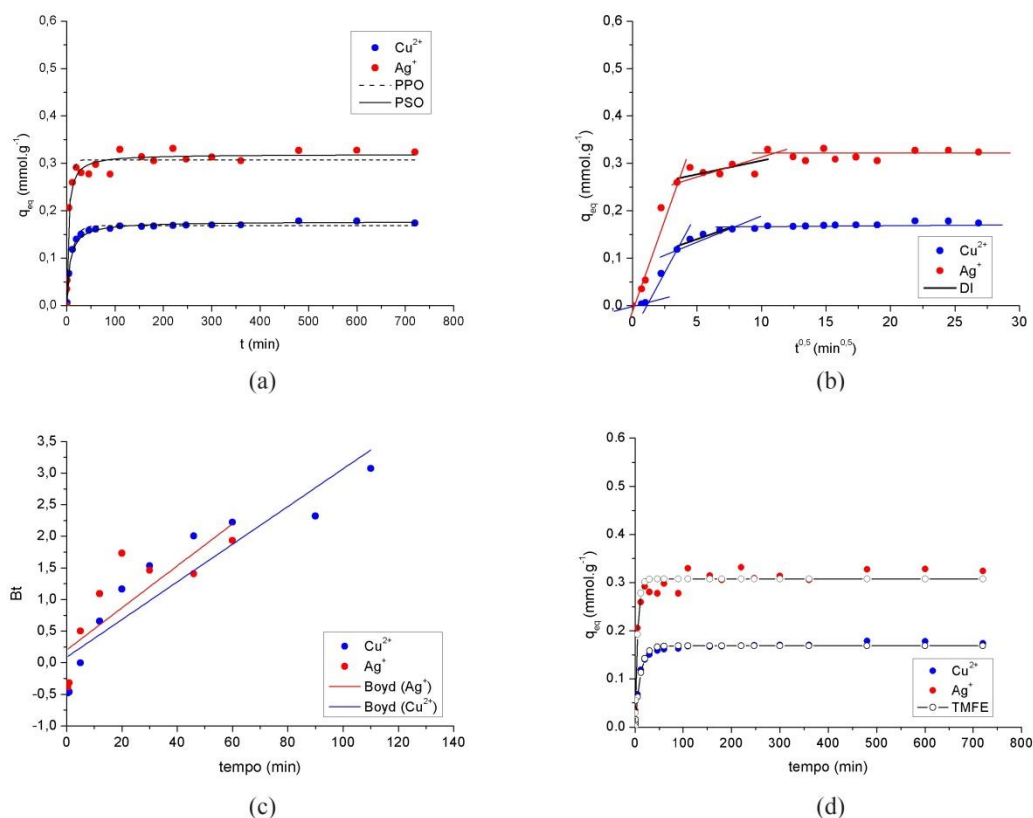


Figura 4.10 – Ajuste dos modelos matemáticos e fenomenológicos propostos às curvas cinéticas do experimento E' (1,125 mmol/L de Ag^+ e 0,325 mmol/L de Cu^{2+}).



A partir das Figuras 4.6-10 (a e d) pode-se observar que os ajustes dos modelos PPO, PSO e TMFE foram bastante satisfatórios em descrever a cinética dos sistemas. Esse mesmo resultado foi encontrado por Freitas (2018) ao avaliar as curvas cinéticas das soluções monometálicas. Três etapas de adsorção foram identificadas no ajuste do modelo de DI (exceto para o sistema A' – Figura 4.6). A multilinearidade encontrada nessas curvas é uma característica de processos cuja cinética é limitada por dois ou mais estágios de difusão. A primeira linha representa a fase de adsorção rápida enquanto o adsorbato está em excesso, a segunda representa a etapa de difusão intrapartícula onde a velocidade do processo cai gradualmente e a terceira até que o equilíbrio é atingido considerando que a concentração de adsorbato é mais baixa e há menos sítios disponíveis (CHEN; WU; CHONG, 2003; MALASH e EL-KHAIARY, 2010).

A Tabela 4.2 exibe os parâmetros fornecidos pelo ajuste de cada modelo bem como os valores de R^2 e AICc para melhor avaliar a representatividade dos modelos. Similarmente, os parâmetros obtidos pelos ajustes dos modelos aos dados experimentais dos sistemas A, B, C, D e E para o resíduo não acidificado constam nos Apêndices desse trabalho.

Tabela 4.2 – Parâmetros do ajuste dos modelos cinéticos as curvas de remoção de Ag^+ e Cu^{2+} com o resíduo acidificado da extração de alginato (sistemas A', B', C', D' e E').

Modelo	Parâmetro	Sistemas									
		Prata (Ag^+)					Cobre (Cu^{2+})				
		A'	B'	C'	D'	E'	A'	B'	C'	D'	E'
Experimental	q_{eq} (mmol/g)	0,201	0,272	0,341	0,176	0,326	0,271	0,371	0,466	0,528	0,173
PPO	q_{calc} (mmol/g)	0,20175	0,23512	0,26489	0,16943	0,30734	0,27012	0,36516	0,45838	0,51849	0,16875
	k_1 (min^{-1})	0,09190	0,13578	0,12576	0,00746	0,19665	0,07038	0,08413	0,06772	0,08604	0,09222
	R^2	0,95659	0,89806	0,74736	0,8753	0,97148	0,9762	0,99408	0,98979	0,99136	0,99165
	AICc	-149,89	-127,82	-91,580	-153,85	-159,38	-153,54	-181,57	-160,47	-159,93	-204,49
PSO	q_{calc} (mmol/g)	0,17813	0,25002	0,28158	0,19742	0,31936	0,28648	0,38325	0,48543	0,54442	0,17743
	k_2 (g/mmol.min)	5,6E-17	0,72766	0,50710	0,04822	0,94564	0,35200	0,35872	0,21332	0,25456	0,81480
	R^2	0,32755	0,95446	0,81586	0,90505	0,98123	0,95538	0,99295	0,98787	0,99394	0,99085
	AICc	-100,56	-84,620	-96,640	-159,31	-76,439	-141,59	-178,08	-157,02	-167,01	-76,588
DI	k_{DI} (mmol/g.min)	0,02785	0,00604	0,00766	0,00758	0,00956	0,05101	0,01151	0,01769	0,00694	0,00656
	c (mmol/g)	0,00609	0,15733	0,14054	0,01056	0,21749	-0,0284	0,25838	0,28442	0,43601	0,11244
	R^2	0,85262	0,95513	0,82806	0,98384	0,54864	0,88296	0,9224	0,96563	0,93983	0,93299
	AICc	-36,198	-114,49	-79,555	-167,45	-55,758	-24,749	-43,151	-42,921	-59,232	-34,707
Boyd	B (min^{-1})	0,1722	0,22566	0,05609	-0,3567	0,23594	0,25544	-0,0361	-0,0679	-0,1490	0,11767
	D_i (cm^2/min)	1,5E-09	4,9E-10	2,2E-10	3,3E-10	2,0E-09	3,0E-09	2,5E-09	1,9E-09	2,8E-09	1,8E-09
	R^2	0,82032	0,8609	0,75128	0,98076	0,60431	0,88042	0,9607	0,93626	0,90048	0,83656
	AICc	-4,994	-29,845	-25,824	-69,808	-5,019	4,364	-18,587	-18,408	-111,97	-10,296
TMFE	k_{TM} (min^{-1})	0,05760	0,07846	0,06501	0,00589	0,12866	0,06402	0,07949	0,06256	0,08071	0,08677
	R^2	0,97952	0,95349	0,87992	0,98405	0,98646	0,99000	0,99755	0,99533	0,99618	0,99616
	AICc	-146,97	-124,91	-88,502	-162,69	-156,59	-151,93	-178,77	-157,67	-157,14	-201,69

Corroborando os gráficos apresentados, os modelos de PPO, PSO e TMFE apresentaram valores de R^2 mais satisfatórios (próximos do valor unitário) e valores muito negativos de AICc para a maioria dos ajustes das curvas de cobre. Como o valor de AICc representa o grau de perdas que o modelo provê em relação aos dados experimentais (BONATE, 2006), o modelo que apresenta o menor valor de AICc representa o melhor ajuste dentre os modelos testados.

Para os sistemas A', B', C' e E' o ajuste do modelo de PPO se apresentou mais representativo em comparação ao modelo PSO para as cinéticas do cobre, indicando que a bioadsorção segue um modelo de pseudoprimeira ordem onde a concentração do cobre é o fator determinante da taxa cinética. Para o sistema D' que continha a maior concentração de cobre o modelo de PSO apresentou um valor superior de R^2 . Entretanto, os menores valores de AICc foram encontrados no modelo TMFE, o que pode indicar que a difusão do adsorbato no filme líquido que cerca a partícula controla o processo (etapa 1).

Em teoria, os modelos PPO e PSO tratam de reações e não são capazes de identificar o mecanismo de difusão que limita o processo (JUANG, 2002; KANNA, 2001). Eles são capazes de fornecer bons ajustes quando ocorre o compartilhamento ou troca de elétrons entre grupos funcionais e os cátions metálicos, como ocorre nos mecanismos de troca iônica e complexação (MAO; IMTIAZ; ZHANG, 2015). Considerando que nos gráficos 4.7-10(b) (modelo DI) foi notada a presença de três etapas, sendo a primeira delas a adsorção instantânea, é evidenciado que há resistência externa à transferência de massa, corroborando os bons resultados apresentados pelo ajuste do modelo TMFE.

As constantes de velocidade dos modelos de PPO (k_1) e PSO (k_2) e do modelo TMFE (k_{TM}) não apresentaram relação definida com a concentração de cobre, variando aleatoriamente nos sistemas. Entretanto, as variações não puderam ser consideradas significativas, o que indica que a velocidade de reação do cobre não é afetada pela presença de prata nas condições estudadas. O parâmetro c do modelo DI, que está relacionado à espessura da camada limite, aumentou com o aumento da concentração de cobre, indicando a intensificação dos efeitos da camada limite à medida que a concentração inicial de adsorbato é maior. Esse resultado indica um aumento da resistência à transferência de massa em filme externo e, como consequência, a diminuição do efeito da difusão intrapartícula.

Diferentes modelos apresentaram ajustes significativos às curvas cinéticas de prata a depender do sistema. Os melhores valores para o R^2 foram obtidos no modelo TMFE,

exceto para o sistema B'. Os menores valores de AICc foram obtidos no modelo PPO para os sistemas A', B' e E', PSO para o sistema C' e DI para o sistema D'. Esses resultados apontam para a dependência da cinética do processo não só da etapa de difusão externa, como também a etapa de difusão intrapartícula no bioadsorvente, o que explicaria as curvas cinéticas mais lentas observadas para a prata (Figura 4.4).

Nos sistemas com a menor concentração inicial de íons cúpricos (A', B' e E'), as curvas cinéticas de prata se apresentaram semelhantes ao perfil cinético do cátion Cu^{2+} , apresentando um comportamento cinético de pseudoprimeira ordem. À medida que a concentração de cobre aumentou, o efeito da competição intensifica o alongamento da etapa de difusão intrapartícula (Figura 4.6). É esperada que a difusão intrapartícula do íon Ag^+ seja mais lenta em comparação com o íon Cu^{2+} devido à sua menor carga, maior raio iônico e maior eletropositividade (MALAMIS e KATSOU, 2013), se considerado que os cátions tem afinidades semelhantes pelos sítios ativos. Fica então evidenciado que quando a relação $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ag}^+]$ aumenta, como no sistema D' que é máxima nesse estudo, a etapa de difusão intrapartícula passa a contribuir mais significativamente na adsorção de prata, confirmando o efeito da competição imposta pela presença de íons Cu^{2+} .

Os valores das taxas cinéticas k_1 e k_2 dos modelos PPO e PSO se apresentaram em geral, como diretamente proporcionais à concentração de prata e mais sensíveis ao aumento da concentração que para o íon Cu^{2+} . O mesmo ocorreu para o parâmetro c do modelo DI, indicando que a espessura da camada limite é aumentada consideravelmente quando a concentração de prata aumenta. Os valores de k_{DI} nos sistemas equimolares (A', B' e C') diminuíram com o aumento da concentração e se apresentaram cerca de 2 vezes menor para a prata em comparação com o cobre, corroborando com a hipótese de que a etapa 3 é mais lenta para o íon Ag^+ . No sistema D' (75% Cu^{2+}), $k_{\text{DI,Ag}^+}$ se apresentou levemente maior que $k_{\text{DI,Cu}^{2+}}$ e no sistema E' (75% Ag^+), $k_{\text{DI,Ag}^+}$ se apresentou menor que $k_{\text{DI,Cu}^{2+}}$. Portanto, ao passo que a concentração de prata aumenta, a etapa de difusão intrapartícula se torna mais lenta devido à competição dos átomos de Ag^+ para se difundir nos poros na faixa de concentrações estudada. Esse comportamento não ocorre para o cobre nas concentrações investigadas.

O modelo de Boyd não apresentou um ajuste satisfatório em comparação com os outros modelos aplicados para ambos os metais, exceto no sistema D'. Vale ressaltar que os modelos de Boyd e DI foram realizados com um conjunto diferente e menor de pontos das curvas se comparado com os modelos TMFE, PPO e PSO, o que afeta diretamente os parâmetros de ajuste. Os coeficientes de difusividade efetiva (D_i) diminuíram para ambos

os metais à medida que a concentração foi aumentada. Nos ajustes dos modelos às curvas de cobre, os valores de D_i foram da ordem de 10^{-9} e variaram pouco com a concentração, enquanto que para a prata eles variaram na ordem de 10^{-9} - 10^{-10} $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$. Esses valores indicam que a difusão do cobre é mais facilitada que a da prata devido à maior eletronegatividade, menor raio iônico e maior mobilidade em solução (maior razão carga/raio iônico) (Tabela 2.5) e podem explicar porque o cátion Cu^{2+} adsorve preferencialmente (FREITAS, 2016).

Valores de D_i na ordem de 10^{-6} a 10^{-8} $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ apontam que a transferência de massa depende majoritariamente da difusão em filme externo (etapa 1), enquanto que valores entre 10^{-11} a 10^{-13} $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ estão relacionados à etapa de difusão nos poros (etapa 3) (MICHELSEN, 1975). Os valores experimentais intermediários podem indicar a maior contribuição da etapa 1 na cinética do processo, embora a etapa 3 contribua na reação para ambos os metais, especialmente para a prata. Ainda é possível observar nas Figuras 4.6-10(c) que as retas não interceptam a origem (logo a etapa 3 não é a única etapa limitante da cinética de bioadsorção) (BOYD; ADAMSON; MYERS JR; 1947) e que um conjunto pequeno de pontos experimentais foi utilizado no ajuste, já que todos os pontos experimentais desviaram demasiadamente de uma linearidade. Os valores de D_i diminuíram quando os valores de c aumentaram com o aumento da concentração dos metais, o que era esperado já que a intensificação do efeito da camada limite prejudica a difusão efetiva no filme externo. Esse resultado confirma a contribuição da etapa 1 como mais importante na cinética do sistema binário.

Em suma, a modelagem matemática e fenomenológica dos dados experimentais revelou que para a bioadsorção binária em resíduo acidificado da extração de alginato da alga *Sargassum filipendula*, a etapa limitante de difusão no filme externo representa a resistência dominante na transferência de massa do processo e que sob dadas condições de composição da mistura inicial, essa etapa pode se tornar menos relevante e os efeitos da resistência à difusão intrapartícula podem ser acentuados no processo para a bioadsorção de Ag^+ .

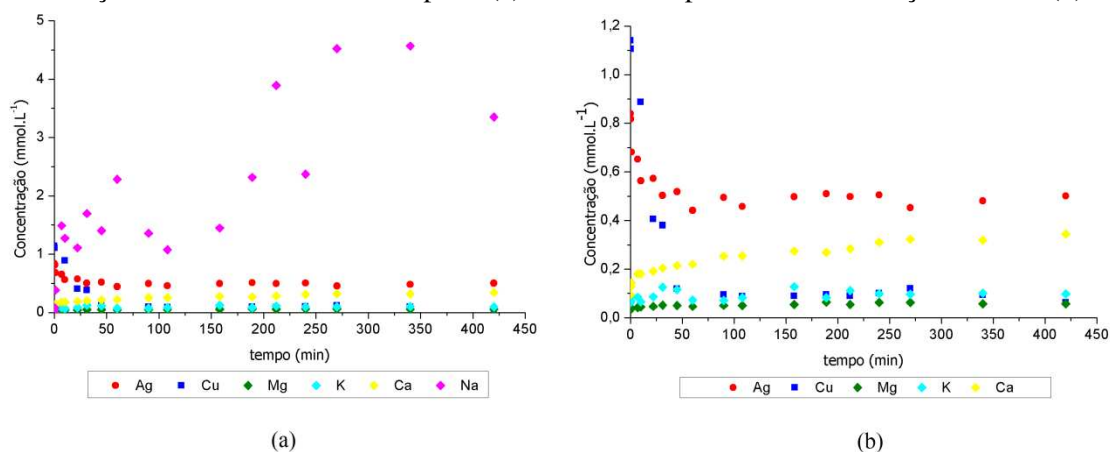
Esses resultados apontam para a presença de processos de fisissorção e quimissorção simultâneos no sistema, onde em geral, o mecanismo cinético depende da concentração inicial de adsorbato, que influenciaria a taxa cinética da etapa 1 e o processo como um todo (CHANG et al., 2016). Freitas (2018) encontrou resultados semelhantes nos sistemas monometálicos, onde a etapa 1 foi a mais relevante para a bioadsorção de cobre e o aumento da concentração inicial de prata acentuou o efeito da etapa 3. Mao,

Imtiaz e Zhang (2015) investigaram a adsorção competitiva de Ag^+ e Cu^{2+} em quitosona reticulada com tripolifosfato e encontram ajustes satisfatórios dos modelos de PPO e PSO para Ag^+ e Cu^{2+} e de DI para Ag^+ , semelhante aos resultados apresentados.

4.3.3 Avaliação da Troca Iônica

Segundo Kratochvil, Fourest e Volesky (1995) e Cardoso *et al.*, 2017, a troca iônica é o mecanismo predominante na bioadsorção de cátions metálicos utilizando algas marrons e do gênero *Sargassum*. Por isso, foram avaliados os perfis de concentração dos íons metálicos K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Na^+ , cátions coexistentes em altas concentração em água marinha e presentes nas algas (CECHINEL *et al.*, 2016), durante o experimento cinético sob as condições C' (Figura 4.11).

Figura 4.11 – Perfis de concentrações dos metais Cu^{2+} , Ag^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Na^+ na cinética de adsorção de 1mmol/L de cobre e prata (a) e omitindo o perfil de concentração de Na^{2+} (b).



Na Figura 4.11(a) é possível perceber um aumento expressivo na concentração de sódio ao longo do experimento, indicando o deslocamento desse metal no mecanismo de troca iônica durante o processo de bioadsorção (NAJA; VOLESKY, 2011; SCHIEWER, 1996). O mesmo comportamento pode ser notado em menor magnitude para o perfil de concentração de Ca^{2+} na Figura 4.11(b). Já os íons Mg^{2+} e K^+ não apresentaram uma mudança significativa durante o processo. Freitas (2018) encontrou resultados semelhantes para a bioadsorção das soluções monocomponentes. Diversos autores reportam o deslocamento de íons de metais leves utilizando algas marinhas na bioadsorção, apresentando Na^+ e Ca^{2+} com papéis de destaque no processo de troca iônica (BHATNAGAR *et al.*, 2012; CARDOSO *et al.*, 2017a; FIGUEIRA *et al.*, 2000; MATOS *et al.*, 2009).

Fazendo uma análise comparativa das propriedades dos cátions de acordo com os dados da Tabela 2.5, a eletronegatividade e a força de ligação dos metais podem ser utilizadas para explicar o efeito de troca iônica. Em relação à eletronegatividade, percebe-se que os cátions Ag^+ e Cu^{2+} apresentam valores quase duas vezes maiores que os apresentados por metais leves e muito semelhantes entre si, justificando a preferência de ambos os metais em formar ligações covalentes e receber elétrons, mas não exercendo uma preferência clara entre os mesmos.

O parâmetro covalente se apresenta na ordem $\text{K}^+ = \text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ag}^+$ sendo que os valores para os íons Ag^+ e Cu^{2+} são cerca de seis vezes mais elevados que os demais, classificando-os como íons moles e que formam ligações de caráter mais covalente. Analogamente, o parâmetro de ligação iônica aumenta na ordem $\text{H}^+ < \text{Ag}^+ < \text{Cu}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{K}^+$, apresentando os metais leves Ca, Na e K valores quase 2 vezes mais altos que os demais (SCHIEWER, 1996). Esses valores indicam que os íons Ag^+ e Cu^{2+} tendem a formar ligações de caráter covalente enquanto que os íons de metais leves tendem a formar ligações de caráter iônico. Matos e colaboradores (2009) reportaram que em algas marinhas, a bioadsorção de metais leves ocorre normalmente por atração eletrostática, enquanto que ligações covalentes podem ser formadas com Cu^{2+} e reações de oxi-redução podem ocorrer com metais nobre, como a prata, configurando a bioadsorção em questão como um processo de natureza química. Cechinel e colaboradores (2016) verificaram que os metais alcalinos e metais alcalinos terrosos foram facilmente substituídos por íons de metais de transição divalentes em quatro espécies de algas marinhas marrons utilizadas como trocadores iônicos: *Ascophyllum nodosum*, *Fucus spiralis*, *Laminaria hyperborea* e *Pelvetia canaliculata*.

O parâmetro ϵ representado na Tabela 2.5 é um indicativo da força de ligação total e aumenta para os cátions monovalentes na ordem $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ag}^+ < \text{H}^+$ e para os cátions bivalentes na ordem $\text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$. Esses resultados revelam que os íons de cobre e prata substituem facilmente os íons Na^+ e K^+ , porém os íons de Ag^+ encontram dificuldades para deslocar os íons H^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Em ligantes moles como os grupos sulfrídrica (-SH), amino (-NH₂), cianetos (-CN) e tiocianatos (-SCN), o íon Ag^+ deslocará mais facilmente esses cátions devido ao seu caráter covalente, formando sistemas estáveis e explicando o fato de Freitas (2018) ter encontrado um aumento significativo na concentração de cálcio para o sistema monocomposto de Ag^+ (BHATNAGAR *et al.*, 2012). Esses resultados reforçam a aplicação da teoria HSAB de Nieboer e Richardson (1980) e Pearson (1968a e b) (Tabela 2.1).

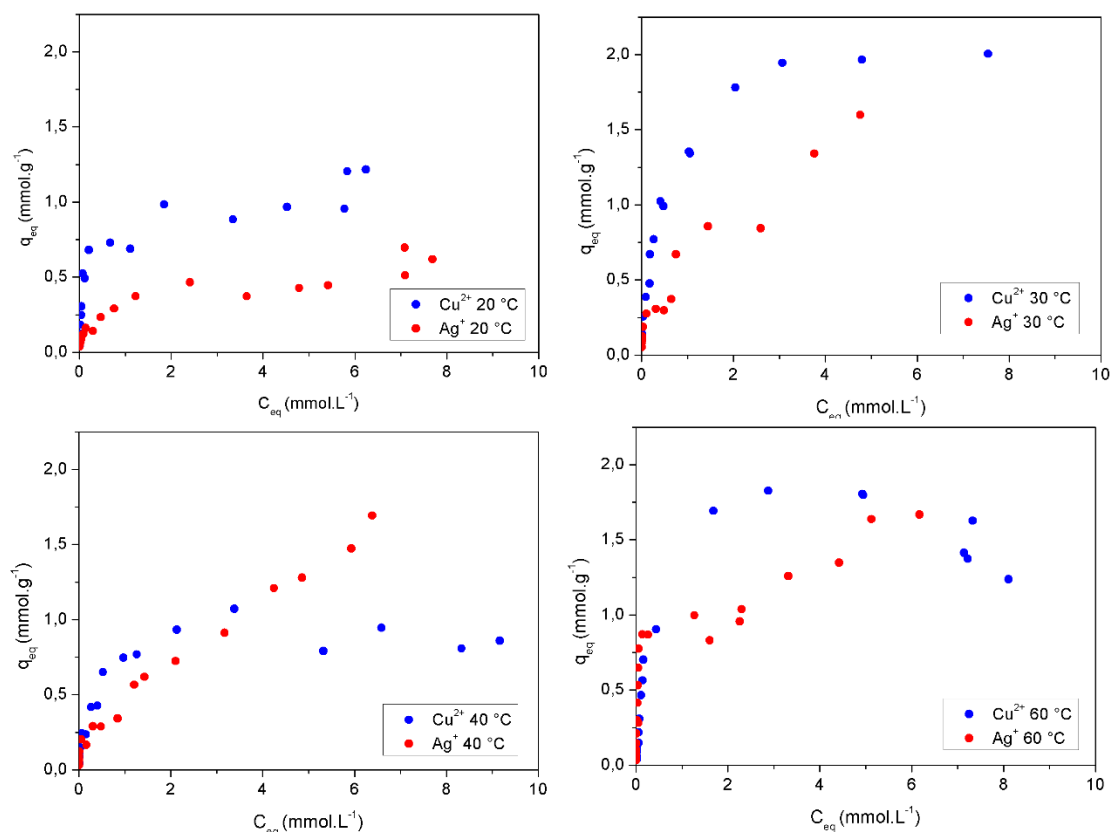
De acordo com Freitas (2018), os grupos carboxílicos presentes no alginato também participaram na remoção de prata. Uma possível explicação que está de acordo com o mecanismo de troca iônica está baseada no fato de que o alginato em pH próximo de 4.5 encontra-se parcialmente desprotonado, coexistindo na forma ionizada ou ocupado por outros íons como Na^+ (SCHIEWER e VOLESKY, 1995) e, portanto, permitindo a adsorção de prata nesses grupos. A discussão dos resultados das análises de espectroscopia de infravermelho traz mais informações obtidas acerca dos grupos que participaram na remoção dos metais (Subseção 4.51).

A microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (subseção 4.5.2) identificou o elemento Ca em baixas concentrações no bioadsorvente após o processo, mas não foi identificada a presença de Na em nenhuma das 5 medidas realizadas em diferentes partículas submetidas ao tratamento em coluna de leito fixo. Esse resultado indica que em sistemas dinâmicos, quando a capacidade de adsorção do bioadsorvente atinge a exaustão, não resta traços de sódio na superfície do material, sendo esse íon completamente deslocado pelos metais Ag^+ e Cu^{2+} . Os elementos Mg e K também não foram identificados pela análise de MEV-EDX (subseção 4.5.2). Freitas (2018) reporta análises de microscopia no bioadsorvente contaminado nos experimentos cinéticos (cujo bioadsorvente não atinge as condições de saturação) e encontrou altas concentrações de Na e Ca e menores concentrações de Mg na superfície do bioadsorvente.

4.2.4 Estudo do Equilíbrio de Adsorção: Isotermas de Adsorção

A Figura 4.12 apresenta as isotermas de adsorção para os metais nas temperaturas de 20, 30, 40 e 60 °C. Todos os gráficos foram gerados na mesma escala para fins de comparação.

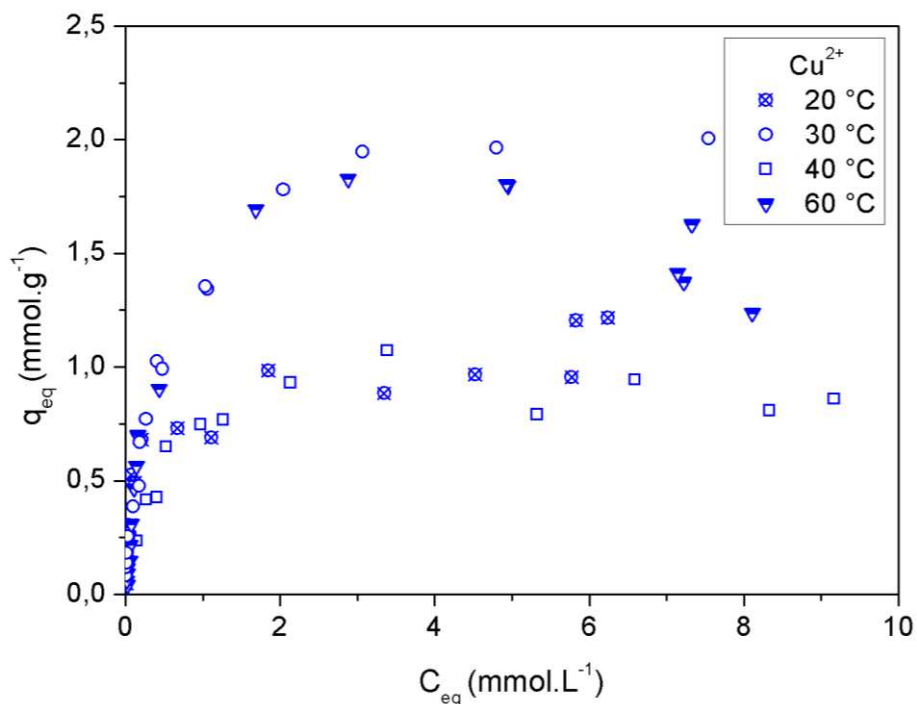
Figura 4.12 – Isotermas de equilíbrio de adsorção de prata e cobre na mistura binária equimolar a diferentes temperaturas.



A partir dos gráficos pode-se observar que o comportamento de equilíbrio do cobre pode ser aproximado ao de equilíbrio extremamente favorável descrito por McCabe, Smith e Harriot (1993), evidenciado pela elevada capacidade de adsorção mesmo a baixas concentrações para todas as temperaturas testadas. Já no caso do íon de prata o comportamento variou com a temperatura se apresentando como favorável na temperatura mais baixa (20 °C), um comportamento intermediário entre a favorabilidade e a linearidade do processo nas temperaturas intermediárias (30 e 40 °C) e como extremamente favorável na temperatura mais alta (60 °C).

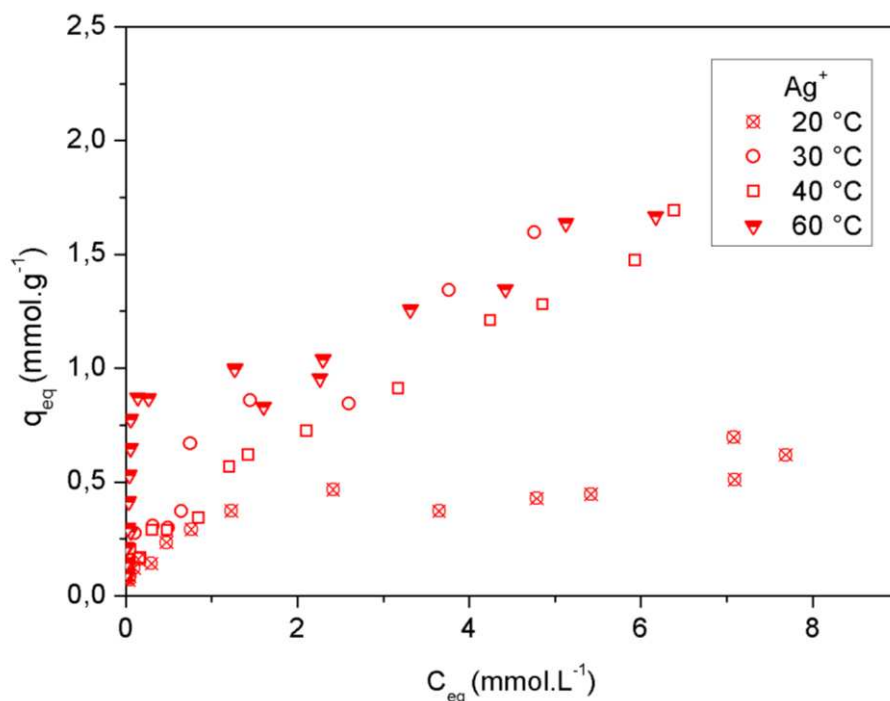
Para avaliar o efeito da temperatura sob a bioadsorção dos metais individualmente, foram construídos gráficos contendo as isotermas do cobre (Figura 4.13) e da prata (4.14).

Figura 4.13 – Isotermas de equilíbrio de adsorção de cobre nas temperaturas de 20, 30, 40 e 60 °C no sistema binário equimolar.



Pode-se observar para as isotermas de cobre que as maiores quantidades adsorvidas foram obtidas nas temperaturas de 30 e 60 °C enquanto que nas temperaturas de 20 e 40 °C as capacidades de adsorção foram diminuídas. Esses resultados denotam um comportamento complexo e que pode estar associado às faixas de transição entre os processos de quimissorção e fisissorção em relação à quantidade removida de metais em função da temperatura. Freitas (2018) reportou isotermas favoráveis cuja capacidade de adsorção aumentou com o aumento da temperatura (20, 30 e 40 °C) nos sistemas monometálicos e avaliou a adsorção de cobre como um processo endotérmico, favorecido pelo aumento da temperatura na faixa estudada.

Figura 4.14 – Isotermas de equilíbrio de adsorção de prata nas temperaturas de 20, 30, 40 e 60°C no sistema binário equimolar.



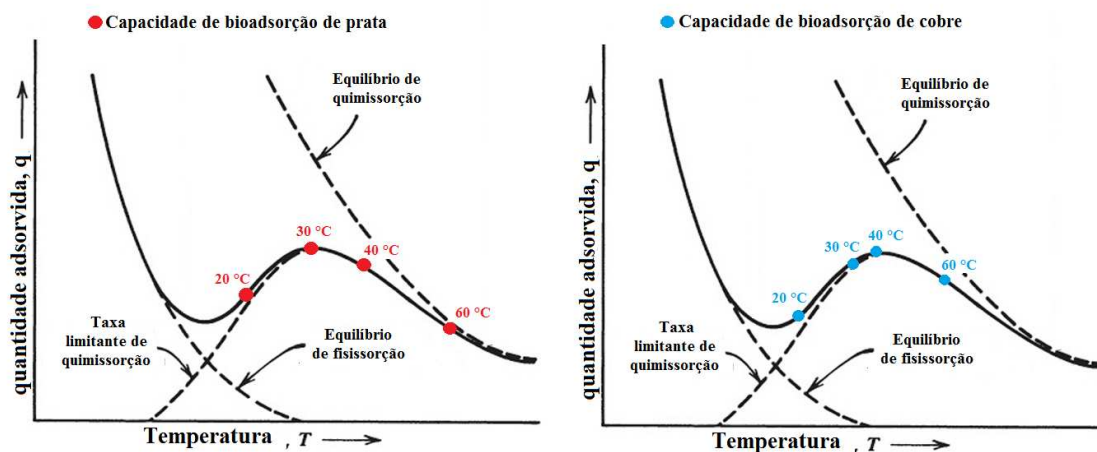
Para as isotermas de prata pode-se distinguir claramente a isoterma com comportamento favorável (com a curvatura para baixo) como sendo na menor temperatura. A partir de 30 °C as isotermas apresentaram uma etapa linear em concentrações de equilíbrio mais altas, podendo a isoterma de 60 °C ser aproximada de um equilíbrio extremamente favorável. As isotermas de 30, 40 e 60 °C apresentaram pouca diferença na capacidade de adsorção quando a concentração de equilíbrio era maior que 2 mmol.L⁻¹.

Freitas (2018) obteve isotermas favoráveis cuja curvatura indicou que a capacidade de adsorção no equilíbrio diminuiu com o aumento da temperatura, o que resultou um processo exotérmico para a prata, predominando o processo de fisissorção. As capacidades máximas de adsorção para os metais individualmente (reportadas por Freitas, 2018) se apresentaram maiores, como esperado, que o q_{max} para cada metal no sistema binário. Esses resultados corroboram com a hipótese de que há competição por sítios ativos comuns no biomaterial.

Devido à complexidade do sistema e das diversas interações que podem ter ocorrido no processo de bioadsorção competitiva com a variação da temperatura, não foi possível estimar as grandezas termodinâmicas globais do processo. De acordo com Hill e Root (2014), sistemas heterogêneos podem estar associados a combinações de processos de fisissorção e quimissorção e/ou diferentes tipos de quimissorção, contribuindo para a

formação de uma faixa de transição onde a capacidade de quimissorção aumenta em uma pequena variação de temperatura, até que volta a cair quando atinge uma temperatura em que a fisissorção não contribui mais significativamente para o processo (Figura 4.15).

Figura 4.15 – Efeito da temperatura na quantidade adsorvida para processos de fisissorção e quimissorção simultâneas para a bioadsorção de prata (à esquerda) e cobre (à direita).



Fonte: Adaptado de Hill e Root (2014).

Evidências de processos de fisissorção são a rápida taxa de adsorção para ambos os metais na maioria das curvas cinéticas (subseção 4.3.1) e os bons ajustes do modelo TMFE para as curvas de cobre e algumas curvas de prata (subseção 4.3.2) que indicam que não há caráter específico na interação adsorvente-adsorbato e as taxas de reação são limitadas pelo transporte em filme externo (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014; HILL E ROOT, 2014; SUZUKI, 1990). Já a quimissorção pode ser evidenciada em algumas curvas cinéticas de prata (Figuras 4.2 e 4.3) que apresentaram etapas lentas que podem estar associadas à energia de ativação de quimissorção e especificidade das interações, além de uma das curvas não ter atingido o equilíbrio após 12 horas. O platô de curvas cinéticas de adsorção química com baixas taxas de reação ou processado à baixa temperatura pode não ser observado por um longo tempo de ensaio (HILL e ROOT, 2014).

Morita, Kim e Ohmi (1997) reportaram resultados semelhantes na adsorção de cátions Ag^+ e Cu^{2+} a partir dos sais de sulfato em substratos de silício, um material homogêneo. Devido às diferenças entre as propriedades relevantes dos cátions (como potencial redox e entalpia de formação do óxido), o comportamento de adsorção variou para os dois metais e as curvas cinéticas foram apontadas como havendo um balanço entre a oxidação e fisissorção dos metais.

4.3.5 Modelagem matemática das isotermas de adsorção

Os modelos matemáticos descritos no capítulo 2, subseção 2.4.4 derivados da equação de Langmuir para sistemas multicomponentes foram ajustados aos dados experimentais do estudo de equilíbrio. Os parâmetros avaliados na modelagem estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Parâmetros dos ajustes dos modelos de equilíbrio binário às isotermas de adsorção nas temperaturas de 20, 30, 40 e 60 °C.

Modelo	Parâmetros	Temperatura			
		20°C	30°C	40°	60°C
Langmuir Extendido (LE)	$q_{\max}$ (mmol.g ⁻¹)	1,565	3,566	3,680	2,953
	$K_{L,Ag}$ (L.mmol ⁻¹)	0,738	0,5274	0,186	2,547
	$K_{L,Cu}$ (L.mmol ⁻¹)	2,296	0,981	0,136	3,554
	R_{Ag}^2	0,450	0,789	0,891	0,866
	$AICc_{Ag}$	-70,656	-50,073	-55,264	-54,137
	R_{Cu}^2	0,845	0,973	0,614	0,913
	$AICc_{Cu}$	-56,706	-69,784	-39,519	-57,751
Langmuir Extendido Modificado (LEM)	$q_{\max,Ag}$ (mmol.g ⁻¹)	3,023	8,670	5,918	1,740
	$q_{\max,Cu}$ (mmol.g ⁻¹)	1,876	3,600	3,737	2,950
	$K_{L,Ag}$ (L.mmol ⁻¹)	0,108	0,171	0,096	10,825
	$K_{L,Cu}$ (L.mmol ⁻¹)	0,365	0,947	0,130	2,397
	R_{Ag}^2	0,891	0,812	0,900	0,871
	$AICc_{Ag}$	-88,321	-47,950	-52,853	-54,925
	R_{Cu}^2	0,970	0,971	0,612	0,924
	$AICc_{Cu}$	-88,199	-65,548	-36,102	-57,767
Langmuir Não Competitivo (LNC)	$q_{\max}$ (mmol.g ⁻¹)	1,086	2,290	1,344	2,851
	$K_{L,Ag}$ (L.mmol ⁻¹)	0,956	0,591	0,505	3,748
	$K_{L,Cu}$ (L.mmol ⁻¹)	9,845	2,172	0,444	2,717
	$K_{L,Ag-Cu}$ (L.mmol ⁻¹)	1,506	0,523	0,932	0,051
	R_{Ag}^2	0,889	0,919	0,896	0,875
	$AICc_{Ag}$	-91,400	-61,638	-50,255	-52,221
	R_{Cu}^2	0,887	0,990	0,864	0,906
	$AICc_{Cu}$	-66,613	-87,218	-54,1161	-53,188
Langmuir- Freundlich (LF)	$q_{\max}$ (mmol.g ⁻¹)	2,985	4,257	11,284	3,002
	$K_{L,Ag}$ (L.mmol ⁻¹)	0,138	0,264	0,042	2,863
	$K_{L,Cu}$ (L.mmol ⁻¹)	0,405	0,641	0,059	2,024
	n_{Ag}	1,767	1,004	1,284	1,167
	n_{Cu}	2,553	1,416	3,214	1,079
	R_{Ag}^2	0,906	0,918	0,973	0,869
	$AICc_{Ag}$	-93,037	-57,580	-73,359	-50,344
	R_{Cu}^2	0,867	0,990	0,834	0,909
	$AICc_{Cu}$	-61,1191	-84,559	-65,158	-49,336

Os melhores coeficientes de correlação e menores valores de AICc foram destacados na Tabela 4.3 em negrito. Para visualizar o ajuste aos dados, foram ainda construídos os gráficos de dispersão dos valores calculados em função dos valores preditos para o ajuste dos modelos às isotermas de cobre e prata (Figuras 4.16 e 4.17, respectivamente).

Figura 4.16 – Isotermas de equilíbrio de adsorção de prata nas temperaturas de 20, 30, 40 e 60°C no sistema binário equimolar.

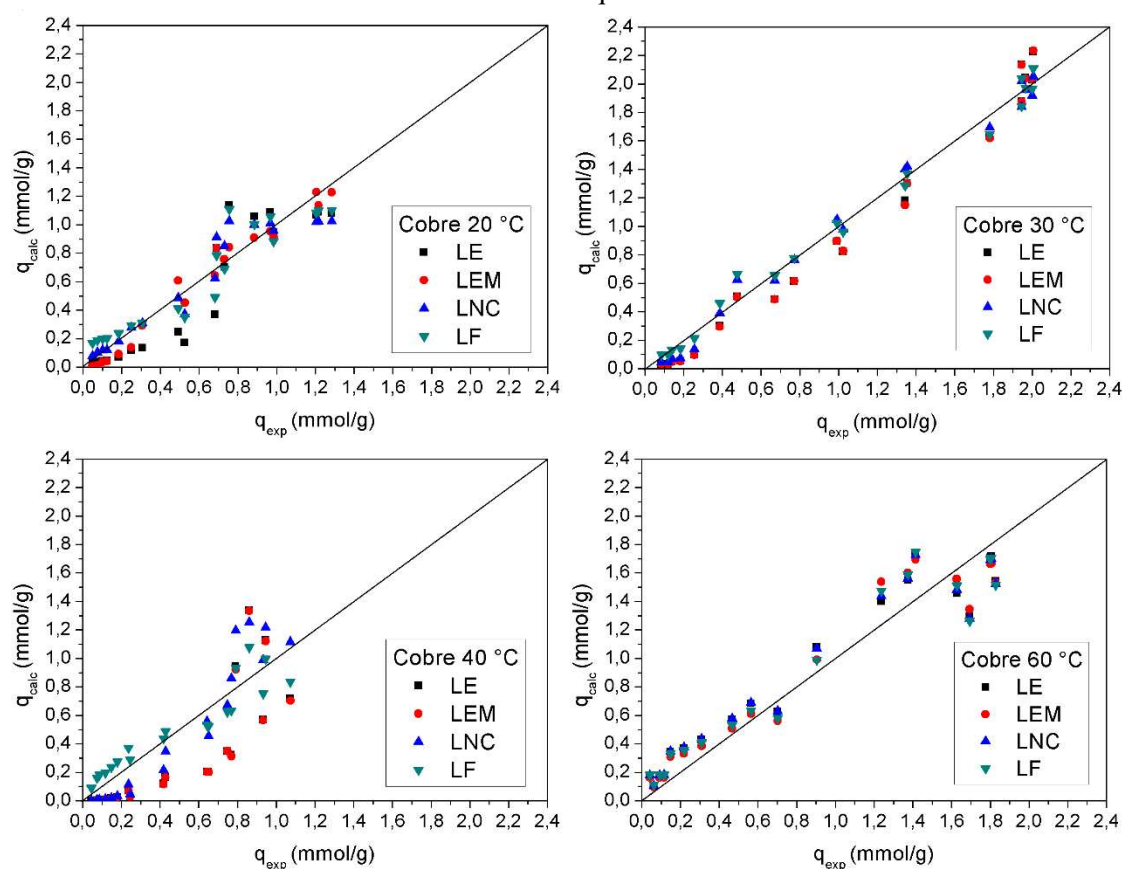
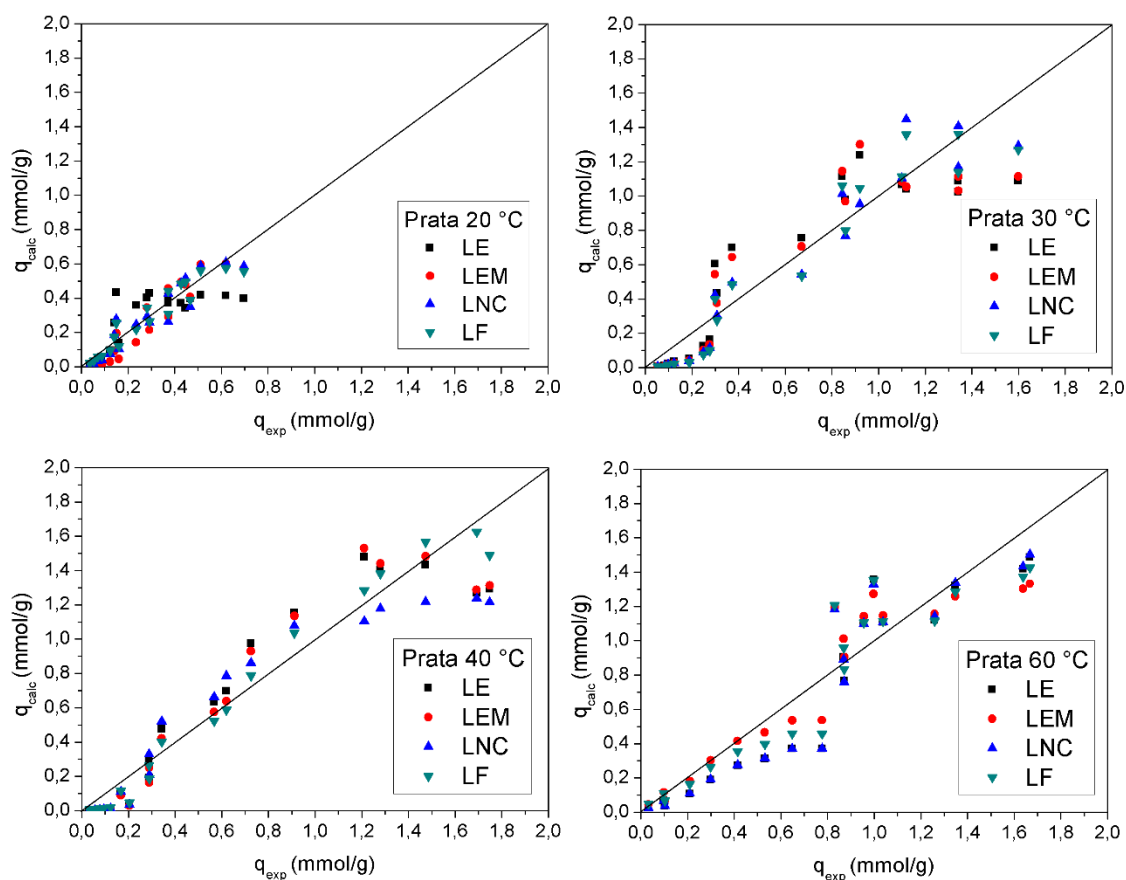


Figura 4.17 – Isotermas de equilíbrio de adsorção de prata nas temperaturas de 20, 30, 40 e 60 °C no sistema binário equimolar.



De acordo com a Tabela 4.3 e as Figuras 4.16 e 4.17, nem todos os modelos apresentaram ajustes consideráveis aos dados experimentais, apresentando coeficientes de correlação abaixo de 0,90. O modelo de LE apresentou em geral o ajuste menos satisfatório para descrever as isotermas de adsorção, principalmente na menor temperatura (20 °C). Isso pode ser explicado pelo fato de que o modelo assume as considerações ideais de Langmuir para os cátions metálicos (adsorção em monocamada e distribuição homogênea de sítios ativos equivalentes) e o aumento da temperatura, a princípio, aumentaria a mobilidade dos cátions e aceleraria as taxas de difusão, aproximando o processo das condições de idealidade. Por isso o ajuste do modelo de LE pode até ser considerado satisfatório na temperatura de 60 °C.

Os ajustes do modelo de LEM apresentou melhores resultados em geral que o modelo LE, considerando que este modelo corrige a inconsistência termodinâmica de que os adsorbatos se comportam com etapas de difusão iguais. Esse modelo apresentou os melhores ajustes para as curvas de Ag^+ e Cu^{2+} a 60 °C e para a curva de cobre a 20 °C. O modelo LNC, que assume que os adsorbatos podem ocupar simultaneamente o mesmo

sítio ativo, descreveu mais satisfatoriamente o comportamento empírico a 30 °C. O modelo de Langmuir-Freundlich, que incorpora as considerações do modelo de Freundlich de adsorção multicamada, se ajustou melhor aos dados obtidos para a prata nas temperaturas de 20 e 40 °C.

Esses resultados são um indício que o comportamento do sistema não está intimamente ligado às considerações ideais do modelo de Langmuir (devido ao ajuste inferior do modelo LE em todas as curvas) e que devido à competição e a complexidade das interações impostas pela coexistência dos íons metálicos (além dos metais leves presentes), diferentes relações são estabelecidas entre as capacidades de adsorção e a concentração de equilíbrio na fase fluida a depender da temperatura.

Analisando os valores de $q_{\max}$ preditos pelos modelos, pode-se observar que em geral, os maiores valores foram encontrados nas temperaturas intermediárias (30 e 40 °C) e de acordo com o modelo LEM, cerca de 2 vezes maior para a prata que para o cobre. Esse favorecimento do processo nessas temperaturas está de acordo com as maiores capacidades máximas de adsorção de cobre com o aumento da temperatura e de prata com a diminuição da temperatura, de acordo com Freitas (2018). As constantes de Langmuir (k_L) que fornecem uma relação da afinidade do soluto pelo adsorvente, foram maiores em todos os modelos para o cobre nas temperaturas de 20 e 30 °C, o que está de acordo com os respectivos gráficos da Figura 4.12. Nas temperaturas mais elevadas (40 e 60 °C) foi observado um aumento das constantes para a prata, principalmente para as curvas a 60 °C, o que pode estar relacionado a uma relação mais favorável entre a concentração de equilíbrio e a quantidade adsorvida de prata. Esse resultado também pode ser evidenciado na Figura 4.12 pela formação de relações lineares nas isotermas de temperatura mais altas.

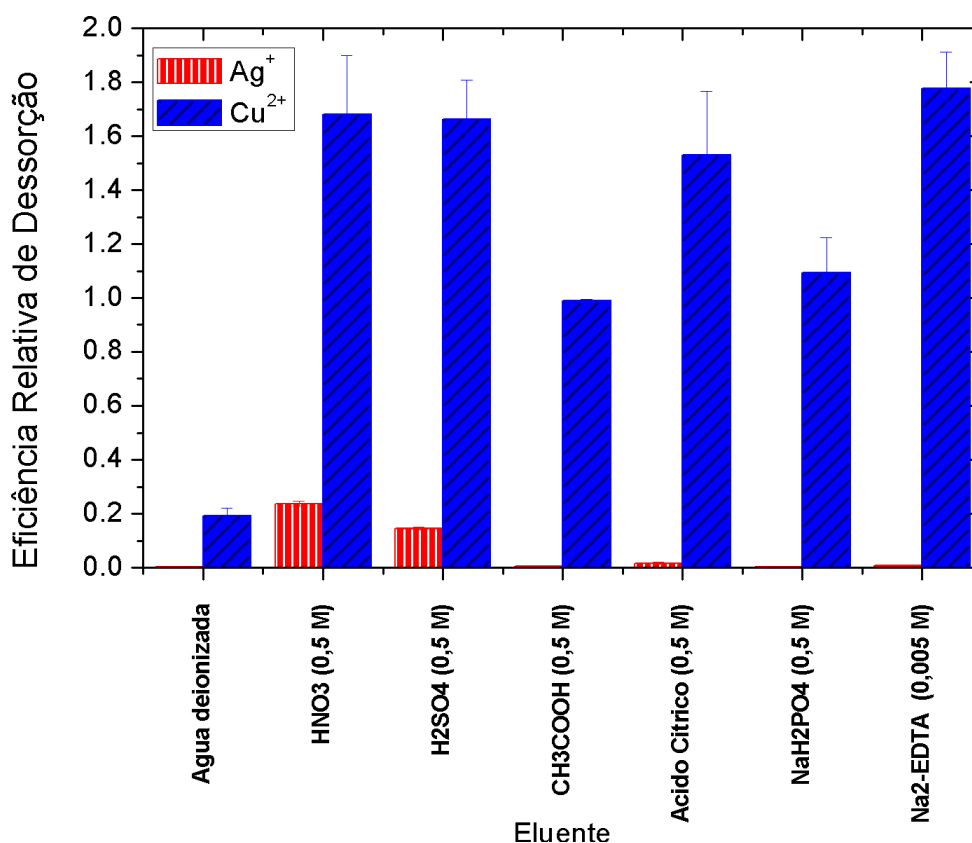
Em suma, as isotermas de bioadsorção e a investigação de modelos binários no ajuste aos dados experimentais apontam para uma possível faixa de transição entre processos de quimissorção e fisissorção no intervalo de temperaturas estudadas, relacionada a mecanismos de troca iônica, complexação e atração eletroestática entre os metais Ag^+ e Cu^{2+} , outros metais leves e H^+ , e uma relação de dependência desses mecanismos com a temperatura. A competição entre íons Ag^+ e Cu^{2+} também demonstra ser dependente da temperatura, exibindo um leve favorecimento a bioadsorção de cobre a 20 °C, uma intensificação desse favorecimento a 30 °C, e uma diminuição desse favorecimento (40 °C) até que a prata passa a ser favorecida no processo a 60 °C (denotados pelos valores de $q_{\max}$, $q_{\max,\text{Ag}}$, $q_{\max,\text{Cu}}$, $k_{L,\text{Ag}}$, $k_{L,\text{Cu}}$, $k_{L,\text{Ag-Cu}}$).

A Tabela 2.6 (Capítulo 2) reporta resultados comparativos de capacidades máximas de adsorção empregando adsorventes alternativos na remoção de prata e cobre em sistemas multimetálicos, incluindo os resultados obtidos nesse trabalho (ajuste do modelo LEM a 30 °C) e por Freitas (2018) na bioadsorção em sistemas monometálicos. Freitas (2018) também reporta resultados bem similares na bioadsorção de sistemas monometálicos de prata e cobre com diversos materiais, incluindo outras espécies de alga *Sargassum* e biomateriais. Pode ser notada uma carência de trabalhos na literatura que reportem a remoção desses metais em sistemas binários utilizando bioadsorventes alternativos. Adicionalmente, diversos trabalhos entre os apresentados (KAMPALANONWAT; SUPAPHOL, 2014; MAO; IMTIAZ; ZHANG, 2015; WANG *et al.*, 2011) aplicam os modelos clássicos de Langmuir e Freundlich, sem levar em consideração o caráter competitivo do sistema. Esses fatores dificultam a comparação entre os resultados.

4.3.6 Estudo de dessorção: seleção do eluente

Os resultados dos testes de dessorção realizados com diferentes eluentes em batelada estão exibidos na Figura 4.18.

Figura 4.18 – Eficiência na recuperação de íons Cu^{2+} e Ag^+ usando diferentes eluentes.



De acordo com a Figura 4.18 pode-se observar que os melhores eluentes na recuperação do cobre foram o $\text{Na}_2\text{-EDTA}$, HNO_3 e H_2SO_4 nessa ordem, embora não haja uma diferença muito expressiva entre esses eluentes. Isso ocorre porque é sabido que o EDTA, um agente quelante hexadentado, forma complexos muito estáveis com alguns metais quando em pH abaixo de 7,0, como o Cu(II) , Hg(II) , Pb(II) e Ni(II) (MITCHELL, 1997). Na recuperação de prata, apenas os eluentes HNO_3 e H_2SO_4 apresentaram uma eficiência satisfatória.

Os ácidos mais fracos (cítrico, acético e fosfórico) apresentam um grau de dissociação menor em solução e, portanto, menor eficiência no processo de eluição. De acordo com Staron, Chwastowski e Banach (2017), ácidos orgânicos podem atuar como agentes quelantes capazes de complexar cátions metálicos. Quando a concentração de ácido é aumentada, são elevadas as cargas negativas na solução repelindo o metal do adsorvente promovendo formas complexadas em solução. O efeito do pH também deve ser considerado, e o aumento da concentração de ácido promovendo a redução do pH em geral é favorável no processo de desfazer as ligações entre adsorbato-adsorvente.

A água deionizada se apresentou como um eluente não eficiente para a dessorção de ambos os metais, como esperado, já que os íons metálicos tem mais afinidade pelo resíduo. A Tabela 4.4 exhibe resultados de toxicidade relativa de cada um dos eluentes e os resultados obtidos para a perda de massa e os valores de pH no início e ao final de cada ensaio de dessorção.

Em relação à perda de massa, todos os eluentes apresentaram valores similares entre 9,95-18,77%. Como pode ser verificada, a perda de massa associada à utilização da água deionizada como eluente foi de 12,27%. Esse valor leva a acreditar que as variações da perda de massa obtidas ocorreram devido às etapas de filtração, lavagem e secagem do bioadsorvente para a pesagem. Pode-se notar também que todos os sistemas são processados em meio ácido ($\text{pH} = 5,0$), como é intencionado a fim de se evitar a precipitação dos metais. Para os ensaios em sistema dinâmico foram selecionados os eluentes **Na_2EDTA** como eluente seletivo de Cu(II) e o **HNO_3** para a posterior recuperação de Ag(I) . O ácido nítrico foi escolhido em relação ao ácido sulfúrico em função de apresentar menor impacto ambiental, como apontado por Freitas (2016). As concentrações utilizadas são consideradas relativamente baixas.

Tabela 4.4 – Toxicidade associada aos eluentes utilizados no estudo de dessorção bem como a perda de massa, pH inicial (pH₀) e pH encontrado no equilíbrio (pH_{eq}) para os ensaios realizados em triplicata.

Eluente	Classificação IMAP ^(a)	Toxicidade mg/kg ^(b)	Perda de massa (%)	pH ₀	pH _{eq}
Água deionizada	-	-	12,27 ± 3,06	5,46 ± 0,04	4,53 ± 0,04
HNO ₃	HH Tier II	< 2000	16,30 ± 5,40	0,40 ± 0,07	0,44 ± 0,12
H ₂ SO ₄	HH Tier II	2140	18,4 ± 2,20	0,25 ± 0,04	0,38 ± 0,09
CH ₃ COOH	HH Tier I	3310	10,05 ± 0,92	2,45 ± 0,01	2,56 ± 0,03
Ácido Cítrico	-	3000	9,95 ± 6,15	1,57 ± 0,11	1,57 ± 0,15
NaH ₂ PO ₄	HH Tier I	12930	15,60 ± 2,90	4,20 ± 0,01	4,13 ± 0,05
Na ₂ EDTA	HH Tier I	10000*	18,77 ± 0,85	4,73 ± 0,02	3,82 ± 0,01

^(a) Classificação do governo australiana de acordo com o potencial tóxico industrial em três camadas: Inventory Multi-tiered Assessment and Prioritisation (IMAP). Human Health Tier I: substâncias consideradas não perigosas ao meio ambiente e a saúde humana de trabalhadores devido ao uso industrial (NICNAS, 2018).

^(b) Dose letal a 50% dos organismos (LD₅₀) em ratos administrado via oral em 4 horas de exposição: valores obtidos a partir do banco de dados de segurança dos materiais de ScienceLab.com, Inc. ©. Disponível em: <https://www.sciencelab.com/msdsList.php>. e

*Dinâmica Química ® Química Contemporânea Ltda.

4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO

Nesta seção estão descritos os resultados obtidos em sistema dinâmico adsorativo para avaliação da vazão de operação, concentração total e composição molar da solução de entrada e avaliação do reuso do adsorvente e recuperação dos íons metálicos. Os experimentos foram conduzidos em coluna de leito fixo e são divididos em: estudo fluidodinâmico (avaliação da vazão de operação), estudo da concentração total e das composições molares (análise estatística de planejamento fatorial 2²) e estudo dos ciclos de dessorção (regeneração do bioadsorvente e recuperação dos metais).

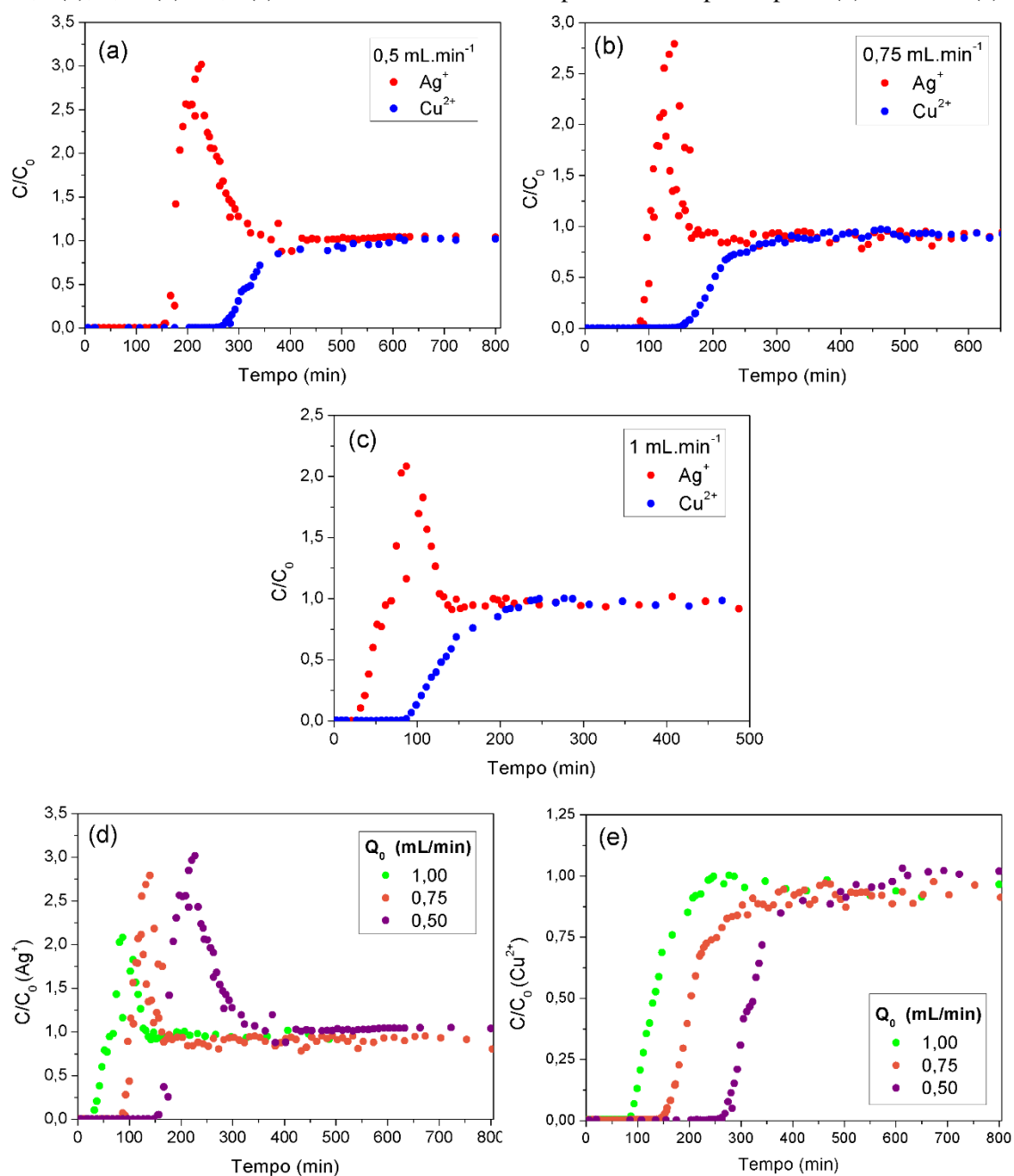
Neste ponto do trabalho, vale ressaltar a carência de trabalhos na literatura investigando o comportamento de sistemas multimetálicos em colunas de adsorção de leito fixo. Sabe-se que a transferência de massa em sistemas operando em batelada diferem da transferência de massa em coluna de leito fixo (MATOS *et al.*, 2009), o que implica em um comportamento muitas vezes adverso ao obtido em banho finito. Freitas *et al.* 2018 investigaram a adsorção de Ag⁺ e Cu²⁺ utilizando argila bentonítica. Cechinel *et al.* investigaram a adsorção de um resíduo de efluente petroquímico contendo os metais Cu²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ em macroalgas marrons (2016) e em macroalgas vermelhas (2018).

Costa (2019) avaliou a adsorção em sistema dinâmico de íons Cr^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em sistemas binários e ternários. Freitas *et al.* (2017) avaliaram a adsorção de íons Zn^{2+} e Cu^{2+} em sistema binário utilizando vermiculita expandida. Esses trabalhos foram utilizados nas posteriores discussões e comparações além dos resultados obtidos por Freitas (2018) na adsorção monometálica de Cu^{2+} e Ag^+ em coluna de leito fixo.

4.4.1 Estudo Fluidodinâmico

As curvas de ruptura ($C(t)/C_0$ versus tempo) para ambos os metais em cada uma das vazões de entrada (Q_0) da coluna foram construídas e são exibidas na Figura 4.19 (a-c). Complementarmente, foram construídos gráficos individuais com as curvas de ruptura obtidas para cada metal Figura 4.19 (d,e).

Figura 4.19 – Curvas de ruptura do estudo fluidodinâmico variando as vazões de entrada em 0,5 (a), 0,75 (b) e 1,0 (c) mL.min⁻¹ e as curvas de ruptura obtidas para a prata (d) e o cobre (e).



Inicialmente, pode-se observar que os tempos de ruptura são maiores para cobre em todos os casos e que essas curvas exibem um formato sigmoide como esperado, e mais alongado, sendo um indicativo de considerável resistência à transferência de massa. Como pode ser notada pelo formato das curvas de prata, a resistência à difusão desse íon pode ser sugerida como menor, pois exibe um comportamento mais próximo ao ideal, que seria representado por uma função degrau (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014; GEANKOPLIS, 2003; OLIVEIRA e ALFAYA, 2018). Portanto, operando em sistemas

contínuos os íons Ag^+ demonstraram uma maior taxa de transferência de massa externa que os íons Cu^{2+} . Esse resultado não condiz com as propriedades dos íons avaliadas nos estudos em batelada (subseção 4.3.1) para explicar a rápida difusão do cobre na interface sólido-líquido e também foi notado na adsorção do sistema binário em argila bentonita, como reportado por Freitas (2016) em comparação com a adsorção monometálica.

Pode-se observar que nos experimentos ocorre um pico pronunciado nas curvas de prata, sendo em uma determinada faixa de tempo após o ponto de ruptura da prata $C/C_0 > 1,0$, indicando que a concentração de saída é maior que a concentração de entrada. Esse fenômeno está associado à troca iônica de íons Ag^+ previamente adsorvidos por íons Cu^{2+} nos sítios ativos, já que os íons cúpricos apresentam maior afinidade pelo resíduo, e foi abordado do no capítulo 2 (Figura 2.8). Outros trabalhos utilizando sistemas binários contendo íons Cu^{2+} com Ag^+ em argila bentonítica (FREITAS *et al.*, 2018), Zn^{2+} em vermiculita (FREITAS *et al.*, 2017), Ni^{2+} em algas *Sargassum filipendula* (KLEINÜBING, 2009) e em sistemas ternários com Zn^{2+} e Ni^{2+} em algas vermelhas (CECHINEL *et al.*, 2018).

Das Figuras 4.19 (d-e) pode-se notar que as curvas se assemelham no formato independente da vazão de alimentação, porém os tempos de ruptura e exaustão diminuem à medida que a vazão Q_0 é aumentada, como era esperado. Pode-se notar também a intensificação do fenômeno *overshoot* inversamente proporcional ao aumento de Q_0 . Esse resultado está associado ao tempo de residência da solução na coluna, que aumenta ao passo que a vazão de entrada diminui, permitindo maior tempo de contato do íon Ag^+ com o bioadsorvente. O maior tempo de contato ocasiona um aumento da capacidade de adsorção dos íons, e consequentemente, maior quantidade de íons de prata é substituída posteriormente por íons Cu^{2+} .

A modelagem das curvas de ruptura não foi possível ser realizada devido à complexidade dos modelos que descrevam o comportamento da adsorção competitiva de sistemas multimetálicos em sistemas dinâmicos. Modelos tradicionais de curvas de ruptura para sistemas monometálicos não foram aplicados em razão do fenômeno de *overshoot* pronunciado nas curvas de prata, acarretando em ajustes muito precários aos dados experimentais. A Tabela 4.5 demonstra os parâmetros calculados a partir das curvas obtidas experimentalmente a fim de se avaliar a melhor vazão. Adicionalmente, foi determinada a eficiência de recuperação do efluente ($\%ER_{Ef}$) a partir da relação entre o volume tratado até a ruptura (V_r) e o volume total de efluente (V_{ef}) utilizado no experimento.

Tabela 4.5 – Parâmetros de eficiência de operação da coluna de leito fixo nas diferentes vazões de operação.

Parâmetros	Cu ²⁺			Ag ⁺		
	0,5 mL/min	0,75 mL/min	1,0 mL/min	0,5 mL/min	0,75 mL/min	1,0 mL/min
t _r (min)	273	157	91	155	87	32
t _e (min)	420	323	237	363	183	147
q _r (mmol.g ⁻¹)	0,515	0,436	0,344	0,286	0,239	0,110
q _e (mmol.g ⁻¹)	0,642	0,621	0,530	0,387	0,286	0,176
%Rem _r	98,06	96,35	98,17	95,81	95,07	89,71
%Rem _e	79,47	66,63	58,12	55,37	54,12	31,06
H _{ZTM} (cm)	1,78	2,67	3,16	2,35	1,48	3,34
V _{ef} (mL)	400	600	800	400	600	800
V _r (mL)	136,5	117,8	91	77,5	65,3	32
%ER _{Ef}	34,1	19,6	11,4	19,4	10,9	4,0

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.5, as capacidades de adsorção útil (até a ruptura) e total (até a exaustão) diminuem com o aumento da vazão, bem como os percentuais de remoção útil e total. A altura da ZTM foi obtida na menor vazão para o cobre e na vazão intermediária para a prata. As capacidades de adsorção e o %Rem_e confirmam a maior seletividade do bioadsorvente pelos íons Cu²⁺. Os maiores percentuais de eficiência de recuperação do solvente também foram obtidos na menor vazão testada para ambos os metais. Dessa forma, a vazão escolhida para prosseguir os ensaios foi a menor vazão estudada nesse sistema: 0,5 mL/min.

Nos estudos das soluções monocomponentes de Ag⁺ e Cu²⁺ os melhores valores dos parâmetros também foram obtidos na vazão de 0,5 mL.min⁻¹ para ambos os metais individualmente na adsorção com resíduo acidificado de alga *Sargassum filipendula* (FREITAS, 2018). Sabe-se que, velocidades altas de entrada de efluente na coluna de leito fixo podem promover um empacotamento excessivo das partículas devido à pressão, levando ao bloqueio de sítios adsorptivos e diminuindo a eficiência do processo como consequência (OLIVEIRA e ALFAYA, 2018). Dessa forma, o estudo das vazões de entrada se faz essencial na operação da coluna.

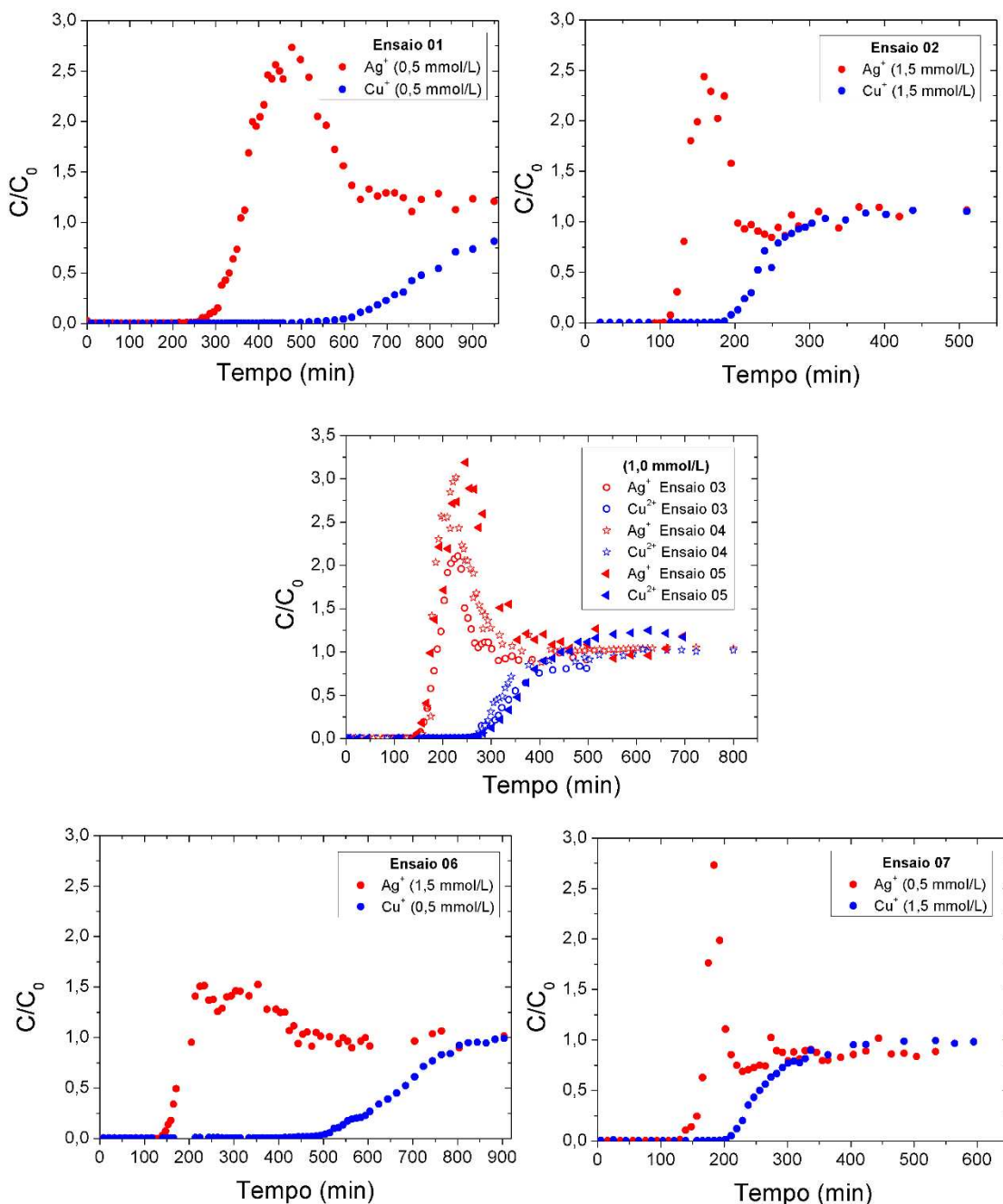
Em geral, os processos de adsorção em larga escala empregando colunas de leito fixo são operados até que o ponto de saturação seja atingido, o que corresponde ao último instante em que a coluna é capaz de produzir um efluente com concentrações mínimas de poluentes (KARUNARATHNE e AMARASINGHE, 2013). Os tempos de ruptura obtidos nos ensaios podem ser considerados bastante atrativos para aplicações industriais. A eficiência na recuperação do efluente também foi bastante satisfatória, sendo possível

operar em um ciclo atingindo 34,1 e 19,4% de remoção de Cu^{2+} e Ag^+ , respectivamente, nas condições estudadas.

4.4.2 Estudo do efeito da concentração total e das composições molares

As curvas de ruptura para os ensaios obtidas nos experimentos do planejamento experimental 2² estão representadas na Figura 4.20. Pode-se notar que, em geral, à medida que a concentração dos metais aumenta, diminui o tempo de ruptura, conforme o esperado considerando que os sítios ativos são preenchidos mais rapidamente na presença de concentrações mais altas de metal. Os ensaios 3, 4, e 5 que representam o ponto central realizado em triplicata, exibiram curvas com perfil semelhante, corroborando com a reprodutibilidade do experimento.

Figura 4.20 – Curvas de ruptura para os metais nos ensaios do planejamento experimental 2² com triplicata do ponto central.



O fenômeno de *overshoot* foi novamente observado em todas as curvas de adsorção de prata e como esperado, foi consideravelmente menos pronunciado para o sistema contendo 75% de Ag^+ em composição. Esse resultado corrobora com a premissa de que a presença de íons cúpricos é responsável pelo deslocamento de íons de prata (quando $C/C_0 > 1$) e que à medida que a concentração desses íons aumenta, o efeito é intensificado (CECHINEL *et al.*, 2016; COSTA, 2019; KLEINÜBING, 2009). Freitas (2016) reportou o mesmo comportamento da adsorção binária de Ag^+/Cu^{2+} em argila bentonítica, sendo

que nos ensaios em que a concentração e a fração molar de Cu^{2+} eram inferiores, o efeito de *overshoot* não foi observado.

A partir das curvas de ruptura, foram calculados os parâmetros da adsorção dinâmica utilizados como resposta na avaliação estatística do planejamento. Os resultados das respostas avaliadas no planejamento experimental (t_r , q_r e H_{ZTM}) estão apresentados na Tabela 4.6 e 4.7 para o cobre e a prata, respectivamente.

Tabela 4.6 – Condições experimentais e respectivos resultados das respostas para a adsorção competitiva de Cu(II) nos ensaios realizados no planejamento experimental 2².

Ensaio	$C_{0,Cu}$ (mmol.L ⁻¹)	$C_{0,Ag}$ (mmol.L ⁻¹)	t_r (min)	q_r (mmol/g)	H_{ZTM} (cm)
1	0,5	0,5	600	0,5608	2,371
2	1,5	1,5	194	0,5032	1,657
3	1,0	1,0	275	0,5148	2,297
4	1,0	1,0	273	0,5148	1,783
5	1,0	1,0	274	0,5141	2,099
6	0,5	1,5	510	0,4812	2,169
7	1,5	0,5	211	0,5911	2,179

Tabela 4.7 – Resultados das respostas para a adsorção competitiva de Ag(I) para os ensaios realizados no planejamento experimental 2².

Ensaio	$C_{0,Cu}$ (mmol.L ⁻¹)	$C_{0,Ag}$ (mmol.L ⁻¹)	t_r (min)	q_r (mmol/g)	H_{ZTM} (cm)
1	0,5	0,5	269	0,2377	1,689
2	1,5	1,5	110	0,2699	0,968
3	1,0	1,0	150	0,2593	1,057
4	1,0	1,0	155	0,2893	0,773
5	1,0	1,0	148	0,2734	0,960
6	0,5	1,5	144	1,4435	2,157
7	1,5	0,5	165	0,1970	2,179

A partir da variação nas respostas obtidas, foram construídos gráficos de Pareto e superfícies de resposta para ambos o cobre (Figura 4.21) e para a prata (Figura 4.22) com auxílio do *software* Statistica Experimental Design®. Também foi estimado o erro puro dos ensaios a partir da triplicata realizada para o ponto central (ensaios 3, 4 e 5).

Figura 4.21 – Gráficos de Pareto e superfícies de respostas obtidas para as variáveis t_r , q_r e H_{ZTM} na adsorção de cobre (II).

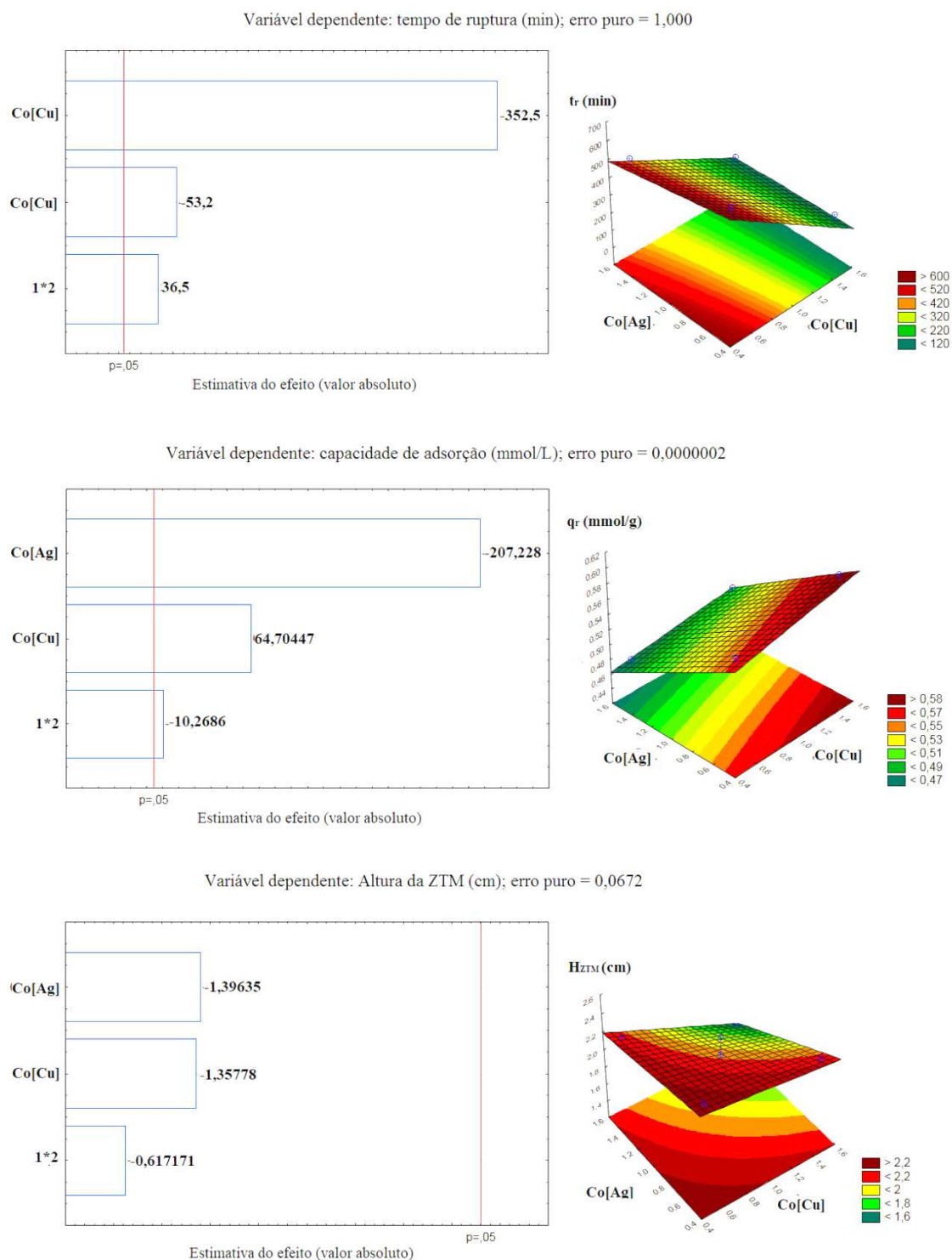
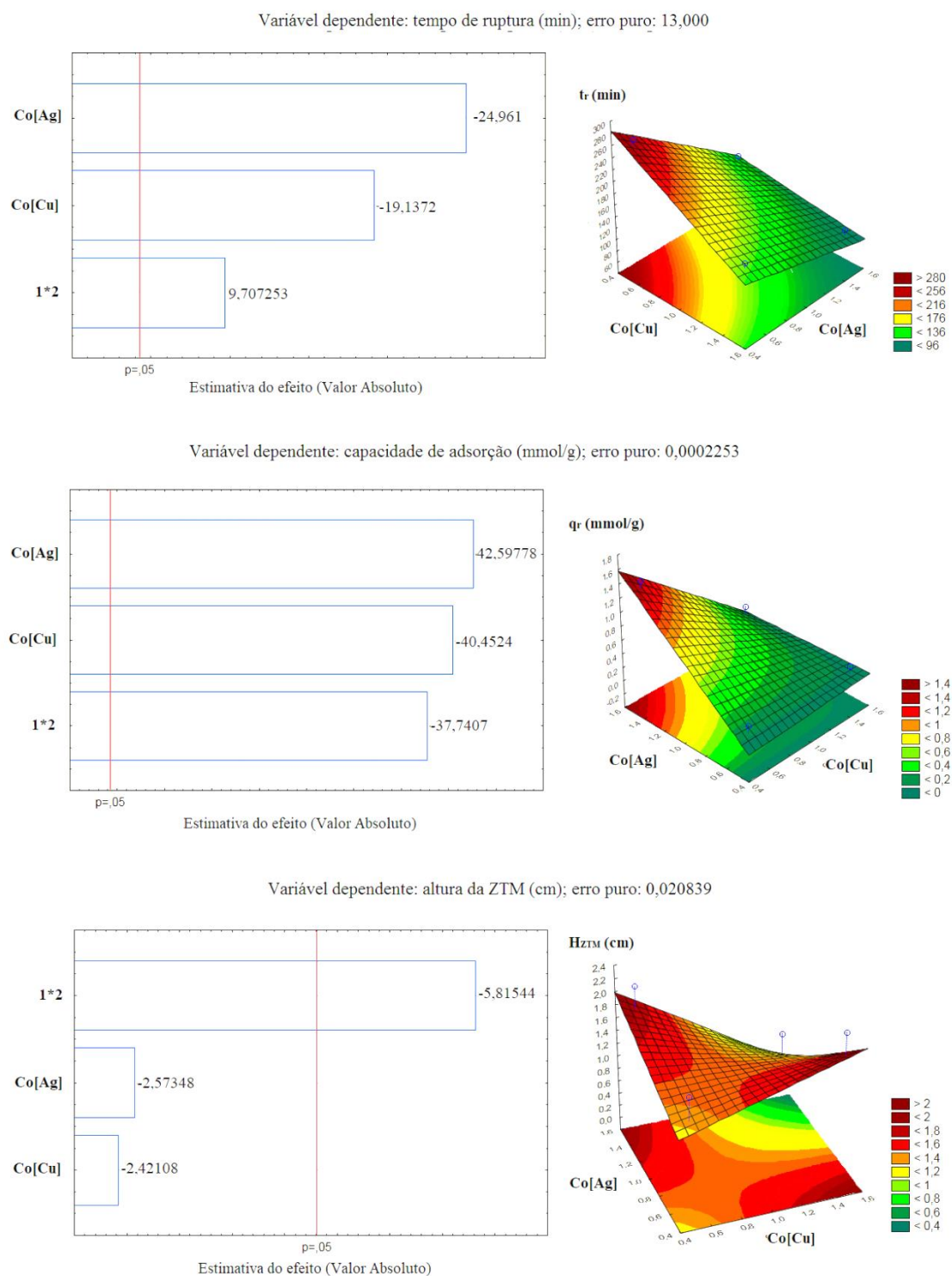


Figura 4.22 – Gráficos de Pareto e superfícies de respostas obtidas para as variáveis t_r , q_r e H_{ZTM} na adsorção de prata (I).



A partir da análise estatística do planejamento, pode-se observar que as concentrações de entrada de ambos os metais são estatisticamente significativas nos tempos de ruptura, bem como a interação das variáveis. Para os tempos de ruptura do

cobre, a concentração de entrada de prata influencia em menor extensão que a concentração de entrada de cobre nos tempos de ruptura da prata. Esse resultado demonstra um comportamento similar ao obtido nos ensaios cinéticos, onde o tempo de equilíbrio de prata é consideravelmente retardado com o aumento da concentração de cobre em solução. Analisando as superfícies de resposta para ambos os metais, nota-se que o tempo de ruptura de ambos os metais diminui com a diminuição da concentração de entrada dos íons para o intervalo estudado.

As capacidades de adsorção até a ruptura dos leitos de cobre e prata foram estatisticamente influenciadas pelas concentrações de entradas e suas interações, sobretudo a concentração de entrada de prata, o que reafirma a competição dos íons por sítios ativos comuns presentes no biomaterial. De acordo com as superfícies de resposta geradas, no intervalo estudado pode-se notar que q_r para o cobre aumenta à medida que a concentração de alimentação de cobre aumenta e a de prata diminui. Analogamente, q_r para a prata aumenta com o aumento da concentração de prata e diminuição da concentração de entrada de cobre. Sendo assim, as concentrações de cada um dos metais não estavam em excesso em nenhum dos ensaios realizados, e um aumento na concentração de entrada de um dos metais dentro do intervalo estudado, promoveria um aumento na capacidade de adsorção do mesmo.

No intervalo de concentrações estudado, nenhuma das variáveis teve significância estatística na altura da ZTM de cobre e apenas a interação entre as concentrações apresentou significância na altura da ZTM de prata. Os valores de H_{ZTM} de cobre e prata diminuem com o aumento da concentração de ambos os metais, como é esperado já que a maior quantidade de íons adsorbato promove uma diminuição na resistência à transferência de massa no filme líquido externo às partículas de bioadsorvente (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O erro obtido no experimento pode ser considerado baixo para as três respostas, se apresentando considerável apenas na variável H_{ZTM} . Freitas *et al.* (2018) também reportaram um aumento nos tempos de ruptura de cobre com o aumento da concentração de Ag^+ e diminuição da concentração de íons Cu^{2+} . Os autores também encontraram os menores valores de H_{ZTM} nas maiores concentrações totais de metais, como apresentado nesse trabalho.

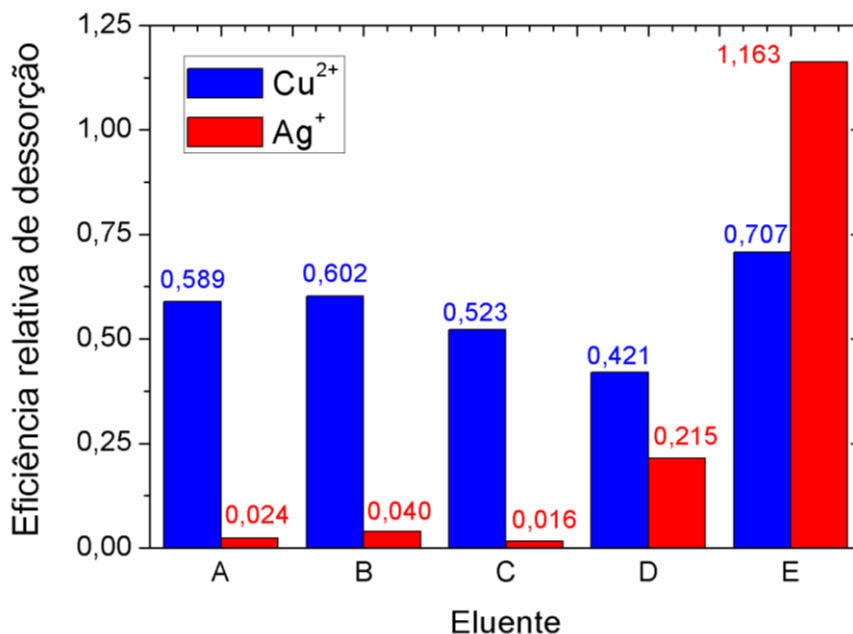
4.4.3 Ciclos de dessorção e regeneração do bioadsorvente

Sistemas de trocadores iônicos no tratamento de águas residuais operando em modo contínuo são escassos na literatura e o comportamento das macroalgas em ciclos consecutivos de saturação, regeneração e lavagem são essenciais para o *design* do processo e aplicação em escala industrial (CECHINEL *et al.*, 2018). O reuso do adsorvente em múltiplos ciclos de adsorção e dessorção está inevitavelmente atrelado a uma perda de eficiência ao longo dos ciclos em termos de capacidade de adsorção. Isso ocorre devido a processos de dessorção incompleta e/ou à ocorrência de processos de quimissorção, havendo uma diminuição contínua da quantidade de sítios ativos disponíveis (CHANG *et al.*, 2016).

É sabido que no processo de remoção dos metais presentes nos sítios ativos de algas marinhas marrons, parte da biomassa é perdida levando em consideração que o alginato pode ser convertido a forma protonada, ou no caso do uso do sal de EDTA dissódico, a forma solúvel do polímero (alginato de sódio) e ser arrastado na corrente de dessorção (FIGUEIRA *et al.*, 2000). Esse inconveniente geraria uma diminuição mais acentuada na eficiência da adsorção devido às perdas de sítios ativos associada à regeneração do bioadsorvente.

Kratochvil and Volesky (1998) propuseram um pré-tratamento de bioadsorvente de algas marinhas com soluções de Ca(OH)_2 e observaram que o íon Ca^{2+} atuou através de mecanismos de troca iônica na formação da rede de alginato de cálcio (Figura 2.6) que permanece reticulado nas partículas e minimizou a perda de sítios ativos durante os processos de regeneração dos bioadsorvente. Por essa razão, novos testes em batelada utilizando os eluentes selecionados previamente (EDTA dissódico e ácido nítrico) foram realizados para avaliar o efeito da concentração desses eluentes e o efeito da presença de íons de Ca^{2+} na eficiência de recuperação dos metais e minimização das perdas de sítios ativos durante os ciclos de regeneração para os estudos posteriores na coluna de leito fixo.

Figura 4.23 – Teste de dessorção variando as concentrações dos eluentes selecionados: **A** ($\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 0,001M e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,001M), **B** ($\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 0,005M e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,005M), **C** ($\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 0,001M), **D** (HNO_3 0,1 M) e **E** (HNO_3 1,0 M).



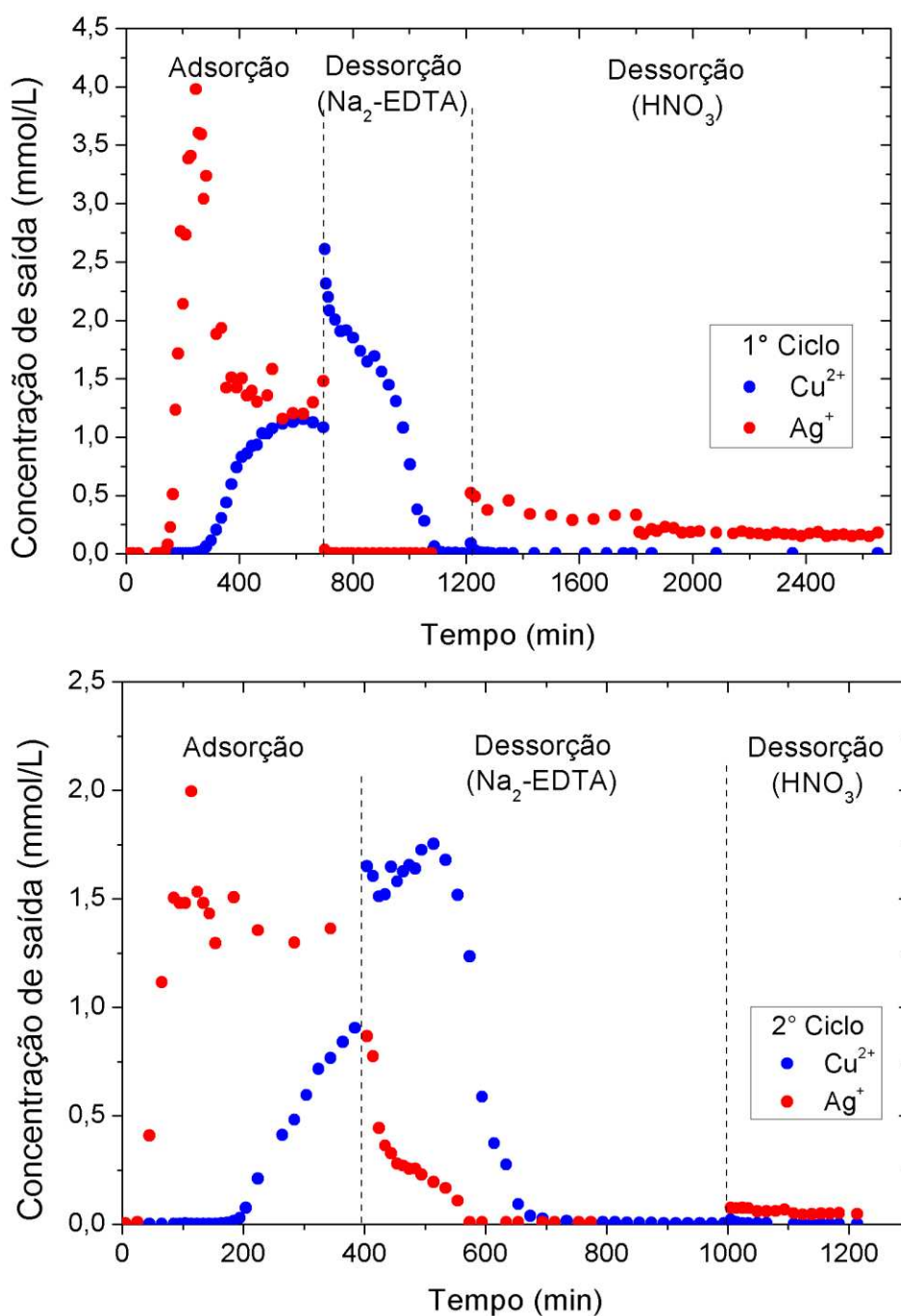
Avaliando os resultados demonstrados na Figura 4.23, pode-se observar que a presença do sal de cálcio na solução de EDTA (eluente A) aumenta em pequena extensão a eficiência de recuperação de íons Cu^{2+} e diminui em íons Ag^+ em comparação com a solução de EDTA ausente de íons Ca^{2+} (eluente C). A concentração de EDTA cinco vezes mais alta no eluente B não demonstrou um aumento considerável na recuperação de Cu^{2+} em comparação ao eluente A (aumento de 0,589 para 0,602). Portanto, os ensaios de dessorção seletiva de íons Cu^{2+} foram conduzidos com o eluente A.

Comparando os eluentes D e E, pode-se observar que o aumento de dez vezes na concentração de ácido nítrico promoveu um aumento de 540% na eficiência de recuperação de íons Ag^+ e 168% na eficiência de recuperação de íons Cu^{2+} . Esse resultado está de acordo com a literatura que reporta que uma diminuição no pH favorece o deslocamento dos íons metálicos da biomassa pelos íons H^+ (em excesso em ambientes ácidos) através do mecanismo de troca iônica (CECHINEL *et al.*, 2016; HOSSAIN *et al.*, 2012). Por esse motivo, a dessorção seletiva dos íons Ag^+ foi conduzida após a dessorção dos íons Cu^{2+} empregando o eluente E.

Para os ensaios de dessorção foram conduzidos 2 ciclos de adsorção utilizando uma vazão de $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e as condições do ponto central do planejamento fatorial ($C_{0,\text{Ag(I)}} = C_{0,\text{Cu(II)}} = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$). Para cada ciclo foi realizada uma operação de dessorção utilizando inicialmente uma corrente de $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 0,001 M e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,001 M até que

a concentração de cobre atingisse o equilíbrio seguido de uma corrente de HNO_3 (1,0 M) até que a concentração de prata atingisse o equilíbrio. A Figura 4.24 (a) e (b) mostra os perfis de concentração dos metais na saída da coluna durante os processos de adsorção e dessorção seletiva para o primeiro e segundo ciclo, respectivamente.

Figura 4.24 – Perfis de concentração de saída dos metais nos ciclos de adsorção e dessorção promovidos em coluna de leito fixo ($C_{0,\text{Ag}} = C_{0,\text{Cu}} = 1,0 \text{ mmol/L}$).



De acordo com a Figura 4.24 pode-se notar que no primeiro ciclo de adsorção os resultados foram similares aos obtidos anteriormente com os íons de prata apresentando

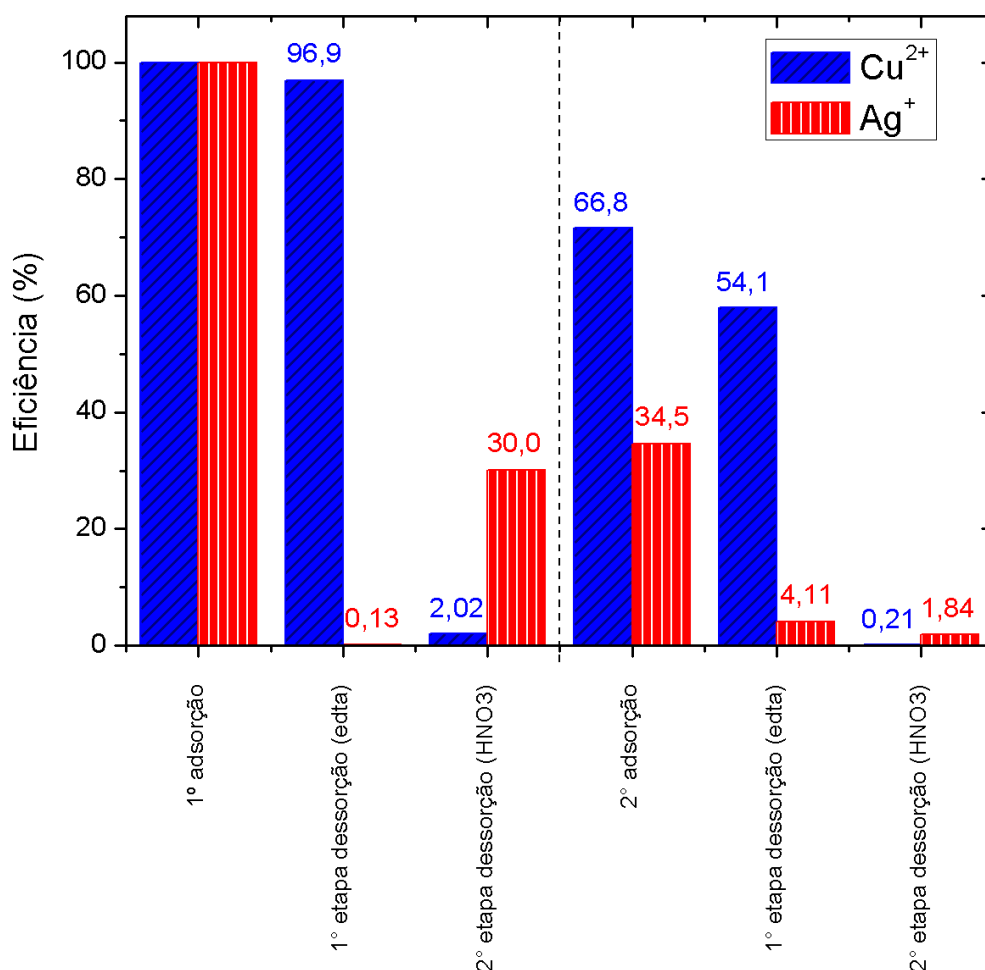
um intensificado efeito de *overshoot*. A primeira etapa da dessorção demonstrou ser bastante eficiente na recuperação de íons Cu^{2+} , apresentando elevada concentração de íons no início e rápido decaimento até o equilíbrio, próximo de zero. Pode-se observar que a recuperação de íons prata foi praticamente nula durante toda a primeira etapa de dessorção, justificado pela alta estabilidade do complexo Cu^{2+} -EDTA (MITCHELL, 1997). Esse resultado é bastante desejado para a operação em sistema contínuo, pois significa a obtenção de soluções muito concentradas de cobre, que favorecem a sua recuperação por outros processos alternativos, como a precipitação (KRATOCHVIL AND VOLESKY, 1998). Na segunda etapa, pode-se observar que remoção de cobre foi praticamente nula, embora esse íon tenha apresentado alta capacidade de recuperação (similar à obtida com Na_2 -EDTA). Esse resultado indica que o primeiro eluente foi capaz de recuperar os íons de Cu^{2+} possíveis de serem recuperados próximos da totalidade. Os íons de prata foram recuperados em menor grau e o equilíbrio foi atingido apenas após 10 horas e a concentração final se apresentou consideravelmente acima de zero. Esses resultados estão de acordo com os bons ajustes obtidos pelo modelo de Langmuir-Freundlich (apresentado na subseção 4.3.5) e corroboram com a hipótese de adsorção em multicamadas, em que as camadas dos íons são deslocadas gradativamente até a última. Também pode ser apontada a presença de processos de quimissorção combinados a processos de fisissorção, como foi discutido através da aplicação dos modelos matemáticos às isotermas de bioadsorção (subseção 4.3.5). Freitas (2018) realizou um estudo das grandezas termodinâmicas envolvidas nos processos de bioadsorção dos sistemas monometálicos, e também apontou a natureza de diferentes processos envolvidos, a depender da temperatura de operação da adsorção.

No segundo ciclo de adsorção ocorreu um deslocamento acentuado do ponto de ruptura da prata (de 148 para 10 minutos), indicando uma elevada perda da capacidade de adsorção desses íons em comparação ao primeiro ciclo. Esse deslocamento ocorreu em menor grau para os íons cúpricos (de 229 para 170 minutos). Esse resultado também pode ser associado a uma predominância de processos químicos envolvidos na bioadsorção do íon de prata. A primeira etapa de dessorção no segundo ciclo se apresentou semelhante ao ocorrido no segundo ciclo com a recuperação rápida de grande quantidade de íons cúpricos. Ocorreu também a presença elevada de íons Ag^+ no início da etapa de dessorção. Esse resultado pode estar associado ao fato de que a etapa de dessorção não foi processada até o equilíbrio completo dos dois metais, e devido ao fenômeno de *overshoot*, um excedente de íons Ag^+ contidos na coluna pode ter sido

liberado na primeira etapa de eluição. A segunda etapa de dessorção demonstrou baixo potencial de recuperação de íons prata, confirmando a hipótese de processos de quimissorção envolvidos, tornando impraticável a recuperação desses íons após o primeiro ciclo. Por essa razão, ciclos posteriores de bioadsorção e dessorção não foram conduzidos.

Para melhor avaliar os percentuais de metais recuperados, foram calculadas as quantidades de metais envolvidas nos processos a partir dos perfis de concentração dos metais na saída da coluna em relação à capacidade de adsorção do primeiro ciclo utilizando a Equação 3.5 (Figura 4.25).

Figura 4.25 – Eficiência de adsorção e dessorção de íons Ag^+ e Cu^{2+} em relação à capacidade de adsorção no primeiro ciclo.



Podem-se observar as altas recuperações de íons Cu^{2+} com a aplicação de EDTA como eluente. O eluente HNO_3 demonstrou capacidade de recuperar uma quantidade considerável de íons Ag^+ no primeiro ciclo de adsorção, porém a eficiência da coluna na

adsorção de íons prata é consideravelmente baixa no segundo ciclo (34,5%). Resultados similares foram encontrados por Cardoso (2017) na bioadsorção de Zn^{2+} em coluna de leito fixo empregando o resíduo da biomassa. O autor sugere a inutilização da coluna para um terceiro ciclo e justifica a utilização do resíduo na bioadsorção dos metais por ser um material de baixo custo, abundante e residual da indústria de produção de alginato, apesar da baixa capacidade de regeneração do biomaterial após o segundo ciclo, além de demonstrar altas capacidades de adsorção comparáveis aos adsorventes comerciais pelos íons estudados.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE

Nesta seção estão descritos os resultados obtidos para as análises de caracterização realizadas no material bioadsorvente acidificado antes e após a adsorção em coluna de leito fixo.

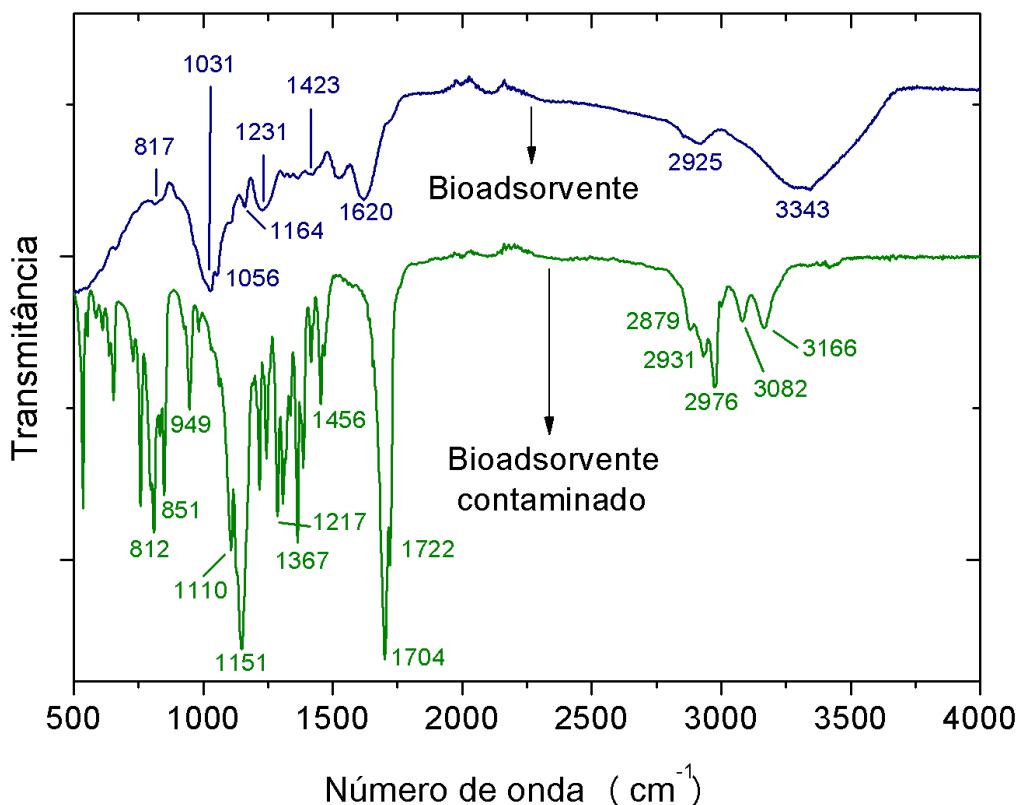
4.5.1 Avaliação dos grupos funcionais

A análise de FTIR foi realizada para investigar os grupos funcionais presentes no biomaterial e suas modificações após a adsorção. Sabe-se que um deslocamento das bandas características de absorção na região do infravermelho que representam um determinado grupo funcional ocorre como consequência da formação de ligações iônicas ou covalentes com cátions metálicos nas regiões próximas, mudando a frequência de vibração dos átomos adjacentes.

Freitas (2018) avaliou as modificações acarretadas no bioadsorvente após o tratamento de soluções monometálicas de Cu(II) e Ag(I) de experimentos cinéticos por meio de análises de FTIR. Foi observado que a bioadsorção de Cu^{2+} envolveu mudanças nas bandas características dos grupos carboxílicos e alcoólicos em maior grau e grupos amino e hidroxila em menor grau. A bioadsorção de íons Ag^{+} foi relacionada principalmente aos grupos carboxila, alcoólicos e aminos, acompanhada em menor grau da mudança nas bandas relacionadas aos grupos hidroxila, sulfonato e manurônico. O estudo do bloqueio dos grupos funcionais demonstrou que a capacidade de bioadsorção de cobre é diminuída significativamente quando os grupos carboxílicos são inativados, enquanto que a capacidade de bioadsorção de prata diminui com o bloqueio dos grupos carboxílicos e sulfonatos. Esses resultados estão de acordo com a Teoria HSAB das preferências por ligantes propostas por Nieboer e Richardson (1980) e Pearson (1968a e b).

A Figura 4.26 mostra o espectro obtido para o bioadsorvente após o processo de bioadsorção em sistema competitivo operando em coluna de leito fixo nas condições do ponto central apresentado na subseção 4.3.2 deste trabalho.

Figura 4.26 – Espectros de absorção na região do infravermelho do bioadsorvente e do bioadsorvente após tratamento de solução contendo $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$.



Pode-se observar nos espectros que as curvas foram intensamente modificadas após o tratamento da solução binária, deslocando os picos em suas respectivas bandas de absorção para o bioadsorvente na condição de saturação (condição de preenchimento de todos os sítios ativos disponíveis).

De acordo com a Figura 4.26 pode-se notar o pico entre 3600-3200 cm^{-1} característico de materiais celulósicos no bioadsorvente. Esse pico largo representa as vibrações axiais (deformações angulares) das ligações N-H e O-H presentes nos grupos aminos e carboxílicos da celulose e do alginato e proteínas e lipídeos da parede celular das algas (BISWAS *et al.*, 2017; CECHINEL *et al.*, 2018). O pico em torno de 2931 cm^{-1} representa a vibração da ligação alifática C-H em grupos metil presentes na celulose e em outros biopolímeros (CECHINEL *et al.*, 2018). As vibrações assimétricas axiais dos íons carboxilatos podem ser identificadas no pico em 1620 cm^{-1} enquanto que as vibrações simétricas axiais por volta de 1423 cm^{-1} , e o pico em 1525 cm^{-1} é apontado

como ligações NH_2 presentes nas proteínas. A banda de vibração por volta de 1250 cm^{-1} pode ser atribuída à presença de ésteres sulfatados do biopolímero fucoidana e em 1164 cm^{-1} às vibrações axiais simétricas dos ácidos sulfônicos (SO_3), característica dos polissacarídeos da biomassa de alga. Os picos intensos em 1056 e 1031 cm^{-1} podem ser relacionados às vibrações axiais das ligações C-OH em grupos alcoólicos (BISWAS *et al.*, 2017; CECHINEL *et al.*, 2018; CHEN e YANG, 2006; FOUREST e VOLESKY, 1996; HE e CHEN, 2014; MATHLOUTHI e KOENIG, 1986; SHENG *et al.*, 2004). Os grupos manurônico e gulurônico presentes no alginato foram observados por volta de 817 cm^{-1} (LEAL *et al.*, 2008; MACKIE, 1971).

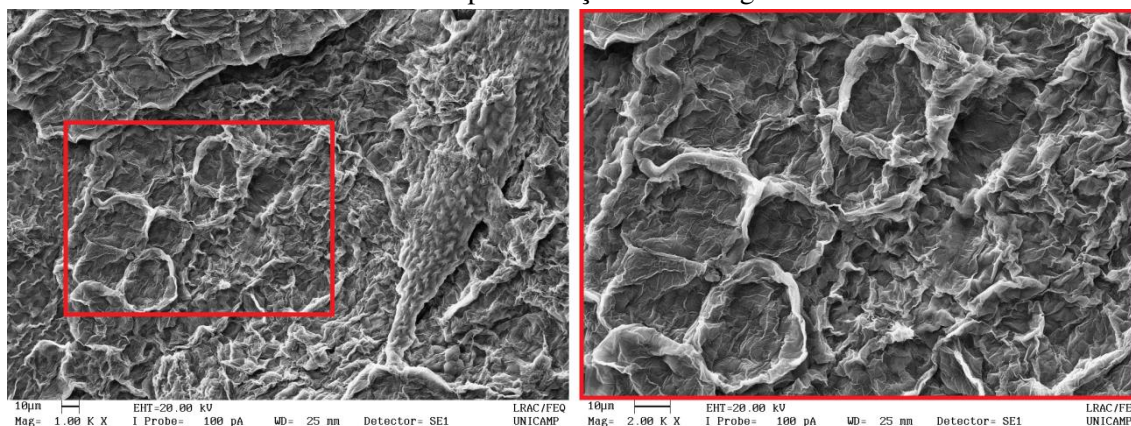
No bioadsorvente contaminado observa-se que os picos apontados anteriormente como vibrações dos grupos carboxílicos, aminos e alcoólicos foram deslocados e em alguns casos até desapareceram, indicando a participação efetiva desses grupos na remoção dos metais no meio líquido. Resultados similares foram reportados por Fourest e Volesky (1996) e Freitas (2018). Os picos 3166 , 3082 , 2876 , 2931 e 2879 cm^{-1} estão associados a diferentes tipos de estiramentos (deformações angulares) da ligação C-H presentes nos biopolímeros complexados aos cátions metálicos. Sheng *et al.* (2004) reportaram a banda de 1620 cm^{-1} como grupos carboxilatos COO-M , sendo M os metais leves que ocorrem naturalmente na alga *Sargassum* ($\text{M}=\text{Na}^+$, K^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+}). Essa banda é notadamente modificada podendo ser relacionadas aos picos observados em 1722 e 1704 cm^{-1} , região de absorção da carbonila (C=O , 1715 cm^{-1}) e apresentada caracteristicamente como picos fortes (alongados e profundos). Esse resultado corrobora com a participação dos grupos carboxílicos na adsorção e é um indício da significativa contribuição do mecanismo de complexação dos cátions metálicos, modificando a estrutura do íon carboxilato. Esse mecanismo é apontado por Schiewer e Volesky (2000) como sendo um dos responsáveis na remoção de cátions metálicos.

Os picos observados para as ligações C-OH nos grupos alcoólicos e para os grupos NH_2 presentes nas proteínas da biomassa não foram observados no bioadsorvente contaminado bem como os picos intensos observados em 1110 e 1151 cm^{-1} , apontado por Petrova *et al.* (2015) como característico das ligações S=O em grupos sulfônicos apresentando íons Ag^+ e Cu^{2+} . Também é possível notar o deslocamento e o surgimento de novos picos fortes (756 , 812 e 851 cm^{-1}) na região característica dos ácidos G e M, reiterando a participação do alginato remanescente da extração na remoção dos metais.

4.5.2 Avaliação da morfologia e mapeamento da superfície

Freitas (2018) avaliou a superfície do resíduo da extração do alginato antes e após a etapa de acidificação pelas análises de MEV-EDX. O autor reportou a importância do processo de acidificação na remoção de cristais de cálcios presentes na superfície da alga mesmo após a extração e também na remoção de diatomáceas, microrganismos unicelulares presentes em grandes quantidades em algas marinhas (Tesson, 2009). Considerando que o material bioadsorvente foi preparado como proposto por Freitas (2018), a análise MEV-EDX foi realizada apenas com o bioadsorvente após o processo de contaminação com mistura binária (Figura 4.27) e comparada com os resultados já reportados.

Figura 4.27 – Micrografias com ampliação de 1000x e 2000x para o bioadsorvente contaminado após adsorção de íons Ag^+ e Cu^{2+} .

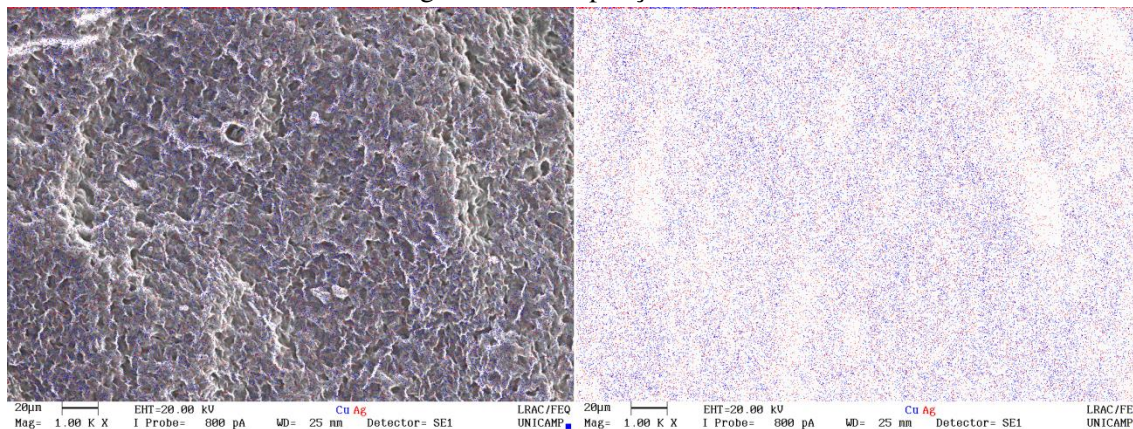


Freitas (2018) destacou a presença de emaranhados e rupturas e uma superfície irregular e rugosa, observados também por Cardoso (2017) e Costa (2019) e que pode ser atribuído à extração do alginato, que é o principal componente da matriz celular externa da alga (DAVIS *et al.*, 2003). Na Figura 4.27 pode-se notar uma superfície irregular, porém mais lisa que a anterior. Esse resultado é um indicativo de que a adsorção ocorre principalmente na superfície do biomaterial e foi reportado em outros trabalhos utilizando o resíduo de *Sargassum filipendula* (CARDOSO, 2017; COSTA, 2019; FREITAS, 2018). Não é observada a presença de cristais de diatomáceas na superfície do bioadsorvente contaminado.

A estrutura não apresenta poros evidentes, o que está de acordo com os baixos valores de área superficiais comumente associados à biomassa de algas aplicadas a adsorção (CECHINEL *et al.*, 2018). Também foi possível realizar um mapeamento da presença dos elementos presentes na superfície do bioadsorvente através da

espectroscopia por energia dispersiva. A Figura 4.28 exibe a presença de átomos de prata (em vermelho) e de cobre (em azul) sobre a superfície do bioadsorvente.

Figura 4.28 – Mapeamento de átomos de prata (em vermelho) e cobre (em azul) sob a superfície do bioadsorvente (à esquerda) e em contraste com um fundo branco (à direita) em micrografia com ampliação de 1000x.



Observando o mapeamento dos metais na superfície, pode-se concluir que a bioadsorção ocorre de maneira homogênea já que não há pontos de concentração de um dos metais ou de ambos em regiões específicas do bioadsorvente. Esse resultado pode ser explicado pela participação dos diferentes grupos funcionais (carboxílicos, álcoolicos, hidroxilas, aminas e sulfonatos), presentes ao longo de toda a extensão da matriz celular externa do biomaterial, como apontado na subseção 4.5.1. A distribuição homogênea de prata e cobre em sistemas monocompostos foi observada por Freitas (2018) e outros trabalhos reportam resultados similares para outros metais tóxicos na adsorção com o resíduo da extração de alginato da *Sargassum filipendula* (Bertagnolli *et al.*, 2014; Cardoso *et al.*, 2017a; Costa *et al.*, 2018). Pode-se observar também a predominância de íons cobre, de acordo com a maior afinidade do resíduo por íons divalentes, como discutido anteriormente.

A Tabela 4.8 sumariza a composição elementar quantitativa do bioadsorvente antes e após o processo de adsorção obtido por Freitas (2018) em soluções monocomponentes dos metais Ag^+ e Cu^{2+} e nesse estudo para a solução bicomponente. Nesse estudo, foram realizadas cinco leituras de diferentes partículas para garantir resultados representativos e os desvios padrões das medidas são exibidos na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Composição química elementar do bioadsorvente antes e após os processos de adsorção estudados. Os valores de oxigênio e carbono (~89%) foram desconsiderados devido à baixa precisão associada à técnica analítica para estes átomos em abundância em biomateriais.

Elemento	Bioadsorvente acidificado (% m/m)			
	Pré-processo ^a	Pós-processo (Cu ²⁺) ^a	Pós-processo (Ag ⁺) ^a	Pós-processo (Cu ²⁺ /Ag ⁺) ^b
Ag	-	-	67,274	15,35 ± 4,14
Cu	-	85,939	-	61,84 ± 13,07
Al	4,209	1,285	-	1,55 ± 0,26*
Ca	14,478	3,141	4,401	1,55 ± 0,60*
Mg	7,071	-	1,743	-
Na	52,189	-	14,342	-
S	14,141	6,294	10,301	16,90 ± 3,93
Si	7,912	2,712	2,298	2,80 ± 0,56

^aFreitas (2018); ^beste trabalho.

*Identificados em concentrações muito baixas em algumas das medidas realizadas.

Pode-se observar pelos resultados reportados por Freitas (2018) e obtidos nesse trabalho que os metais leves como cálcio, magnésio e sódio são diminuídos como apontado pelo estudo da avaliação do mecanismo de troca iônica (subseção 4.3.3), com ênfase para o sódio e cálcio. O excesso de íons Na⁺ pode ser atribuído à última etapa da extração de alginato, onde foi utilizada uma solução saturada de carbonato de sódio. Como discutido anteriormente, a rede de alginato é mais facilmente estabilizada com íons divalentes (DAVIS *et al.*, 2003; LEE e VOLESKY, 1997), explicando a remoção completa de sódio do material no sistema com íons Cu²⁺ e na mistura binária. A prata demonstrou maior resistência em deslocar o íon Na⁺ presente nos grupos funcionais da alga devido às propriedades do íon. O mesmo comportamento é observado em similar extensão para o íon Mg²⁺, cujo deslocamento pela prata é ainda mais difícil devido à diferença de cargas. O elemento K não pode ser identificado provavelmente devido às baixas concentrações em relação à sensibilidade da análise. Costa *et al.* (2016) reportaram a significativa redução dos íons K⁺ após a extração do alginato.

Esses resultados indicam que o mecanismo de troca iônica ocorre com grande importância no processo de bioadsorção, sendo os íons de metais leves Ca²⁺, Mg²⁺ e Na⁺ deslocados pelos íons Ag⁺ e Cu²⁺, e esse efeito sendo mais intensificado na adsorção de Cu²⁺ que de Ag⁺, devido às propriedades químicas do íon. Outros autores apontam a presença de Si como sendo resquícios de conchas de diatomáceas removidos parcialmente ao longo do processo e S presente nos grupos sulfonatos da fucoídina da matriz externa (CARDOSO, 2017; NISHIKAWA, 2017; FREITAS, 2018). A presença de outros

elementos pode estar relacionada também à estrutura das diatomáceas (TESSON *et al.*, 2009).

De acordo com os resultados reportados, também é possível destacar a presença de cobre compondo o material em uma quantidade 4 vezes maior que a prata, o que corrobora com a maior afinidade de cobre pelo resíduo e que pode ser apontado como uma característica da operação em modo contínuo. Como foi demonstrado nas curvas de ruptura, o íon cobre adsorve preferencialmente substituindo parte da quantidade de Ag^+ previamente adsorvida até que a concentração de saída de ambos os metais atingiram o equilíbrio.

4.5.3 Avaliação da porosidade das partículas

A partir das análises de picnometria a gás hélio e porosimetria de mercúrio foram conduzidas para obtenção da massa específica real e aparente, respectivamente. A porosidade da partícula foi calculada utilizando a Equação 3.9 e estão mostrados na Tabela 4.9.

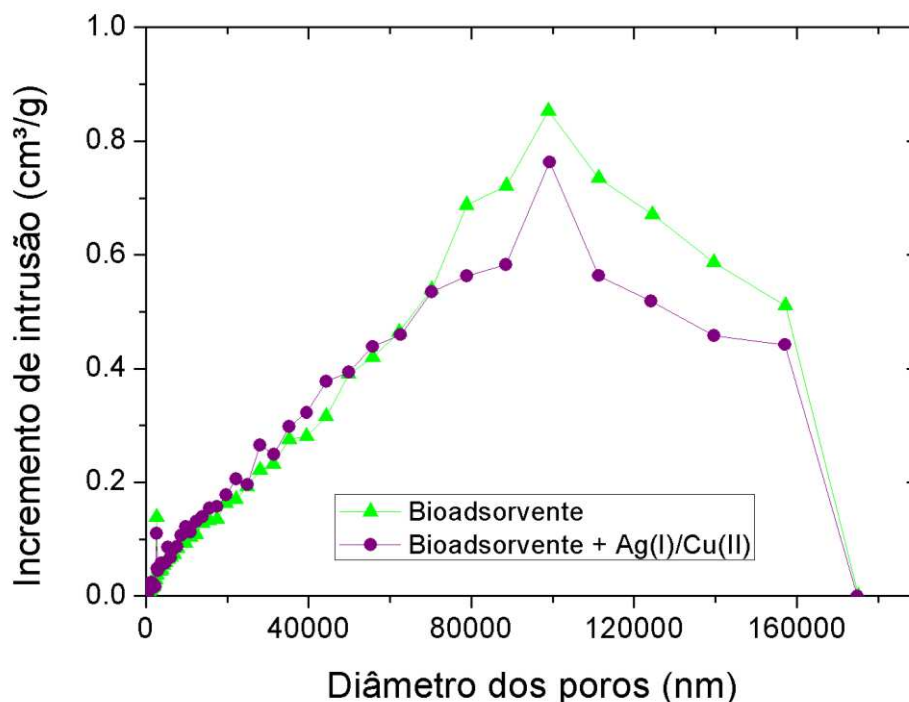
Tabela 4.9 – Resultados obtidos para análise do bioadsorvente acidificado antes e após a bioadsorção de íons $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$.

Propriedade	Bioadsorvente	Bioadsorvente contaminado ($\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$)
$\rho_{\text{real}} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$1,5127 \pm 0,0001$	$1,550 \pm 0,003$
$\rho_{\text{aparente}} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1,4280	1,3566
Porosidade ε (%)	5,56	12,48

De acordo com os resultados pode-se notar que houve um aumento da densidade real no resíduo contaminado, que pode ser explicado pelo preenchimento de uma grande quantidade de poros vazios presentes no material após a bioadsorção por íons Ag^+ e Cu^{2+} . A diminuição da densidade aparente ocorreu como esperado, já que a porosimetria considera o volume total do sólido considerando os poros vazios e o volume superficial, alterado pelo processo de adsorção como evidenciado pela análise de MEV (subseção 4.5.2). O aumento considerável na porosidade pode ser atribuído à expansão do material e dos poros devido à passagem de líquido por toda extensão do bioadsorvente na coluna.

A análise de porosimetria consiste em preencher os poros do material por aplicação de pressão no processo de intrusão. À medida que a pressão aumenta, poros menores podem ser preenchidos e a distribuição do volume desses poros pode ser obtida, como mostrado na Figura 4.29.

Figura 4.29 – Distribuição do diâmetro dos poros presentes no bioadsorvente acidificado antes e após a bioadsorção de íons $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$.



Similarmente ao resultado reportado por Freitas (2018) para o tratamento com as soluções monometálicas de cobre e prata, a distribuição do volume de poros após a bioadsorção apresenta poucas variações em relação ao bioadsorvente. Pode-se observar uma diminuição no incremento de intrusão nos poros com diâmetro entre 80000 e 160000 nm após a operação, sendo um indicativo de que a bioadsorção ocorre com poros nessa faixa de volume. De acordo com a classificação internacional, o material pode ser classificado essencialmente como macroporoso, poros com larguras maiores que 50 nm (IUPAC, 2001).

4.5.4 Avaliação das análises térmicas

A análise termogravimétrica (TG) avalia as mudanças de massa ocasionadas pela interação com a atmosfera, vaporização e decomposição e a análise térmica diferencial (DTA) é capaz de identificar os processos físicos e químicos atrelados a uma variação de energia ocorrendo com o aquecimento do material em relação a um material de referência (ALMEIDA, 2004). As Figuras 4.30 e 4.31 apresentam as curvas de TG e DTA para o bioadsorvente puro e após a contaminação com Ag^+ e Cu^{2+} .

Figura 4.30 – Resultados obtidos nas análises de TG e DTA para o material bioadsorvente antes do processo.

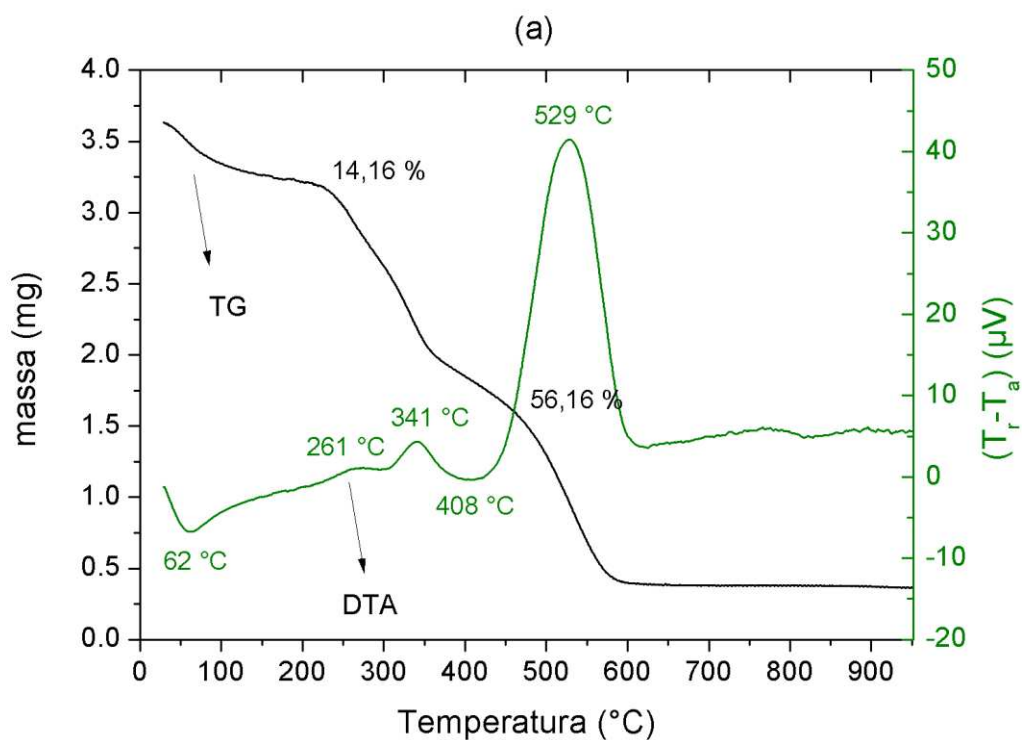
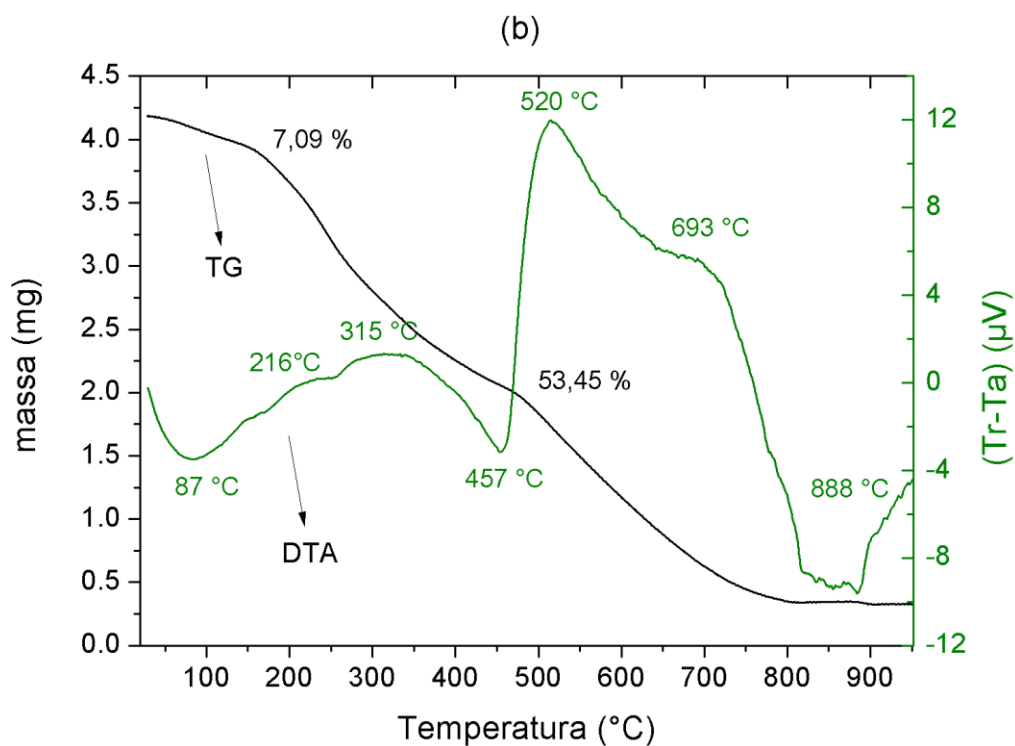


Figura 4.31 – Resultados obtidos nas análises de TG e DTA para o material bioadsorvente após contaminação com $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$.



Nas curvas de TG pode-se observar que em geral a massa do bioadsorvente diminui com o aquecimento e apresenta dois degraus característicos até atingir o equilíbrio de perda de massa, em 550 °C para o bioadsorvente e 800 °C para o bioadsorvente contaminado. No primeiro degrau a perda de massa foi de 14,16 e 7,09 % para o bioadsorvente antes do tratamento e após, respectivamente. No segundo degrau para o bioadsorvente e o bioadsorvente contaminado, 56,16 e 53,45 % da massa é perdida respectivamente. Esse resultado demonstra que a presença dos íons metálicos ligados aos grupos funcionais superficiais aumenta a estabilidade térmica dos intermediários formados durante o aquecimento, e que o bioadsorvente apresenta estabilidade térmica para ser aplicado em condições operacionais de temperatura comuns de processos de adsorção. As curvas de TG não se apresentaram como degraus de forma completamente definida, o que era esperado devido à natureza complexa do material. Degraus bem definidos são característicos da decomposição térmica de substâncias puras (ALMEIDA, 2004).

Nas curvas de DTA podem-se observar picos endotérmicos (com convidade para baixo) para ambas as amostras em temperaturas menores que 100 °C (62 °C para o bioadsorvente e 87 °C para o bioadsorvente contaminado). Esses picos são característicos da perda de umidade (moléculas de água coordenadas ao biomaterial) e foram observados em outras espécies de alga marrom como a *Sargassum tenerrimum* (BISWAS *et al.*, 2017) e *Laminaria japonica* (YU *et al.*, 2008).

Na faixa de temperatura 200-400 °C pode-se observar que ocorre a primeira etapa de combustão do material com liberação de substâncias voláteis e produção de *char*. Dois picos exotérmicos foram notados em ambos os biomateriais. O primeiro corresponde à decomposição dos carboidratos presentes no material enquanto que o segundo pico, em temperaturas superiores a 300 °C representa a decomposição da fração proteica. Essa etapa está associada a uma grande perda de massa (mais de 50%, como pode ser visto nas curvas de TG) e essa perda de massa ocasiona um pico endotérmico entre 400-450 °C nas Figuras 4.32 e 4.33 (BISWAS *et al.*, 2017; YU *et al.*, 2008).

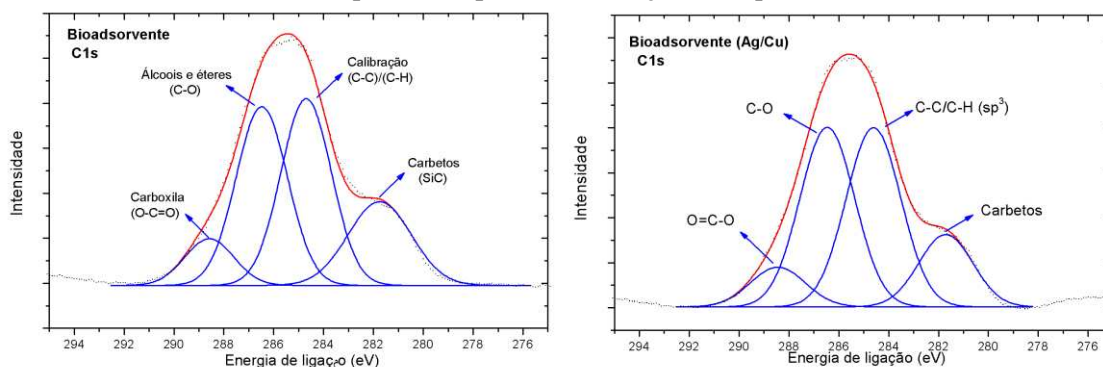
Também pode ser notado que grande parte da energia é liberada a partir de 450 °C em um processo exotérmico. Esse processo ocorre em função da degradação dos lipídeos presentes no biomaterial sendo o último estágio de combustão do *char* ($T < 600$ °C) como pode ser observado na Figura 4.31. O bioadsorvente contaminado apresenta um comportamento diferente a partir dessa temperatura, exibindo também o pico de combustão dos lipídeos (520 °C), mas seguido de etapas exotérmicas e endotérmicas, que

podem estar associadas à combustão dos íons metálicos e compostos organometálicos remanescentes (Figura 4.33).

4.5.5 Avaliação dos Estados de Oxidação dos Metais

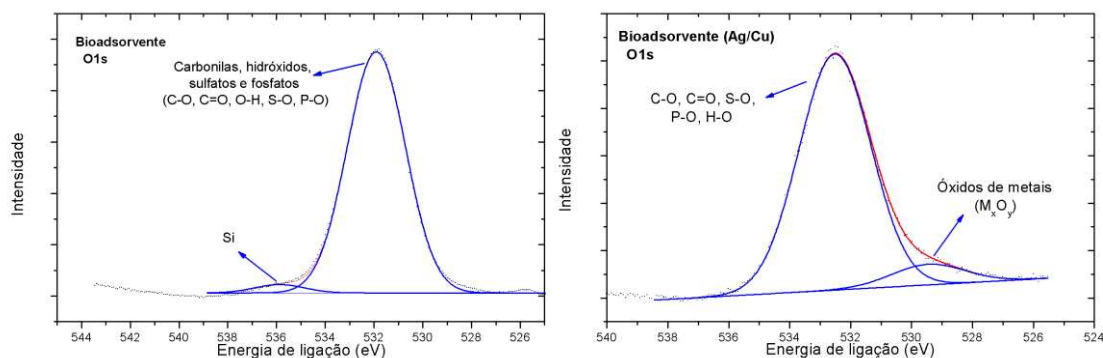
O bioadsorvente antes e após o processo foi analisado por XPS e os resultados da composição elementar se apresentaram de acordo com a análise realizada por MEV/EDS. Os espectros individuais de alta resolução dos elementos são exibidos nas Figuras 4.32-37 para os elementos presentes no bioadsorvente e no bioadsorvente contaminado em sistema dinâmico, respectivamente.

Figura 4.32 - Espectros de fotoelétrons de raios X para o carbono (C1s) no bioadsorvente antes (à esquerda) e após a bioadsorção (à esquerda).



De acordo com a Figura 4.32, podem-se observar as diferentes formas de carbono presentes no material. O pico em 284,8 eV que está associado a ligações C-C é utilizado para realizar a calibração do equipamento com relação aos outros picos (THERMO FISCHER INC., 2013). A função carboxílica, presente em abundância no alginato remanescente da parede celular da alga marrom, tem energia de ligação em torno de 288,5 eV (DAVIS *et al.*, 2003; THERMO FISCHER INC., 2013). De acordo com Moulder e colaboradores (1992), as energias de ligação entre 286-287 eV representam ligações de C-O nas funções éter e álcool, também presentes nas estruturas da celulose, fucoidana e alginato (SCHIEWER e VOLESKY, 2000). Esse intervalo também compreende as ligações (C-N), presentes nas aminas primárias do material como discutido na análise de FTIR (4.5.1). O largo pico entre 280-283 eV pode ser associado a carbetos presentes no material. Costa *et al.*, 2018 encontraram resultados semelhantes utilizando um resíduo da extração de alginato de algas *Sargassum filipendula* e sugeriram a presença de carbetos de silício.

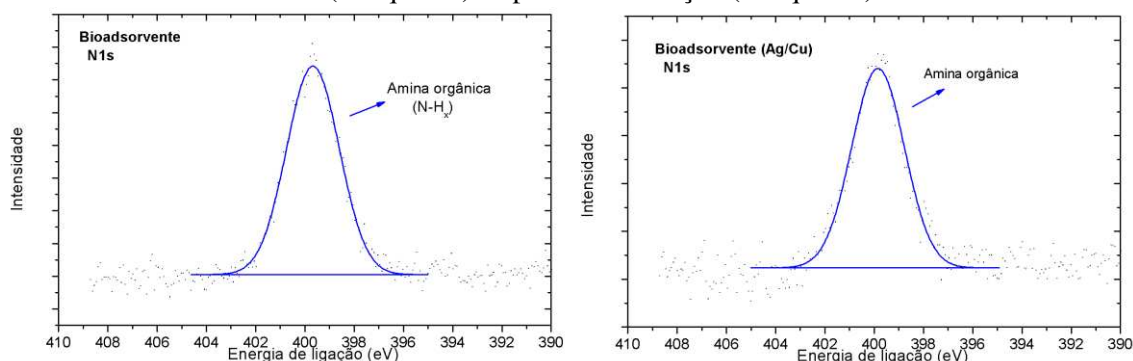
Figura 4.33 - Espectros de fotoelétrons de raios X para o oxigênio (O1s) no bioadsorvente antes (à esquerda) e após a bioadsorção (à esquerda).



Os espectros para O1s na Figura 4.33 demonstraram a presença de diversos grupos funcionais contendo oxigênio entre 530 e 533,5 eV, e que são característicos da composição da alga (MOULDER *et al.*, 1992; THERMO FISCHER INC., 2013). Um pico atribuído ao silício (MURPHY *et al.*, 2009) corrobora a presença de diatomáceas na estrutura do material e o desaparecimento após a adsorção indica a liberação desse elemento após o processo, em concordância com a análise de MEV-EDS (4.5.2). Sabe-se que o oxigênio é o principal envolvido nas interações eletrônicas com os cátions metálicos no sistema (ZERAATKAR *et al.*, 2016), e é possível notar um pequeno deslocamento do maior pico após a adsorção de 532 para 532,5 eV, além da ampliação do pico, confirmando a participação desses grupos no processo, embora não seja possível atribuir especificamente à participação de cada grupo devido à superposição. O aparecimento da banda entre 528 e 531 eV é apontado por Moulder *et al.* (1992) como a formação de óxidos de metais, evidenciando reações redox com os cátions metálicos. Na discussão da Figura 4.37, são evidenciados picos indicando a presença de Cu_2O (O1s 530,4 eV) e AgO (O1s 528,5 eV).

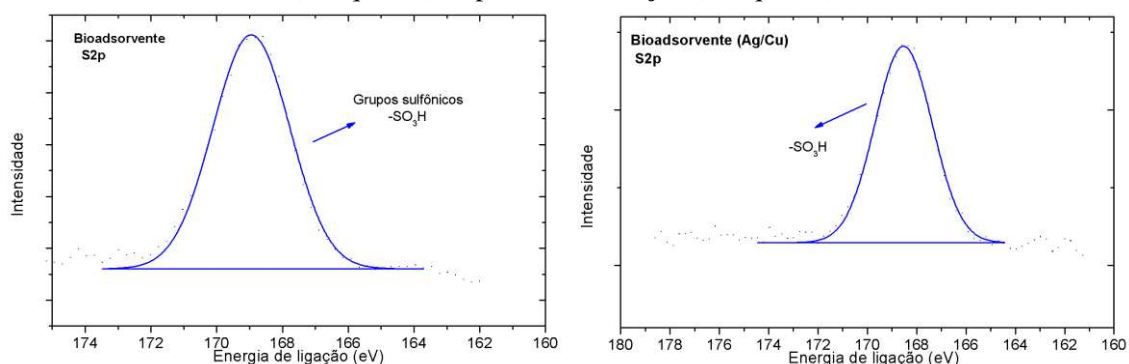
No espectro de N1s da Figura 4.34 foi identificado o pico em ~400 eV que está relacionado à presença das aminas primárias do conteúdo proteico das algas marrons (THERMO FISCHER INC., 2013).

Figura 4.34 - Espectros de fotoelétrons de raios X para o nitrogênio (N1s) no bioadsorvente antes (à esquerda) e após a bioadsorção (à esquerda).



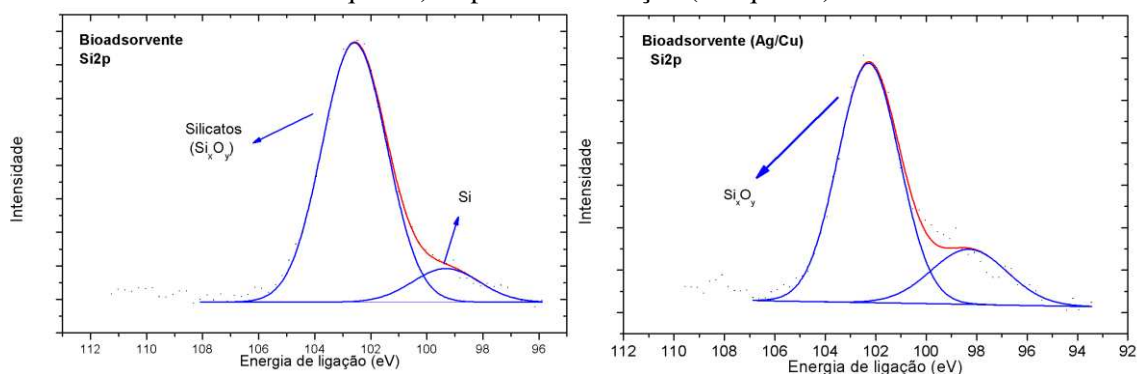
Podem-se notar pequenas mudanças entre os resultados como o deslocamento do pico de 399,8 para 399,6 eV. Como foi sugerido no estudo feito por Freitas (2018) e também corroborado por análise de FTIR (4.5.1), as aminas participam em pequeno grau na remoção de íons Ag^+ . Como discutido na seção da troca iônica (4.3.3) os íons de prata Ag^+ podem encontrar dificuldade em deslocar H ligado a átomos de oxigênio, embora a troca iônica possa ocorrer em doadores mais fracos de elétrons. Esse processo explica o fato de que alguns sistemas do estudo cinético e de equilíbrio foram acompanhados de uma liberação de íons H^+ (diminuição do pH do meio reacional), juntamente com os íons cúpricos, capazes de deslocar íons H^+ em grupos alcoólicos e carboxílicos.

Figura 4.35 - Espectros de fotoelétrons de raios X para o enxofre (S2p) no bioadsorvente antes (à esquerda) e após a bioadsorção (à esquerda).



Para o enxofre (Figura 4.35), abundante em grupamentos sulfônicos presentes na fucoidana, ocorreram pequenas modificações na energia associada ao S2p de 168,9 até 168,5 eV após a bioadsorção. A mudança no pico de energias de ligação pode estar associada à alteração do ambiente químico do enxofre quando um metal é complexado com a carga negativa de -1 do oxigênio adjacente presente no biopolímero fucoidana.

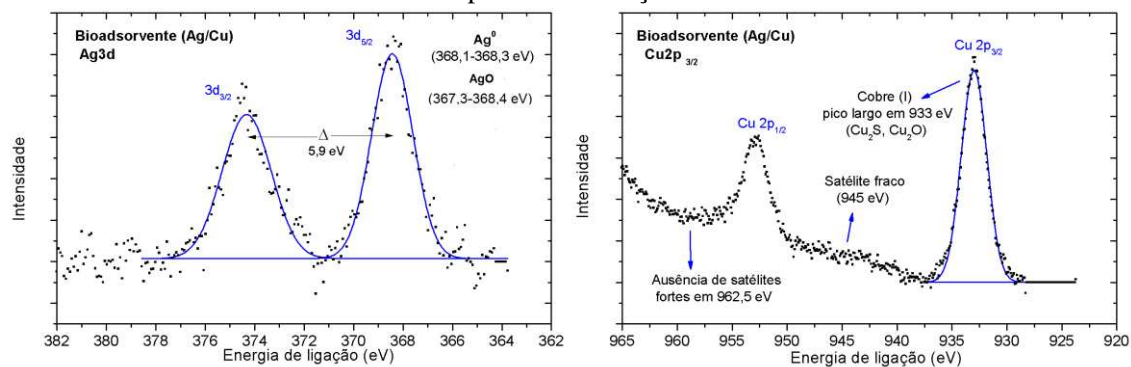
Figura 4.36 - Espectros de fotoelétrons de raio X para o silício (Si2p) no bioadsorvente antes (à esquerda) e após a bioadsorção (à esquerda).



Nos espectros de Si2p da Figura 4.36, o silício elementar foi identificado, como demonstrado também na Figura 4.34. Esse resultado é característico dos espectros de óxido de silício (um pico para o óxido seguido de um pico que representa o silício elementar com menor energia de ligação) (JENSEN *et al.*, 2013). A mudanças nos deslocamentos dos óxidos de silício de 102,6 para 102,3 eV e na largura do pico indicam o envolvimento eletrônico desses compostos na adsorção. No entanto, o pico relativo ao silício elementar em 99,3 eV foi deslocado para 98,3 eV. Sabendo que o silício é um metaloide e não reagiria diretamente com os cátions metálicos, principalmente na forma metálica, acredita-se que o processo de bioadsorção ocorrido promoveu modificações na espessura dos filmes de óxido de silício na superfície do adsorvente. Alguns trabalhos (JENSEN *et al.* 2013, LU *et al.* 2017) tem reportado a utilização da técnica de XPS para estimar a espessura do filme de óxidos de silício e que uma modificação nessa estrutura promove variações na intensidade dos picos de óxido e silício elementar (THERMO FISCHER INC., 2013).

A Figura 4.37 exibe os espectros de XPS para a prata (Ag3d) e o cobre (Cu2p) identificados após o processo de adsorção.

Figura 4.37 - Espectros de fotoelétrons de raios X para a prata (Ag3d) e para o cobre (Cu2p) após a bioadsorção.



Ferraria, Carapeto e Rego (2012), Hoflund e Hazos (2000) entre outros autores tem reportado na literatura a dificuldade na interpretação de espectros de fotoelétrons de raios X de compostos de prata devido à dispersão de valores de energias de ligação e da sobreposição dos picos característicos de prata elementar, Ag(I) e Ag(III) em um intervalo de 1,2 eV. Era um consenso geral que a diminuição do pico em $3d_{5/2}$ estava associada ao aumento do estado de oxidação, porém, esses estudos falharam em obter esses resultados. O espectro característico de prata elementar se apresenta com dois picos pronunciados em 374,2 ($3d_{3/2}$) e 368,2 ($3d_{5/2}$) e separação de spin-órbita de 6,00 eV. A distinção de prata elementar da prata em estado de oxidação superior só pode ser claramente realizada pelos dos parâmetros Auger dos compostos de prata (FERRARIA, CARAPETO e REGO, 2012; HOFLUND e HAZOS, 2000; MOULDER *et al.*, 1992; THERMO FISCHER INC., 2013).

Os picos de prata foram observados em 374,3 e 368,4 eV e se apresentaram mais largos que os picos pronunciados encontrados na literatura. A prata pode se apresentar com energia de ligação de 368,3 eV quando Ag^0 , 368,6 eV para Ag(I) em Ag_2O , 368,4 eV para Ag(I) em AgO- e 367,8 eV para Ag(III) em AgO- (FERRARIA, CARAPETO e REGO, 2012). De acordo com esses resultados na literatura, pode-se descartar a presença de prata no estado de oxidação três, como era esperado, já que os sítios adsorptivos aniônicos não poderiam oxidar os cátions metálicos. De acordo com a Figura 4.34, pode-se apontar a presença de AgO (O1s – 528,5) no estado de oxidação 1, confirmando a participação dos grupos sulfonas e carboxílicos na bioadsorção de prata por ligações iônicas (HOFLUND, WEAVER e EPLING, 1994). Esse resultado está de acordo com a alta tendência de formar ligações covalentes dos íons Ag^+ (Tabela 2.6), não havendo ligação iônica com os sítios ativos. No entanto, não é possível distinguir a presença de Ag^0 e Ag(I), podendo haver inclusive, um sistema multivalente. Nesse caso, haveria ocorrido além de complexação e processos de troca iônica, reações redox.

Para uma melhor distinção não só do estado de oxidação, mas bem como dos compostos formados, seriam necessários além dos parâmetros Auger, os perfis de energia cinética dos elétrons correspondentes, tanto em radiações Al K α quanto em Mg K α . Ferraria, Carapeto e Rego (2012) apresentam um estudo de investigação desses parâmetros na distinção de Ag^0 , Ag(I) e Ag(III) em prata metálica e nos sais AgO , Ag_2O , $AgNO_3$ e $AgO:Ag_2O$. Os autores Hoflund e Hazos (2000) sugerem a utilização da técnica de Espectroscopia de perda de energia de elétron (ELS, do inglês *Electron energy-loss*

spectroscopy), capaz de fornecer distribuições espaciais do estado químico de alta resolução para os estados de oxidação da prata.

Como explicado na seção 2.4.2.5, quando a ligação é de caráter covalente, a força da ligação aumenta com a diminuição da diferença da eletronegatividade. Esse fato pode ser usado para explicar a eficiência da eluição de prata utilizando HNO_3 . Sabendo que a prata tem um alto parâmetro de ligação covalente (Tabela 2.5), ocorrerá uma preferência por grupos R-SO_4^- em relação aos grupos NO_3^- já que a eletronegatividade do enxofre (2,5) é menor que a do nitrogênio (3,0). Nessas condições, a eluição de Ag(I) não é favorecida na troca iônica. O aumento da concentração de ácido pode aumentar a capacidade de recuperação de prata devido ao excesso de íons H^+ no meio que protonaria os grupos sulfônicos, porém uma diminuição excessiva do pH reacional poderia infligir danos ao material bioadsorvente.

O espectro de cobre se apresentou caracteristicamente relativo ao cobre no estado de oxidação +1, indicando a redução do metal, inicialmente no estado +2. A ausência de satélites fortes em 945 e 962,5 eV descartam a possibilidade de haver íons no estado +2 (THERMO FISCHER INC., 2013). De acordo com Rup e Weser (1976) a presença dos satélites se deve às diferenças nas configurações eletrônicas da camada de valência ($\text{Cu(I)} = [\text{Ar}]3\text{d}^{10}$ e $\text{Cu(II)} = [\text{Ar}]3\text{d}^9$). O pico relativo à $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ (932,9 eV – Figura 4.38) pode ser relacionado às substâncias Cu_2S , Cu_2O , Cu^0 (MOULDER *et al.*, 1992).

Uma dificuldade apontada por outros autores surge em relação à distinção dos estados Cu^0 e Cu^{+1} devido à similaridade nos espectros e à pequena distinção entre os valores de $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ (932,7 para Cu^0 e 932,5 para Cu_2O), ocorrendo em muitos casos sobreposição dos picos (BIESINGER, 2017; DEROUBAIX e MARCUS, 1992). O ruído apresentado em 945 eV e os picos mais largos na mesma região de 933 eV apontam para a presença de Cu^+ ao invés de cobre elementar. Esse resultado pode ser corroborado com o pico exibido na região de 530,4 para o $\text{O}1\text{s}$ (Figura 4.34) que indica a presença de Cu_2O . Embora os valores distem de 932,9 eV para 932,5 eV, esse resultado pode ser explicado devido à complexação do cobre com dois átomos de oxigênio presentes nos grupos carboxílicos do alginato, além de oxigênios adjacentes presentes nos grupamentos éteres e álcoois da cadeia polimérica, apresentando um ambiente químico diferente do óxido Cu_2O .

A formação de Cu_2S ou Cu+S_{ads} não foi verificada devido à ausência de picos em 161,9 e 161,6 eV no espectro de $\text{S}2\text{p}$ (Figura 4.36). Apesar desses resultados, não é possível descartar a possibilidade de um sistema multivalente para o elemento cobre. A

formação de CuSO_4 também não foi observada (169,14 eV) e está de acordo com o estudo realizado por Freitas (2018), cujo bloqueio dos grupos sulfonas não reduziu significativamente a capacidade de adsorção do cobre.

O cobre é um elemento fortemente envolvido na bioenergética, sendo nos seres humanos, por exemplo, um carregador de elétrons devido a sua facilidade de conversão entre os estados de oxidação +1 e +2. É sabido que esse elemento é capaz de se coordenar a elementos como S, O e N em geometrias complexas. Apesar de ser uma técnica promissora na avaliação da densidade eletrônica ao redor do núcleo de cobre, muito trabalho ainda precisa ser realizado a respeito da arquitetura molecular de complexos de Cu(II) (RUP e WESER, 1976). Na dessorção, a alta capacidade de recuperação de cobre obtida (subseção 4.4.3) em meio ácido pode ser explicada pela estrutura do agente quelante EDTA se comparado à estrutura do ácido algínico, onde dois íons Na^+ podem ser facilmente substituídos pelos íons cúpricos. Os seis sítios de complexação do quelantes apresentam quatro grupamentos carboxílicos e duas aminas disponíveis na estabilização dos íons cúpricos e cuprosos.

Em conclusão, pode-se associar a adsorção dos íons cobre primariamente aos grupos carboxílicos por troca iônica e complexação, havendo o compartilhamento de elétrons em COO^- nos grupos M e G e redução do Cu^{2+} para Cu^{+1} . Esse efeito pode ser explicado como uma forte polarização do oxigênio induzida pela presença dos cátions metálicos, resultando na transferência de um elétron para o Cu^{2+} (RUP e WESER, 1976). Nos grupos sulfônicos, a densidade eletrônica é esperada ser menor devido à presença de enxofre, justificando a maior afinidade pelos íons de Ag^+ . O oxigênio demonstrou ser o elemento mais importante na interação com os cátions metálicos nos grupos carboxílicos, sulfônicos, éteres e alcoólicos e o nitrogênio presente nas aminas participou em menor grau. A complexação e a troca iônica são apontadas como os principais mecanismos de remoção por bioadsorção em sistema dinâmico a 25 °C. Não foi possível afirmar a redução dos íons de prata ao final do processo e evidenciar processos de quimissorção para esse metal.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho avaliou-se a bioadsorção competitiva de íons Ag^+ e Cu^{2+} em resíduo da extração de alginato de algas do gênero *Sargassum filipendula* em sistema de batelada e contínuo.

Na preparação do bioadsorvente de alga *Sargassum filipendula* foram obtidos rendimento de alginato e resíduo em teores similares aos reportados na literatura e a outros trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa, respectivamente. O estudo cinético em batelada corroborou a maior seletividade para o cobre em relação à prata, além disso, a presença de prata em algumas concentrações promoveu a adsorção de cobre, agindo como indutora do processo, enquanto que o aumento da concentração de cobre nos sistemas retardou o equilíbrio de bioadsorção dos íons Ag^+ . Tempos de equilíbrio inferiores a 75 minutos foram obtidos na bioadsorção de cobre e tempos de equilíbrio entre 350 e 600 minutos foram observados para o equilíbrio de prata, a depender da concentração de cobre presente. O bioadsorvente acidificado apresentou maior remoção para ambos os metais (~66 e ~95% para a prata e cobre nos sistemas estudados, respectivamente) devido à protonação dos sítios ativos além da maior estabilidade em relação a variação do pH ao longo do processo. Dessa forma, esse pré-tratamento foi aplicado ao bioadsorvente para os estudos posteriores.

A modelagem cinética indicou que a adsorção binária de Cu^{2+} e Ag^+ segue em geral um modelo de PPO, sendo a taxa cinética dependente da concentração do cobre, e que a taxa cinética é determinada pela etapa de transferência de massa no filme líquido externo ao bioadsorvente. Para os íons Ag^+ , modelos cinéticos diferentes se ajustaram aos dados experimentais a depender das concentrações iniciais de ambos os metais no sistema. Os ajustes também indicaram que em alguns sistemas, a cinética do processo é limitada pela etapa de transferência de massa em filme externo, e em outros, a difusão intrapartícula passa a desempenhar o papel limitante na taxa de adsorção.

O estudo de equilíbrio em batelada apresentou isoterma favoráveis para o cobre, e um comportamento favorável ou linear para a prata, a depender da temperatura do processo. Diferentes modelos de adsorção binária se ajustaram com mais precisão aos dados em função da temperatura, porém os modelos com os melhores ajustes preveem a competição dos metais por sítios ativos comuns e condições de adsorção não ideais,

ocorrendo em multicamada. Também foi observada a presença de mecanismos de troca iônica (com destaque para o deslocamento de íons Na^+ e Ca^{2+} , naturalmente presentes nos biopolímeros do bioadsorvente).

No estudo em coluna de leito fixo, a menor vazão se apresentou como a mais eficiente na remoção dos metais (0,5 mL/min) e o planejamento experimental demonstrou que as concentrações iniciais dos metais influenciaram significativamente e indiretamente proporcional os tempos de ruptura, diretamente proporcional às capacidades de adsorção e não influenciaram significativamente a altura da ZTM, no intervalo de concentrações estudado. A presença do fenômeno de *overshoot* para os íons prata foi notada em todas as curvas, corroborando com a maior seletividade do resíduo pelos íons cúpricos.

O estudo de dessorção demonstrou que é possível uma elevada eluição seletiva de íons cobre (97%) e considerável eluição de íons prata (30%), para fins de recuperação dos recursos. Os ciclos de regeneração demonstraram que o bioadsorvente perde grande capacidade de adsorção no segundo ciclo, não sendo viável sua utilização em mais ciclos posteriores.

As análises de caracterização confirmaram a participação de diversos grupos funcionais presentes no biomaterial (carboxílicos, ácidos sulfatados, aminas, alcoólicos, etc.) na remoção dos metais, justificando a complexidade do processo. Há indícios de a adsorção ter ocorrido nos poros e na superfície e de forma homogênea ao longo de toda a extensão do material para ambos os metais. O material é termicamente estável a temperaturas amenas do processo de adsorção (abaixo de 60 °C) e a contaminação com os metais aumentou o grau de estabilidade. Os espectros de XPS confirmaram a redução de cobre para o estado de oxidação +1 evidenciando o compartilhamento de elétrons devido a efeitos de polarização e a presença de processos de quimissorção. A prata foi encontrada no estado +1, embora não seja possível descartar a possibilidade de redução do metal, já que ocorre superposição dos picos Ag3d em Ag^0 e Ag^{+1} .

Neste estudo foram obtidos resultados satisfatórios na remoção passiva de metais tóxicos em sistema binário, obtendo informações técnicas fundamentais para a aplicação no tratamento de grandes volumes de efluentes reais, que frequentemente se apresentam em matrizes complexas contendo mais de um metal. A utilização do resíduo da extração de alginato tem potencial para despontar como uma alternativa economicamente vantajosa e de considerável eficiência na remoção de metais em soluções muito diluídas. O reaproveitamento desse rejeito da indústria de alginato pode vir a contribuir na

continuidade da manutenção de padrões ambientais aceitáveis para o despejo de efluentes, em especial aqueles contendo cobre e prata.

5.2 SUGESTÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Como apontado por diversos trabalhos na literatura (CECHINEL *et al.*, 2018; CECHINEL *et al.*, 2016; COSTA; DA SILVA; VIEIRA, 2018; COSTA *et al.*, 2018; FREITAS *et al.*, 2018), há uma carência de estudos tratando de sistemas multimetálicos e que se aproximam das condições reais, principalmente operando em modo contínuo. Essa carência é ainda maior quando se trata de efluentes reais contaminados com metais. Cechinel e colaboradores (2018) apontaram que a presença de outros íons presentes em diversas matrizes reais comumente associadas à efluentes de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , alteram significativamente o processo de bioadsorção. Portanto, são sugeridas algumas propostas de trabalhos futuros para a continuidade desse projeto:

- Estudos em sistemas de batelada e dinâmico utilizando a mistura binária de íons $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$ podem ser investigados em matrizes reais e o comportamento da adsorção pode ser avaliado em comparação com as soluções sintéticas preparadas com água deionizada.
- Investigações de modificações físico-químicas no material bioadsorvente podem ser promovidas para favorecer a seletividade por íons Ag^+ , já que esses íons exibem maior toxicidade relativa e sua recuperação é mais atrativa para fins de recuperação de recursos.
- Investigação de outros parâmetros que influenciam a natureza das curvas de ruptura como a altura do leito, o mecanismo e a natureza do equilíbrio de adsorção na operação em sistema contínuo, visando aumentar a eficiência do processo em modo contínuo.
- Desenvolvimento de modelos matemáticos que prevejam a competição de íons por sítios ativos em curvas de ruptura para adsorção dinâmica em coluna de leito fixo, levando em consideração a complexidade do sistema, como o fenômeno de *overshoot*.
- Desenvolvimento de métodos matemáticos para aplicação na avaliação das grandezas termodinâmicas do processo de bioadsorção binária, como variação de entalpia, entropia e energia de Gibbs.

CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENDA CAMPINAS. Região de Campinas concentra 20,9% das indústrias do Estado, 2016. Agenda Campinas ©. Disponível em:

<<<http://www.agendacampinas.com/noticias/NOT,0,0,1176141,Regiao+de+Campinas+concentra+209+das+industrias+do+Estado.aspx>>> Acesso em 05/05/2018.

AHMED, M.J.; HAMEED, B.H. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 149, p. 257-266, 2018.

AKTHAR, N.; SASTRY, S.; MOHAN, M. Biosorption of silver ions processed aspergillus niger biomass. *Biotechnology Letters*, v. 17, n. 5, p. 551-556, 1995.

ALLEN, S.J.; BROWN, P.A. Isotherm Analyses for Single Component and Multi-component Metal Sorption onto Lignite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 62, p. 17-24, 1995.

ALLOWAY, B. J. Heavy metals in soil. Glasgow: Chapman & Hall, 1990, 339 p.

ALMEIDA, F. Análise dos produtos de decomposição térmica de compostos de coordenação do íon croconato com metais da primeira série de transição. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação). Departamento de química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

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*, n. 15, p. 114 – 124, 2012.

ANASTOPOULOS I., KYZAS, G. Z. Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae. *Journal of Molecular Liquids*, v. 209, p. 77-86, 2015.

APPENROTH, K. J. Soil biology: Soil Heavy Metals. Heidelberg: Springer, 2010. Chapter 2: Definition of “heavy metals” and their role in biological systems.

ATIA, A.A. Adsorption of silver(I) and gold(III) on resins derived from bithiourea and application to retrieval of silver ions from processed photo films. *Hydrometallurgy*, v. 80, p. 98–106, 2005.

BARQUILHA, C.E.R.; COSSICH, E.S.; TAVARES, C.R.G.; SILVA, E.A. Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions in batch and fixed-bed columns by free and immobilized marine algae *Sargassum* sp. *Journal of Cleaner Production*, v. 150, p. 58-64, 2017.

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

BHATNAGAR, A.; VILAR, V. J. P.; SANTOS, J. C.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. R. Valorization of marine *Pelvetia canaliculata* Ochrophyta for separation and recovery of nickel from water: Equilibrium and kinetics modeling on Na-loaded algae. *Chemical Engineering Journal*, v. 200-202, p. 365-372, 2012.

BHUYAN, M. S.; BAKAR, M. A.; AKHTAR, A.; HOSSAIN, M. B., ALI, M. M.; ISLAM, S. Heavy metal contamination in surface water and sediment of the Meghna River, Bangladesh. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, v.8, p.273-279, 2017.

BIESINGER, M.C. Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. *Surface and Interface Analysis*, v. 49 p. 1325-1334, 2017.

BILBAO, L.; ORTUETA, M.; MIJANGOS, F. Effect of Concentration and Temperature on Mass Transfer in Metal Ion Exchange. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 55, n. 27, p. 7287-7295, 2016.

BISWAS, B.; KUMAR, A.A.; BISHT, Y.; SINGH, R.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. Effects of temperature and solvent on hydrothermal liquefaction of *Sargassum tenerrimum* algae. *Bioresource Technology*, v. 242, p. 344–350, 2017.

BLÖCHER, C.; DORDA, J.; MAVROV, V.; CHMIEL, H.; LAZARIDIS, N. K.; MATIS, K. A. Hybrid flotation – membrane filtration process for the removal of heavy metals ions from wastewater. *Water Research*, v. 37 (16), p. 4018-4026, 2003.

BOITEAU, R. M.; SHAW, J. B.; PASA-TOLIC, L.; KOPPENAAL, D. W.; JANSSEN, J.K. Micronutrient metal speciation is controlled by competitive organic chelation in grassland soils. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 120, p. 283-291, 2018.

BONATE, P. L. *Pharmacokinetic and Pharmacodynamic Modeling and Simulation*. Springer. 2ª Edição. 2011.

BORDIGNON, V.A.; RIBEIRO, C.; BORBA, C.E.; SCHEUFELE, F.B. Obtenção das curvas de ruptura de adsorção do corante Azul 5G utilizando escamas do peixe *Oreochromis niloticus*. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Anais do III Encontro Paraense de Engenharia e Ciência, Toledo, 2013.

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.

BURAKOV, A. E.; GALUNIN, E. V.; BURAKOVA, I. V.; KUCHEROVA, A. E.; AGARWAL, S.; TKACHEV, A. G.; GUPTA, V. K. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 148, p. 702-712, 2018.

CALUGARU, I. L.; NECULITA, C. M.; GENTY, T.; ZAGURY, G. J. Metals and metalloids treatment in contaminated neutral effluents using modified materials. *Journal of Environmental Management*, v. 212, p. 142-159, 2018.

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 *Sargassum filipendula* para bioadsorção de íons metálicos (Zn^{2+}) em soluções aquosas diluídas. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.

CARDOSO, S.L.; COSTA, C.S.D.; DA SILVA, M.G.C.; VIEIRA, M.G.A. Dealginated seaweed waste for Zn(II) continuous removal from aqueous solution on fixed-bed column. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 93, n. 4, p. 1183-1189, 2017a.

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, 2017b.

CARDOSO, S.L.; MOINO, B.P.; COSTA, C.S.D.; DA SILVA, M.G.C.; VIEIRA, M.G.A. Evaluation of metal affinity of Ag^+ , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} in residue of double alginate extraction from *Sargassum filipendula* seaweed. *Chemical Engineering Transactions*, v. 52, p. 1027-1032, 2016.

CAROLIN, C. F.; KUMAR, P. S.; SARAVANAN, A.; JOSHIBA, G. J.; NAUSHAD, M. E. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, n. 3, p. 2782-2799, 2017.

CECHINEL, M.A.P.; MAYER, D.A.; POZDNIAKOVA, T.A.; MAZUR, L.P.; BOAVENTURA, R.A.R.; SOUSA, A.A.U.; SOUSA, S.M.; 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.

CECHINEL, M.A.P.; MAYER, D.A.; MAZUR, L.P.; SILVA, L.G.M.; GIARDI, A.; VILAR, V.J.P.; SOUSA, A.A.U.; SELENE, M.A.; SOUSA, S.M. Application of ecofriendly cation exchangers (*Gracilaria caudata* and *Gracilaria cervicornis*) for metal ions separation and recovery from a synthetic petrochemical wastewater: Batch and fixed bed studies. *Journal of Cleaner Production*, v. 172, p. 1928-1945, 2018.

CHANG, N.; HOUMANN, C.; LIN, K.; WANIELISTA, M. Fate and transport with material response characterization of green sorption media for copper removal via desorption process. *Chemosphere*, v. 154, p. 444-453, 2016.

CHOI, Y., AKIM, H.; KIM, K.; LEE, B. Comparative toxicity of silver nanoparticles and silver ions to *Escherichia coli*. *Journal of Environmental Sciences*, v. 66, p. 50-60, 2018.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. Brasília: CONAMA, 27 p.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional de Meio Ambiente. Brasília: CONAMA, 9 p.

COOPER, Z.; BRINGOLF, R.; COOPER, R.; LOFTIS, K.; BRYAN, A. L.; MARTIN, J. A. Heavy metal bioaccumulation in two passerines with differing migration strategies. *Science of the total environment*, v. 592, p. 25-32, 2017.

COSTA, C.S.D. Bioadsorção multicomposto de metais tóxicos utilizando resíduo da extração de alginato da alga *Sargassum filipendula* como bioadsorvente. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019.

COSTA, C.S.D.; CARDOSO, S.L.; NISHIKAWA, E.; VIEIRA, M.G.A.; DA SILVA, M.G.C. Characterization of the Residue from Double Alginate Extraction from *Sargassum filipendula* Seaweed. *Chemical Engineering Transactions*, v. 52, p. 133-138, 2016.

COSTA, C.S.D.; QUEIROZ, B.G.M.; LANDERS, R.; DA SILVA, M.G.C.; VIEIRA, M.G.A. Equilibrium study of binary mixture biosorption of Cr(III) and Zn(II) by dealginate seaweed waste: investigation of adsorption mechanisms using X-ray photoelectron spectroscopy analysis. *Environmental Science and Pollution Research, online* (2018).

DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, 2001.

DAS, N. Recovery of precious metals through biosorption – A review. *Hydrometallurgy*, v. 103, p. 180-189, 2010.

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

DEROUBAIX, G.; MARCUS, P. X-ray photoelectron spectroscopy analysis of copper and zinc oxides and sulphides. *Surface and Interface Science*, v. 18, p.39-46, 1992.

DESCHATRE, M.; GHILLEBAERT, F.; GUEZENNEC, J.; COLIN, C.S. Sorption of Copper(II) and Silver(I) by Four Bacterial Exopolysaccharides. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 171, n. 6, p. 1313-1327, 2013.

DŁUGOSZ, O.; BANACH, M. Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of the adsorption of Ag⁺ and Cu²⁺ on vermiculite. *Journal of Molecular Liquids*, v. 258, p. 295-309, 2018.

DO NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará: Fortaleza, 2014. 255 p.

DOĞAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAŞ, Ö.; ÖZDEMİR, Y.; ÖZMETİN, C. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 124, n. 1-3, p. 89-101, 2006.

DOMINGUES, V.M.F. Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. 2005. Tese (doutorado) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto. 2005.

DWAF (Department of Water Affairs and Forestry). South African Water Quality Guidelines. 2 ed. The Government Printer, Pretoria, 1996. Volume 2: Recreational Use. Disponível em: <<http://www.iwa-network.org/filemanager-uploads/WQ_Compendium/Data_base/Future_analysis/082.pdf>> Acesso em: 05/05/2018.

FARIA, BF. A influência das áreas de disposição de resíduos sólidos da cidade de Campinas, SP na qualidade das águas: determinação de metais empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

FAZZA, E.V. Avaliação da água e do sedimento das microbacias dos ribeirões Graminha e Águas da Serra na cidade de Limeira – SP. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

FERRARIA, A.M.; CARAPETO, A.P.; REGO, A.M.B. X-ray photoelectron spectroscopy: silver salts revisited. *Vacuum*, v. 86, p. 1988-1991, 2012.

FERREIRA, M.A.L. Estudo de riscos à saúde do trabalhador e ao meio ambiente na produção de jóias e bijuterias de Limeira–SP. Dissertação (mestrado) - Faculdade de Engenharia, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Metodista de Piracicaba, Santa Bárbara D'Oeste, 2005.

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

- FREITAS, E.D. Adsorção competitiva de íons prata e cobre em argila bentonítica. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.
- FREITAS, G.R. Remoção de íons prata e cobre por bioadsorção em resíduo da extração do alginato de alga marinha. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018.
- 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, 2017a.
- FREITAS, E.D.; ALMEIDA, H.J.; VIEIRA, M.G.A. Binary adsorption of zinc and copper on expanded vermiculite using a fixed bed column. *Applied Clay Science*, v. 146, p. 503-509, 2017b.
- FREITAS, E.D.; ALMEIDA, H.J.; ALMEIDA NETO, A.F.; VIEIRA, M.G.A. Continuous adsorption of silver and copper on Verde-lodo bentonite in a fixed bed flow-through column. *Journal of Cleaner Production*, v. 171, p. 613-621, 2018.
- FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. Metal pollution in the aquatic environment. 2 ed. Nova Iorque: Springer-Verlag, 1983. 502 p.
- FOUREST, E.; VOLESKY, B. Contribution of Sulfonate Groups and Alginate to Heavy Metal Biosorption by the Dry Biomass of *Sargassum fluitans*. *Environmental and Science Technology*, v. 30, p. 277-28, 1996.
- G1 Piracicaba e Região. Limeira apura relação entre mortes e contaminação em 'fábricas' de joias. Atualizado em 21/06/2014. Disponível em: <<<http://g1.globo.com/sp/piracicaba-regiao/noticia/2014/06/limeira-apura-relacao-entre-mortes-e-contaminacao-em-fabricas-de-joias.html>>> Acesso em: 21/03/2019.
- GADD, G. M. Heavy metal Pollutants: Environmental and Biotechnological Aspects, Elsevier Inc. 2009.
- GEANKOPLIS, C. J. Transport Processes and Separation Process Principles: Includes Unit Operations. Prentice Hall Professional Technical Reference, 2003.
- GIULIO, G. D. Pólo de jóias e bijuterias cresce com informalidade e pouca inovação. *Inovação Uniemp*, v. 3, n. 2, 2007.
- GONÇALVES, B.P.M. Bioadsorção de níquel em resíduo da extração de alginato de alga marinha. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.
- GREENLEE, L. F.; LAWLER, D. F.; FREEMAN, B. D.; MARROT, B.; MOULIN, P. Reverse Osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. *Water Research*, v. 43, p. 2317-2348, 2009.

- GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 162, p. 39–58, 2011.
- HAUG, A.; LARSEN, B.; SMIDSROD, O. Uronic acid sequence in alginate from different sources. *Carbohydrates Residues*, v. 32, p. 217–25, 1974.
- HAUG, A.; SMIDSROD, O. The effect of divalent metals on the properties of alginate solutions. II. Comparison of different metal ions. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 19, n. 2, p. 341-351, 1965.
- HE, J.; CHEN, J.P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modelling simulation tools. *Bioresource Technology*, v. 160, p. 67–78, 2014.
- HEDBERG, Y.; HERTINGER, G.; WALLINDER, I. O. Risks of using membrane filtration for trace metal analysis and assessing the dissolved metal fraction of aqueous media – A study on zinc, copper and nickel. *Environmental Pollution*, v. 159, p. 1144-1150, 2011.
- HEJABI, A. T.; BASAVARAJAPPA, H. T.; KARBASSI, A. R.; MONAVARI, S. M. Heavy metal pollution in water and sediments in the Kabini River, Karnataka, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 182, n. 1-4, p. 1-13, 2011.
- HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, L.E.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D.I.; REYNEL-ÁVILA, H.E. Antagonistic binary adsorption of heavy metals using stratified bone char columns. *Journal of Molecular Liquids*, v. 241, p. 334-346, 2017.
- HILL, C.G.; ROOT, T.W. *Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design*. 2ª edição. John Wiley & Sons Inc: Londres, 2014. 557p.
- HO, Y. S.; MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v. 34, p. 451 – 465, 1999.
- HOFLUND, G.B.; HAZOS, Z.F. Surface characterization study of Ag, AgO and Ag₂O using x-ray photoelectron spectroscopy and electron energy-loss spectroscopy. *Physical Review B*, v. 62, n. 16, p. 11126-11133, 2000.
- HOFLUND, G.B.; WEAVER, J.F.; EPLING, W.S. AgO XPS spectra. *Surface Science Spectra*, v. 3, n. 2, p. 163, 1994.
- HOSFORD, W.F. Alloys: Copper. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, p. 24-25, 2005.
- HOSSAIN, M.A.; NGO H.H.; GUO, W.S.; NGHIEM, L.D.; HAI, F.I.; VIGNESWARAN, S.; NGUYEN, T.V. Competitive adsorption of metals on cabbage waste from multi-metal solutions. *Bioresource Technology*, v. 160, p. 79–88, 2014.

HU, Y.; CHEN, X.; YANG, K.; LIN, D. Distinct toxicity of silver nanoparticles and silver nitrate to *Daphnia magna* in M4 medium and surface water. *Science of the Total Environment*, v. 618, p. 838-846, 2018.

HU, H.; LI, X.; HUANG, P.; ZHANG, Q.; YUAN, W. Efficient removal of copper from wastewater by using mechanically activated calcium carbonate. *Journal of Environmental Management*, v. 203, p. 1-7, 2017.

HUANG, L.; JIN, Q.; TANDON, P.; LI, A.; SHAN, A.; DU, J. High-resolution insight into the competitive adsorption of heavy metals on natural sediment by site energy distribution. *Chemosphere*, v. 197, p. 411-419, 2018.

HUNSOM, M.; PRUKSATHORN, K.; DAMRONGLERD, S.; VERGNES, H.; DUVERNEUIL, P. Electrochemical treatment of heavy metals (Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+}) from industrial effluent and modeling of copper reduction. *Water Research*, v. 39, n. 5, p. 610-616, 2005.

ISLAM, M. S.; AHMED, M. K.; RAKNUZZAMAN, M.; AL-MAMUN, M. H.; ISLAM, M. K. Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecological Indicators*, v. 48, p. 282-291, 2015.

JAIN, J. S.; SNOEYINK, V. L. Adsorption from Bislute Systems on Active Carbon. *J. Water Pollut. Control Fed.* v. 45, p. 2463-2479, 1973.

JENSEN, I.J.T; THØGERSEN, A.; LØVVIK, O.M.; SCHREUDERS, H.; DAM, B.; DIPLAS, S. X-ray photoelectron spectroscopy investigation of magnetron sputtered Mg–Ti–H thin films. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 25, p. 10704-10715, 2013.

JIMENEZ, R.S.; DAL BOSCO, S.M.; CARVALHO, W.A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita –influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

JOGDAND, S. N. *Environmental Biotechnology: Industrial Pollution Management*. 3 ed. Himalaya Publishing House, 2010. 279 p.

JUNG, K.D.: Wirkungskonzentration (gesundheits-)schlidigender Stoffeim Wasser flirniedere Wasserorganismensowiekalt- und warmbliitige Wirbeltiereeinschliesslich des Menschen beioraler Aufnahme des Wassersoder Kontakt mit dem Wasser. Gelsenkirchen: Hygiene-Institut des Ruhrgebiets, 1973.

JUSTI, K.C.; VASCONCELOS, H.L.; LARANJEIRA, M.C.M.; NEVES, A. Seletividade de adsorção dos íons Cu(II) , Cd(II) e Ni(II) pela quitosana funcionalizada com o agente complexante BPMAMFF. *Anais de congresso (resumo)*. 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006.

KARUNARATHNE, H.S., AMARASINGHE, B.K. Fixed Bed Adsorption Column Studies for the Removal of Aqueous Phenol from Activated Carbon Prepared from Sugarcane Bagasse. *Energy Procedia*, v. 34, p. 83 – 90, 2013.

KATAOKA, C.; KATO, Y.; ARIYOSHI, T.; TAKASU, M.; NARAZAKI, T.; NAGASAKA, S.; TATSUTA, H.; KASHIWADA, S. Comparative toxicities of silver nitrate, silver nanocolloids, and silver chloro-complexes to Japanese medaka embryos, and later effects on population growth rate. *Environmental Pollution*, v. 233, p. 1155-1163, 2018.

KHATTRI, S.D.; SINGH, M.K. Colour Removal from Dye Wastewater Using Sugar Cane Dust as an Adsorbent. *Adsorption Science & Technology*, v. 17, n. 4, p. 269-282, 1999.

KLEINÜBING, S.J. Bioadsorção competitiva de íons níquel e cobre em alginato e alga marinha *Sargassum filipendula*. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

KOBIELSKA, P. A.; HOWARTH, A.J.; FARHA, O. K.; NAYAK, S. Metal-organic frameworks for heavy metal removal from water. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 358, p. 92-107, 2018.

KOELMEL, J.; PRASAD, M.N.V.; VELVIZHI, G.; BUTTI, S.K.; MOHAN, S.V. Chapter 15 - Metalliferous Waste in India and Knowledge Explosion in Metal Recovery Techniques and Processes for the Prevention of Pollution. *Environmental Materials and Waste: Resource Recovery and Pollution Prevention*, p. 339-390, 2016.

KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B. Advances in the Biosorption of Heavy Metals. *Trends in Biotechnology*, v. 16, p. 291-300, 1998.

LAGERGREN, S. Zurtheorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe, Kungliga venska Vetenskapsakademiens. Handlingar, v.24, p. 1 -39, 1898.

LEAL, P. R; MOSCHINI-CARLOS, V.; LÓPEZ-DOVAL, J. C.; CINTRA, J. P.; YAMAMOTO, J. K.; BITENCOURT, M. D.; SANTOS, R. F.; ABREU, G. C.; POMPEO, M. L. Impact of copper sulfate application at an urban Brazilian reservoir: A geostatistical and ecotoxicological approach. *Science of the Total Environment*, v. 618, p. 621-634, 2018.

LEE, H.S.; VOLESKY, B. Interaction of light metals and protons with seaweed biosorbent. *Water Research*, v. 31, n. 12, p. 3082-3088, 1997.

LEITE M.R.M.C.; LIMA, A.O.; SILVA, D.L.; GUIMARÃES, J.L.S.; SABIA, R.J. Estudo da concentração de metais pesados no rio Salgado e a contribuição da indústria de folheados do Cariri. XXXIII Encontro Nacional de Engenharia de Producao (ENEGEP), 2013.

Disponível

em:

<<http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2013_TN_STO_185_056_22834.pdf>>
Acesso em 21/03/2019.

LI, H.; LIN, L.; YE, S.; LI, H.; FAN, J. Assessment of nutrient and heavy metal contamination in the seawater and sediment of Yalujiang estuary. *Marine Pollution Bulletin*, v. 117, n 1-2, p. 499-506, 2017.

LI, P.; WANG, P.; ZHENG, X.; YU, H.; QIAN, S.; SHUI, M.; LIN, X.; LONG, N.; SHU, J. Enhanced sodium storage property of copper nitrate hydrate by carbon nanotube. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 755, p. 92-99, 2015.

LIU, L.; GUO, X.; WANG, S.; LI, L.; ZENG, Y.; LIU, G. Effects of wood vinegar on properties and mechanism of heavy metal competitive adsorption on secondary fermentation-based composts. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 150, p. 270-279, 2018.

LIU, Y., LI, H., ZHU, X. Competitive Adsorption of Ag⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺ Ions on Vermiculite. *Separation Science and Technology*, n. 45, p. 277 – 287, 2010.

LUNA, A.S.; COSTA, A.L.H.; DA COSTA, A.C.A., HENRIQUES, C.A. Competitive biosorption of cadmium (II) and zinc (II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 5104-5111, 2010.

LYUBENOVA, L.; SCHRÖDER, P. Soil biology: Soil Heavy Metals. Heidelberg: Springer, 2010. Chapter 4: Uptake and Effect of Heavy Metals on the Plant Detoxification Cascade in the Presence and Absence of Organic Pollutants.

MACKIE, W. Semi-quantitative estimation of the composition of alginates by infra-red spectroscopy. *Carbohydrate Research*, v. 20, n. 2, p. 413–415, 1971.

MALASH, G.F.; EL-KHAIARY, M.I. Methylene blue adsorption by the waste of Abu-Tartour phosphate rock. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 348, n.2, p. 537-545, 2010.

MALIK, A. Metal bioremediation through growing cells. *Environment International*, v. 30, p. 261-278, 2004.

MANIRETHAN, V.; RAVAL, K.; RAJAN, R.; THAIRA, H.; BALAKRISHNAN, R. M. Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of heavy metals from aqueous solution by melanin nanopigment obtained from marine source: *Pseudomonas stutzeri*. *Journal of Environmental Management*, v. 214, p. 315-324, 2018.

MAO, C.; IMTIAZ, S.A.; ZHANG, Y. Competitive adsorption of Ag (I) and Cu (II) by tripolyphosphate crosslinked chitosan beads. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 43, 2015.

- MATOS, M.G.; DINIZ, V.G.; DE ABREU, C.A.M.; KNOECHELMANN, A.; DA SILVA, V.L. Bioadsorption and ion exchange of Cr^{3+} and Pb^{2+} solutions with algae. *Adsorption*, v.25, p. 75–80, 2009.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit operations of chemical engineering. 5^a ed. New York: McGraw-Hill, 1993.
- MCHUGH, D. J. Production, properties and uses of Alginates. *FAO Fisheries Technical Papers*, p. 58-115, 1987. New South Wales Univ., Campbell (Australia)
- MICHALAK, I., CHOJNACKA, K.; WITEK-KROWIAK, A. State of the Art for the Biosorption Process—a Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.170, p. 1389-1416, 2013.
- MICHELSSEN, D. L. Removal of Soluble Mercury from Waste Water by Complexing Techniques. Virginia Water Resources Research Center, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1975.
- MITCHELL, P.C.H. Metal Complexes of EDTA: An Exercise in Data Interpretation. *Journal of Chemical Education*, v. 74, n. 10, p. 1235-1237, 1997.
- MOINO, B.P.M.; COSTA, C.S.D.; DA SILVA, M.G.C.; VIEIRA, M.G.A. Removal of Nickel Ions on Residue of Alginate Extraction from *Sargassum filipendula* Seaweed in Packed Bed. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 95, p. 2120-2128, 2017.
- MOKHATAB, S.; POE, W.A. Processamento e Transmissão de Gás Natural. Capítulo 9 – Desidratação do Gás Natural. Elsevier, tradução da 2^o edição, 2014.
- MOREIRA, G. H., CARVALHO, L. M. Galvanoplastia. São Paulo: FATEC, 2012
- MOREIRA, S.; FAZZA, E.V. Evaluation of water and sediment of the Graminha and Águas da Serra streams in the city of Limeira (Sp-Brazil) by Synchrotron Radiation Total Reflection X-ray Fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 63, n. 12, p. 1432-1442, 2008.
- MORITA, H.; KIM, J.; OHMI, T. Adsorption and desorption properties of Cu and Ag contaminants on Si substrate. *Applied Surface Science*, v. 117-118, p. 99-102, 1997.
- MOULDER, J.F.; STICKLE, W.F.; SOBOL, P.E.; BOMBEN, K.D. A handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1992, 261 p.
- MUKHERJEE, S.; NELLIYAT, P. Groundwater pollution and emerging environmental challenges of industrial effluent irrigation in Mettupalayam Taluk, Tamil Nadu. *International Water Management Institute, Colombo*, 2007, 51 p.
- MURPHY, V.; TOFAIL, S.A.M.; HUGHES, H.; MCLOUGHLIN, P. A novel study of hexavalent chromium detoxification by selected seaweed species using SEM-EDX and XPS analysis. *Chemical Engineering Journal*, v. 148, n.2-3, p. 425-433, 2009.

NAJA, G.; VOLESKY, B. Microbial Biosorption of Metals. Chapter 3 - The Mechanism of Metal Cation and Anion Biosorption. Springer, Dordrecht, 2017. p. 19-58.

NIEBOER, E.; RICHARDSON, H.S. The replacement of the nondescript term 'heavy metals' by a biologically and chemically significant classification of metal ions. Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical, v. 1, n.1, p. 3-26, 1980.

NISHIKAWA, E.; Bioadsorção de Cádmio em resíduo da extração de alginato da alga marrom *Sargassum filipendula*. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

OLIVEIRA N.M.; ALFAYA, A.S. Avaliação da erva-mate como bioadsorvente. Livro eletrônico. Edição única. Eduel: Londrina, 2018.

OLONIRAN N.S. Environment and Health: An Introduction. Micmilan Nig. Pub: Lagos, 1995.

OWA, F.W. Water pollution: sources, effects, control and management. International Letters of Natural Sciences, v. 3, p. 1-6, 2014.

PARK, J.; OK, Y.S.; KIM, S.; CHO, J.; HEO, J.; DELAUNE, R.D.; SEO, D. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. Chemosphere, v. xx, p. xx, 2015, in press.

PEARSON, R. Hard and soft acids and bases, HSAB, Part I, Fundamental principles. Journal of Chemical Education, v. 45, p. 581-587, 1968a.

PEARSON, R. Hard and soft acids and bases, HSAB, Part II, Underlying theories. 1. Journal of Chemical Education, v. 45, p. 643-648, 1968b.

PETHKAR, A.V.; KULKARNI, S.K.; PAKNIKAR, K.M. Comparative studies on metal biosorption by two strains of *Cladosporium cladosporioides*. Bioresource Technology, v. 80, p. 211-215, 2001.

PETROVA, Y.S.; PESTOV, A.V.; USOLTSEVA, M.K.; NEUDACHINA, L.K. Selective adsorption of silver(I) ions over copper(II) ions on a sulfoethyl derivative of chitosan. Journal of Hazardous Materials, v. 299, p. 696-701, 2015.

PLAZINSKI, W. Binding of heavy metals by algal biosorbents. Theoretical models of kinetics, equilibria and thermodynamics. Advances in Colloid and Interface Science, v. 197-198, p. 58-67, 2013.

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

RAMRAKHIANI, L.; HALDER, A.; MAJUMDER, A.; MANDAL, A.K.; MAJUMDAR, S.; GHOSH S. Industrial waste derived biosorbent for toxic metal

remediation: Mechanism studies and spent biosorbent management. *Chemical Engineering Journal*, v. 308, p. 1048-1064, 2017.

RANI, K. S.; SRINIVAS, B.; NAIDU, K. G.; RAMESH, K. V. Removal of copper by adsorption on treated laterite. *Materials Today: Proceedings*, v. 5, p. 463-469, 2018.

ROOTS, O.; LUKKI, T. Water contamination issues in Estonia: a review. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, v. 65, n. 3, p. 304-316, 2016.

ROUQUERAL, F.; ROUQUERAL, J.; SING, K.S.W. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. 2^o Edição. Marseille: Academic Press, 1999. 467 p.

RUPP H.; WESER U. X-ray photoelectron spectroscopy of copper(II), copper(I) and mixed valence systems. *Bioinorganic Chemistry*, v. 6, p.45-59, 1976.

RUTHVEN, D.M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Fredericton: John Wiley and Sons, 1984, 433 p.

SAAD, A. H. A.; AZZAM, A. M.; EL-WAKEEL; MOSTAFA B. B.; EL-LATIF, M. B. Removal of toxic metal ions from wastewater using ZnO Chitosan core-shell nanocomposite. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v. 9, p 67-75, 2018.

SABAT, S.; KAVITHA, R. V.; SHANTHA S. L.; NAIR, G.; GANESH, M.; CHANDROTH, N.; MURTHY, V. K. Biosorption: and Eco-Friendly Technique for the Removal of Heavy Metals. *Indian Journal of Applied Research*, v. 2, mídia online, 2012.

SCHIEWER, S. Multi-metal Ion Exchange in Biosorption. Dissertação (mestrado) – Departamento de Engenharia Química, McGill University, Montreal, 1996.

SCHIEWER, S.; VOLESKY, B. *Bioremediation*. Única edição, Kluwer Academic Publishers, 2000. Capítulo 8: Biosorption by Marine Algae p.139-169.

SCHIEWER, S.; VOLESKY, B. Modeling of the Proton-Metal Ion Exchange in Biosorption. *Environ. Sci. Technology*, v. 29, p. 3049-3058, 1995.

SCHIPPER, B. W.; LIN, H.; MELONI, M. A.; WANSLEEBEN, K.; HEIJUNGS, R.; der VOET, E. Estimating global copper demand until 2100 with regression and stock dynamics. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 132, p. 28-36, 2018.

SENTHIKUMAR, R.; VELAN, M.; FERROZ, S. *Wastewater Treatment: Advanced Processes and technology*. Londres: Taylor & Francis Group, 2013. Chapter 7: Removal of Heavy Metals by Seaweeds in Wastewater Treatment.

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.

SINGH, H.; PANDEY, R.; SINGH, S.K.; SHUKLA, D. N. Assessment of heavy metal contamination in the sediment of the river Ghaghara, a major tributary of the river Ganga in Northern India. *Applied Water Science*, v. 7, p. 4133-4149, 2017.

STARON, P.; CHWASTOWSKI, J.; BANACH, M. Sorption and desorption studies on silver ions from aqueous solution by coconut fiber. *Journal of Cleaner Production*, v. 149, p. 290-301, 2017.

SUZUKI, M. *Adsorption Engineering*. Tokyo: Kodansha, 1990. 295 p.

TCHOUNWOU, P.B.; YEDJOU, C.G.; PATLOLLA, A.K.; SUTTON, D.J. Heavy Metals Toxicity and the Environment. *National Institutes of Health*, v. 101, p. 133–164, 2012.

TESSON, B.; GENET, M.J.; FERNANDEZ, V.; DEGAND, S.; ROUXHET, P.G.; MARTIN-JÉZÉQUEL, V. Surface Chemical Composition of Diatoms. *Chem Bio Chem*, v. 10, p 2011-2024, 2009.

THERMO FISCHER. XPS simplified – Tabela de elementos. Thermo Scientific Corporation ©2013-2019. Disponível em: <<<https://xpssimplified.com/periodictable.php>>> Acesso em 24/01/2019 (inglês).

TOROK, B.; DRANSFIELD, T. *Green Chemistry: and Inclusive Approach*. 1 ed. Elsevier, 2017. Capítulo 3.6 Water Contamination and Pollution.

TRAN, T.; CHIU, K.; LIN, C.; LEU, H. Electrochemical treatment of wastewater: Selectivity of the heavy metals removal process. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, n. 45, p. 27741-27748, 2017a.

TRAN, T.; LEU, H.; CHIU, K.; LIN, C. Electrochemical treatment of heavy metal-containing wastewater with the removal of COD and heavy metal ions. *Journal of the Chinese Chemical Society*, v. 64, n. 5, p. 493-502, 2017b.

TURABI, M. Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method. *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, p. 52–64, 2008.

VAROL, M.; ŞEN, B. Assessment of nutrient and heavy metal contamination in surface water and sediments of the upper Tigris River, Turkey. *Catena*, v. 92, p. 1-10, 2012.

VIEIRA, R.H.; VOLESKY, B. Biosorption: a solution to pollution? *International Microbiology*, v. 3, n.1, p.17-24, 2010.

VINCENT, M.; HARTEMANN, P.; ENGELS-DEUTSCH, M. Antimicrobial applications of copper. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, v. 219 (7), p. 585-591, 2016.

- VITAL, B.; BARTACEK, J.; ORTEGA-BRAVO, J. C.; JEISON, D. Treatment of acid mine drainage by forward osmosis: Heavy metal rejection and reverse flux of draw solution constituents. *Chemical Engineering Journal*, v.332, p. 85-91, 2018.
- VOLESKY, B. Biosorption and me. *Water research*, v. 41, n. 18, p. 4017-4029, 2007.
- VOLESKY, B. Biosorption of heavy metals. USA: CRC Press, Inc, 1990.
- VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, v.59, p. 203-216, 2001.
- VU, C. T.; LIN, C.; SHERN, C., YEH, G.; LE, V. G.; TRAN, H. T. Contamination, ecological risk and source apportionment of heavy metals in sediments and water of a contaminated river in Taiwan. *Ecological Indicators*, v. 82, p. 32-42, 2017.
- WANG, J.; CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, v. 27, p. 195-226, 2009.
- WANG, Y.; GAO, H.; SUN, J.; LI, J.; SU, Y.; JI, Y.; GONG, C. Selective reinforced competitive biosorption of Ag (I) and Cu (II) on *Magnetospirillum gryphiswaldense*. *Desalination*, v. 270, p. 258–263, 2011.
- WANG, Z.; XU, J.; HU, Y.; ZHAO, H.; ZHOU, J.; LIU, Y.; LOU, Z.; XU, X. Functional nanomaterials: study on aqueous Hg(II) adsorption by magnetic Fe₃O₄@SiO₂-SH nanoparticles. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v.60, p. 394-402, 2016.
- WHO – World Health Organization, Guidelines for Drinking-Water Quality. 2º edição, Geneva: World Health Organization, 1993. Volume 1- Drinking water – Standards.
- WHO – World Health Organization, Guidelines for Drinking-Water Quality. 4º edição, Geneva: World Health Organization, 2011. Volume 1- Drinking water – Standards.
- WHO; UNEP (United Nations Environment Programme). Water Pollution Control: A Guide to the Use of Water Quality Management Principles. 1 ed. London: Thomson Science and Professional, 1997.
- WOOD, J.M. Biological cycles for toxic elements in the environment. *Science*, v. 183, p.1049-1052, 1974.
- XU, J.; CAO, Z.; ZHANG, Y.; YUAN, Z.; LOU, Z.; XU, X.; WANG, X. A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism. *Chemosphere*, v. 195, p. 351-364, 2018.
- YANG, T.; HUANG, H.; LAI, F. Pollution hazards of heavy metals in sewage sludge from four wastewater treatment plants in Nanchang, China. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 27, n. 10, p. 2249-2259, 2017.

YU, L.J.; WANG, S.; JIANG, X.M.; WANG, N.; ZHANG, C.Q. Thermal analysis studies on combustion characterization of seaweed. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 93, n. 2, p. 611-617, 2008.

YURTSEVER, M.; SENGIL, I.A. Adsorption and desorption behavior of silver ions onto valonia tannin resin. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 22, p. 2846-2854, 2012.

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. *Journal of Environmental Management*, v. 181, p. 817-831, 2016.