



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

CAMILA STÉFANNE DIAS COSTA

**“Bioadsorção multicompostas de cromo(III), níquel(II) e zinco(II)
utilizando resíduo da extração de alginato da alga *Sargassum filipendula*
como bioadsorvente”**

CAMPINAS/SP

2019



CAMILA STÉFANNE DIAS COSTA

**“Bioadsorção multicompostas de cromo(III), níquel(II) e zinco(II)
utilizando resíduo da extração de alginato da alga *Sargassum filipendula*
como bioadsorvente”**

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

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

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
PELA ALUNA CAMILA STÉFANNE DIAS
COSTA E ORIENTADA PELA PROF^A. DR^A.
MELISSA GURGEL ADEODATO VIEIRA.

CAMPINAS/SP

2019

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

C823b Costa, Camila Stéfanne Dias, 1990-
Bioadsorção multicompostas de cromo(III), níquel(II) e zinco(II) utilizando resíduo da extração de alginato da alga *Sargassum filipendula* como bioadsorvente / Camila Stéfanne Dias Costa. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

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

1. Metais pesados. 2. Adsorção. 3. *Sargassum*. 4. Extração. 5. Alginatos. 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: Multicomponent biosorption of chromium(III), nickel(II) and zinc(II) by using the alginate extraction residue from the algae *Sargassum filipendula* as biosorbent

Palavras-chave em inglês:

Heavy metals

Adsorption

Sargassum

Extraction

Alginates

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Melissa Gurgel Adeodato Vieira [Orientador]

Liliane Maria Ferrareso Lona

Roniérik Pioli Vieira

Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Maria Helena de Araújo

Data de defesa: 11-03-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-0795-0001>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/5668922585391362>

Folha de Aprovação da Tese de Doutorado defendida por Camila Stéfanne Dias Costa e aprovada em 11 de março de 2019 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira – Orientador
FEQ/UNICAMP

Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona
FEQ/UNICAMP

Prof. Dr. Roniérik Pioli Vieira
FEQ/UNICAMP

Dra. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
(Sem vínculo com IES)

Dra. Maria Helena de Araujo
Universidade Federal de Minas Gerais

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

Dedico esta Tese aos meus queridos pais, Matias e Elizabete, e aos meus irmãos, Raycan e Mathias Junior, que sempre me apoiaram emocionalmente e possibilitaram a realização deste sonho. Ao meu namorado Saulo por sempre me apoiar nos momentos difíceis desta caminhada. Ao grupo LEA/LEPA pela amizade e companheirismo.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha família, meus pais Matias e Elizabete, e aos meus irmãos Raycan e Mathias Junior, pelo apoio incondicional e por acreditarem que eu chegaria até aqui.

Ao meu namorado Saulo pelo amor, apoio e paciência durante todo este longo processo.

À minha orientadora Prof^ª. Dr^ª. Melissa Gurgel Adeodato Vieira pela paciência, acompanhamento e orientação deste trabalho, e pelas experiências trocadas que foram fundamentais para o desenvolvimento desta tese.

Às Prof^{as}. Dr^{as}. Caroline Bertagnolli e à Dr^a. Anne Boos pela supervisão e conhecimentos adquiridos durante o estágio de pesquisa no laboratório *Reconnaissance et Procédés de Séparation Moléculaire* (RePSeM), *Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien* (IPHC), *Université de Strasbourg (Unistra)* - França (Setembro/2018 – Dezembro/2018).

Ao prof. Dr. Richard Landers pela parceria para realização das análises de XPS.

Aos professores que aceitaram participar das bancas de avaliação, contribuindo para o desenvolvimento e qualidade do trabalho finalizado.

A todos os amigos do laboratório LEA/LEPA que foram mais que essenciais em todas as etapas do trabalho, pelas experiências trocadas, amizade, companheirismo e conselhos. Tenho certeza que vocês farão parte da minha vida para sempre.

Aos amigos de Strasbourg e do laboratório RePSeM que foram essenciais para tornar minha estadia na França muito mais agradável, dividindo alegrias, inseguranças e descobertas.

Ao CNPq e ao programa de intercâmbio do Governo da França “Make Our Planet Great Again” pelas bolsas de doutorado concedidas no país (Proc. nº. 140472/2015-0) e no exterior (mopga-short-0000000174).

À FAPESP (Proc. nº. 2014/04050-5, 2017/18263-1) e à CAPES pelo suporte financeiro.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Cromo, níquel e zinco são metais tóxicos amplamente utilizados em diversos segmentos industriais, e comumente encontrados em águas residuais misturas, podendo provocar danos à saúde de seres vivos e ao meio ambiente. Neste trabalho, a bioadsorção simultânea de tais metais pelo resíduo sólido (RES) da extração de alginato da alga *Sargassum filipendula* foi investigada, a fim de explorar as propriedades adsorptivas deste biomaterial ainda de pouca aplicabilidade comercial. Os experimentos envolveram o preparo e a caracterização do RES antes e após o contato com os íons metálicos, estudos cinéticos e de equilíbrio, além de testes em sistema contínuo. Também foram realizados ensaios com efluentes líquidos oriundos de uma planta de processamento de couro e também da rede pluvial da cidade de Estrasburgo – França. O sistema Cr-RES revelou uma bioadsorção em superfície heterogênea e sítios energeticamente distintos, com predominância de difusão externa e formação de ligações químicas. Os dados de equilíbrio indicaram um processo endotérmico, espontâneo e energeticamente favorável. Os ensaios multicompostos foram determinantes ao revelar maior afinidade e seletividade do RES pelo cromo, assim como sua influência na capacidade total de bioadsorção. A partir do planejamento de mistura do tipo *simplex-centroide*, efeitos de interação entre os íons metálicos estudados foram observados. A bioadsorção competitiva também foi favorecida pelo aumento da temperatura na faixa estudada, exibindo natureza endotérmica. Em coluna de leito fixo houve *overshoot* de níquel e zinco devido à maior afinidade do bioadsorvente pelo cromo. O íon trivalente também apresentou curvas de ruptura com ampla zona de transferência de massa (ZTM), indicando maior resistência à transferência de massa com tempos estequiométricos mais longos. As técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDX) e análises químicas identificaram o mecanismo de troca iônica, com diminuição ou desaparecimento de íons leves (Ca, Na, Mg e K) da superfície do RES, enquanto a análise da capacidade de troca iônica destacou a característica de trocador iônico do RES (~34 mg/g_{RES}). Grupos hidroxila foram associados à remoção do cromo pelas análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), enquanto as remoções de níquel e zinco foram atribuídas às funções carboxilato. A avaliação do bloqueio dos grupos funcionais também indicou maior participação de carboxilatos e hidroxilas na bioadsorção dos metais divalentes e do cromo, respectivamente. De acordo com as análises de picnometria a gás hélio e porosimetria de mercúrio, pôde-se perceber que o cromo se encontra adsorvido principalmente na superfície do RES, enquanto níquel e zinco atingiram os poros. Os testes com amostras reais mostraram que o RES pode ser considerado efetivo, mesmo em misturas aquosas e de composição complexa, exibindo alta seletividade por íons como Al, Cr, Cd, Pb e Zn.

Palavras-chave: Bioadsorção, cromo, níquel, zinco, resíduo da extração de alginato.

ABSTRACT

Chromium, nickel and zinc are toxic metals widely used in several industrial segments, and commonly found in wastewater, causing damage to human beings and environment. In this study, the simultaneous biosorption of these metals using the alginate extraction residue (RES) from the algae *Sargassum filipendula* as biosorbent was investigated in order to explore the adsorptive properties of this biomaterial of little commercial applicability. Experiments involved the preparation and the characterization of RES before and after the contact with metallic ions, kinetic and equilibrium studies, besides continuous tests in fixed-bed columns. Sorption assays were also carried out with liquid effluents from a leather processing plant and also from the pluvial system of Strasbourg – France. The Cr-RES system revealed a biosorption on a heterogeneous surface and energetically distinct binding sites with the predominance of chemical bonds. Equilibrium data indicated an endothermic, spontaneous and energetically favorable process. The multicomponent biosorption assays were determinant when revealing higher affinity and selectivity of RES by chromium, as well as their influence on the total biosorption capacity. Through the *simplex-centroid* mixture design, the interactions effects between the ions evaluated were observed. The competitive biosorption was favored by the temperature increase in the studied range, exhibiting an endothermic character. The overshoot phenomenon was observed for nickel and zinc during the multicomponent assays carried out in fixed-bed columns due to the higher affinity of RES by chromium. The trivalent ions also presented breakthrough curves with wide mass transfer zone (MTZ), showing greater mass transfer resistance with longer stoichiometric times. Scanning electron microscopy analyses (SEM-EDX) and chemical analyses identified the ion exchange mechanism with decrease or disappearance of light ions (Na, Ca, Mg, and K) from the surface of RES, while the cation exchange capacity analysis highlighted the ion exchange characteristic of RES (~34 mg/g_{RES}). Hydroxyl groups were associated with chromium removal by Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), while nickel and zinc biosorption was attributed to carboxylate functions. Evaluation of the functional groups blocking also indicated a higher participation of carboxylates and hydroxyls in the biosorption of respectively divalent ions and chromium. According to the analyses of helium pycnometry and mercury porosimetry, it was observed that chromium is mainly adsorbed on the surface of RES, while nickel and zinc reached the pores. The adsorption assays involving real samples indicated RES as an effective biosorbent even in complex aqueous systems, exhibiting high selectivity and affinity by different ions, such as Al, Cr, Cd, and Pb.

Keywords: Biosorption, chromium, nickel, zinc, alginate extraction residue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química da celulose.....	30
Figura 2: Estrutura química da fucoidana.	30
Figura 3: Estrutura do alginato: (a) monômeros M e G; (b) conformação da cadeia; (c) distribuição dos blocos.	31
Figura 4: Representação da formação da estrutura “caixa de ovos”.	32
Figura 5: Tipos de isotermas de adsorção.	41
Figura 6: Representação de uma curva de ruptura em fluxo ascendente.	49
Figura 7: Espaço simplex para sistemas (a) binários e (b) ternários.....	53
Figura 8: Espaço simplex-centroide com três pontos adicionais.	55
Figura 9: Representação das etapas de extração do alginato: (a) <i>S. filipendula</i> seca; (b) solução de alginato extraído; (c) alginato precipitado; (d) resíduo úmido; (e) resíduo seco....	58
Figura 10: Espaço simplex-centroide e frações molares utilizadas no planejamento de mistura para bioadsorção multicompostos de Cr(III), Ni(II) e Zn(II).	64
Figura 11: Diagramas de especiação metálica em solução aquosa (simulados usando visual MINTEQ 3.1): (a) Cr, (b) mistura Cr-Ni, (c) mistura Cr-Zn, (d) mistura Ni-Zn e (e) mistura Cr-Ni-Zn.	73
Figura 12: Cinéticas de bioadsorção de Cr(III) e ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais: (a) pseudoprimeira (PPOR) e pseudossegunda ordem (PSOR), (b) resistência à transferência de massa em filme externo (RTMFE).....	74
Figura 13: Gráficos de q versus $t^{0.5}$ referentes ao modelo de difusão intrapartícula (DI).....	76
Figura 14: Ajuste linear dos gráficos de Bt versus tempo referentes ao modelo de Boyd.....	78
Figura 15: Isotermas de bioadsorção de Cr(III) e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) aos dados experimentais obtidos nas quatro temperaturas avaliadas: (a) 20 °C, (b) 30 °C, (c) 40 °C e (d) 50 °C.....	79
Figura 16: Gráfico que representa a influência da temperatura na bioadsorção de Cr(III) pelo RES.....	82
Figura 17: Curvas de ruptura de bioadsorção de Cr(III) obtidas no estudo da vazão (a) e da concentração da solução metálica na entrada da coluna (b).	83
Figura 18: Ajustes dos modelos às curvas de ruptura de bioadsorção de Cr(III) obtidas no estudo da vazão (a–c) e concentração (d–e).	85
Figura 19: Aproximação da parte inicial da curva de ruptura de bioadsorção de Cr(III) obtida na condição de 0,5 mL/min e 1 mmol/L.....	87
Figura 20: Cinéticas de bioadsorção monocomposto de Ni(II) e Zn(II) adaptadas de Gonçalves (2016) e Cardoso (2017), respectivamente.	89
Figura 21: Cinéticas de bioadsorção para Cr(III) e Ni(II) em sistema binário usando RES: condições equimolares (a) 1 mmol/L, (b) 2 mmol/L e (c) 3 mmol/L; concentração inicial total de 2 mmol/L (d) 1/4 e 3/4 e (e) 3/4 e 1/4 de Cr [■] e Ni [□], respectivamente.....	90
Figura 22: Cinéticas de bioadsorção para Cr(III) e Zn(II) em sistema binário usando RES: condições equimolares (a) 1 mmol/L, (b) 2 mmol/L e (c) 3 mmol/L; concentração inicial total de 2 mmol/L (d) 1/4 e 3/4 e (e) 3/4 e 1/4 de Cr [■] e Zn [⊗], respectivamente.	91
Figura 23: Cinéticas de bioadsorção para Ni(II) e Zn(II) em sistema binário usando RES: condições equimolares (a) 1 mmol/L, (b) 2 mmol/L e (c) 3 mmol/L; concentração inicial total de 2 mmol/L (d) 1/4 e 3/4 e (e) 3/4 e 1/4 de Ni [□] e Zn [⊗], respectivamente.	92

Figura 24: Cinéticas de bioadsorção para Cr(III), Ni(II) e Zn(II) em sistema ternário usando RES: condições equimolares (a) 1 mmol/L, (b) 2 mmol/L (ponto central com desvios) e (c) 3 mmol/L; concentração inicial total de 2 mmol/L (d) 1/6, 1/6 e 2/3 (e) 1/6, 2/3 e 1/6, e (f) 2/3, 1/6 e 1/6 de Cr [■], Ni [□] e Zn [⊗], respectivamente.	93
Figura 25: Gráfico de contorno da variável resposta (q_t).	98
Figura 26: Gráficos de q versus $t^{0,5}$ referentes ao modelo de difusão intrapartícula nas concentrações de 1 e 3 mmol/L, respectivamente: Cr-Ni (a–b), Cr-Zn (c–d), Ni-Zn (e–f) e Cr-Ni-Zn (g–h), em que Cr [■], Ni [□] e Zn [⊗].	105
Figura 27: Gráficos de q versus $t^{0,5}$ adaptados de Gonçalves (2016) e Cardoso (2017) referentes ao modelo de difusão intrapartícula nas concentrações de 1 e 2 mmol/L: resíduo-níquel (a) e resíduo-zinco (b).	106
Figura 28: Gráficos de Bt versus tempo referentes ao modelo de Boyd nas concentrações de 1 e 3 mmol/L, respectivamente: Cr-Ni (a–b), Cr-Zn (c–d), Ni-Zn (e–f) e Cr-Ni-Zn (g–h), em que Cr [■], Ni [□] e Zn [⊗].	108
Figura 29: Gráficos de Bt versus tempo adaptados de Gonçalves (2016) e Cardoso (2017) referentes ao modelo de Boyd nas concentrações de 1 e 2 mmol/L: resíduo-níquel (a) e resíduo-zinco (b).	109
Figura 30: Isotermas referentes ao sistema binário formado por cromo [■] e níquel [□] nas seguintes temperaturas: (a) 20 °C, (b) 30 °C, (c) 40 °C e (d) 50 °C.	111
Figura 31: Isotermas referentes ao sistema binário formado por cromo [■] e zinco [⊗] nas seguintes temperaturas: (a) 20 °C, (b) 30 °C, (c) 40 °C e (d) 50 °C.	112
Figura 32: Isotermas referentes ao sistema ternário formado por cromo [■], níquel [□] e zinco [⊗] nas seguintes temperaturas: (a) 20 °C, (b) 30 °C, (c) 40 °C e (d) 50 °C.	113
Figura 33: Isotermas obtidas para níquel e zinco em condições equimolares nas diferentes temperaturas: (a) Cr-Ni, (b) Cr-Zn, (c e d) Cr-Ni-Zn.	114
Figura 34: Isotermas referentes ao sistema binário formado por níquel [■] e zinco [⊗] nas seguintes temperaturas: (a) 20 °C, (b) 30 °C, (c) 40 °C e (d) 50 °C.	115
Figura 35: Relação entre os valores de q preditos e experimentais para Cr(III) e Ni(II) nas temperaturas de (a–b) 20 °C e (c–d) 50 °C.	118
Figura 36: Relação entre os valores de q preditos e experimentais para Cr(III) e Zn(II) nas temperaturas de (a–b) 20 °C e (b–c) 50 °C.	121
Figura 37: Relação entre os valores de q preditos e experimentais para Ni(II) e Zn(II) nas temperaturas de (a–b) 20 °C e (b–c) 50 °C.	122
Figura 38: Curvas de ruptura obtidas para o sistema binário Cr-Zn em coluna de vidro de 0,6x cm de diâmetro interno e 7 cm de altura.	126
Figura 39: Curvas de ruptura obtidas em coluna de vidro (1,4 cm de diâmetro interno e 14 cm de altura): (a) Cr-Ni, (b) Cr-Zn, (c) Ni-Zn e (d) Cr-Ni-Zn.	127
Figura 40: Ajustes dos modelos às curvas de ruptura referentes à mistura binária Cr-Ni: (a) Cr(III) e (b) Ni(II).	130
Figura 41: Microfotografias da alga <i>S. filipendula</i> (a) e do resíduo da extração de alginato não contaminado (b) com ampliação de 1500x.	131
Figura 42: Micrografias do resíduo contaminado pelos metais em todos os sistemas avaliados com ampliação de 1500x: (a) Cr-RES, (b) Cr-Ni-RES, (c) Cr-Zn-RES, (d) Ni-Zn-RES e (e) Cr-Ni-Zn-RES.	132

Figura 43: Mapeamento por EDX de cromo (amarelo), níquel (verde) e zinco (vermelho) na superfície do RES contaminado: (a) Cr-RES, (b) Cr-Ni-RES, (c) Cr-Zn-RES, (d) Ni-Zn-RES e (e) Cr-Ni-Zn-RES.	134
Figura 44: Quantidades liberadas de Ca e Na (mg/g _{RES}).	138
Figura 45: Tipos de coordenação carboxilato-metal: (I) iônica ou sem coordenação, (II) unidentada, (III) quelante bidentada, e (IV) bidentada em ponte. Fonte: Adaptado de Tackett (1989).	139
Figura 46: Espectros de infravermelho obtidos para a <i>S. filipendula</i> e para o resíduo pré e pós-bioadsorção. ³ Costa et al. (2016).	141
Figura 47: Coordenação do tipo pseudoponte unidentada proposta por Papageorgiou et al., (2010).	142
Figura 48: Espectros de XPS de carbono (C1s) e oxigênio (O1s): (a–c) RES ¹ e (b–d) RES ²	145
Figura 49: Espectros específicos de carbono (C1s).	148
Figura 50: Espectros específicos de oxigênio (O1s)	149
Figura 51: Espectros específicos de cromo (Cr2p).	150
Figura 52: Espectros específicos de níquel (Ni2p).	151
Figura 53: Espectros específicos de zinco (Zn2p).	152
Figura 54: (a) Curvas de titulação potenciométrica e (b) gráfico da primeira derivada da titulação.	153
Figura 55: Perfis de incremento de intrusão versus diâmetro de poros das amostras de resíduo analisadas: (a) RES, (b) Cr-RES, (c) Cr-Ni-RES, (d) Cr-Zn-RES, (e) Ni-Zn-RES e (e) Cr-Ni-Zn-RES.	157
Figura 56: Perfis de concentração em solução metálica (a e b), e em água (c), nas quais Zn [⊗], Ca [○], K [◇], Mg [▽] e Na [Δ] (pH 3,5; C _{0,Zn} = 0,1 mmol/L; RES = 2g/L).	159
Figura 57: Concentração dos íons trocáveis Ca ²⁺ e Na ⁺ nos diferentes meios investigados.	160
Figura 58: Perfis de concentração em solução metálica de zinco sem controle de pH: (a) Zn [⊗], e (b) Ca [○], K [◇], Mg [▽] e Na [Δ]. (C _{0,Zn} = 0,1 mmol/L; RES = 2g/L).	161
Figura 59: Perfis de concentração dos íons Zn[⊗], Ca [○], K [◇], Mg [▽] e Na [Δ] em solução metálica de zinco (pH 3,5; C ₀ = 2,5 mmol/L; RES = 2g/L). Fonte: Adaptado de Cardoso et al., (2017).	162
Figura 60: Comparação entre as porcentagens de remoção de Cr, Ni e Zn obtidas em meios sintético e real, com controle do pH em 3,5. Para o meio sintético, foi utilizada a concentração de 1 mmol/L, em condições equimolares.	168
Figura 61: Curvas de ruptura obtidas para a amostra de água real A(1) em coluna de 1,5 cm de diâmetro interno e 14 cm de altura.	169

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos.....	75
Tabela 2: Parâmetros calculados para verificação da conformidade entre o modelo de Boyd e os dados experimentais, em que $F = q(t)/q_{eq}$	77
Tabela 3: Parâmetros de ajuste dos modelos de equilíbrio.....	80
Tabela 4: Grandezas termodinâmicas obtidas para a bioadsorção de Cr(III) pelo RES nas temperaturas avaliadas.....	81
Tabela 5: Parâmetros experimentais das curvas de ruptura para bioadsorção de Cr(III) nas condições testadas de vazão e concentração.....	83
Tabela 6: Parâmetros de ajuste dos modelos para o estudo fluidodinâmico ($C_0 = 1$ mmol/L).	86
Tabela 7: Capacidades de bioadsorção de Cr(III), Ni(II) e Zn(II) obtidas no estudo cinético realizado para sistemas mono e multicompostos, onde $q_t = q_{exp,Cr} + q_{exp,Ni} + q_{exp,Zn}$	95
Tabela 8: Análise de variância (ANOVA).	97
Tabela 9: Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos PPOR, PSOR e RTMFE para o sistema binário Cr-Ni.	100
Tabela 10: Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos PPOR, PSOR e RTMFE para o sistema binário Cr-Zn.	101
Tabela 11: Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos PPOR, PSOR e RTMFE para o sistema binário Ni-Zn.	102
Tabela 12: Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos PPOR, PSOR e RTMFE para o sistema ternário Cr-Ni-Zn.....	103
Tabela 13: Ajustes da região intermediária referente à difusão intrapartícula nos sistemas avaliados.	107
Tabela 14: Coeficientes de seletividade (α).	116
Tabela 15: Parâmetros de ajuste dos modelos de equilíbrio multicompostos EEL, LCM, LNC e L-F para o sistema binário cromo (1) – níquel (2).....	117
Tabela 16: Parâmetros de ajuste dos modelos de equilíbrio multicompostos EEL, LCM, LNC e L-F para o sistema binário cromo (1) – zinco (2).	119
Tabela 17: Parâmetros de ajuste dos modelos de equilíbrio multicompostos EEL, LCM, LNC e L-F para o sistema binário níquel (1) – zinco (2).	123
Tabela 18: Parâmetros de ajuste do modelo de equilíbrio multicompostos Equação estendida de Langmuir (EEL) para o sistema binário cromo (1) – níquel (2) – zinco (3).....	125
Tabela 19: Coeficientes de seletividade (α) calculados para os ensaios em leito fixo.	128
Tabela 20: Parâmetros experimentais das curvas de ruptura para bioadsorção de Cr(III) nas condições testadas de vazão e concentração.....	129
Tabela 21: Estimativa da composição química dos bioadsorventes (%Atômica).	133
Tabela 22: Composição química da alga <i>S. filipendula</i> e do RES obtida por digestão.	136
Tabela 23: Capacidade de troca iônica obtida para o bioadsorvente (RES).....	138
Tabela 24: Frequências vibratórias assimétricas [$v_{as}(COO^-)$] e simétricas [$v_s(COO^-)$] para as diferentes amostras analisadas.....	140
Tabela 25: Porcentagem atômica (%At.)* de cada elemento.....	144
Tabela 26: Atribuições dos picos deconvolucionados com base em sua energia de ligação para o bioadsorvente antes e após a bioadsorção dos metais tóxicos.....	146

Tabela 27: Eficiência de bioadsorção (%E) de Cr(III), Ni(II) e Zn(II) nos testes de afinidade realizados com as diferentes de biomassas.....	154
Tabela 28: Dados de densidades real (ρ_{real}) e aparente (ρ_{aparente}), e porosidade (ϵ_p) das amostras analisadas.....	156
Tabela 29: Composição dos efluentes reais analisados no RePSeM/IPHC/Unistra.....	163
Tabela 30: Composição dos efluentes reais após os ensaios de bioadsorção em batelada, sem o controle de pH.	165
Tabela 31: Valores de pH medidos no início e no final dos ensaios de bioadsorção em batelada, sem o controle de pH.....	165
Tabela 32: Composição dos efluentes reais após os ensaios de bioadsorção em batelada, com o controle de pH.	166

NOMENCLATURA

A : área transversal da coluna (cm^2);

α : coeficiente de seletividade;

a_Y : parâmetro do modelo de Yan;

$AICc$: critério corrigido de Akaike;

β : constante da isoterma de Dubinin-Radushkevich relacionada à energia média de adsorção (mol^2/J^2);

b_Y : parâmetro do modelo de Yan;

B : parâmetro do modelo de Boyd ($1/\text{min}$);

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

$C(t)$: concentração de soluto na fase líquida, no tempo t (mmol/L);

C_0 : concentração inicial de soluto na fase líquida (mmol/L);

$C_{0,t}$: concentração inicial total das soluções metálicas contendo mais de um adsorbato (mmol/L);

C_{eq} : concentração de soluto na fase líquida, no equilíbrio (mmol/L);

C_p : concentração de soluto na interface entre o líquido e a superfície do adsorvente (mmol/L);

C_s : solubilidade do adsorbato em água (mmol/L);

d_p : diâmetro das partículas adsorventes (cm);

D : diâmetro da coluna (cm);

D_i : coeficiente de difusividade efetiva (cm^2/s);

DMR : desvio médio relativo (%);

ε : potencial de Polanyi (J/mol);

ε_L : porosidade do leito;

ε_p : porosidade da partícula (%);

E : energia média de adsorção (kJ/mol);

$F(t)$: fração de soluto adsorvida, no tempo t ;

h_c : altura de leito crítica (cm);

h_L : altura do leito (cm);

h_{ZTM} : altura da zona de transferência de massa (cm);

$q(t)$: quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente, no tempo t (mmol/g);

q_{max} : capacidade máxima de adsorbato removida por unidade de massa de adsorvente (mmol/g);

q_{eq} : quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente, no equilíbrio (mmol/g);

q_f : capacidade máxima de bioadsorção predita pelos modelos de equilíbrio (mmol/L);

q_r : quantidade de soluto adsorvida até o ponto de ruptura (mmol/g);

q_s : quantidade de soluto adsorvida até o ponto de saturação (mmol/g);

q_i : capacidade de bioadsorção total calculada para misturas de metais (mmol/g);

q_{Th} : capacidade máxima de adsorção predita pelo modelo de Thomas (mmol/g);

q_Y : capacidade máxima de adsorção predita pelo modelo de Yan (mmol/g);

q_{YN} : capacidade máxima de adsorção predita pelo modelo de Yoon-Nelson (mmol/g);

Q : vazão (mL/min);

ρ : densidade da água (g/cm³);

$\rho_{aparente}$: densidade aparente (g/cm³);

ρ_L : densidade do leito (g/cm³);

ρ_{real} : densidade real (g/cm³);

k_1 : constante de taxa de adsorção de pseudoprimera ordem (1/min);

k_2 : constante de taxa de adsorção de pseudossegunda ordem (g/mmol.min);

k_i : constante de taxa de adsorção na difusão intrapartícula (mmol/g.min^{0,5});

k_{Th} : constante cinética de adsorção do modelo de Thomas (L/mmol.min);

k_{im} : coeficiente de transferência de massa em filme externo (1/min);

k_{YN} : constante de adsorção do modelo de Yoon-Nelson (1/min);

K_C : constante de equilíbrio adimensional;

K_d : coeficiente de distribuição;

K'_d : coeficiente de distribuição adimensional;

K_F : constante da isoterma simples de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção (mmol/g);

K'_F : constante de Freundlich adimensional;

K_H : constante de Henry;

K_L : constante de Langmuir relacionada à intensidade das interações adsorvente-adsorbato (L/mmol);

K_{LF} : constante da isoterma binária de Langmuir-Freundlich (L/mmol);

n : constante adimensional da isoterma de Freundlich relacionada à intensidade de adsorção;

m : massa de bioadsorvente (g);

r : raio médio das partículas adsorventes, assumindo formato esférico (cm);

R : constante de gases ideais (J/mol.K);

R_L : constante adimensional do modelo de Langmuir relacionada à forma e tipo de isoterma;

R^2 : coeficiente de determinação;

$R_{ajust.}^2$: coeficiente de determinação ajustado;

τ : tempo de saturação do leito em 50% (min);

t : tempo (min);

t_r : tempo de ruptura (min);

t_s : tempo de saturação ou estequiométrico (min);

T : temperatura (K);

u_0 : velocidade superficial (m/s);

u_i : velocidade intersticial (mL/min);

V : volume de solução metálica (L);

V_L : volume do leito;

V_r : volume de solução tratada até o ponto de ruptura (mL);

V_s : volume de solução tratada até o ponto de saturação (mL);

w : peso de Akaike;

\hat{Y} : variável resposta do planejamento de mistura, definida como q_t (mmol/g);

$\%E$: eficiência de bioadsorção;

$\%Rend$: porcentagem de rendimento;

$\%REM_r$: porcentagem de remoção até o ponto de ruptura;

$\%REM_s$: porcentagem de remoção até o ponto de saturação;

ΔG : variação da energia de Gibbs (kJ/mol);

ΔH : variação de entalpia (kJ/mol);

ΔS : variação de entropia (J/mol.K);

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	vii
NOMENCLATURA	ix
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	20
1.1 Motivação à pesquisa	20
1.2 Objetivos	22
1.2.1. Objetivo Geral	22
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 Problemática ambiental	24
2.1.1 Cromo	25
2.1.2 Níquel	26
2.1.3 Zinco	27
2.2 Bioadsorção	28
2.2.1 Cinética de adsorção	36
<i>2.2.1.1 Pseudoprimeira e pseudossegunda ordem</i>	36
<i>2.2.1.2 Difusão intrapartícula</i>	37
<i>2.2.1.3 Boyd</i>	38
<i>2.2.1.4 Resistência à transferência de massa em filme externo</i>	39
2.2.2 Equilíbrio de adsorção monocomposto	40
<i>2.2.2.1 Isoterma de Langmuir</i>	41
<i>2.2.2.2 Isoterma de Freundlich</i>	42
<i>2.2.2.3 Isoterma de Dubinin-Radushkevich</i>	43
2.2.3 Estudo termodinâmico	43
2.2.4 Equilíbrio de adsorção multicompostos	45
<i>2.2.4.1 Equação Estendida de Langmuir</i>	46
<i>2.2.4.2 Langmuir Competitivo Modificado</i>	46
<i>2.2.4.3 Langmuir não Competitivo</i>	47
<i>2.2.4.4 Langmuir-Freundlich</i>	47
2.2.5 Adsorção em Sistema Dinâmico	47
<i>2.2.5.2 Modelo de Yan</i>	51
<i>2.2.5.3 Modelo de Yoon-Nelson</i>	51
2.3 Planejamento de Mistura	52
CAPÍTULO 3 – MATERIAL E MÉTODOS	57

3.1 Preparo do bioadsorvente	57
3.2 Preparo das soluções metálicas	59
3.3 Especiação Metálica	59
3.4 Ensaio de bioadsorção	59
3.4.1 Ensaio de bioadsorção monocomposto	60
3.4.1.1 <i>Estudo cinético</i>	60
3.4.1.2 <i>Estudo de equilíbrio</i>	61
3.4.1.3 <i>Ensaio em coluna de leito fixo</i>	62
3.4.2 Ensaio de bioadsorção multicompostos	63
3.4.2.1 <i>Estudo cinético</i>	63
3.4.2.2 <i>Estudo de equilíbrio</i>	64
3.4.2.3 <i>Ensaio em coluna de leito fixo</i>	66
3.5 Caracterização do bioadsorvente	66
3.5.1 Análise morfológica, mapeamento e estimativa da composição química	66
3.5.2 Determinação da composição química	67
3.5.3 Capacidade de troca iônica	67
3.5.4 Determinação dos grupos funcionais	68
3.5.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	68
3.5.6 Determinação de grupos ácidos	69
3.5.7 Bloqueio dos grupos funcionais	69
3.5.8 Porosidade e distribuição de tamanho de poros	69
3.6 Mecanismo de troca iônica: estudo de caso do zinco	70
3.7 Ensaio de bioadsorção com amostras reais	70
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1 Preparo do bioadsorvente	72
4.2 Especiação metálica	72
4.3 Ensaio de bioadsorção monocomposto	74
4.3.1 Estudo cinético	74
4.3.2 Estudo de equilíbrio	78
4.3.3 Ensaio em coluna de leito fixo	83
4.4 Ensaio de bioadsorção multicompostos	88
4.4.1 Estudo cinético	88
4.4.1.1 <i>Concentração inicial total ($C_{0,t}$)</i>	94
4.4.1.2 <i>Efeitos de interação entre os íons metálicos (indutivos e/ou inibitórios)</i>	94
4.4.1.3 <i>Análise estatística</i>	97

4.4.1.4 Ajuste dos modelos cinéticos	98
4.4.2 Estudo de equilíbrio	110
4.4.2.1 Ajustes dos modelos de equilíbrio	116
4.4.3 Ensaios em coluna de leito fixo.....	125
4.5 Caracterização do bioadsorvente	130
4.5.1 Análise morfológica, mapeamento e composição química	130
4.5.2 Determinação da composição química	135
4.5.3 Capacidade de troca iônica.....	137
4.5.4 Grupos funcionais	139
4.5.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.....	142
4.5.6 Determinação de grupos ácidos	153
4.5.7 Bloqueio dos grupos funcionais.....	154
4.5.8 Porosidade, tamanho e distribuição de tamanho de poros.....	155
4.6 Mecanismo de troca iônica: estudo de caso do zinco	158
4.7 Ensaios de bioadsorção com amostras reais.....	163
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	171
CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	173
CAPÍTULO 7 – PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA.....	174
CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	176
APÊNDICE I.....	195
APÊNDICE II.....	196
APÊNDICE III.....	198
ANEXO.....	200

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 Motivação à pesquisa

Cromo, níquel e zinco são metais amplamente utilizados em diversos setores industriais e comumente encontrados em efluentes industriais, como galvanicos, processamento de couro, produção de baterias, mineração, entre outros (HE *et al.*, 2009). Considerando a toxicidade de tais metais aos seres humanos e ao ecossistema, a Organização Mundial da Saúde estabeleceu os limites máximos permitidos em águas para consumo dos metais cromo e níquel em 0,05 e 0,07 mg/L, respectivamente. Em relação ao zinco, não há especificações sobre limites máximos, mas águas contendo concentrações acima de 3 mg/L podem não ser adequadas para consumo (WHO, 2017). De acordo com a Resolução nº 430 do CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente (2011), os limites de concentração permitidos em lançamento de efluentes para níquel e zinco totais são de 2,0 e 5,0 mg/L, respectivamente. Já para o cromo, as concentrações máximas são de 0,1 mg/L para a forma hexavalente e 1,0 mg/L para a trivalente.

A tecnologia de bioadsorção tem tido bastante enfoque nas pesquisas recentes por ser uma alternativa econômica e eficiente de descontaminação de efluentes e recuperação de metais. Tratamentos de alta qualidade podem ser obtidos com vantagens, como menor geração de lodo e a possibilidade de utilizar materiais de baixo custo como bioadsorventes (HE; CHEN, 2014; RAMOS *et al.*, 2016; SCHIEWER; VOLESKY, 1996). Algas marinhas e/ou seus produtos (BERTAGNOLLI *et al.*, 2014a; CECHINEL *et al.*, 2016), resíduos industriais e agrícolas (FEIZI; JALALI, 2015; MARTÍN-LARA *et al.*, 2014) são alguns exemplos.

Particularmente, algas marrons da espécie *Sargassum filipendula* são consideradas bioadsorventes promissores, com capacidade adsortiva influenciada pela presença e química da sua parede celular, local onde a bioadsorção ocorre. Dentre os principais componentes da parede, o alginato e a fucoidana contêm alguns dos grupos funcionais mais importantes, como por exemplo, carboxílicos e sulfonato. O alginato pode ser extraído e, devido as suas propriedades de gelificação e viscosidade, tem bastante aplicabilidade industrial, incluindo segmentos farmacêuticos, cosméticos e alimentícios (MCHUGH, 1987; ZERAATKAR *et al.*, 2016). Por outro lado, o resíduo sólido originado da extração do alginato tem sido considerado promissor para remover íons metálicos de soluções aquosas, em função da sua

composição e de suas funções orgânicas, que são similares as das algas (hidroxilas, carboxilatos, sulfonato, aminas, etc.) (BERTAGNOLLI, 2013; COSTA *et al.*, 2016).

Cromo nos estados de oxidação +3 e +6 (BERTAGNOLLI; DA SILVA; GUIBAL, 2014), cobre (FREITAS; VIEIRA; SILVA, 2017, 2018), níquel (MOINO *et al.*, 2017, 2019), cádmio (NISHIKAWA; DA SILVA; VIEIRA, 2018), prata, zinco e chumbo (CARDOSO *et al.*, 2017, 2018) são alguns exemplos. Suzaki *et al.* (2017a) também exploraram a capacidade adsorptiva do resíduo para tratar soluções simples de cobre, níquel e zinco. A bioadsorção simultânea de cobre e níquel também foi investigada (SUZAKI *et al.*, 2017b).

Tendo em vista que, em geral, biomassas de algas e seus derivados apresentam afinidade para uma ampla gama de metais, podendo ser aplicável a sistemas complexos e competitivos, e que metais como cromo, níquel e zinco são facilmente encontrados juntos em efluentes industriais e águas pluviais, este estudo visou investigar a remoção destes metais pelo resíduo da extração de alginato da alga marrom *Sargassum filipendula*, espécie muito comum na costa brasileira (PAULA; OLIVEIRA FILHO, 1980). Além disso, não há estudos na literatura descrevendo a aplicação desta biomassa para bioadsorção multicompostos destes metais e os resultados obtidos podem contribuir para futuros estudos que busquem investigar a implementação do resíduo para a descontaminação de efluentes em maiores escalas.

O desenvolvimento do estudo foi dividido em cinco etapas gerais. A primeira envolveu a obtenção do resíduo para ser utilizado como bioadsorvente, incluindo a coleta da alga e extração do alginato. Num segundo estágio, a bioadsorção monocomposto do íon trivalente foi investigada pelos ensaios em batelada e em coluna de leito fixo, a fim de comparação com outros estudos envolvendo a remoção dos metais divalentes (Ni e Zn) também em sistema simples (CARDOSO, 2017; GONÇALVES, 2016). Ensaios de bioadsorção multicompostos foram realizados na terceira etapa, com aplicação de um planejamento de mistura do tipo *simplex-centroide* para investigar as proporções nas quais a capacidade total de remoção poderia ser melhorada, bem como os efeitos de interação entre os componentes das misturas. A quarta etapa englobou análises de caracterização do bioadsorvente antes e após o contato com os metais, permitindo compreender os diferentes sistemas adsorvente/adsorbato e os mecanismos envolvidos no processo. Ensaios de bioadsorção com efluentes reais foram realizados na quinta etapa, onde a aplicabilidade do resíduo para o tratamento de soluções não sintéticas pôde ser investigada. Os efluentes analisados foram coletados em quatro locais distintos de Estrasburgo, cidade localizada no nordeste da França: dois provenientes de uma planta de processamento de couro e dois coletados na rede pluvial da cidade.

Frente à possibilidade de reutilizar e valorizar o resíduo da extração de alginato da *S. filipendula*, este trabalho se justifica pelo desenvolvimento de nova alternativa para o tratamento de águas contendo os metais cromo, níquel e zinco utilizando uma fonte renovável e de baixo custo como bioadsorvente. O processo envolvido poderá possibilitar o tratamento e reciclo da água, a redução de custos operacionais e a minimização do volume de lodo gerado, contribuindo nos aspectos ambiental e econômico. Além disso, os resultados e as conclusões obtidos podem contribuir para futuras aplicações em escala ampliada para tratar efluentes reais policontaminados, refletindo com maior precisão a realidade das águas residuais.

1.2 Objetivos

1.2.1. Objetivo Geral

O trabalho teve como objetivo geral investigar o fenômeno de bioadsorção multicompostos dos metais cromo, níquel e zinco utilizando o resíduo sólido da extração de alginato da alga marrom brasileira *Sargassum filipendula*. Além do estudo da adsorção, este trabalho envolveu a caracterização do resíduo obtido pela extração antes e após o processo, permitindo compreender os mecanismos envolvidos.

1.2.2 Objetivos específicos

Objetivo (a): Verificar o rendimento de alginato extraído e a porcentagem de recuperação do resíduo sólido utilizado como bioadsorvente;

Objetivo (b): Compreender os mecanismos de transferência de massa e a natureza do processo de bioadsorção monocomposto de cromo(III) em batelada e em coluna de leito fixo;

Objetivo (c): Verificar os efeitos sinérgicos e/ou antagônicos das formulações das misturas formadas pelos metais estudados na variável resposta, com aplicação de planejamento de mistura no estudo cinético multicompostos;

Objetivo (d): Verificar os efeitos de interação entre os componentes das misturas;

Objetivo (e): Avaliar o efeito da temperatura na bioadsorção e a natureza do processo de bioadsorção multicompostos de cromo(III), níquel(II) e zinco(II) através do estudo de equilíbrio em batelada;

Objetivo (f): Compreender os mecanismos de transferência de massa do processo de bioadsorção multicompostos de cromo(III), níquel(II) e zinco(II) em coluna de leito fixo;

Objetivo (g): Aplicar modelos matemáticos de modo a compreender os mecanismos envolvidos;

Objetivo (h): Caracterizar o bioadsorvente e os complexos metal-bioadsorvente formados após os ensaios de bioadsorção mono e multicompostos para avaliar se o biomaterial tem potencial para ser aplicado para bioadsorção;

Objetivo (i): Avaliar o desempenho do resíduo na descontaminação de efluentes líquidos não sintéticos.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentadas a revisão bibliográfica e a fundamentação teórica dos tópicos abordados no desenvolvimento deste trabalho, com uma breve descrição dos metais tóxicos estudados, dando enfoque à utilização do resíduo da extração de alginato da alga *S. filipendula* como bioadsorvente. Foram introduzidos os conceitos dos modelos matemáticos a serem ajustados aos dados experimentais obtidos em batelada (cinética e equilíbrio) e em sistema contínuo (leito fixo), assim como os conceitos relacionados ao planejamento de mistura utilizado no estudo cinético multicompostos.

2.1 Problemática ambiental

Em geral, metais tóxicos podem ser definidos como elementos que possuem densidade superior a 5 g/cm^3 , sendo altamente nocivos aos seres vivos mesmo quando descartados em baixas concentrações, principalmente, por não serem biodegradáveis e apresentarem efeito cumulativo no ambiente (FEBRIANTO *et al.*, 2009; ULLAH *et al.*, 2015). Além disso, podem ser facilmente transferidos ao corpo humano pela pele, inalação ou ingestão, induzindo o desenvolvimento de doenças (ZHOU *et al.*, 2015). Cobre, cádmio, cromo, níquel, zinco, manganês e chumbo são exemplos dos metais considerados mais nocivos pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 2017).

Eles ocorrem naturalmente em sistemas aquáticos, devido a fenômenos de intemperismo de rochas e lixiviação. Entretanto, atividades antrópicas caracterizam as principais fontes de contaminação por metais tóxicos, podendo-se destacar a mineração, fabricação de bijuterias, tintas e pigmentos, processamento de couro (curtume), galvanoplastia, produção de baterias, entre outros (HE *et al.*, 2009).

Particularmente, o processo de galvanoplastia é dedicado ao tratamento de superfícies metálicas com materiais diversos, principalmente metálicos, e se destaca pelo significativo consumo de água e geração de grande volume de efluentes líquidos que provêm basicamente do descarte de banhos químicos e de águas de rinsagem (EYUPOGLU; KUMBASAR, 2015; MARTÍN-LARA *et al.*, 2014). Na China, por exemplo, a descarga anual de efluentes galvânicos excede 4 bilhões de toneladas, dentre as quais cerca de 80% são provenientes de águas de rinsagem (DAI *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2015). Na Europa, o volume de resíduos

galvânicos equivale a cerca de 1% do volume total de resíduos industriais gerados (DAYLAN; CILIZ; MAMMODOV, 2013).

A composição dos banhos de eletrodeposição depende do resultado almejado, podendo envolver metais comuns (como cromo, níquel e zinco), metais nobres (prata, ouro e paládio) ou uma combinação destes. Desta forma, efluentes galvânicos geralmente consistem em misturas complexas compostas por múltiplos íons metálicos em ampla faixa de concentração.

Frente à alta concentração de metais presente em banhos de eletrodeposição, ainda hoje, a precipitação alcalina tem sido o principal método de tratamento deste tipo de resíduo do processo antes do descarte no meio ambiente (EYUPOGLU; KUMBASAR, 2015). No entanto, apesar de reduzir a carga dos poluentes, a técnica pode apresentar limitações quanto à eficiência de remoção, dificultando o alcance dos limites máximos permitidos pelas agências reguladoras. Além disso, fatores externos, como águas provenientes de autoestradas e desgaste de tubulações, juntamente ao efeito cumulativo dos íons metálicos no ambiente, fazem com que a problemática de contaminação por metais tóxicos não se limite ao descarte direto e inadequado de efluentes industriais com alta carga inorgânica e alcance o sistema de tratamento de águas para consumo, viabilizando a aplicação de métodos mais efetivos para meios diluídos, como os chamados tratamentos terciários.

2.1.1 Cromo

O cromo (Cr) é o vigésimo primeiro elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo mais facilmente encontrado na natureza associado a outros elementos na forma de minerais, como a cromita (FeCr_2O_4) (TCHOUNWOU *et al.*, 2012). As principais reservas mundiais do mineral estão concentradas no Cazaquistão e na África do Sul, totalizando mais de 80% dos recursos mundiais de cromo. O Brasil dispõe de apenas 1%, dos quais cerca de 84% estão localizados na Bahia. Amapá e Minas Gerais contêm 12 e 4%, respectivamente (DNPM, 2014). A Organização Mundial da Saúde estima que cerca de 12 milhões de toneladas de cromita são mineradas por ano no mundo, dos quais aproximadamente 90% são destinados à metalurgia e 7% são utilizados na produção de químicos.

O metal pode existir com números de oxidação variando de +2 a +6, dentre os quais apenas o trivalente e o hexavalente são estáveis o suficiente para ocorrer em condições ambientes. Os estados intermediários Cr^{2+} , Cr^{4+} e Cr^{5+} são produtos instáveis das reações de

oxidação e redução que ocorrem entre as formas trivalente e hexavalente (BACHMANN *et al.*, 2010; MARKIEWICZ *et al.*, 2015).

Tais variações no estado de oxidação influenciam a toxicidade e as propriedades químicas do mesmo, podendo estas ser benéficas ou prejudiciais. O cromo(III) é considerado um elemento essencial aos mamíferos, contribuindo para o controle dos níveis de glicose e colesterol no sangue. Além disso, pode ser adicionado a uma série de suplementos alimentares, a fim de contribuir para o desenvolvimento dos músculos. Entretanto, embora seja relativamente inócuo, Cr(III) pode ser altamente tóxico aos seres vivos quando presente em altas concentrações. O cromo(VI) é a forma mais tóxica do metal, podendo causar câncer, náusea, diarreia, danos ao fígado, rins e pulmões, irritações na pele, entre outros (MIRETZKY; CIRELLI, 2010; MOHAN; AND; SINGH, 2005; MOHAN; PITTMAN, 2006).

Não apenas a toxicidade, mas a mobilidade do cromo depende do seu estado de oxidação. Compostos de cromo(VI) geralmente apresentam maior solubilidade em água e, conseqüentemente, maior mobilidade quando comparados às espécies trivalentes (KOTÁŠ; STASICKA, 2000). Entretanto, apesar de todos os danos causados, o Cr^{6+} pode ser facilmente reduzido para o estado trivalente através de matéria orgânica, desde que a capacidade de redução do ambiente não seja ultrapassada (CERVANTES *et al.*, 2001; SUWALSKY *et al.*, 2008).

2.1.2 Níquel

O níquel (Ni) é mais facilmente encontrado na forma de minerais, como garnierita, milerita e pentlandita $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$, sendo o último a principal fonte natural do metal, representando cerca de 90% da quantidade extraída mundialmente (KABATA-PENDIAS, 2011). As principais reservas estão contidas na Austrália, França, Rússia e Cuba representando aproximadamente 55% da produção mundial, enquanto o Brasil possui apenas 10% do total das reservas (DNPM, 2014).

Frente a sua resistência à corrosão, grande parte do níquel extraído no mundo é destinada à fabricação de aço inoxidável. Produção de baterias e pigmentos, mineração, cerâmicas e cunhagem de moedas constituem demais aplicações (SALEM; AWWAD, 2014).

Os efeitos adversos mais corriqueiros relacionados à exposição ao níquel e seus compostos são alergias, danos aos pulmões e um aumento considerável na incidência de

câncer. Dentre os compostos do metal, a carbonila de níquel é considerada sua forma mais tóxica por ser comprovadamente cancerígena e facilmente absorvida pela pele, podendo ser letal mesmo que seja por exposições curtas (SALEM; AWWAD, 2014; VIEIRA *et al.*, 2010). Apesar disso, o níquel é considerado um elemento essencial quando presente em baixas concentrações, podendo estar associado a funções específicas nos ossos, pele e fígado, além do controle do nível de glicose no sangue, e a possibilidade de ser incorporado em suplementos alimentares.

O metal ocorre principalmente na forma Ni^{2+} , mas os estados de oxidação +1, +3 e +4 também podem ocorrer.

2.1.3 Zinco

Amplamente utilizado em indústrias de galvanoplastia por permitir maior tempo de proteção à corrosão sem a necessidade de manutenções frequentes, o zinco (Zn) tem se destacado como a opção mais economicamente atrativa em relação a outros tipos de metais (PAŃCIKIEWICZ; TUZ; ZIELIŃSKA-LIPIEC, 2014). Demais aplicações incluem construção civil, indústria automobilística e de eletrodomésticos.

É considerado um elemento essencial ao crescimento, desenvolvimento e funcionamento do organismo, podendo estar envolvido em processos relacionados ao sistema imunológico, formação óssea e cicatrização, controle do diabetes, além de exercer atividade antioxidante. Entretanto, pode apresentar toxicidade quando presente em altas concentrações, causando diarreias, vômitos, irritabilidade e lesões no sistema respiratório como efeitos adversos mais frequentes (MAFRA; COZZOLINO, 2004).

Ocorre no ambiente na forma Zn^{2+} , sendo que as principais fontes naturais do metal incluem os minerais esfalerita, esmitsonita, hemimorfita, entre outros. Austrália, China, Peru e México concentram aproximadamente 50% das reservas mundiais, enquanto no Brasil, o Estado de Minas Gerais detém grande parte da produção nacional (DNPM, 2014).

Vários são os processos disponíveis para o tratamento de efluentes contaminados, como precipitação química (CHAUDHURI *et al.*, 2013), troca iônica (ALYÜZ; VELI, 2009; DIZGE; KESKINLER; BARLAS, 2009; KANG *et al.*, 2004), coagulação-floculação (PRICA *et al.*, 2015), separação por membranas (JUANG; SHIAU, 2000; WANG *et al.*, 2013), tratamentos biológicos, entre outros. No entanto, a aplicação de tais processos é por vezes restringida, seja por limitações técnicas ou econômicas. A aplicação direta de tratamentos

biológicos, por exemplo, se torna inviável devido à alta sensibilidade às características do efluente, como pH e carga de poluentes, enquanto a geração de grandes volumes de lodo tóxico, alto custo de operação e baixa eficiência quando metais estão presentes em baixas concentrações, constituem demais inconvenientes, tornando necessário o emprego de pós-tratamentos (KUMAR *et al.*, 2012; MARTÍN-LARA *et al.*, 2014; VEGLIO; BEOLCHINI, 1997; YAN; VIRARAGHAVAN, 2001). Neste contexto, a adsorção tem se destacado por ser uma técnica seletiva e eficiente para a remoção de metais tóxicos em baixas concentrações, permitindo atingir os limites exigidos pelas agências reguladoras (KUMAR *et al.*, 2012; MA *et al.*, 2015).

2.2 Bioadsorção

Conceitualmente, adsorção consiste em um processo de separação no qual certos componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente devido à diferença de concentração entre as duas fases. Por ser um fenômeno de superfície, sólidos que contêm grandes porções de superfície interna são considerados mais adequados ao processo. Neste cenário, a separação e adsorção de um determinado soluto presente em uma fase fluida pode ocorrer por diferenças na massa molar, raio iônico, polaridade, ou até mesmo pelo tamanho dos poros do adsorvente (MCCABE; SMITH, HARRIOTT, 1993; RUTHVEN, 1984).

Na discussão de fundamentos de adsorção, é comum distinguir entre fisissorção e quimissorção baseado nas forças de atração entre as espécies e os sítios do adsorvente. Em geral, sorção de natureza física possui principalmente interações que formam ligações fracas e de baixa energia que são facilmente rompidas (reversível), podendo formar mono ou multicamadas. Já na quimissorção, os componentes adsorvidos ficam fortemente presos à superfície do adsorvente através de ligações químicas covalentes (irreversível), com a formação de monocamadas apenas (RUTHVEN, 1984).

Determinadas características são necessárias para que um material possa ser considerado um adsorvente vantajoso e, dentre os adsorventes comerciais mais utilizados, sílica-gel e carvão ativado se destacam por apresentar estruturas altamente porosas que favorecem a adsorção. No entanto, materiais como argilas e zeólitas também são comumente aplicados (RUTHVEN, 1984).

Bioadsorção é o termo que descreve a remoção passiva de poluentes de águas residuais utilizando predominantemente biomassa inativa e não viva como adsorvente. Praticamente todo tipo de material biológico é capaz de realizar a bioadsorção, incluindo bactérias, fungos, leveduras, algas, resíduos de processos industriais e agrícolas, entre outros (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

O processo não é governado por apenas um mecanismo e pode ser de natureza física e/ou química, em que sua taxa de sorção é limitada pelos tipos de mecanismos envolvidos. Dentre estes, pode-se citar troca iônica, coordenação, complexação, quelação, adsorção por forças físicas e aprisionamento de íons em espaços da rede de polissacarídeos estruturais, que difere de acordo com o tipo e a origem da biomassa utilizada. Neste cenário, diferenças estereoquímicas nas estruturas polissacarídicas da parede celular podem alterar as características adsorptivas do material e comprometer seu desempenho no processo de bioadsorção. Como consequência, alguns tipos de materiais possuem afinidade por diversos íons metálicos, enquanto outros podem ser mais seletivos e específicos para certos tipos de metais (VOLESKY; HOLAN, 1995).

Além disso, outros fatores podem afetar o processo, incluindo dosagem de biomassa e dos íons metálicos em solução, pré-tratamentos físicos ou químicos da biomassa, pH, temperatura, agitação, presença de cátions ou ânions que podem se ligar aos sítios ativos do material adsorvente, entre outros (VOLESKY, 1990).

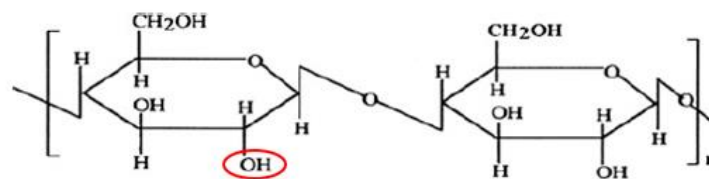
Particularmente, a bioadsorção de metais tóxicos por algas marinhas vem sendo extensivamente explorada e sua disponibilidade e abundância nos oceanos, além do rápido crescimento que permite a coleta em grandes quantidades, constituem os principais fatores para a sua utilização (CECHINEL *et al.*, 2016; SHENG *et al.*, 2004). O Brasil, por exemplo, possui um extenso litoral com águas adequadas para o cultivo de algas marinhas, onde espécies do gênero *Sargassum* (algas marrons) se destacam pela sua diversidade ao longo da costa, formando os chamados “bancos de *Sargassum*”. Além disso, o gênero constitui um importante componente da fauna marinha brasileira e pode chegar a representar mais de 70% da biomassa algal em certas áreas (PAULA, 1988; PAULA; OLIVEIRA FILHO, 1980).

A capacidade de sequestro de íons metálicos por algas marrons é atribuída à presença de grupos funcionais típicos provenientes de polissacarídeos naturais que compõem a parede celular. Basicamente, celulose, alginato e fucoídano (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003; VOLESKY; HOLAN, 1995). Entretanto, deve-se ressaltar que a presença destes componentes

não garante sua capacidade de sorção, dependendo de fatores, como o número e a acessibilidade dos sítios, a disponibilidade e a afinidade entre o bioadsorvente e os íons metálicos (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

Considerada como o principal componente estrutural, suportando e fortalecendo a parede celular, a celulose (Figura 1) é formada pela união de moléculas de glicose e pode representar até 20% do peso seco da alga. As hidroxilas são os grupos funcionais relacionados à sua presença na parede (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003).

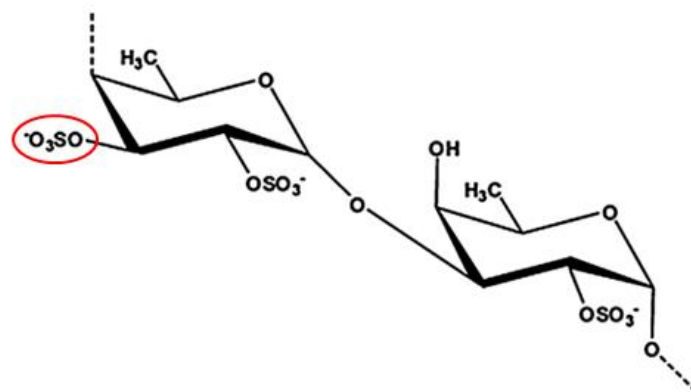
Figura 1: Estrutura química da celulose.



Fonte: adaptado de Chawla, Kanatt e Sharma (2014).

Fucoidanas (Figura 2) são polissacarídeos ramificados de éster de sulfato solúveis em água com significativa porcentagem de grupos sulfonato ($R\text{-OSO}_3^-$), que representam entre 5 e 20% do peso seco de algas marrons (DONER; WHISTLER, 1973). Seus grupos funcionais desempenham um papel secundário na adsorção, uma vez que representam cerca de 10% dos sítios ativos da alga (FOUREST; VOLESKY, 1996).

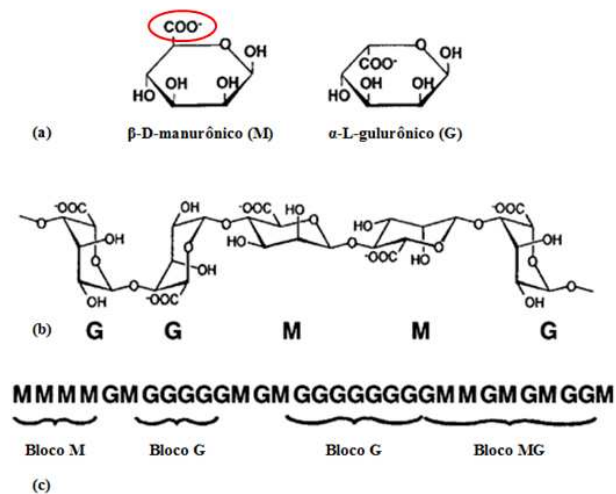
Figura 2: Estrutura química da fucoidana.



Fonte: adaptado de Pádua *et al.* (2015).

O alginato representa entre 10 e 40% do peso seco das algas marrons, dependendo da espécie, idade, estação do ano e origem da biomassa, e confere resistência mecânica e flexibilidade. É formado por ligações 1-4 de ácido β -D-manurônico (M) e ácido α -L-gulurônico (G) (Figura 3a), ligados covalentemente e arranjados em sequências ou blocos não regulares ao longo da cadeia, que podem ocorrer como $(-M)_n$, $(-G)_n$, e $(-MG)_n$, promovendo diferentes estruturas com diferentes propriedades físicas e reativas do biopolímero (Figuras 3b e 3c) (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003; DAVIS; VOLESKY; VIEIRA, 2000).

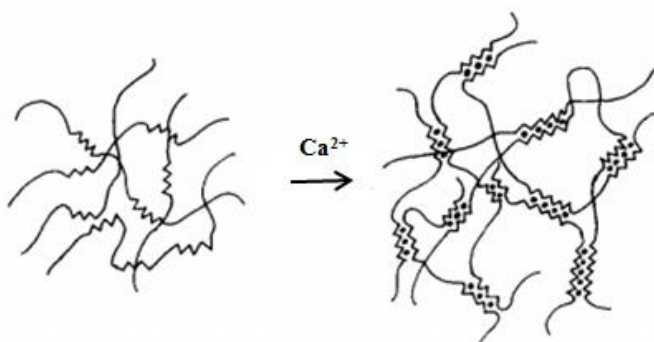
Figura 3: Estrutura do alginato: (a) monômeros M e G; (b) conformação da cadeia; (c) distribuição dos blocos.



Fonte: adaptado de Draget, Smidsrød e Skjåk-Bræk (2005).

Assim como sua presença na parede celular, a composição do alginato é comumente relacionada à capacidade adsorptiva das algas marrons, devido à presença de funções carboxilato que compreendem cerca de 70% dos sítios ativos para adsorção (COO^-) (DAVIS *et al.*, 2003). Assim como a porcentagem total de alginato, diferentes razões M:G ocorrem de acordo com a espécie, idade, estação do ano e origem da biomassa, e tais variações podem afetar a afinidade e a seletividade por íons divalentes, que se tornam mais expressivas com o aumento da quantidade de ácido gulurônico. Isto se deve à estrutura em “zig-zag” exibida por ácidos poligulurônicos que são capazes de acomodar mais facilmente íons divalentes através do alinhamento de duas cadeias de cavidade onde os íons fazem junção entre elas, formando uma estrutura denominada “caixa de ovos” (Figura 4). Além disso, as algas em geral possuem uma parede porosa e permeável aos íons metálicos (COMAPOSADA *et al.*, 2015; XIN *et al.*, 2016).

Figura 4: Representação da formação da estrutura “caixa de ovos”.



Fonte: adaptado de Christensen, Indergaard e Smidsrød (1990).

O alginato pode ser extraído e aplicado em diversos setores industriais, como alimentício, farmacêutico, têxtil e cosmético, devido à sua habilidade de gelificação, viscosidade e propriedades estabilizadoras (MCHUGH, 1987). Além disso, pesquisadores têm investigado o uso de blendas contendo alginato e sericina para incorporação de fármacos (VIDART *et al.*, 2018) e bioadsorção de metais tóxicos e nobres (DA SILVA *et al.*, 2016).

Geralmente, os processos de extração e purificação do alginato são baseados na conversão do alginato insolúvel presente na parede celular algal para uma forma solúvel (LARSEN *et al.*, 2003). No Brasil, em particular, embora a espécie de algas marrons *Sargassum filipendula* seja bastante abundante nas regiões Sudeste e Nordeste, seu potencial como fonte de alginato ainda não foi explorado de maneira comercial. Apesar disso, alguns pesquisadores aplicaram o método de extração proposto por McHugh (1987) e obtiveram resultados satisfatórios, dando início à uma série de pesquisas envolvendo tanto a biomassa de algas *S. filipendula*, quanto seus derivados (BERTAGNOLLI *et al.*, 2014b, 2014a; KLEINÜBING *et al.*, 2013).

Por outro lado, o resíduo sólido (RES) originado da extração de alginato da *S. filipendula* brasileira possui composição similar à da alga, contendo seus grupos funcionais típicos e podendo ser considerado promissor para bioadsorção. Dentre as funções ácidas características das algas, grupos carboxila, hidroxila, amina, alcoóis e sulfonato estão presentes no RES e atuam como principais responsáveis pela captura de metais tóxicos em soluções aquosas (COSTA *et al.*, 2016; BERTAGNOLLI, 2013; KLEINÜBING, 2009). No entanto, este subproduto do processo não possui valor agregado e aplicabilidade efetivamente

explorados, sendo normalmente aplicado na produção de ração animal e fertilizantes, ou até mesmo descartado no mar (MCHUGH, 1987).

Além de permitir seu reaproveitamento e valorização, o desenvolvimento de estudos que visem estabelecer a aplicação deste subproduto da extração de alginato como bioadsorvente para remoção de metais tóxicos pode trazer ganhos nos âmbitos ambiental e econômico. Diante disso, pesquisas têm sido realizadas empregando este biomaterial como adsorvente em batelada e/ou em modo contínuo, visando explorar as características adsorptivas do mesmo.

Por exemplo, a bioadsorção de cromo nas formas trivalente e hexavalente pela alga *Sargassum filipendula* e seus derivados (resíduo e alginato) foi investigada por Bertagnolli (2013), e segundo este as capacidades adsorptivas do resíduo e da alga *in natura* foram comparáveis, com alta afinidade pelo cromo, enquanto o alginato apresentou baixa interação com os íons do metal. Além disso, interações Cr-hidroxila, Cr-amina e Cr-sulfonato foram identificadas pela análise de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X.

Costa *et al.* (2016) caracterizaram o resíduo da extração de alginato antes do contato com soluções metálicas e verificaram que o biomaterial possui uma superfície rugosa com fissuras causadas pela remoção do alginato da parede celular. Por análise de microscopia eletrônica de varredura, os autores também reportaram a presença de elementos Ca, Na, K e Mg que são naturalmente encontrados em algas marrons ligados à funções carboxilato da parede celular, formando os chamados sais de ácido algínico. Na literatura, estes metais são associados ao caráter de trocador iônico de algas marinhas e a detecção destes no resíduo indica que o potencial trocador da biomassa não foi perdido após a extração de alginato. Através da técnica de espectroscopia de infravermelho, os autores também verificaram que ambos os biomateriais (alga e resíduo) apresentam composições similares, com a presença de grupos carboxila, hidroxila, amina, alcoólicos e sulfonato.

Considerando que os estudos pioneiros nos quais o método de extração proposto por McHugh (1987) foi aplicado revelaram que nem todo o alginato presente na parede celular das algas havia sido extraído, com porcentagens de remoção abaixo de 20 % (BERTAGNOLLI *et al.*, 2014b, 2014a; KLEINÜBING *et al.*, 2013), Costa *et al.* (2016) também caracterizaram e avaliaram o resíduo originado de uma segunda extração de alginato, obtendo 24 e 11% de rendimento nos dois ciclos de extração, respectivamente. Tal resultado corrobora as afirmações de que o resíduo ainda possui uma fração de alginato na sua

composição e, conseqüentemente, as características adsorptivas associadas à presença do biopolímero.

A afinidade do RES por diferentes metais tóxicos (Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn, Pb) também foi avaliada e reportada por Cardoso *et al.* (2016), sendo verificada alta afinidade para cádmio, cobre, cromo e prata, principalmente.

O sistema níquel-RES foi avaliado através de ensaios de adsorção em batelada e em leito fixo (GONÇALVES, 2016; MOINO *et al.*, 2017, 2019), revelando um processo de cinéticas rápidas e caráter endotérmico. Além disso, foi observado um pico de máxima adsorção relacionado ao mecanismo de troca iônica envolvendo o níquel e os íons leves presentes na composição do RES, ou seja, Ca, K, Mg e Na. Em relação aos ensaios em sistema dinâmico, condições de vazão e concentração foram avaliadas e uma maior eficiência na utilização da capacidade adsorptiva da coluna foi obtida empregando-se 0,5 mL/min e 1 mmol/L. Conclusões similares foram observadas para o sistema zinco-RES (CARDOSO, 2017; CARDOSO *et al.*, 2017), sendo reflexo das similares propriedades físico-químicas de ambos os íons divalentes (MALAMIS; KATSOU, 2013).

Em colaboração com a autora desta tese, Moino *et al.* (2019) também obtiveram as curvas de titulação ácida e básica do RES (potencial zeta) e reportaram o ponto isoelétrico obtido em 5,3. O gráfico adaptado é apresentado na Figura A1 (Anexo).

Diante das evidências de envolvimento do mecanismo de troca iônica quando o RES é aplicado para bioadsorção de metais tóxicos, Cardoso *et al.* (2017) obtiveram perfis cinéticos dos metais cádmio, cromo, níquel e zinco e confirmaram a troca iônica com os metais leves (Ca, K, Mg e Na), com maior participação do sódio.

Nishikawa (2017) avaliou o sistema cádmio-RES e observou um processo de natureza exotérmica que foi favorecido pela redução da temperatura, com maior participação do sódio no mecanismo de troca iônica. Já em sistema dinâmico, a remoção foi favorecida empregando-se 0,5 mL/min e 1,5 mmol/L.

A bioadsorção de prata e cobre pelo RES acidificado a partir de sistemas monocomposto também foi investigada (FREITAS, 2018; FREITAS; VIEIRA; SILVA, 2018). Os estudos revelaram cinéticas rápidas para o cobre (~ 60 min), enquanto o sistema prata-RES demandou mais tempo para atingir o equilíbrio (~ 300 min). As isotermas obtidas indicaram processos de natureza endotérmica e exotérmica para cobre e prata, respectivamente, e nos experimentos em sistema dinâmico maiores porcentagens de remoção foram atingidas empregando-se 0,5 mL/min e 1 mmol/L em coluna de viro (0,6 cm x 7 cm). O

envolvimento do mecanismo de troca iônica com intensa participação dos íons leves cálcio e sódio também foi revelado.

Aplicando o RES modificado por tratamento ácido para bioadsorção binária de cobre e níquel em batelada (cinética e equilíbrio), Suzaki *et al.* (2017b) observaram maior afinidade entre o bioadsorvente e os íons cobre. Por outro lado, a remoção de níquel foi inibida pela presença do cobre. Os resultados obtidos indicaram predominância de resistência à transferência interna e competitividade entre os metais.

Em coluna de leito fixo, Suzaki *et al.* (2017a) avaliaram a bioadsorção monocomposto de cobre, níquel e zinco pelo RES acidificado e reportaram alta eficiência de remoção, com a resistência à transferência de massa interna também atuando como etapa limitante

Com o objetivo de revelar se sua aplicação resultaria em ganhos ambientais em relação a adsorventes comerciais, Nishikawa, da Silva e Vieira (2018) analisaram o ciclo de vida do resíduo originado da extração de alginato da *S. filipendula* (RES) e compararam seu impacto ao do carvão ativado, considerando aspectos importantes como produção, transporte, eletricidade e o gerenciamento de resíduos. Os pesquisadores verificaram que, em geral, a utilização do RES causaria menores danos, indicando que o biomaterial pode ser considerado uma alternativa interessante e promissora a adsorventes convencionais.

Em situações ideais, espera-se que o adsorvente apresente uma remoção rápida e eficiente com a possibilidade de eluição dos metais adsorvidos, permitindo a reutilização do material adsorvente e a recuperação de metais de valor agregado. Diante disto, testes de adsorção e dessorção foram realizados em coluna de leito fixo para verificar a capacidade de regeneração e reutilização do resíduo da extração de alginato (RES). Utilizando CaCl_2 como eluente para o sistema níquel-RES, Gonçalves (2016) realizaram dois ciclos de adsorção/dessorção, ambos com 43 e 38% de remoção no primeiro e segundo ciclos, respectivamente. A mesma capacidade de reutilização do RES foi observada para os sistemas zinco-RES (Cardoso, 2017) e cádmio-RES (Nishikawa, 2017).

Conforme supracitado, o RES tem sido principalmente aplicado para a descontaminação de soluções sintéticas simples, contendo apenas um metal a ser adsorvido. Entretanto, o processo de remoção de um soluto a partir de sistemas complexos (misturas) pode ser afetado pelos efeitos de interação provenientes da competitividade entre os íons metálicos. Portanto, o estudo desenvolvido e apresentado nesta tese se destaca por envolver a bioadsorção multicompostos de metais tanto a partir de meios sintéticos, quanto de efluentes

reais, fornecendo informações relevantes a respeito da eficiência do biomaterial e dos mecanismos de transferência de massa.

2.2.1 Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção no tratamento de efluentes líquidos é de grande importância, uma vez que se refere a mudanças nas propriedades químicas ou físicas do processo com o tempo e fornece informações sobre o mecanismo de sorção e as etapas que controlam a transferência de massa durante o processo. A cinética pode ser controlada por diferentes etapas, incluindo processos de difusão e interação, que podem ser enumeradas e aplicadas à remoção dos íons metálicos (LEE *et al.*, 2001):

- Difusão dos íons do seio da solução ao filme adjacente à superfície do adsorvente;
- Difusão dos íons do filme adjacente à superfície do adsorvente;
- Difusão intraparticular que considera a transferência dos íons metálicos da superfície do adsorvente aos sítios ativos internos;
- Interações metal-adsorvente (adsorção dos íons metálicos nos sítios);

Modelos utilizados para prever o desempenho de adsorventes em batelada são geralmente baseados nos mecanismos de difusão, considerando tanto a difusão externa que descreve a taxa de transporte dos íons do seio da solução à superfície da partícula, quanto à resistência à difusão no sólido que descreve a taxa de transporte do soluto na partícula adsorvente, via transporte no poro ou na superfície (difusão intrapartícula) (HAND *et al.*, 1983; MCKAY *et al.*, 1984). Desta forma, cada um dos diferentes modelos considera uma cinética de reação controlada seja por difusão externa ou intrapartícula, ou uma combinação destas.

2.2.1.1 Pseudoprimeira e pseudossegunda ordem

Considerando que a cinética de adsorção seja principalmente controlada pela difusão externa, os modelos de Lagergren (1898) e Ho e McKay (1999), respectivamente pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, são detalhados nas equações a seguir. A relação de Lagergren permite avaliar a cinética de adsorção através da Equação 1, na qual k_1 se à

constante de taxa de adsorção pseudoprimeira ordem (1/min), q_{eq} e $q(t)$ representam a quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio e em cada tempo t (mmol/g), respectivamente.

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1 (q_{eq} - q(t)) \quad (1)$$

Na condição inicial $q(0) = 0$, a solução da Equação 1 é dada pela Equação 2:

$$q(t) = q_{eq}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

Baseado na capacidade de adsorção no equilíbrio e assumindo que a capacidade de sorção é proporcional ao número de sítios ocupados, o modelo cinético de pseudossegunda ordem pode ser escrito como segue, onde k_2 representa a constante de taxa de adsorção de pseudossegunda ordem (g/mmol.min).

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{eq} - q(t))^2 \quad (3)$$

Integrando e aplicando a condição inicial $q(0) = 0$, tem-se:

$$q(t) = \frac{q_{eq}^2 k_2 t}{q_{eq} k_2 t + 1} \quad (4)$$

2.2.1.2 Difusão intrapartícula

Quando a difusão ocorre no sólido, seja por transporte no poro ou na superfície, considera-se que a cinética de adsorção é controlada pela difusão intrapartícula. O modelo de Weber e Morris (1963) considera que a taxa de agitação é suficientemente alta de modo que a difusão é somente controlada pela transferência de massa intraparticular. No entanto, a equação prevê multilinearidade, com a adsorção ocorrendo em três etapas distintas: a primeira e mais nítida (difusão externa e adsorção na superfície) é muito rápida e pode ser negligenciada. Difusão intrapartícula representa a segunda etapa, enquanto a terceira se refere ao estágio de equilíbrio, no qual a difusão diminui devido à baixa concentração de adsorbato na solução e menos locais disponíveis para adsorção, até o sistema atingir o equilíbrio. Dentro da Equação 5, k_i é a constante de taxa de sorção na difusão intrapartícula (mmol/g.min^{0,5}).

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

O parâmetro k_i é característico do processo e pode ser obtido através do gráfico de q versus $t^{0,5}$ que fornece uma reta de inclinação k_i . Quando há a presença de multilinearidade, ou seja, mais de uma etapa limitante do processo, considera-se a ocorrência do caso específico representado pela Equação 6, na qual o valor de c fornece uma aproximação da espessura da camada limite (CHEN; WU; CHONG, 2003).

$$q(t) = k_i t^{0,5} + c \quad (6)$$

2.2.1.3 Boyd

Assumindo partículas uniformemente esféricas de raio r (cm) e a difusão intrapartícula como única etapa controladora do processo, Boyd, Adamson e Myers Jr. (1947) desenvolveram a Equação 8 para descrever a difusão das moléculas de adsorbato no sólido, na qual $F(t)$ é a fração de soluto adsorvida em um tempo t , e Bt é uma função de F , calculado como segue na Equação 7. Dentro das equações, $Bt = D_i \pi^2 t / r^2$.

$$F(t) = \frac{q(t)}{q_{eq}} = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \exp(-Bt) \quad (7)$$

$$Bt = -0,4977 - \ln(1 - F(t)) \quad (8)$$

Para obedecer à equação, os valores de B obtidos pela divisão de Bt pelo respectivo tempo de contato (sendo, $B = D_i \pi^2 / r^2$) devem ser constantes em toda a faixa de tempos estudada, assim como o coeficiente de difusão intrapartícula D_i . A verificação também pode ser feita a partir do gráfico de Bt versus t , no qual uma linha reta passando pela origem deve ser obtida, fornecendo um coeficiente angular B que não varia com F . Conhecendo o raio da partícula adsorvente, é possível calcular D_i (cm²/s) por meio da Equação 9 (BOYD; ADAMSON; MYERS JR., 1947; REICHENBERG, 1953):

$$D_i = \frac{r^2 B}{\pi^2} \quad (9)$$

2.2.1.4 Resistência à transferência de massa em filme externo

As seguintes suposições foram feitas no desenvolvimento do modelo: as partículas de adsorvente são esféricas, consistindo em uma superfície de adsorção uniforme; a concentração de soluto na solução é considerada homogênea devido à mistura uniforme; a difusão nos poros é negligenciada devido à consideração de adsorção na superfície; o equilíbrio entre o soluto na interface e aquele presente na partícula é estabelecido rapidamente; o volume do sistema permanece constante; e o processo de bioadsorção é isotérmico e pode ser caracterizado tanto por Langmuir quanto por Freundlich (PURANIK; MODAK; PAKNIKAR, 1999; PURANIK; PAKNIKAR, 1999).

Para estudos em batelada, onde o volume de solução não varia significativamente, a quantidade de soluto adsorvida pode ser determinada a partir da Equação 10, na qual q (mmol/g) é a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente, C (mmol/L) é a concentração de soluto em solução, V (L) é o volume de solução e m (g) representa a massa de adsorvente.

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (10)$$

A taxa de variação na concentração no seio do fluido é proporcional à força motriz necessária para que ocorra adsorção na superfície do adsorvente.

$$\frac{dC}{dt} = -k_{tm}(C - C_p) \quad (11)$$

Dentro da Equação 11, k_{tm} é o coeficiente de transferência de massa no filme externo (1/min) e C_p (mmol/L) representa a concentração de soluto na interface líquido-adsorvente.

Assumindo condições de equilíbrio na interface sólido-líquido, a Equação 16 que descreve a isoterma de Langmuir e é apresentada na seção 2.2.2.1 desta tese, se torna a Equação 12, onde q_{max} representa a capacidade máxima de adsorção (mmol/g) e K_L é a constante de Langmuir (L/mmol).

$$q = \frac{q_{max}K_L C_p}{1 + K_L C_p} \quad (12)$$

Diferenciando a Equação 12 em relação ao tempo e simplificando, obtém-se:

$$\frac{dq}{dt} = \left(\frac{dC_p}{dt} \right) \left[q_{max}K_L (1 + K_L C_p)^{-2} \right] \quad (13)$$

Esta, por sua vez, pode ser substituída na Equação 14, obtida pela combinação das Equações 10 e 11, gerando a Equação 15:

$$\frac{m}{V} * \frac{dq}{dt} = k_{tm}(C - C_p) \quad (14)$$

$$\frac{dC_p}{dt} = \frac{k_{tm}V}{mq_{max}K_L} (1 + C_p)^{-2} \cdot (C - C_p) \quad (15)$$

Então, as Equações 11 e 15 podem ser resolvidas simultaneamente considerando que no tempo inicial ($t = 0$), $C(t) = C_0$ e $C_p(t) = 0$.

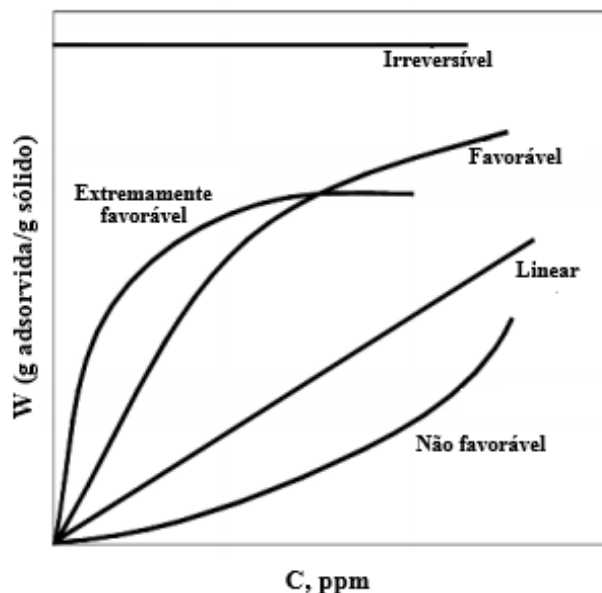
2.2.2 Equilíbrio de adsorção monocomposto

Isotermas de adsorção são utilizadas para representar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração na fase fluida à temperatura constante, quando o sistema atinge o equilíbrio (SUZUKI, 1990). Alguns tipos de isotermas comumente encontradas estão dispostas na Figura 5.

Isotermas do tipo linear se caracterizam pela proporcionalidade entre quantidade adsorvida e concentração do adsorbato no fluido. Consideradas do tipo favorável, isotermas convexas para cima apresentam capacidade de remoção relativamente alta, mesmo em condições de baixa concentração de adsorbato no meio. Quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo componente adsorvido, obtêm-se isotermas do tipo extremamente favorável. No caso de isotermas irreversíveis, a quantidade de material adsorvido é

independente da concentração, enquanto para isotermas não favoráveis a capacidade de remoção do soluto é relativamente baixa (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Figura 5: Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: adaptado de McCabe, Smith e Harriott (1993).

Apesar da complexidade do processo de bioadsorção de íons metálicos utilizando biomassa algal e seus derivados, isotermas de equilíbrio de adsorção podem ser descritas por equações que relacionam a quantidade de adsorbato removida e a concentração na fase fluida, quando o sistema atinge o equilíbrio (POZDNIAKOVA *et al.*, 2016; SUZUKI, 1990). As relações de equilíbrio para sistemas monocomposto são bem estabelecidas e expressas quantitativamente por vários de tipos de isotermas de adsorção.

2.2.2.1 Isoterma de Langmuir

Considerado o modelo mais simples para descrever a adsorção monocamada, a equação proposta por Langmuir (1918) considera que os íons são adsorvidos em um número bem definido de sítios, onde todos os sítios são energeticamente equivalentes e possuem apenas uma molécula de adsorbato por sítio, além de não haver interações entre íons adsorvidos e sítios vizinhos (RUTHVEN, 1984). A expressão do modelo de Langmuir para a adsorção em sistemas simples é dada pela Equação 16, na qual q_{eq} é a quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente, no equilíbrio (mmol/g), q_{max} representa a

quantidade máxima de material adsorvido por unidade de massa de adsorvente para formar uma monocamada completa de adsorção (mmol/g), C_{eq} é a concentração de íons metálicos na fase líquida, no equilíbrio (mmol/L), e K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir (L/mmol).

$$q_{eq} = \frac{q_{max}K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (16)$$

Os parâmetros K_L e q_{max} têm significado físico, podendo refletir a natureza do material adsorvente e ser utilizados para comparar o desempenho da bioadsorção. O primeiro representa a razão entre a taxa de adsorção e dessorção, em que valores elevados deste indicam forte afinidade entre os íons metálicos e os sítios do adsorvente, enquanto q_{max} representa o número total de sítios disponíveis no sólido adsorvente (KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998). Para caracterizar a forma e o tipo de isoterma, pode-se avaliar a constante adimensional R_L calculada pela Equação 17: desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) e irreversível ($R_L = 0$) (MALKOC; NUHOGLU, 2005). A concentração inicial mais alta de adsorção utilizada no estudo é representada por C_0 (mmol/L).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (17)$$

2.2.2.2 Isoterma de Freundlich

Originalmente de natureza empírica, o modelo de equilíbrio proposto por Freundlich é aplicável a sistemas caracterizados pela heterogeneidade e pela formação de multicamadas na superfície do adsorvente, já que a equação não prevê a saturação do mesmo (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003; FEBRIANTO *et al.*, 2009). A isoterma está representada na Equação 18, onde K_F [(mmol/g)(L/mmol)^{1/n}] é uma constante relacionada à capacidade de adsorção e n representa a intensidade de adsorção. Em média, adsorção favorável tende a ter valores de n entre 1 e 10, em que maiores valores (ou menores valores de $1/n$) implicam fortes interações adsorvente-metal. Por outro lado, a remoção é considerada desfavorável se a constante adimensional apresentar valores inferiores a 1 (ou $1/n$ maior que 1). No caso de n igual a 1, há uma relação linear onde todos os sítios de adsorção são energeticamente idênticos (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

$$q_{eq} = K_F(C_{eq})^{1/n} \quad (18)$$

2.2.2.3 Isoterma de Dubinin-Radushkevich

Comumente utilizada para avaliar a natureza da adsorção, a isoterma de Dubinin-Radushkevich (Equação 19) é baseada na teoria do Potencial de Polanyi assumindo energias de superfície heterogêneas. Dentro da equação, β (mol^2/J^2) é a constante relacionada à energia média de adsorção e ε (J/mol) representa o potencial de adsorção, calculado pela Equação 20. A constante de gases ideais é representada por R (J/mol.K), T é a temperatura (K), e C_s (mmol/L) representa a solubilidade do adsorbato em água (FEBRIANTO *et al.*, 2009; YANG; XING, 2010).

$$q_{eq} = q_{max} \exp(-\beta\varepsilon^2) \quad (19)$$

$$\varepsilon = -RT \ln\left(\frac{C_{eq}}{C_s}\right) \quad (20)$$

O ajuste não linear do gráfico de q_{eq} versus ε^2 fornece os valores de q_{max} e β . A relação representada pela Equação 21 pode ser utilizada para correlacionar os valores de energia média de adsorção (E) (kJ/mol) à constante β . Dependendo da magnitude de E , o processo de adsorção pode envolver troca iônica, formando ligações fortes provavelmente de natureza química ($8 < E < 16 \text{ kJ/mol}$), ou pode ser considerado de natureza física ($E < 8 \text{ kJ/mol}$) (BAKATULA *et al.*, 2014; ÇABUK *et al.*, 2007; TRAN; YOU; CHAO, 2016).

$$E = (2\beta)^{-0,5} \quad (21)$$

2.2.3 Estudo termodinâmico

A avaliação de grandezas termodinâmicas como variação da energia de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) fornece informações importantes para a caracterização do processo de sorção. Nesta etapa, a variação da energia de Gibbs é um fator crítico para determinar o grau de espontaneidade do processo, em que valores negativos de ΔG indicam

adsorção energeticamente favorável. A variação de entalpia permite avaliar se o sistema é endotérmico ou exotérmico, em que adsorção de natureza exotérmica apresenta valores negativos de ΔH . Com relação à variação de entropia, Srivastava, Tyagi e Pant (1989) relacionam valores positivos com a existência de afinidade entre os íons e o adsorvente.

Uma constante de equilíbrio adimensional (K_C) é necessária para obtenção de tais grandezas termodinâmicas. No caso da isoterma de Freundlich, a constante de equilíbrio K_C pode ser calculada pelos parâmetros do modelo de Freundlich, K_F e n . A Equação 22 apresenta o cálculo de K_C , em que a constante de Freundlich deve ser utilizada com unidade $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$ e a massa específica da água (ρ) em g/L (GHOSAL; GUPTA, 2015). Como a unidade de K_F é dependente das unidades utilizadas para concentração na fase líquida, C (mg/L ou mmol/L), e na fase sólida, q (mg/g ou mmol/g), a conversão apresentada na Equação 23 pode ser necessária, onde MM representa a massa molar do adsorbato (TRAN; YOU; CHAO, 2016).

$$K_C = K_F (1000\rho) \left(\frac{1}{\rho/1000} \right)^{(1-1/n)} \quad (22)$$

$$K'_F = \left[\frac{\text{mg}}{\text{g}} \frac{\text{L}^{1/n}}{\text{mg}^{1/n}} \right] = K_F \left[\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \frac{\text{L}^{1/n}}{\text{mmol}^{1/n}} \right] MM \left[\frac{\text{mg}}{\text{mmol}} \right]^{(1-1/n)} \quad (23)$$

Definido na Equação 24, o coeficiente de distribuição (K_d) ou constante de Henry, como é chamado, também pode ser utilizado para o cálculo da constante K_C . Para cada temperatura avaliada, o valor de K_C é fornecido pelo ajuste linear do gráfico $\ln(q_{eq}/C_{eq})$ versus C_{eq} e extrapolação C_{eq} para zero. Fundamentalmente, a Equação 24 pode derivar das isotermas de Freundlich e de Langmuir. Em situações de $n = 1$, obtém-se a forma linearizada da isoterma de Freundlich e K_F se torna a constante de Henry (K_H), e quando a concentração de adsorbato é muito baixa, a isoterma de Langmuir se torna a equação de Henry, onde $K_L = K_H$ (TRAN; YOU; CHAO, 2016).

$$K_d = \frac{q_{eq}}{C_{eq}} \quad (24)$$

Entretanto, no método acima, o coeficiente K_d não é adimensional, sendo necessária a modificação apresentada na Equação 25, com a massa específica da água (ρ) em mmol/L (MILONJIĆ, 2009).

$$K'_d = K_d[L/mmol]\rho [mmol/L] \quad (25)$$

A constante de equilíbrio K_C está relacionada à variação da energia de Gibbs através da Equação 26, enquanto a relação entre ΔG , ΔH e ΔS é descrita pela Equação 27. Desta forma, a bem conhecida equação de van't Hoff pode ser obtida combinando-se ambas as equações e assumindo concentrações suficientemente baixas, nas quais a Lei de Henry é válida. Dentro das equações, R (8,314 J/mol.K) é a constante universal dos gases e T (K) é a temperatura.

$$\Delta G = -RT \ln K_C \quad (26)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (27)$$

$$\ln K_C = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (28)$$

O gráfico de $\ln(K_C)$ versus $1/T$ fornece os coeficientes angular ($-\Delta H/R$) e linear ($\Delta S/R$) que podem ser utilizados para a estimativa dos valores de ΔH e ΔS no intervalo de temperatura estudado.

2.2.4 Equilíbrio de adsorção multicompostos

Apesar de bastante difundidos na literatura, os modelos de equilíbrio já mencionados não são adequados para descrever dados de adsorção multicompostos. Diante disso, diversas equações têm sido propostas para prever o equilíbrio e a adsorção competitiva de um dado sistema. Estas isotermas variam de modelos simples relacionados apenas a parâmetros de isotermas individuais, a modelos mais complexos que relacionam parâmetros de interação entre os íons do sistema (LUNA *et al.*, 2010). Entretanto, devido à maior capacidade de

predição de adsorção em sistemas competitivos, apenas modelos de equilíbrio referentes ao segundo conjunto citado serão utilizados neste estudo.

2.2.4.1 Equação Estendida de Langmuir

Baseada em parâmetros referentes ao conjunto de dados de sistemas multicompostos, a Equação Estendida de Langmuir foi desenvolvida sob o conceito da isoterma simples de Langmuir, assumindo uma superfície uniforme em que todos os sítios são equivalentes, sem interação entre a molécula de adsorbato e o sítio adjacente. Dentro do modelo, teoricamente o único q_{max} predito pela equação deve ser sempre o mesmo independentemente do sistema estudado, já que o número e o tipo de sítios presentes na superfície do adsorvente não mudam. Os parâmetros q_{max} (mmol/g) e $K_{L,i}$ (L/mmol) são obtidos a partir do ajuste da Equação 29, em que $K_{L,i}$ é o parâmetro que representa a afinidade entre o metal i e o adsorvente (APIRATIKUL; PAVASANT, 2006; CHONG; VOLESKY, 1995; PAGNANELLI; ESPOSITO; VEGLIÒ, 2002).

$$q_{eq,i} = \frac{q_{max}K_{L,i}C_{eq,i}}{1 + \sum_{j=1}^n K_{L,j}C_{eq,j}} \quad \text{para } i \text{ e } j = 1, \dots, n \quad (29)$$

2.2.4.2 Langmuir Competitivo Modificado

No intuito de eliminar a inconsistência termodinâmica da Equação 29, na qual o parâmetro q_{max} é único e idêntico para todos os tipos do sistema, o modelo de Langmuir competitivo modificado foi desenvolvido considerando que há competição e sítios com afinidades diferentes por cada íon metálico (RUTHVEN, 1984). Desta forma, o modelo fornece valores distintos de q_{max} para cada composto da mistura. Os parâmetros $q_{max,i}$ e $K_{L,i}$ são obtidos a partir do ajuste da Equação 30.

$$q_{eq,i} = \frac{q_{max,i}K_{L,i}C_{eq,i}}{1 + \sum_{j=1}^n K_{L,j}C_{eq,j}} \quad \text{para } i \text{ e } j = 1, \dots, n \quad (30)$$

2.2.4.3 Langmuir não Competitivo

Baseado na hipótese de que dois cátions podem ocupar o mesmo sítio de adsorção simultaneamente, o modelo de Langmuir não Competitivo (Equação 31) é outra variação da isoterma de Langmuir. Todos os parâmetros são obtidos pelo ajuste dos dados de sorção simultânea (APIRATIKUL; PAVASANT, 2006).

$$q_{eq,i} = q_{max} \left(\frac{K_{L,i}C_{eq,i} + K_{L,ijk}C_{eq,i}C_{eq,j}C_{eq,k}}{1 + K_{L,i}C_{eq,i} + K_{L,j}C_{eq,j} + K_{L,k}C_{eq,k} + K_{L,ijk}C_{eq,i}C_{eq,j}C_{eq,k}} \right) \text{ para } i \neq j \neq k$$

$$= 1, \dots, n \quad (31)$$

2.2.4.4 Langmuir-Freundlich

Devido ao limitado sucesso das equações de Langmuir na predição de dados de adsorção competitiva, a expressão de Freundlich pode ser introduzida a fim de tentar minimizar tais limitações. Desta forma, o modelo de Langmuir-Freundlich (Equação 32) é obtido, no qual todos os parâmetros são baseados em dados de sorção multicompostos (LUNA *et al.*, 2010; RUTHVEN, 1984).

$$q_{eq,i} = \frac{q_{max}K_{LF,i}C_{eq,i}^{1/n_i}}{1 + \sum_{j=1}^n K_{LF,j}C_{eq,j}^{1/n_j}} \quad \text{for } i \text{ e } j = 1, \dots, n \quad (32)$$

Dentro da equação, os parâmetros $k_{LF,i}$ e n_i têm significados similares àqueles das isotermas simples de Langmuir e Freundlich, respectivamente, onde o primeiro se refere à intensidade das interações adsorvente-adsorbato, e o segundo mede a heterogeneidade e favorabilidade do processo (SEOLATTO *et al.*, 2014).

2.2.5 Adsorção em Sistema Dinâmico

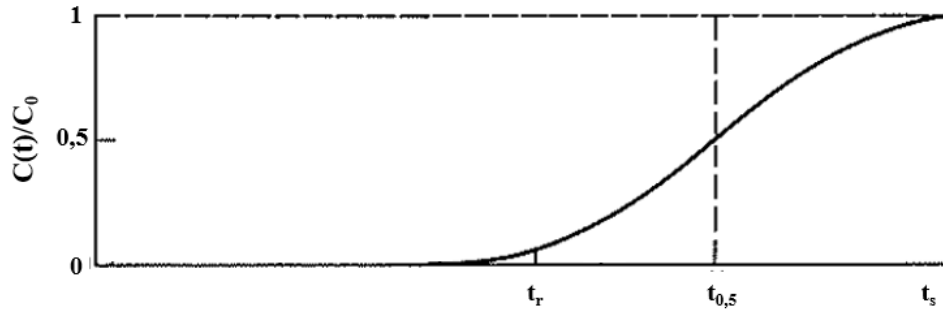
Estudos de adsorção em batelada são mais simples de ser executados e fornecem informações cruciais que permitem uma maior compreensão do sistema adsorvente-adsorbato. Entretanto, experimentos em coluna de leito fixo conduzidos em sistema dinâmico (contínuo)

têm bastante demanda e são realizados no intuito de obter um perfil concentração-tempo (ou curva de ruptura) e calcular a capacidade máxima de adsorção do adsorvente. Os resultados refletem melhor as características de processos industriais, nos quais grandes volumes de efluentes contaminados são gerados continuamente, e podem ser utilizados no projeto e operação de colunas de adsorção em grande escala. Além disso, o processo envolve a saturação ao longo da coluna em relação ao tempo, espaço e comprimento da mesma, simultaneamente, enquanto que, nos experimentos em batelada, os parâmetros variam somente com o tempo (VOLESKY, 2001).

No processo de adsorção, as concentrações na fase fluida e na fase sólida variam tanto com o tempo quanto com a posição na coluna. Quando a alimentação é iniciada, a maior parte da transferência de massa ocorre na entrada do leito, onde o fluido entra em contato com o bioadsorvente. A princípio, o sólido não contém o adsorbato e, portanto, a concentração deste no fluido decresce exponencialmente a zero antes de alcançar o final da coluna. Com o tempo, a região inicial do leito torna-se saturada, fazendo com que a adsorção ocorra de forma ascendente ou descendente em direção ao interior do leito, de acordo com a fluidodinâmica do sistema. Com isso, pode-se definir a região de maior gradiente de concentração, ou seja, a região ativa do leito como zona de transferência de massa (*ZTM*) (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

A concentração da solução metálica é monitorada constantemente na saída da coluna e a partir dos perfis de concentração ao longo do comprimento da mesma é possível elaborar uma curva de ruptura que representa a concentração relativa ($C(t)/C_0$) versus tempo para a solução que deixa o leito. Figura 6 representa uma curva de ruptura em fluxo ascendente, que oferece vantagens em relação ao descendente por reduzir a formação de caminhos preferenciais e promover maior contato entre a fase fluida e o sólido. Inicialmente, a concentração de saída é praticamente nula, aumentando à medida que a coluna se aproxima da saturação. Quando $C(t)/C_0$ atinge um valor limitante aceitável, geralmente 0,05, tem-se o ponto de ruptura da coluna, caracterizado por um tempo de ruptura (t_r). A partir deste ponto, a concentração passa a crescer acentuadamente até atingir metade da concentração de entrada no leito, no tempo $t_{0,5}$. Posteriormente, cresce mais lentamente até atingir a saturação ($C(t)/C_0 = 1,0$), no tempo de saturação t_s (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Figura 6: Representação de uma curva de ruptura em fluxo ascendente.



Fonte: adaptado de McCabe, Smith e Harriott (1993)

A partir das curvas de ruptura obtidas, é possível calcular a capacidade de remoção do sólido adsorvente através dos parâmetros q_s e q_r (mmol/g), calculados pelas Equações 33 e 34, respectivamente. O primeiro, também chamado de capacidade de sorção estequiométrica, representa a quantidade de adsorbato removida até a saturação do leito, enquanto o segundo se refere à quantidade útil removida até a ruptura. Dentro das equações, Q é a vazão volumétrica da solução (mL/min), C_0 é a concentração inicial de adsorbato no leito (mmol/L), $C(t)$ representa a concentração de adsorbato na solução no instante t (mmol/L), m é a massa seca de adsorvente (g), enquanto t_s e t_r são, respectivamente, os tempos de saturação (ou tempo estequiométrico) e ruptura determinados experimentalmente (min).

$$q_s = \frac{C_0 Q}{m} \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) dt \quad (33)$$

$$q_r = \frac{C_0 Q}{m} \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) dt \quad (34)$$

Apesar de ser facilmente obtido experimentalmente através das curvas de ruptura, o tempo estequiométrico também pode ser calculado pelos princípios e dados obtidos em batelada, utilizando-se parâmetros como velocidades superficial (u_0) e intersticial (u_i), e capacidade máxima de adsorção (q_{max} ou K_F) fornecida pelo ajuste dos dados de equilíbrio. No entanto, quando se trata de sistemas dinâmicos de adsorção, aplicar equações que envolvam estados de equilíbrio pode levar a conclusões equivocadas, sendo, portanto, mais adequado extrapolar os dados de sorção laboratoriais obtidos em sistema contínuo, aplicando modelos matemáticos. As Equações A1-A4 necessárias para o cálculo do t_s teórico a partir

dos dados de sorção obtidos em batelada são apresentadas na seção Apêndice I (BARBOSA, 2015).

A altura da zona de transferência de massa (h_{ZTM}) indica se a capacidade de adsorção do sólido está sendo utilizada de maneira eficiente, sendo que uma ZTM estreita implica maior eficiência até o ponto de ruptura e, conseqüentemente, redução de custos com regeneração (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). Equação 35 fornece o valor de h_{ZTM} do sistema (cm), em que h_L corresponde à altura do leito (cm).

$$h_{ZTM} = h_L \left(1 - \frac{q_r}{q_s} \right) \quad (35)$$

As porcentagens de remoção obtidas até a ruptura (Rem_r) e saturação total ($\%Rem_s$) do leito são calculadas a partir das Equações 36 e 37, respectivamente.

$$\%Rem_r = \left(\frac{q_r m}{C_0 Q t_r} \right) 100 \quad (36)$$

$$\%Rem_s = \left(\frac{q_s m}{C_0 Q t_s} \right) 100 \quad (37)$$

2.2.5.1 Modelo de Thomas

O modelo de Thomas é um dos mais gerais e amplamente utilizados para prever curvas de ruptura. A equação assume que a dispersão axial dentro da coluna é insignificante, e que a cinética de sorção segue a reação de pseudosegunda ordem que se reduz à isoterma de Langmuir, no equilíbrio (THOMAS, 1944). A derivação baseada na cinética de reação de segunda ordem constitui a principal fraqueza do modelo e pode gerar discrepâncias quando este método é aplicado, já que o processo de adsorção também pode ser afetado pela transferência de massa entre as fases. A expressão é como segue, em que C_0 (mmol/L) é a concentração da solução na entrada do leito, k_{Th} é a constante cinética de adsorção (L/mmol.min), q_{Th} representa a capacidade máxima de adsorção predita pelo modelo de Thomas (mmol/g), m (g) é a massa de adsorvente, e t (min) representa o tempo.

$$\frac{C(t)}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}q_{Th}m}{Q} - k_{Th}C_0t\right)} \quad (38)$$

2.2.5.2 Modelo de Yan

O modelo desenvolvido por Yan, Viraraghavan e Chen (2001) minimiza os erros de predição nos pontos iniciais e finais da curva de ruptura, como os encontrados pela aplicação dos modelos de Thomas. O modelo é descrito pela Equação 39, na qual b_Y (L) e a_Y são parâmetros fornecidos pelo ajuste. A capacidade máxima de adsorção do adsorvente (q_Y) pode ser calculada a partir do valor de b_Y através da Equação 40, em que q_Y é expresso em mmol/g.

$$\frac{C(t)}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Qt}{b_Y}\right)^{a_Y}} \quad (39)$$

$$b_Y = \frac{q_Y m}{C_0} \quad (40)$$

2.2.5.3 Modelo de Yoon-Nelson

Yoon e Nelson (1984) desenvolveram uma equação relativamente simples, pois não requer dados detalhados sobre as características do adsorbato, o tipo de adsorvente e as propriedades físicas do leito de adsorção. Equação 41 representa o modelo, em que k_{YN} (1/min) é a constante de adsorção e τ (min) é o tempo necessário para a saturação de 50% do adsorvente. A capacidade máxima de adsorção q_{YN} (mmol/g) pode ser calculada pela Equação 42:

$$\frac{C(t)}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_{YN}(\tau - t))} \quad (41)$$

$$q_{YN} = \frac{\tau C_0 Q}{m} \quad (42)$$

2.3 Planejamento de Mistura

Planejamentos de mistura apresentam uma diferença importante em relação aos demais, pois permitem investigar a influência das proporções de cada componente nas propriedades da mistura e, conseqüentemente, na variável resposta, em vez de seus valores absolutos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). Considerando que estudos de adsorção multicompostos buscam pela maximização da capacidade de adsorção ou pela máxima remoção de um determinado composto sem alterar o volume total da mistura, este tipo de planejamento pode contribuir de maneira expressiva para a compreensão e/ou potencialização do sistema adsorvente-metais baseando-se apenas na variação da composição da solução.

Para alterar a formulação de uma mistura de q componentes (fatores) e seu efeito na variável resposta, as novas proporções de cada fator devem ser não negativas e obedecer à Equação 43, onde x_i representa a proporção do i -ésimo componente e o espaço amostral fica restrito a um espaço chamado *simplex*.

$$\sum_{i=1}^q x_i = 100\% = 1 \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, q \quad (43)$$

Observa-se que, devido à restrição imposta pela Equação 43, os fatores são linearmente dependentes, de forma que a alteração na proporção de um componente acarreta alterações nas proporções dos demais elementos da mistura. Para misturas binárias, a Equação 43 é reduzida, obtendo-se a Equação 44, enquanto sistemas compostos por 3 fatores são representados pela Equação 45.

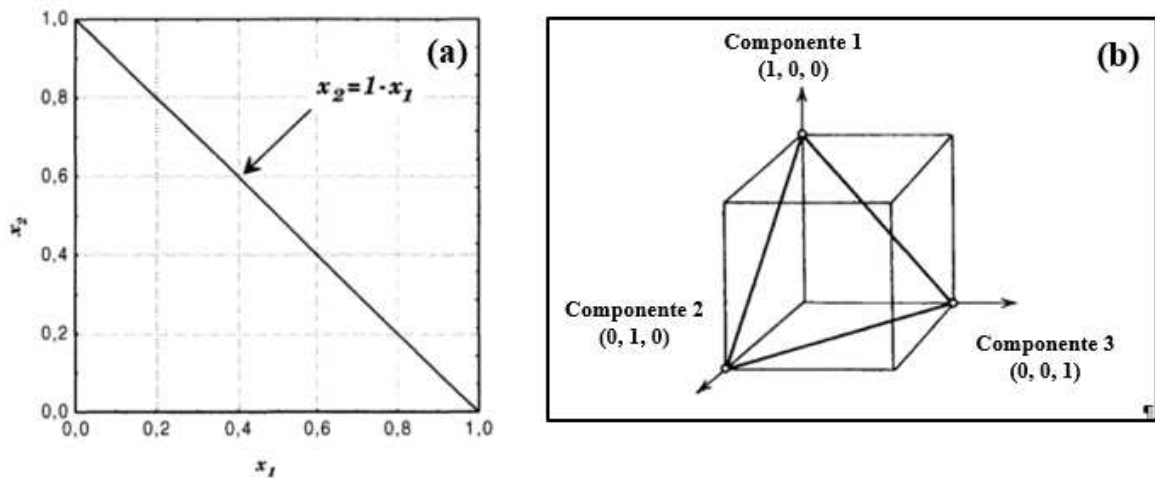
$$x_1 + x_2 = 1 \quad (44)$$

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (45)$$

A mistura de dois componentes é representada por uma reta ($x_2 = 1 - x_1$) sobre a qual os pontos referentes a todas as possíveis combinações entre tais fatores encontram-se localizados (Figura 7a). Por outro lado, a restrição imposta pela Equação 45 define a região experimental do sistema ternário como um triângulo equilátero inscrito em um cubo, no qual

os vértices representam as proporções de cada componente na sua totalidade (Figura 7b) e todos os pontos experimentais devem estar contidos sobre a linha ou dentro do triângulo, formando misturas compostas por um elemento puro ou por interações binárias e ternárias entre os mesmos. Deste modo, os pontos contidos no interior do triângulo representam as misturas, nas quais nenhum dos componentes está ausente ($x_1 > 0$, $x_2 > 0$ e $x_3 > 0$) (CORNELL, 2002).

Figura 7: Espaço *simplex* para sistemas (a) binários e (b) ternários.



Fonte: adaptado de Barros Neto, Scarminio e Bruns (2001).

Assim, uma mistura de q componentes cujos experimentos representem um modelo polinomial de grau m no espaço *simplex* com pontos uniformemente arranjados possui um planejamento de rede denominado rede *simplex-lattice* $\{q, m\}$, no qual as proporções assumidas para cada componente correspondem a $m + 1$ valores de 0 a 1, conforme expresso pela Equação 42 (SCHEFFÉ, 1958).

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, 1 \quad (46)$$

Para modelar misturas de q componentes, a função polinomial geral de grau m $\{q, m\}$ tem a seguinte forma, na qual β representam os coeficientes do modelo enquanto x_i, x_j e x_k representam as proporções das variáveis de entrada (SCHEFFÉ, 1958):

$$\hat{Y} = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i \leq j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i \leq j \leq k \leq q} \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \dots + \sum_{i \leq i_1 \leq i_2 \leq \dots \leq i_n \leq q} \beta_{i_1 i_2 \dots i_n} x_{i_1} x_{i_2} \dots x_{i_n} \quad (47)$$

Desta forma, a Equação 43 pode ser simplificada de acordo com a rede *simplex* $\{q, m\}$ analisada. Se $m = 1$ e $q = 3$, obtém-se o modelo aditivo, ou linear, que representa a forma mais simples do polinômio geral (Equação 48). Caso o modelo linear não se mostre satisfatório, pode-se tentar ajustar um modelo quadrático ($m = 2$), que consiste no modelo linear acrescido de termos cruzados que descrevem as interações entre dois componentes (Equação 49). Entretanto, efeitos não aditivos envolvendo a presença simultânea de três componentes podem ocorrer, fazendo com que um modelo que contenha termos cúbicos seja mais adequado. Diante disso, se $m = 3$, obtém-se o modelo cúbico completo apresentado na Equação 50, na qual γ_{12} , γ_{13} e γ_{23} podem ser chamados de coeficientes cúbicos do sinergismo binário entre os componentes (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; SCHEFFÉ, 1958).

$$\hat{Y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 \quad (48)$$

$$\hat{Y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (49)$$

$$\hat{Y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \gamma_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + \gamma_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \gamma_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (50)$$

O número de experimentos a ser explorado em um planejamento de mistura depende tanto da quantidade de fatores analisados quanto do modelo polinomial através do qual é feito o ajuste dos resultados experimentais (CORNELL, 2002). Desta forma, como a Equação 50 possui dez termos, no mínimo dez experimentos seriam necessários para determinar os valores de todos os seus coeficientes, o que para muitas práticas pode ser um exagero ou até mesmo inviável. Eliminando os termos γ_{12} , γ_{13} e γ_{23} , obtém-se o modelo cúbico especial (Equação 51), que possui apenas um termo a mais que o modelo quadrático e, portanto, só precisa de um ensaio adicional.

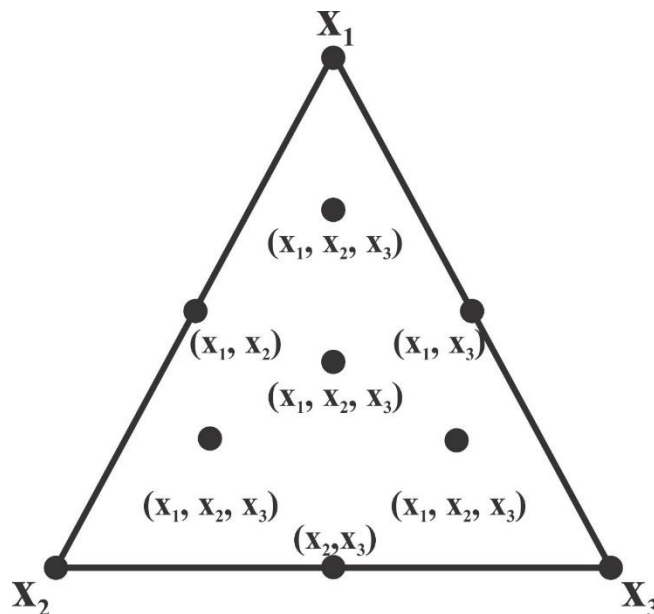
$$\hat{Y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_1 x_2 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (51)$$

Este termo cúbico adicional pode ser obtido inserindo ao planejamento de experimentos um ponto central que corresponde à mistura ternária em partes iguais (Equação 52). Desta forma, obtém-se o planejamento de mistura *simplex-centroide* (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

$$(x_1, x_2, x_3) = \left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right) \quad (52)$$

Outra variação deste tipo de planejamento experimental, consiste na inserção de outros três pontos adicionais igualmente espaçados no *simplex*, a fim de identificar com maior precisão os efeitos de interação (sinérgicos e/ou antagônicos) envolvidos no processo (Figura 8).

Figura 8: Espaço *simplex-centroide* com três pontos adicionais.



Considerando que cromo, níquel e zinco são metais tóxicos comumente encontrados em efluentes galvânicos compondo misturas (INEA, 2013), assim como em águas pluviais devido ao acúmulo no ambiente ou até mesmo ao desgaste de tubulações, um planejamento de mistura *simplex-centroide* com três pontos adicionais foi utilizado no estudo cinético desta tese, a fim de identificar os efeitos sinérgicos e/ou antagônicos das formulações das misturas

na capacidade total de bioadsorção, bem como os efeitos de interação entre os componentes e o bioadsorvente com um menor número de experimentos.

CAPÍTULO 3 – MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia empregada neste estudo foi dividida em cinco etapas principais:

- Preparo do bioadsorvente, incluindo a coleta das algas e extração do alginato;
- Ensaio de bioadsorção de Cr(III) em batelada e em coluna de leito fixo, e aplicação de modelos matemáticos para verificar os mecanismos envolvidos no processo;
- Ensaio de bioadsorção multicompostos de Cr(III), Ni(II) e Zn(II) em batelada e em coluna de leito fixo, e aplicação de modelos matemáticos para verificar os mecanismos envolvidos no processo;
- Caracterização do bioadsorvente antes e após o contato com os íons metálicos;
- Ensaio de bioadsorção com efluentes reais em batelada e em coluna de leito fixo.

3.1 Preparo do bioadsorvente

A biomassa de algas marrons da espécie *S. filipendula* foi coletada na Praia das Cigarras, São Sebastião (SP), em novembro de 2015 e transportada sob refrigeração. As algas foram exaustivamente lavadas, secas a 60 °C por 24 horas, trituradas e peneiradas (#16 e #32) para obter um diâmetro médio de 0,737 mm (Figura 9a).

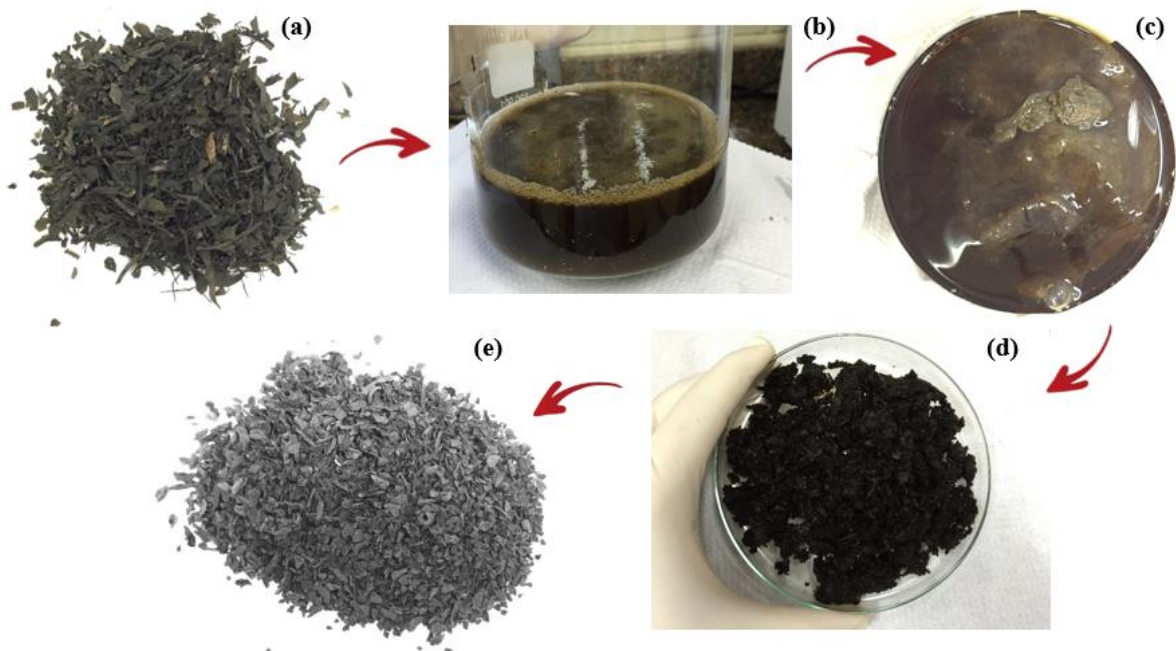
A extração do alginato foi realizada de acordo com a metodologia proposta por McHugh (1987), pela qual o alginato insolúvel da parede celular foi convertido para uma forma solúvel (LARSEN *et al.*, 2003). Primeiramente, 15 g de algas foram colocados em contato com 500 mL de formaldeído 0,4% (v/v) por 30 minutos, sob agitação. No segundo estágio, a biomassa de algas foi filtrada e lavada com água deionizada, sendo adicionada a 500 mL de ácido clorídrico 0,1 mol/L por 2 horas, sob agitação. As etapas de lavagem com formaldeído e ácido clorídrico foram feitas com o intuito de retirar compostos fenólicos e clarificar o material. Posteriormente, a extração do alginato foi feita com 350 mL de carbonato de sódio 2% (m/v), sob agitação por 5 horas a 60 °C. A mistura viscosa foi filtrada a vácuo, separando o resíduo sólido da solução de alginato (Figura 9b). O alginato contido no filtrado foi precipitado com etanol na proporção 1:1 v/v (Figura 9c) e seco a 60 °C. A precipitação do alginato com etanol leva a um melhor rendimento e propriedades reológicas com um menor número de etapas de extração (GOMEZ *et al.*, 2009). O resíduo sólido gerado pela extração (Figura 9d) foi exaustivamente lavado com água ultrapura (10 vezes) e seco a 60 °C (Figura 9e). Conforme empregado em estudos anteriores (BERTAGNOLLI, 2013;

CARDOSO, 2017; GONÇALVES, 2016), o resíduo (RES) também foi peneirado (#16 e #32) para obter um diâmetro médio de 0,737 mm para ser utilizado como bioadsorvente neste estudo. Os rendimentos de alginato e de RES foram calculados de acordo com as Equações 53 e 54:

$$\% \text{ Rend (alginato)} = \left(\frac{\text{massa final de alginato seco}}{\text{massa seca de alga antes da extração}} \right) * 100 \quad (53)$$

$$\% \text{ Rend (RES)} = \left(\frac{\text{massa final de RES seco}}{\text{massa seca de alga antes da extração}} \right) * 100 \quad (54)$$

Figura 9: Representação das etapas de extração do alginato: (a) *S. filipendula* seca; (b) solução de alginato extraído; (c) alginato precipitado; (d) resíduo úmido; (e) resíduo seco.



Fonte: acervo pessoal.

Biomassas de algas e seus derivados contêm compostos orgânicos que podem ser dissolvidos durante o processo de sorção, levando ao aumento do pH do sistema e à consequente precipitação dos íons metálicos. De acordo com Kleinübing (2009), tratamentos ácidos podem ser aplicados e, no caso de resíduo, também facilitaria o controle do pH durante a bioadsorção, já que a extração feita em meio alcalino deixa o resíduo levemente básico. Entretanto, Bertagnolli (2013) avaliou a influência da acidificação na capacidade de

bioadsorção do resíduo da extração de alginato da alga *S. filipendula* e observou uma redução de 21% na remoção de Cr(III) em comparação ao resíduo não acidificado. Portanto, apesar de facilitar o controle do pH do sistema durante os ensaios, optou-se por utilizar a biomassa sem tratamento ácido.

3.2 Preparo das soluções metálicas

Para todos os ensaios de bioadsorção, soluções metálicas de Cr(III), Ni(II) e Zn(II) foram preparadas a partir de sais de nitrato de cromo [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Neon], nitrato de níquel [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Dinâmica] e nitrato de zinco [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Synth], em água ultrapura (Milli-Q[®] Reference, Millipore).

3.3 Especificação Metálica

Os diagramas de especificação fornecem a distribuição das espécies metálicas no sistema em função do pH da solução (VANBRIESEN *et al.*, 2010), evitando a precipitação dos íons metálicos na forma de hidróxido (MALAMIS; KATSOU, 2013). Neste estudo, os diagramas para Cr(III), Ni(II) e Zn(II) em sistemas multicomponentes (binários e ternários) foram simulados pelo *software* Visual MINTEQ 3.1 (GUSTAFSSON, 2012) com frações equimolares de cada componente e concentração total de 10 mmol/L que corresponde à máxima utilizada nos ensaios de bioadsorção multicompostos. A distribuição metálica do cromo em sistema simples foi realizada na concentração de 18 mmol/L que também corresponde à máxima utilizada nos ensaios monocomposto.

Simulações feitas pelo *software* Visual MINTEQ são bastante comuns em estudos de adsorção (ANDRADE; SILVA, VIEIRA, 2018; WANG, *et al.* 2019), permitindo considerar propriedades das soluções aquosas, como concentração de íons metálicos, pH e força iônica.

3.4 Ensaios de bioadsorção

Embora este estudo vise explorar a bioadsorção de Cr(III), Ni(II) e Zn(II) a partir de sistemas multicompostos utilizando o resíduo da extração de alginato da alga marrom brasileira *Sargassum filipendula* como adsorvente, a bioadsorção de cromo em sistema monocomposto também foi realizada para obter os dados experimentais e os parâmetros

ajustáveis fornecidos pelos modelos aplicados. Bertagnolli, da Silva e Guibal (2014) já haviam investigado a bioadsorção de Cr(III) pela mesma biomassa, mas empregando pré-tratamentos e condições experimentais distintos. A bioadsorção de Ni(II) e Zn(II) em batelada e em coluna de leito fixo foram investigados, respectivamente, por Gonçalves (2016) e Cardoso (2017) em colaboração com o autor desta tese. Os resultados obtidos em sistema contínuo estão reportados na literatura científica (CARDOSO *et al.*, 2018; MOINO *et al.*, 2017).

Para facilitar a compreensão, os procedimentos e as condições experimentais utilizadas nos ensaios de bioadsorção são apresentados em duas seções. A primeira engloba a metodologia aplicada na remoção de Cr(III) em sistema simples, enquanto a segunda se refere aos sistemas multicompostos, ou seja, misturas binárias (Cr-Ni, Cr-Zn e Ni-Zn) e ternárias (Cr-Ni-Zn).

3.4.1 Ensaios de bioadsorção monocomposto

3.4.1.1 Estudo cinético

As cinéticas de bioadsorção de Cr(III) em sistema monocomposto foram obtidas em batelada à temperatura ambiente (25 °C), com 1 g de RES adicionado a 500 mL da solução metálica sob agitação constante em diferentes concentrações iniciais (1, 1,5 e 2 mmol/L). Definido a partir da especiação metálica (item 3.3), o pH das soluções foi mantido em 3,5 e controlado com HNO₃ (0,1 mol/L). Alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados (0–1440 min) e analisadas por Espectroscopia de Absorção Atômica, EAA (AA-7000, Shimadzu), para medir a concentração residual de íons metálicos na solução no tempo t . A concentração adsorvida no RES (q) e a eficiência de bioadsorção (%E) foram determinados de acordo com as Equações 55 e 56:

$$q(t) = \frac{(C_0 - C(t))V}{m} \quad (55)$$

$$\%E = \left(\frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (56)$$

Os modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula, Boyd e resistência à transferência de massa em filme externo (Equações 1–15) foram ajustados aos dados experimentais por regressão não-linear utilizando os *softwares* Origin® 8.0 e Maple 17.

A representatividade dos modelos cinéticos foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2), desvio médio relativo (DMR), critério corrigido de Akaike (AIC_c) e peso de Akaike (w), sendo que, de acordo com os valores de AIC_c , a escolha do melhor ajuste em um conjunto de modelos é feita pelo que possui o menor AIC_c , enquanto maiores valores de w implicam maior grau de relevância, onde a soma dos pesos é igual a 1 (BONATE, 2006). As equações utilizadas para os cálculos de R^2 , DMR , AIC_c e w são fornecidas na seção Apêndice II (Equações A5-A9).

No ajuste cinético, os valores de AIC_c foram calculados apenas para os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e resistência à transferência de massa em filme externo, já que o modelo de Boyd não compara valores de $q(t)$ experimentais e preditos, e o de difusão intrapartícula não se ajusta ao mesmo número de pontos experimentais.

3.4.1.2 Estudo de equilíbrio

No estudo de equilíbrio monocomposto, as isotermas foram construídas a partir de uma série de soluções de Cr(III) com diferentes concentrações (0,5–18 mmol/L) colocadas em contato com uma dosagem de RES de 2 g/L e mantidas em contato pelo tempo necessário para que o sistema atingisse o equilíbrio. Todos os ensaios foram mantidos sob agitação constante (150 rpm) utilizando um shaker com controle de temperatura (Jeio Tech, Si-600R) que permitiu o estudo em diferentes condições (20, 30, 40 e 50 °C). O pH das soluções foi mantido em 3,5 e controlado com HNO₃ (0,1 mol/L). As concentrações inicial e final das soluções metálicas foram medidas por EAA (AA-7000, Shimadzu), e a concentração adsorvida no RES no equilíbrio (q_{eq}) foi determinada como segue:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (57)$$

Os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (Equações 16–21) foram ajustados aos dados experimentais para análise do mecanismo e da natureza do processo de

sorção. A qualidade dos ajustes foi avaliada pelos valores de R^2 , DMR , $AICc$ e w . O estudo termodinâmico foi realizado de acordo com as Equações 22–28.

3.4.1.3 Ensaios em coluna de leito fixo

Os experimentos de bioadsorção de Cr(III) em coluna de leito fixo, conduzidos em sistema dinâmico (contínuo), foram realizados para determinar a vazão e a concentração que promoveram a maior eficiência de remoção do íon trivalente, e proporcionaram o maior proveito da capacidade de sorção do bioadsorvente.

Os resultados foram comparados aos já reportados por Moino *et al.* (2017) e Cardoso *et al.* (2018) para determinar as condições experimentais empregadas na bioadsorção contínua dos metais estudados (Cr, Ni e Zn) em mistura. Investigando as mesmas condições experimentais para bioadsorção de Ni e Zn pelo RES, os autores alcançaram maior utilização da capacidade adsorptiva da coluna aplicando a vazão de 0,5 mL/min e 1 mmol/L de concentração da solução de entrada.

Todos os ensaios foram realizados em coluna de vidro (0,6 cm de diâmetro interno e 7 cm de altura) acoplada a uma bomba peristáltica (Masterflex[®]) e a um coletor de frações automático (FC 203B, Gilson), em temperatura ambiente (25 °C) e o pH da solução metálica ajustado em 3,5. A coluna foi preenchida com 0,3 g de RES com diâmetro médio de 0,737 mm, que foram previamente hidratados por 12 horas. O leito foi vedado nas duas extremidades para evitar o arraste das partículas e alimentado com a solução de cromo em fluxo ascendente, enquanto alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados para construção das curvas de ruptura ($C(t)/C_0$ versus t).

A vazão de alimentação do leito foi determinada pelo estudo fluidodinâmico, no qual se fixou a concentração inicial de cromo em 1 mmol/L e variou-se a vazão em 0,5, 0,8 e 1 mL/min. A eficiência da bioadsorção e melhor vazão foram determinados de acordo com os parâmetros descritos no item 2.2.5. Determinada a vazão, a etapa subsequente envolveu a variação das concentrações iniciais da solução metálica na entrada da coluna para investigar seu efeito na eficiência de remoção de cromo. As concentrações iniciais de 1,5 e 2 mmol/L foram avaliadas, e os parâmetros descritos no item 2.2.5 foram utilizados para determinar a melhor condição experimental.

As curvas de ruptura obtidas foram ajustadas pelos modelos de Thomas, Yan e Yoon-Nelson através do *software* Maple 17, e a qualidade dos ajustes foi avaliada pelos valores de R^2 , DMR , $AICc$ e w (Apêndice II, Equações A5-A9).

3.4.2 Ensaios de bioadsorção multicompostos

3.4.2.1 Estudo cinético

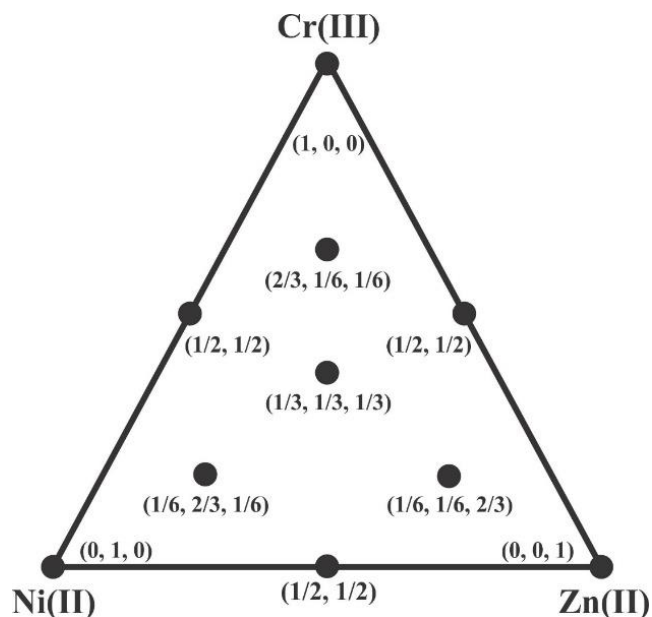
No estudo cinético em sistema multicompostos, um planejamento de mistura *simplex-centroide* com três pontos adicionais fornecido pelo *software* Statistica (versão 10.0, StatSoft® Inc) foi utilizado como ferramenta para investigar os efeitos sinérgicos e/ou antagônicos dos componentes da mistura na variável resposta, definida como capacidade total de bioadsorção (q_t) simultânea de Cr(III), Ni(II) e Zn(II). Estes foram definidos como variáveis de entrada e designados como x_1 , x_2 e x_3 , respectivamente (SCHEFFÉ, 1958).

Conforme apresentado na Figura 10, o espaço *simplex-centroide* investigado nesta tese possui dez experimentos distintos, nos quais as frações molares foram definidas de forma que cada componente fosse estudado em seis níveis diferentes (0, 1/6, 1/3, 1/2, 2/3 e 1) sem alterar a concentração total das soluções. Desta forma, os pontos localizados nos vértices representam as soluções simples (Cr, Ni e Zn), as arestas representam as misturas binárias (Cr-Ni, Cr-Zn, Ni-Zn) e os pontos no interior representam as composições das misturas ternárias (Cr-Ni-Zn).

As soluções metálicas foram preparadas com a concentração inicial total de 2 mmol/L e pH mantido em 3,5 com HNO₃ (0,1 mol/L). O ponto central foi realizado em triplicata, para verificar a reprodutibilidade dos ensaios de adsorção.

Os modelos de regressão linear, quadrático e cúbico especial (Equações 48-49, 51) foram ajustados aos dados experimentais, com um p -valor aceitável estabelecido como $p < 0,05$ e o coeficiente de determinação como $R^2 > 0,9$. As proporções de cada metal (x_1 , x_2 e x_3) foram definidas como variáveis de entrada, enquanto q_t (mmol/g) representa a variável resposta predita. A análise de variância (ANOVA) foi realizada pelo *software* Statistica, permitindo determinar os coeficientes de regressão e seus efeitos, assim como o gráfico de contorno para encontrar a região ideal para maximizar a variável resposta capacidade total de bioadsorção (q_t).

Figura 10: Espaço *simplex-centroide* e frações molares utilizadas no planejamento de mistura para bioadsorção multicompostos de Cr(III), Ni(II) e Zn(II).



Além dos doze ensaios de adsorção relacionados ao planejamento de mistura *simplex-centroide*, outros experimentos envolvendo a variação da concentração inicial total ($C_{0,t}$) em 1, 2 e 3 mmol/L e das frações molares nos sistemas binários (1/4 e 3/4) foram realizados a fim de ampliar o espaço amostral e explorar a fundo os efeitos de interação entre os metais estudados. A Tabela 7 apresentada posteriormente na seção 4.4.1 sumariza as composições de todos os ensaios realizados.

Os experimentos foram conduzidos conforme descrito no item 3.4.1.1, assim como a quantidade adsorvida no RES e a eficiência de remoção foram calculados de acordo com as Equações 55 e 56, respectivamente. Os modelos cinéticos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula, Boyd e resistência à transferência de massa em filme externo (Equações 1–15) foram ajustados aos dados experimentais por regressão não-linear utilizando os *softwares* Origin[®] 8.0 e Maple 17.

3.4.2.2 Estudo de equilíbrio

Para os ensaios de equilíbrio multicompostos, as misturas foram preparadas com diferentes frações molares de cada metal, obtendo soluções de concentrações iniciais totais variando de 0,5 a 10 mmol/L.

Devido à complexidade dos ensaios de adsorção envolvendo misturas, um planejamento de experimentos não foi utilizado no estudo de equilíbrio multicompostos. Portanto, as composições das misturas não foram definidas pelos mesmos critérios adotados na seção 3.4.2.1, e cada componente foi estudado em seis níveis diferentes: misturas binárias (1/4, 1/2 e 3/4) e misturas ternárias (1/6, 1/3 e 2/3). Desta forma, foi possível observar o comportamento do sistema adsorvente-metais em diferentes formulações.

As condições de temperatura, agitação, pH e dosagem de RES foram mantidas como previamente descrito no item 3.4.1.2. As quantidades adsorvidas no RES no equilíbrio foram calculadas pela Equação 55.

Equações 29–32 representam os modelos de equilíbrio desenvolvidos para sistemas multicompostos Equação Estendida de Langmuir (EEL), Langmuir Competitivo Modificado (LCM), Langmuir não Competitivo (LNC) e Langmuir-Freundlich (L-F) que foram ajustados aos dados experimentais sem linearização pelo Maple 17. Os parâmetros ajustáveis de cada equação foram determinados pela minimização da soma dos quadrados dos erros da função objetivo (*Fob*) (Equação 58), na qual q^{pred} e q^{exp} (mmol/g) representam as capacidades de adsorção predita e experimental, respectivamente, os índices “*i*” e “*k*” identificam o cátion e o ponto experimental.

$$Fob = \sum_{i=1}^2 \sum_{k=1}^n (q_{e,i,k}^{pred} - q_{e,i,k}^{exp})^2 \quad (58)$$

Para sistemas competitivos, o coeficiente de seletividade (α) indica como a adsorção de um composto da mistura é favorecida em relação aos outros. Os valores de α podem ser determinados usando a Equação 59, na qual *X* e *Y* representam a fração molar do componente nas fases sólida e líquida, respectivamente, no equilíbrio. Os subscritos *i* e *j* identificam os íons metálicos da mistura que estão sendo comparados (RUTHVEN, 1984).

$$\alpha_{ij} = \frac{X_i/X_j}{Y_i/Y_j} \quad (59)$$

3.4.2.3 Ensaio em coluna de leito fixo

Os experimentos de bioadsorção multicompostos em coluna de leito fixo, conduzidos em sistema dinâmico (contínuo), foram realizados em coluna de vidro (1,4 cm de diâmetro interno e 14 cm de altura) acoplada a uma bomba peristáltica (Masterflex[®]) e um coletor de frações automático (FC 203B, Gilson), em temperatura ambiente (25 °C) e o pH da solução metálica ajustado em 3,5. A coluna foi preenchida com 3 g de RES de 0,737 mm de diâmetro médio que foram previamente hidratados por 12 horas. Assim como no sistema monocomposto, o leito foi vedado nas duas extremidades para evitar o arraste das partículas adsorventes e alimentado com a solução metálica em fluxo ascendente, enquanto alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados para construção das curvas de ruptura ($C(t)/C_0$ versus t). A vazão de alimentação do leito foi determinada pelo estudo fluidodinâmico (0,5 mL/min), e a concentração total inicial das soluções metálicas foi fixada em 1 mmol/L. Os parâmetros descritos no item 2.2.5 foram utilizados para avaliar o processo de bioadsorção.

As curvas de ruptura obtidas foram ajustadas pelos modelos de Thomas, Yan e Yoon-Nelson através do *software* Maple 17. Os coeficientes de seletividade (α) foram calculados de acordo com a Equação 59, utilizando q_s (Equação 33, seção 2.2.5) como a fração molar do adsorbato na fase sólida.

3.5 Caracterização do bioadsorvente

3.5.1 Análise morfológica, mapeamento e estimativa da composição química

Microscopia eletrônica de varredura equipada com Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (MEV-EDX) (LEO 440i/6070) foi utilizada para estimar a composição química e a distribuição dos íons metálicos na superfície do bioadsorvente. Amostras da alga *S. filipendula* e do resíduo pré (RES) e pós bioadsorção (Cr-RES, Cr-Ni-RES, Cr-Zn-RES, Ni-Zn-RES e Cr-Ni-Zn-RES) foram avaliadas. Para as análises, foram utilizadas amostras expostas às soluções metálicas de concentração inicial total de 3 mmol/L. As micrografias foram capturadas com aumento de 1500x, tensão superficial de 15 kV e corrente de feixe de 50 pA. Para a obtenção dos espectros de raios X, tensão superficial de 20 kV e corrente de

feixe de 800 pA foram aplicados. As análises foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), Unicamp.

3.5.2 Determinação da composição química

Considerando as características qualitativas das análises de EDX, as amostras de biomassa foram digeridas em micro-ondas (micro-ondas Multiwave ECO, Anton Paar) a fim de determinar com maior precisão a quantidade de íons metálicos presentes nas mesmas. As digestões foram realizadas em reatores de teflon a 185 °C por 35 min, com 1 mL de água ultrapura, 2 mL ácido clorídrico (TraceMetal Grade, Fisher Scientific) e 1 mL de HNO₃ (TraceMetal Grade, Fisher Scientific) para 0,5 g de amostra. As concentrações dos íons metálicos foram determinadas por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado, ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*, em inglês, Varian 720-ES) e por Espectrometria de Massas por Plasma Indutivamente Acoplado (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, em inglês, 7700x Agilent), após filtração com filtros de papel (2,7 µm, WhatmanTM). Para controle, a digestão do branco (água + ácido clorídrico + ácido nítrico) também foi realizada.

As análises foram conduzidas durante o período de estágio de pesquisa da autora desta tese no laboratório *Reconnaissance et Procédés de Séparation Moléculaire* (RePSeM), *Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien* (IPHC), *Université de Strasbourg (Unistra)* - França (Setembro/2018 – Dezembro/2018).

3.5.3 Capacidade de troca iônica

A capacidade de troca iônica do bioadsorvente (RES) foi determinada pelo método descrito por Šoštarić *et al.* (2018), no qual os sítios capazes de realizar troca iônica são saturados por acetato de amônio. Neste método, 0,2 g de amostra foram adicionados a 100 mL de solução de acetato de amônio 1 mol/L e mantidos sob agitação constante (350 rpm) por 24 horas. Para controle, o mesmo procedimento foi feito misturando a mesma quantidade de amostra com 100 mL de água ultrapura em pH natural (~7,5). As amostras foram filtradas e as concentrações determinadas por ICP-AES. Ao final, as concentrações líquidas de cada metal

liberado foram determinadas pela diferença entre o liberado em água e o liberado em solução de acetato de amônio, no equilíbrio. Esta análise foi conduzida no RePSeM/IPHC/Unistra.

3.5.4 Determinação dos grupos funcionais

Informações sobre os grupos funcionais presentes nas amostras (*S. filipendula*, RES, Cr-RES, Cr-Ni-RES, Cr-Zn-RES, Ni-Zn-RES, e Cr-Ni-Zn-RES), assim como variações de frequência nos estiramentos e deformações angulares após o processo de sorção foram identificados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) (Micro Probe, IluminatIR). Os espectros foram obtidos na faixa entre 4000 e 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), Unicamp.

3.5.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

O estado de oxidação e as interações dos metais com o bioadsorvente foram determinados por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*, em inglês), na qual superfície do material adsorvente é analisada através da energia de elétrons emitidos após ser atingida por raios X.

Em duas etapas diferentes, a técnica foi aplicada ao bioadsorvente antes (RES) e após a bioadsorção (Cr-RES, Cr-Ni-RES, Cr-Zn-RES, Ni-Zn-RES e Cr-Ni-Zn-RES). A primeira, aplicada às amostras RES, Cr-RES e Cr-Zn-RES, foi realizada no Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW), Unicamp, enquanto as amostras RES, Cr-Ni-RES, Ni-Zn-RES e Cr-Ni-Zn-RES foram analisadas no RePSeM/IPHC/Unistra. O resíduo não contaminado foi analisado nas duas etapas, devido aos distintos métodos e equipamentos utilizados.

Na Unicamp, os espectros foram obtidos com um analisador esférico (VSW HA-100) e radiação Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$), enquanto na Unistra, as análises foram realizadas em um Espectrômetro Thermo-VG equipado com analisador de elétrons hemisférico CLAM4 (MCD) e radiação Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486, 6 \text{ eV}$) de anodo duplo. A energia de ligação de 284,6 eV do espectro de alta resolução de carbono (C1s) foi utilizada para calibração, e equipamentos de ultra-vácuo foram aplicados em ambas as análises (pressão menor que 10^{-6} mbar).

3.5.6 Determinação de grupos ácidos

A determinação dos grupos ácidos foi feita por titulação potenciométrica, onde 0,2 g de RES foram colocados em contato com 100 mL de solução de cloreto de sódio (1 mmol/L), sob agitação. A titulação foi realizada por adição gradual de hidróxido de sódio (0,1 mol/L) (FOUREST; VOLESKY, 1996). Após cada adição, as medidas de pH foram feitas utilizando um pHmetro (PG 1800, Gehaka) quando a taxa do desvio foi menor do que 0,01 pH/min.

3.5.7 Bloqueio dos grupos funcionais

A esterificação dos grupos carboxílicos foi realizada suspendendo 2 g de RES em uma mistura contendo 140 mL de metanol e 1,2 mL de ácido clorídrico concentrado, sob agitação contínua durante 6 horas a $25 \pm 0,5$ °C (GARDEA-TORRESDEY *et al.*, 1990). Depois, a biomassa foi exaustivamente lavada com água ultrapura em batelada (14 g/L; 10 min/lavagem) e seca a 60 °C por 24 horas. Após a esterificação, o resíduo foi nomeado RES-esterificado. Em relação aos grupos sulfonato, a modificação foi feita conforme descrito para as funções carboxílicas. Entretanto, o sistema foi mantido agitado por 4 ciclos de 48 horas (FOUREST; VOLESKY, 1996). A biomassa foi então nomeada RES-esterificado-bloqueado.

Experimentos de bioadsorção com os diferentes biomateriais (RES, RES-esterificado e RES-esterificado-bloqueado) foram realizados em temperatura ambiente ($25 \pm 0,5$ °C) utilizando um shaker com controle de temperatura (Jeio Tech, SI-600R), e agitação constante por 24 horas. Para cada ensaio, 50 mL de solução metálica (1 mmol/L) e 2 g/L de biomassa foram utilizados. Devido aos diferentes valores de pK_a das funções ácidas (BHATNAGAR *et al.*, 2012), os testes foram realizados no pH 3,5 para verificar a capacidade adsorptiva depois da esterificação dos grupos carboxílicos, e a avaliação das funções sulfônicas foi feita em pH 2. Equações 55 e 56 permitiram o cálculo da quantidade adsorvida e da eficiência de bioadsorção (%E), respectivamente (TAHA *et al.*, 2016).

3.5.8 Porosidade e distribuição de tamanho de poros

A porosimetria de mercúrio foi utilizada para obter a densidade aparente e distribuição de tamanho de poros das amostras analisadas (RES, Cr-RES, Cr-Ni-RES, Cr-Zn-RES,

Ni-Zn-RES e Cr-Ni-Zn-RES). Foi utilizado o porosímetro AutoPore VI (Micromeritics) com variação de pressão de 0,5 a 60000 psia, pertencente aos Laboratório de Engenharia Ambiental e Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEA/LEPA), da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

Já a densidade real das amostras foi obtida através da picnometria a gás Hélio, que exclui o volume de poros e permite determinar o volume verdadeiro do material. O equipamento Accupyc II 1340 (Micromeritics) também é pertencente ao LEA/LEPA, Unicamp. A porosidade das amostras foi calculada pela Equação 60, na qual ε_p é a porosidade da partícula, $\rho_{aparente}$ é a densidade aparente do material fornecida pela porosimetria de mercúrio, e ρ_{real} é o valor de densidade fornecido pela picnometria a gás Hélio.

$$\varepsilon_p = 1 - \left(\frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}} \right) \quad (60)$$

3.6 Mecanismo de troca iônica: estudo de caso do zinco

Diante das evidências de um possível envolvimento do mecanismo de troca iônica na bioadsorção dos metais Ni e Zn pelo RES, alguns ensaios de adsorção em batelada foram realizados no intuito de aprofundar as conclusões em relação ao mecanismo.

Para tal, perfis cinéticos de troca iônica foram obtidos para os metais Zn, Ca, K, Mg e Na em quatro diferentes meios: (1) água a pH neutro, sem controle de pH; (2) água a pH 3,5, com o controle de pH; (3) solução metálica de zinco (0,1 mmol/L) a pH 3,5, com controle de pH; e (4) solução metálica de zinco (0,1 mmol/L) a pH 3,5, sem controle de pH. Água ultrapura foi utilizada em todos os testes e o ajuste e controle do pH foi feito com solução ácida de HNO₃ 0,1 mol/L. Assim como nos demais ensaios de adsorção realizados nesta tese, uma dosagem de 2 g/L de RES foi utilizada.

Os testes foram conduzidos em triplicata no RePSeM/IPHC/Unistra e os resultados representam as médias e seus respectivos desvios.

3.7 Ensaios de bioadsorção com amostras reais

Considerando os resultados satisfatórios em relação à capacidade adsortiva e homogeneidade do biomaterial utilizado nesta tese quando aplicado em meios controlados e

com um número definido de variáveis (componentes), testes adicionais utilizando águas reais foram realizados no RePSeM/IPHC/Unistra.

O primeiro passo desta etapa do estudo consistiu na análise da composição de amostras de água contaminadas, dentre as quais quatro foram consideradas mais adequadas por conter uma ampla gama de metais, incluindo os metais em estudo Cr, Ni e Zn, em maiores concentrações: duas provenientes de uma planta de processamento de couro (curtume) localizado em Estrasburgo – França (águas 1 e 2) e duas retiradas da rede pluvial da cidade (águas 3 e 4):

- Água(1): saída da linha de produção;
- Água(2): saída da estação de tratamento interno;
- Água(3): entrada da estação de tratamento de água da cidade;
- Água(4): saída da estação de tratamento de água da cidade.

A composição das amostras foi determinada por ICP-AES e ICP-MS, quando necessário, após filtração com filtros de fibra de vidro (1,6 μm , WhatmanTM) para retirada da matéria em suspensão.

Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados em triplicata utilizando a mesma proporção de 2 g/L de bioadsorvente, conforme descrito na seção 3.4, com e sem o ajuste e controle do pH, em temperatura ambiente (25 ± 2 °C).

No terceiro estágio, um ensaio de adsorção em coluna de leito fixo foi realizado apenas com o sistema água-RES de maior eficiência de remoção em batelada (água 1). Para tanto, foi utilizada uma coluna de 14 cm de altura e 1,5 cm de diâmetro interno preenchida com 3 g de RES que foram previamente hidratados por 12 horas, acoplada a um sistema composto por uma bomba peristáltica (0,15 mL/min) e a um coletor de frações automático, como descrito no item 3.4.2.3. O leito foi alimentado com a amostra de água contaminada em fluxo ascendente, enquanto alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados para construção das curvas de ruptura ($C(t)/C_0$ versus t). O pH foi monitorado na entrada e na saída coluna.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparo do bioadsorvente

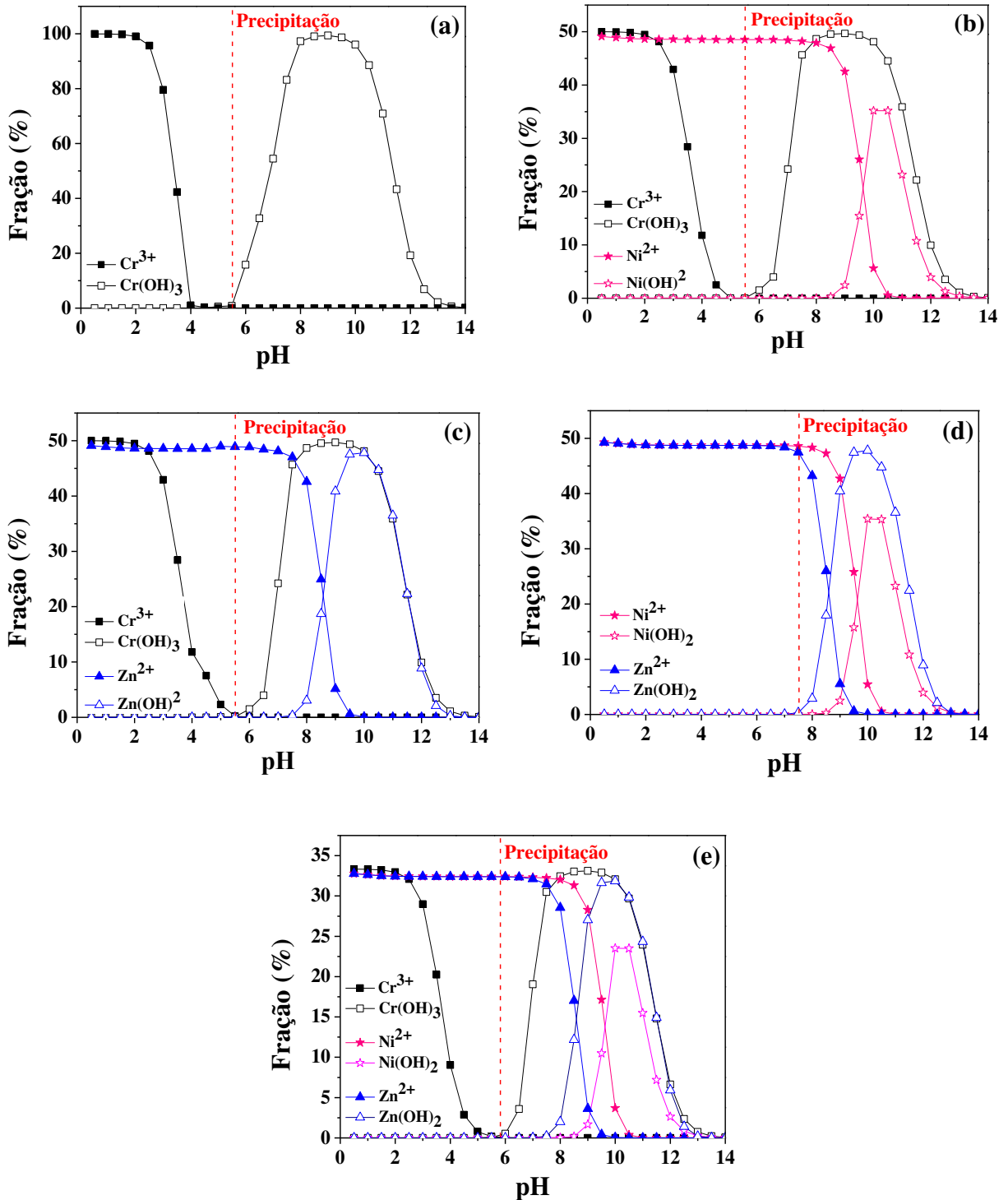
Baseado na Equação 53, o rendimento da extração do alginato da alga marinha *S. filipendula*, foi de aproximadamente 24%, estando de acordo com a faixa de alginato presente em algas marrons (10 a 40%) (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003). Bertagnolli *et al.* (2014a) e Kleinübing *et al.* (2013) obtiveram rendimentos de aproximadamente 17% na extração de alginato da *S. filipendula* coletada na mesma região do litoral de São Paulo. Aplicando metodologias distintas, Kleinübing (2009) e Torres *et al.* (2007) obtiveram rendimentos de 25 e 17% na extração do alginato das algas *S. filipendula* e *S. vulgare*, respectivamente, sendo as primeiras coletadas no litoral norte de São Paulo, enquanto a espécie *S. vulgare* foi proveniente da Região Nordeste do Brasil.

O resíduo sólido gerado pela extração correspondeu a aproximadamente 52% da massa inicial de alga, e a elevada porcentagem de recuperação encoraja o desenvolvimento de pesquisas que busquem por novas aplicações para esta biomassa que não tem muita aplicabilidade (MCHUGH, 1987).

4.2 Especificação metálica

A porcentagem de íons metálicos na solução de cromo como função do pH na concentração de 18 mmol/L pode ser observada na Figura 11a. Nota-se que a fração de Cr^{3+} na solução permaneceu dominante abaixo do pH 2,5, enquanto a formação de hidróxido de cromo [$\text{Cr}(\text{OH})_3$] teve início a partir do pH 5,5. Entretanto, a porcentagem de Cr^{3+} caiu rapidamente com o aumento do pH, atingindo cerca de 40% no pH 4. Nos diagramas obtidos para misturas na concentração total de 10 mmol/L e frações equimolares de cada componente que são apresentados na Figura 11(b–e), pôde-se observar o mesmo comportamento para o cromo em todos os sistemas, enquanto os demais íons metálicos apresentaram um intervalo maior antes de precipitar como $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Zn}(\text{OH})_2$. As espécies Ni^{2+} e Zn^{2+} permaneceram dominantes abaixo do pH 8, em geral.

Figura 11: Diagramas de especiação metálica em solução aquosa (simulados usando visual MINTEQ 3.1): (a) Cr, (b) mistura Cr-Ni, (c) mistura Cr-Zn, (d) mistura Ni-Zn e (e) mistura Cr-Ni-Zn.



Dittert *et al.* (2012) observaram o mesmo intervalo de pH para o cromo (1–4), com precipitação acima do pH 5 para concentrações maiores que 5 mmol/L, e os testes de bioadsorção realizados utilizando biomassa algal revelaram que a eficiência de sorção se

mostrou fortemente relacionada ao aumento do pH da solução. Cardoso *et al.* (2017) encontraram o íon Ni^{2+} e Zn^{2+} como espécies dominantes na faixa de pH 1–8, enquanto Pozdniakova *et al.* (2016) reportaram o intervalo de 1–7,5 para Zn^{2+} . Sheng *et al.* (2004) investigaram o efeito do pH na bioadsorção de ambos os íons divalentes utilizando biomassa de *Sargassum* e observaram que na faixa estudada (2–6) a eficiência de remoção também aumentou consideravelmente com o aumento do pH.

Portanto, decidiu-se por utilizar o pH 3,5 para a realização de todos os ensaios de bioadsorção (mono e multicompostos), uma vez que tal valor encontra-se relativamente distante da faixa de precipitação do metal limitante (cromo), evitando a formação de compostos insolúveis e garantindo que a maior fração possível de Cr^{3+} em solução estivesse disponível para sorção.

4.3 Ensaios de bioadsorção monocomposto

4.3.1 Estudo cinético

A Figura 12(a–b) apresenta as curvas cinéticas de bioadsorção de Cr(III) nas três concentrações iniciais estudadas, assim como os ajustes dos modelos de pseudoprimeira ordem (PPOR), pseudossegunda ordem (PSOR) e resistência à transferência de massa em filme externo (RTMFE), enquanto os parâmetros ajustáveis são mostrados na Tabela 1.

Figura 12: Cinéticas de bioadsorção de Cr(III) e ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais: (a) pseudoprimeira (PPOR) e pseudossegunda ordem (PSOR), (b) resistência à transferência de massa em filme externo (RTMFE).

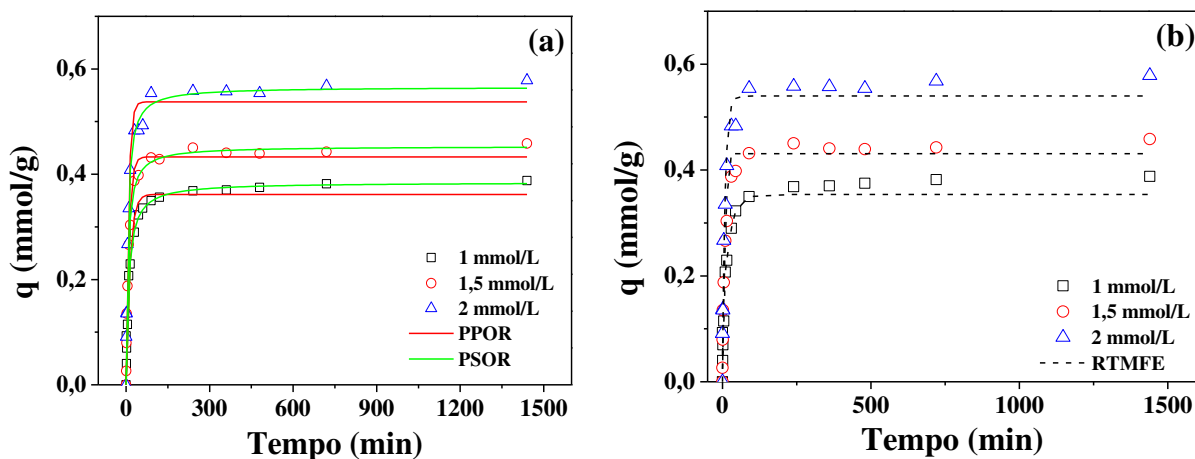


Tabela 1: Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos.

Modelos	Contração inicial de Cr ³⁺ (mmol/L)			
	1	1,5	2	
PPOR	q_{exp}	0,388	0,459	0,578
	q_{eq}	0,362	0,433	0,537
	k_1	0,072	0,099	0,114
	R^2	0,963	0,979	0,980
	DMR	13,9	10,9	15,1
	$AICc$	-116,6	-112,1	-96,3
	w	0,000	0,000	0,500
PSOR	q_{eq}	0,384	0,453	0,566
	k_2	0,278	0,349	0,312
	R^2	0,980	0,995	0,988
	DMR	7,6	6,5	12,0
	$AICc$	-127,3	-135,1	-92,4
	w	1,000	1,000	0,000
	RTMFE	k_{tm}	0,044	0,069
R^2		0,977	0,987	0,985
DMR		16,4	13,5	15,1
$AICc$		-109,5	-105,2	-96,3
w		0,000	0,000	0,500
DI	k_i	0,008	0,008	0,018
	c	0,272	0,343	0,371
	R^2	0,964	0,913	0,794
Boyd	R^2	0,777	0,582	0,632

q_{exp} e q_{eq} (mmol/g), k_1 (1/min), k_2 (g/mmol.min), k_i (mmol/g.min^{0,5}), k_{tm} (1/min) e DMR (%); PFOR (pseudoprimera ordem), PSOR (pseudosegunda ordem), RTMFE (resistência à transferência de massa em filme externo), DI (difusão intrapartícula).

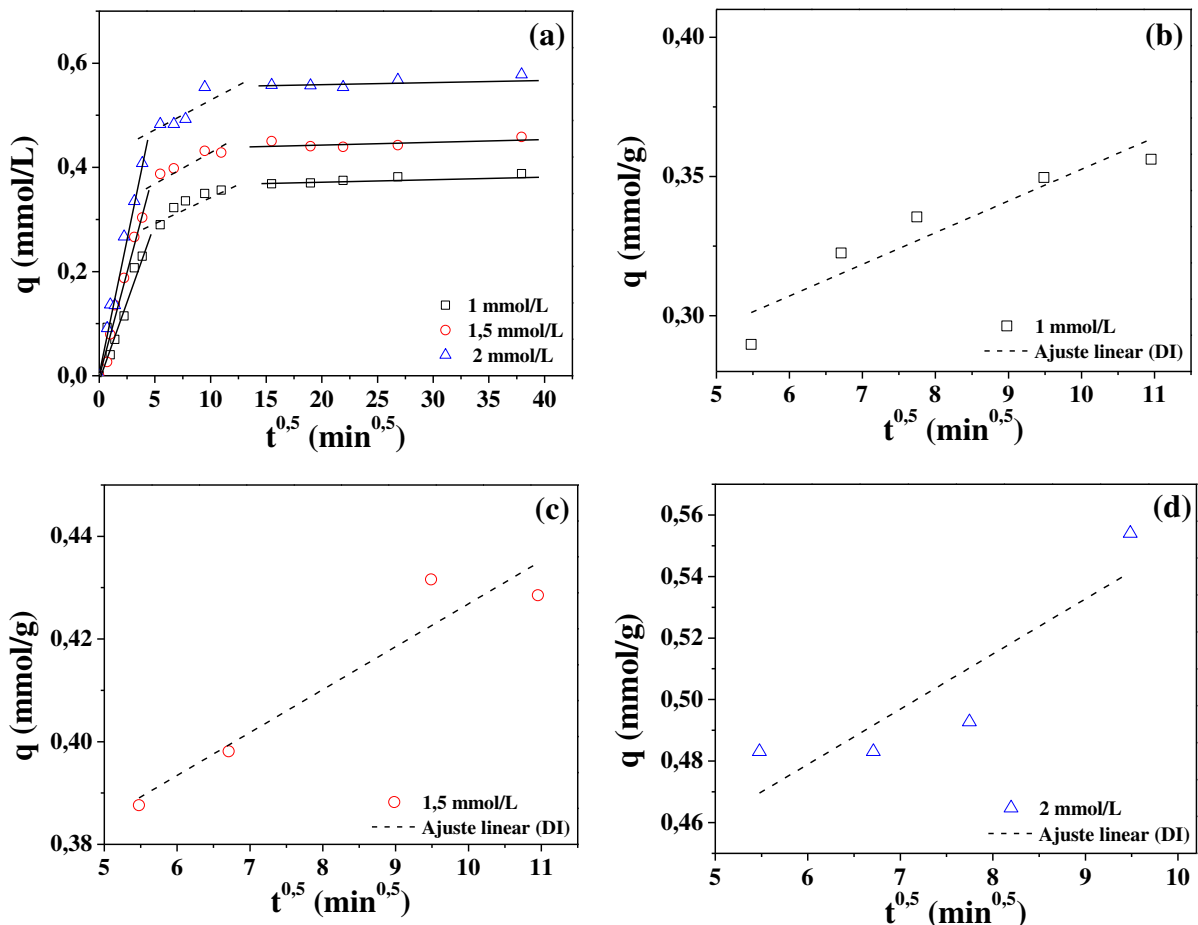
Na Figura 12a é possível observar que todas as curvas exibiram comportamento semelhante, atingindo o equilíbrio completo entre 90 (1,5 e 2 mmol/L) e 120 min (1 mmol/L). Bertagnolli *et al.* (2014b) encontraram tempo de equilíbrio semelhante para a remoção de Cr(III) utilizando a mesma biomassa na concentração de 1 mmol/L. No equilíbrio, as quantidades adsorvidas no RES foram de 0,388, 0,459 e 0,578 mmol/g, correspondendo a aproximadamente 72, 54 e 51% de remoção para as concentrações de 1, 1,5 e 2 mmol/L, respectivamente.

A bioadsorção de Cr(III) no RES apresentou melhor ajuste de pseudosegunda ordem em todas as concentrações iniciais estudadas, exibindo maiores valores do coeficiente de determinação (R^2). O menor distanciamento entre os valores de capacidade de adsorção (q) experimentais e preditos, no equilíbrio, assim como menores $AICc$ e maiores w em duas das três concentrações estudadas corroboram a afirmação.

Baseado na hipótese de que o processo envolve quimissorção (HO; MCKAY, 1999), o modelo de PSOR também se ajustou melhor aos dados de bioadsorção de cromo utilizando o resíduo da extração de alginato da *S. filipendula* acidificado (BERTAGNOLLI; DA SILVA; GUIBAL, 2014) e *in natura* (CARDOSO *et al.*, 2017). Em média, a constante de taxa de adsorção k_2 aumentou com o aumento da concentração inicial (Tabela 1) devido à maior força motriz para a transferência de massa em direção à superfície do bioadsorvente, fazendo com que a saturação ocorresse mais rapidamente. Este comportamento levou à redução do tempo de equilíbrio de 120 para 90 minutos.

A equação do modelo de difusão intrapartícula prevê multilinearidade, com a presença de dois ou mais estágios de adsorção (CHEN; WU; CHONG, 2003; MALASH; EL-KHAIARY, 2010). Tal comportamento pode ser observado no gráfico de q versus $t^{0,5}$ (Figura 13a), onde a primeira etapa linear representa a adsorção na superfície, a segunda (linha tracejada) é referente à difusão intrapartícula com adsorção gradual no interior do bioadsorvente, e a terceira se refere ao estágio de equilíbrio (CHEN; WU; CHONG, 2003).

Figura 13: Gráficos de q versus $t^{0,5}$ referentes ao modelo de difusão intrapartícula (DI).



Apresentados na Figura 13(b–d), os dados do ajuste linear do segundo estágio de adsorção foram obtidos no intervalo de 30 a 120 minutos, exibindo elevados valores de R^2 , principalmente para as menores concentrações, o que indica a relevância da difusão intrapartícula. Apesar disso, o ajuste linear dos gráficos de q versus $t^{0.5}$ não forneceu intercepto igual a zero, indicando que a difusão intrapartícula não é preponderante (MALASH; EL-KHAIARY, 2010).

O aumento da espessura da camada limite (c) com a concentração inicial de cromo nas soluções implica aumento da resistência à transferência de massa no filme adjacente à superfície adsorvente e diminuição da influência da difusão intrapartícula, fato corroborado pelo menor valor de R^2 na concentração de 2,0 mmol/L (Tabela 1).

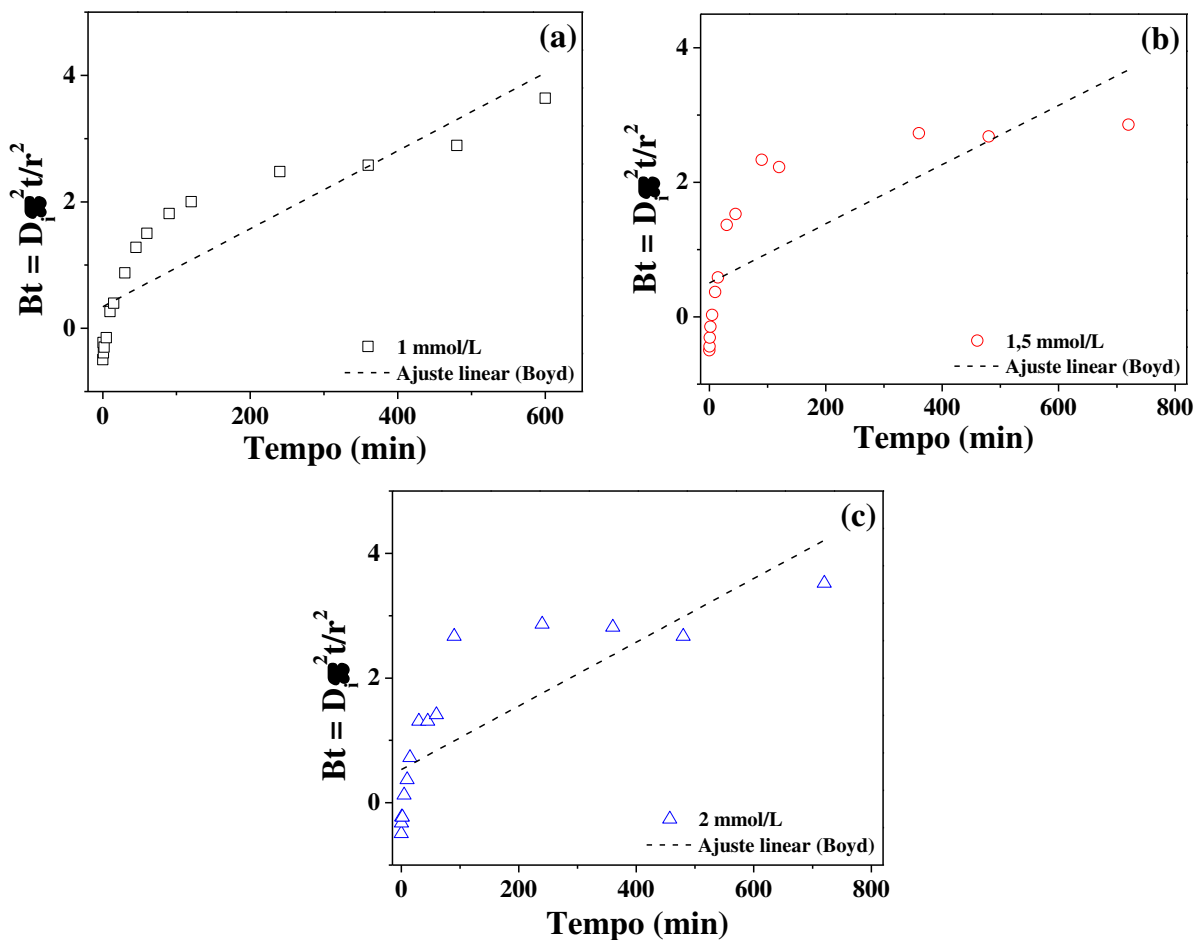
Para verificar a conformidade entre o modelo de Boyd e os resultados experimentais, os valores de Bt foram calculados para cada valor de F e tabelados (Tabela 2), assim como os valores de B obtidos pela divisão de Bt pelo respectivo tempo de contato (sendo, $Bt = D_i \pi^2 t / r^2$). Pode-se observar que os valores de B variaram com F na faixa estudada e, conseqüentemente, os valores do coeficiente de difusividade intrapartícula D_i (sendo, $D_i = Br^2 / \pi^2$), revelando que os dados não obedecem à equação.

Tabela 2: Parâmetros calculados para verificação da conformidade entre o modelo de Boyd e os dados experimentais, em que $F = q(t)/q_{eq}$.

1 mmol/L			1,5 mmol/L			2 mmol/L		
$F(t)$	Bt	B (1/min)	$F(t)$	Bt	B (1/min)	$F(t)$	Bt	B (1/min)
0	-0,4977	0	0	-0,4977	0	0	-0,4977	0
0,239	-0,2241	-0,4482	0,058	-0,4384	-0,8768	0,157	-0,3265	-2,0754
0,103	-0,3886	-0,3886	0,173	-0,3078	-0,3078	0,236	-0,2287	-0,9700
0,180	-0,2994	-0,1497	0,295	-0,1475	-0,0737	0,234	-0,2315	-0,9902
0,296	-0,1474	-0,0295	0,410	0,0291	0,0058	0,462	0,1215	0,2632
0,533	0,2645	0,0265	0,580	0,3709	0,0371	0,579	0,3683	0,6357
0,591	0,3959	0,0264	0,662	0,5858	0,0391	0,705	0,7244	1,0270
0,746	0,8745	0,0292	0,845	1,3678	0,0456	0,835	1,3055	1,5631
0,831	1,2800	0,0284	0,868	1,5278	0,0340	0,835	1,3055	1,5631
0,864	1,5008	0,0250	0,941	2,3346	0,0259	0,852	1,4117	1,6573
0,901	1,8129	0,0201	0,934	2,2260	0,0185	0,958	2,6680	2,7855
0,918	2,0010	0,0167	0,982	3,5142	0,0146	0,965	2,8618	2,9649
0,949	2,4779	0,0103	0,960	2,7291	0,0076	0,964	2,8133	2,9198
0,954	2,5788	0,0072	0,958	2,6808	0,0056	0,958	2,6680	2,7855
0,966	2,8910	0,0060	0,965	2,8579	0,0040	0,982	3,5208	3,5852
0,984	3,6390	0,0051	-	-	-	-	-	-

Os gráficos de *Bt versus tempo* obtidos em todas as concentrações avaliadas (Figura 14(a–c)) corroboram a afirmação, nos quais é possível observar que os dados não seguem uma relação linear (BOYD; ADAMSON; MYERS JR., 1947; REICHENBERG, 1953). Logo, a reta fornecida pelo ajuste linear não interceptou a origem, o que confirma a multilinearidade do processo de bioadsorção, onde a difusão intrapartícula não atua como única etapa controladora (BOYD; ADAMSON; MYERS JR., 1947). Os baixos coeficientes de determinação são reflexos da não linearidade do gráfico de *Bt versus tempo*.

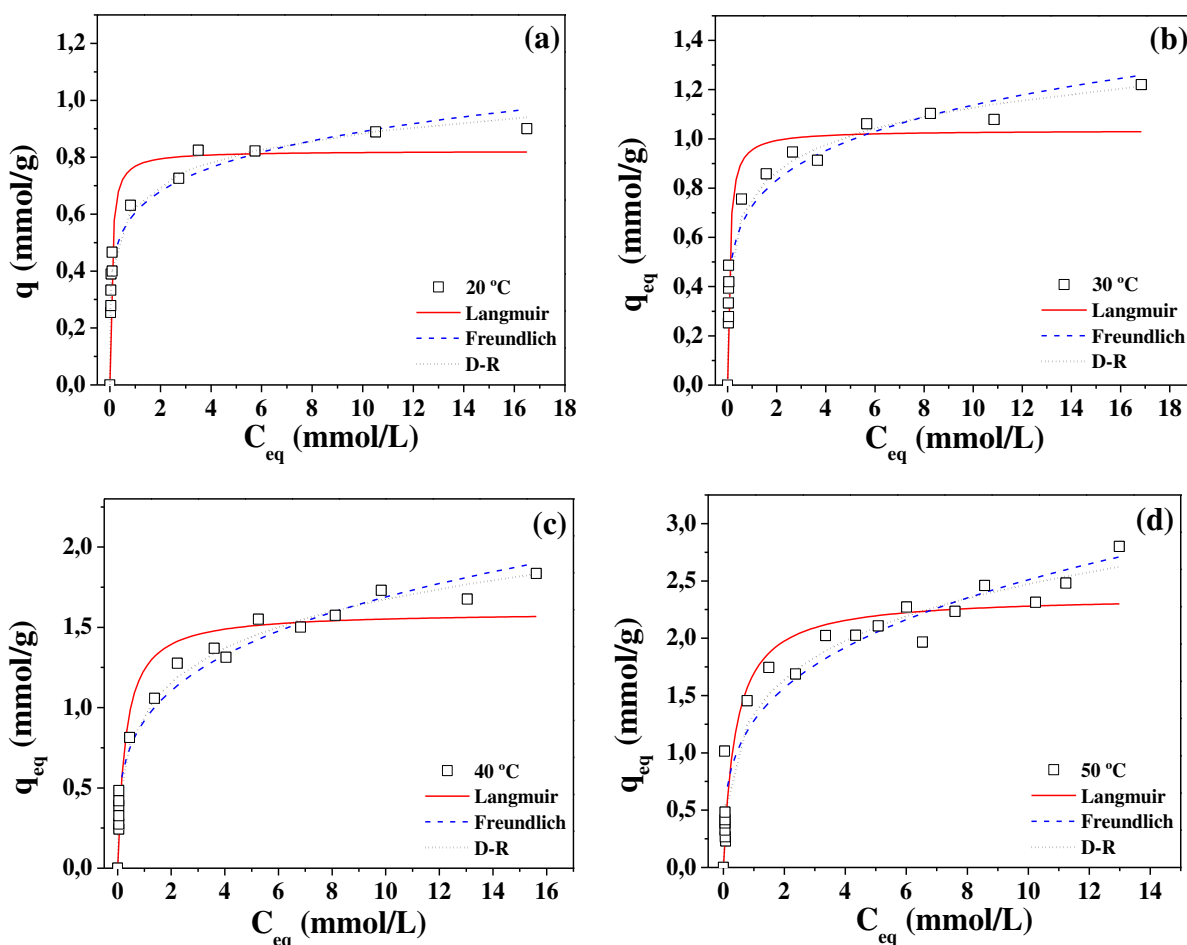
Figura 14: Ajuste linear dos gráficos de *Bt versus tempo* referentes ao modelo de Boyd.



4.3.2 Estudo de equilíbrio

A Figura 15(a–d) apresenta os dados de equilíbrio ajustados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R), enquanto os parâmetros ajustáveis são mostrados na Tabela 3.

Figura 15: Isotermas de bioadsorção de Cr(III) e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) aos dados experimentais obtidos nas quatro temperaturas avaliadas: (a) 20 °C, (b) 30 °C, (c) 40 °C e (d) 50 °C.



Observa-se que as quatro isotermas obtidas apresentaram comportamentos semelhantes, ocorrendo aumento da capacidade adsorptiva com o aumento da temperatura de 20 para 50 °C. Este resultado indica que a remoção tem caráter endotérmico, sendo favorecida pelo aumento da temperatura.

Os coeficientes de determinação calculados mostram que os três modelos poderiam descrever os dados experimentais, com a equação de D-R sendo ligeiramente mais preditiva ($R^2 > 0,97$). No geral, os desvios entre os valores de q experimentais e preditos corroboram a afirmação. É possível observar que os menores valores de $AICc$ foram obtidos para a equação de D-R, indicando maior relevância em comparação aos demais modelos. Em relação aos pesos (w), o modelo de D-R também apresentou valores consideravelmente maiores, seguido por Freundlich e Langmuir. Desta forma, pode-se concluir que o modelo de Dubinin-

Radushkevich é o que melhor descreve os dados de equilíbrio, enquanto o de Langmuir apresentou os piores ajustes.

Tabela 3: Parâmetros de ajuste dos modelos de equilíbrio.

Modelos	Parâmetros	Temperaturas (°C)			
		20	30	40	50
Langmuir	q_{max}	0,822	1,034	1,596	2,371
	K_L	14,276	12,206	3,446	2,502
	R_L	0,004	0,004	0,015	0,020
	R^2	0,957	0,942	0,937	0,924
	DMR	8,51	11,60	17,71	18,64
	$AICc$	-65,8	-64,4	-60,5	-51,2
	w	0,005	0,001	0,000	0,005
Freundlich	K_F	0,606	0,728	0,921	1,280
	n	5,976	5,160	3,794	3,419
	R^2	0,956	0,958	0,974	0,937
	DMR	9,49	12,15	13,31	28,15
	$AICc$	-70,2	-73,1	-79,9	-58,1
	w	0,041	0,054	0,008	0,166
D-R	q_{max}	1,414	1,946	3,624	5,841
	$\beta \cdot 10^{-9}$	1,428	1,548	2,043	2,112
	E	18,71	17,97	15,64	15,39
	R^2	0,973	0,971	0,985	0,946
	DMR	7,5	10,4	10,7	23,2
	$AICc$	-76,5	-78,8	-89,6	-61,3
	w	0,954	0,946	0,992	0,828

q_{max} e K_F [(mmol/g)(L/mmol)^{1/n}], K_L (L/mmol), β (mol²/J²), E (kJ/mol) e DMR (%); D-R (Dubinin-Radushkevich).

Os resultados implicam adsorção em superfície heterogênea e sítios com energias distintas. Na Tabela 3, observa-se que todos os valores calculados para verificar a magnitude da energia média de adsorção (E) indicaram quimissorção. Entretanto, a redução de 18,71 para 15,39 kJ/mol, sugere que as interações entre a superfície adsorvente e os íons metálicos podem estar sendo enfraquecidas pelo aumento da temperatura (fisissorção) (BAKATULA *et al.*, 2014; ÇABUK *et al.*, 2007; MALAMIS; KATSOU, 2013).

Representando a intensidade de adsorção, os valores de n , parâmetro do modelo de Freundlich, indicam adsorção favorável com enfraquecimento das interações adsorvente-adsorbato nas maiores temperaturas, revelando a presença de fisissorção. O mesmo comportamento é observado para a constante do modelo de Langmuir K_L (FEBRIANTO *et al.*, 2009). A mudança na forma das isotermas obtidas experimentalmente de extremamente favoráveis para favoráveis com o aumento da temperatura, é reflexo do

enfraquecimento das interações adsorvente-adsorbato (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

As grandezas termodinâmicas ΔG , ΔH e ΔS foram obtidas de acordo com as Equações 22–28, cujos valores são sumarizados na Tabela 4, assim como os valores de K_C e as respectivas equações de van't Hoff obtidos a partir da constante de Freundlich (K_F) e do coeficiente de distribuição (K_d).

Tabela 4: Grandezas termodinâmicas obtidas para a bioadsorção de Cr(III) pelo RES nas temperaturas avaliadas.

	T (K)	Equação de van't Hoff	K_C	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
K_F	293,15	$y = -2658,8x + 19,93$	51629	-26,45	22,11	165,59
	303,15	$R^2 = 0,953$	67062	-28,01		
	313,15		104144	-30,08		
	323,15		113270	-31,27		
K_d	293,15	$y = -315,21x + 12,08$	60025	-26,82	2,62	100,47
	303,15	$R^2 = 0,206$	66809	-28,01		
	313,15		57524	-28,54		
	323,15		70642	-29,99		

K_F (Freundlich), K_d (constante de distribuição), K_C (constante adimensional).

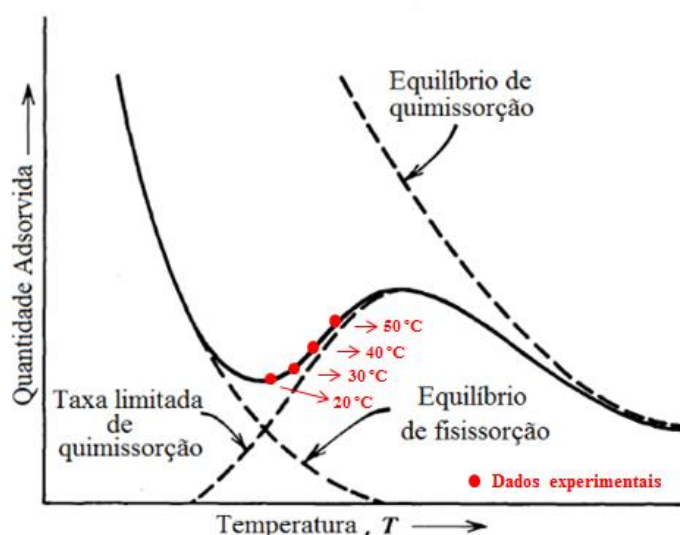
Apesar do modelo de Dubinin-Radushkevich ter se mostrado mais descritivo aos dados experimentais, o ajuste do mesmo não fornece uma constante de equilíbrio que possa ser empregada no cálculo da constante K_C . Diante disso, ambas as constantes fornecidas pelos ajustes de Langmuir e Freundlich poderiam ser utilizadas, porém o segundo se ajustou melhor aos dados e, portanto, a constante K_F foi utilizada (GHOSAL; GUPTA, 2015).

Os resultados demonstram que os valores de K_C são dependentes da constante aplicada, sendo que K_d pode ser considerado não adequado para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos devido ao baixo coeficiente de correlação da equação de van't Hoff ($R^2 = 0,206$). Neste caso, os dados de equilíbrio tem função vital na estimativa correta de K_C e dos respectivos parâmetros termodinâmicos (TRAN; YOU; CHAO, 2016). Conforme descrito anteriormente, o ajuste da isoterma de Freundlich foi mais adequado ao processo de bioadsorção de Cr(III) pelo RES em comparação à isoterma de Langmuir e o elevado valor de R^2 da equação de van't Hoff suporta a hipótese de que aplicação de K_F seja mais adequada para a estimativa dos parâmetros.

Diante disso, os valores negativos de ΔG indicam que as interações Cr-RES são espontâneas nas quatro temperaturas avaliadas e termodinamicamente estáveis. Já o valor positivo de ΔS reflete afinidade do RES pelos íons Cr(III) com aumento da aleatoriedade na interface adsorvente-metal durante a adsorção (GHOSAL; GUPTA, 2015; OLGUN; ATAR, 2012). O valor positivo de ΔH indica um processo de natureza endotérmica e predominância de quimissorção, corroborando os resultados experimentais. Por outro lado, a redução das constantes de equilíbrio fornecidas pelos ajustes dos modelos revela a presença de fisissorção. Portanto, apesar de conflitantes, os resultados obtidos sugerem o envolvimento de ambas as interações e tal comportamento pode estar relacionado à faixa de temperatura avaliada.

A Figura 16 apresenta a influência da temperatura na capacidade de adsorção. A sobreposição dos dados experimentais de bioadsorção de cromo(III) pelo RES ao gráfico evidencia que os dados de equilíbrio estão localizados em uma faixa de transição entre interações físicas e químicas, na qual ambos os mecanismos podem ser encontrados (HILLS JR., 1977). Apesar disso, o fato de o processo ter sido favorecido pelo aumento da temperatura, demonstra que a quimissorção é predominante.

Figura 16: Gráfico que representa a influência da temperatura na bioadsorção de Cr(III) pelo RES.



Diante das observações feitas, é possível que tenha ocorrido a formação de uma monocamada quimissorvida, seguida pela formação de multicamadas fisissorvidas (RUTHVEN, 1984). O fato de processo também ter sido bem descrito pelo modelo de Freundlich, corrobora a hipótese supracitada.

4.3.3 Ensaios em coluna de leito fixo

Os efeitos da vazão e da concentração na bioadsorção de Cr(III) pelo RES em coluna de leito fixo foram estudados variando-se a vazão de 0,5 a 1 mL/min e a concentração de 1 a 2,0 mmol/L. No primeiro, manteve-se constante a concentração da solução metálica na entrada da coluna em 1 mmol/L, e no segundo foi utilizada a vazão que mais favoreceu a bioadsorção no estudo fluidodinâmico. As curvas de ruptura obtidas nas diferentes condições são mostradas na Figura 17(a-b) e os parâmetros experimentais estão sumarizados na Tabela 5.

Figura 17: Curvas de ruptura de bioadsorção de Cr(III) obtidas no estudo da vazão (a) e da concentração da solução metálica na entrada da coluna (b).

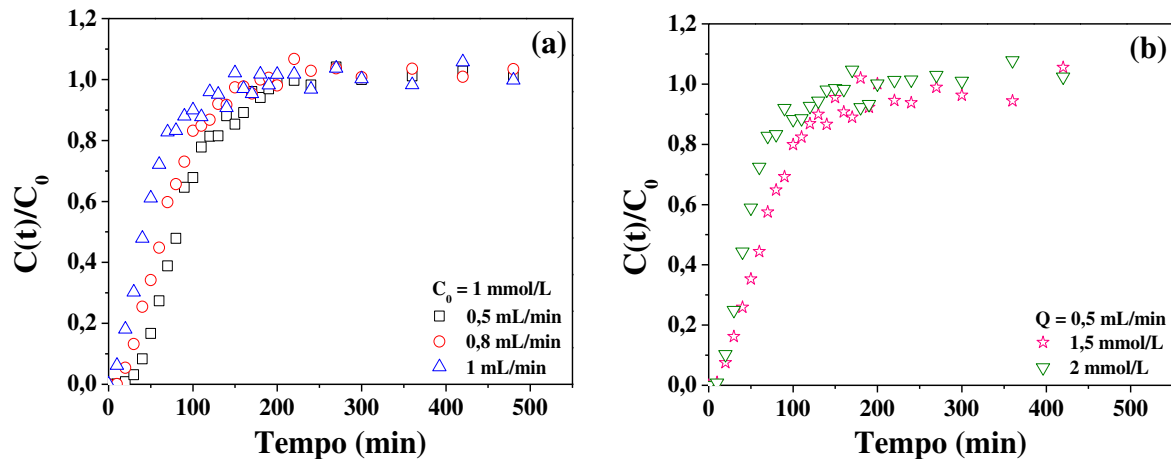


Tabela 5: Parâmetros experimentais das curvas de ruptura para bioadsorção de Cr(III) nas condições testadas de vazão e concentração.

C_0	Q	t_r	V_r	q_r	Rem_r	$t_{0,5}$	t_s	V_s	q_s	Rem_s	h_{ZTM}
1	0,5	33,6	16,8	0,052	98,82	81,3	200	135	0,140	32,96	4,39
1	0,8	20,0	16,0	0,050	98,62	63,6	150	144	0,177	38,86	5,03
1	1,0	10,0	10,0	0,031	96,92	41,6	120	150	0,158	33,39	5,65
1,5	0,5	16,1	8,1	0,039	98,57	64,2	150	90	0,179	40,10	5,46
2	0,5	14,4	7,2	0,046	96,12	43,9	140	85	0,174	30,64	5,14

C_0 (mmol/L), Q (mL/min), t_r , $t_{0,5}$ e t_s (min), q_r e q_s (mmol/g), V_r e V_s (mL), Rem_r e Rem_s (%), e h_{ZTM} (cm).

Nota-se que, para as três vazões estudadas, o tempo de ruptura (t_r) foi inferior a 40 min, sendo maior para a menor vazão de entrada. A mesma relação é vista para o tempo de saturação de 50% ($t_{0,5}$) e de saturação total (t_s), reduzindo o período de operação da coluna.

Embora os valores calculados dos parâmetros experimentais tenham apresentado pouca variação com o aumento da vazão de 0,5 para 1 mL/min, a condição intermediária forneceu os maiores valores de capacidade de adsorção e porcentagem de remoção no ponto de saturação ou estequiométrico (q_s e $\%Rem_s$), indicando que esta seria a vazão adequada para garantir uma passagem relativamente rápida da solução metálica pela coluna e fornecer um tempo suficientemente longo de operação antes do ponto de saturação. Entretanto, considerando que a concentração na saída da coluna aumentou rapidamente após a ruptura nas três condições estudadas, a vazão de 0,5 mL/min foi escolhida por ter fornecido o menor valor de h_{ZTM} , o que garante maior eficiência e utilização da capacidade de adsorção do RES até o ponto de ruptura (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). O maior volume de solução tratada até a ruptura (V_r) é reflexo da menor h_{ZTM} .

O efeito da concentração inicial da solução de Cr(III) na entrada da coluna foi examinado a uma vazão constante de 0,5 mL/min. Observa-se que a ruptura e a saturação ocorreram em menor tempo com o aumento de C_0 , reduzindo os volumes V_r e V_s e a eficiência da coluna. Assim como no estudo fluidodinâmico, o menor valor de h_{ZTM} foi observado na condição experimental de 0,5 mL/min e 1 mmol/L, bem como maiores q_r e $\%Rem_r$, garantindo maior utilização da capacidade de adsorção do RES até o ponto de ruptura.

Moino *et al.* (2017) e Cardoso *et al.* (2018) também encontraram menores valores de h_{ZTM} na condição de menores concentração inicial e vazão nos estudos de bioadsorção de Ni(II) e Zn(II) pelo RES, respectivamente. Desta forma, a condição selecionada para os ensaios de bioadsorção multicompostos de Cr(III), Ni(II) e Zn(II) em coluna de leito fixo foi de 0,5 mL/min e 1 mmol/L.

Os ajustes dos modelos de Thomas, Yan e Yoon-Nelson às curvas de ruptura são apresentados na Figura 18(a–e) e os parâmetros de ajuste na Tabela 6.

Observa-se que todos os modelos poderiam descrever as curvas de ruptura devido aos elevados valores de R^2 . Entretanto, os menores distanciamentos entre os valores de concentração relativa ($C(t)/C_0$) preditos e experimentais (DMR) foram obtidos para o modelo de Yan, sendo assim o mais representativo. Isto se deve ao fato de que o modelo foi desenvolvido no intuito de minimizar os erros encontrados em predições como a de Thomas, especialmente nos tempos iniciais e finais de operação da coluna (YAN; VIRARAGHAVAN; CHEN, 2001).

Figura 18: Ajustes dos modelos às curvas de ruptura de bioadsorção de Cr(III) obtidas no estudo da vazão (a–c) e concentração (d–e).

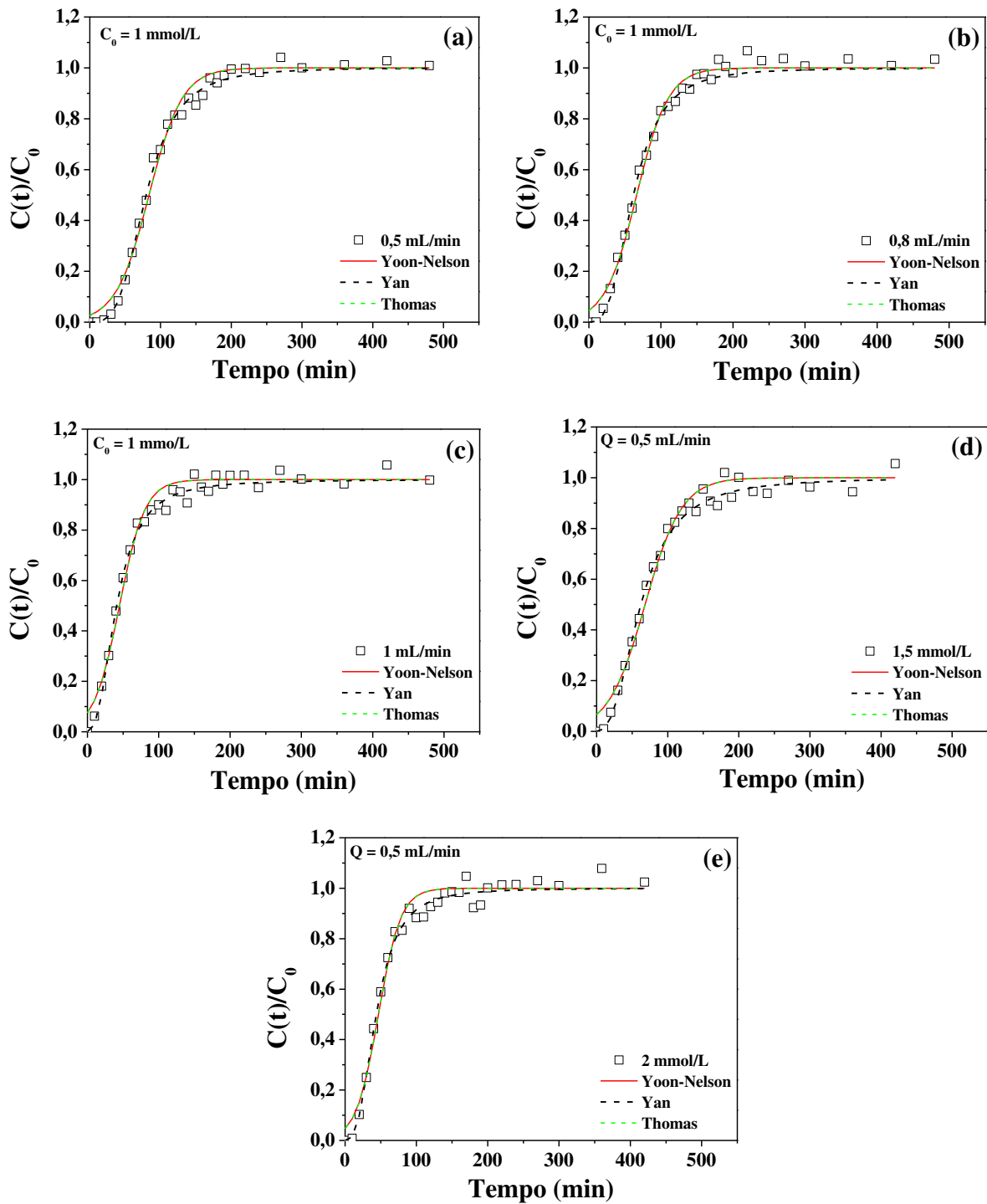


Tabela 6: Parâmetros de ajuste dos modelos para o estudo fluidodinâmico ($C_0 = 1$ mmol/L).

Modelos	Parâmetros	Q (mL/min)			C ₀ (mmol/L)	
		0,5	0,8	1	1,5	2
Yoon-Nelson	k_{YN}	0,043	0,046	0,056	0,039	0,064
	q_{YN}	0,132	0,167	0,141	0,169	0,156
	τ	83,7	66,3	44,8	68,2	46,7
	R^2	0,989	0,989	0,980	0,977	0,977
	DMR	239,6	361,4	7,8	42,2	41,9
	$AICc$	-178,0	-182,7	-171,9	-153,8	-156,0
	w	0,000	0,102	0,000	0,000	0,000
Yan	q_Y	0,040	0,051	0,077	0,080	0,154
	a_Y	3,491	3,094	2,491	2,538	2,854
	R^2	0,997	0,991	0,991	0,991	0,990
	DMR	2,57	20,21	4,98	4,80	5,96
	$AICc$	-217,7	-186,8	-194,5	-178,6	-178,7
	w	1,000	0,795	1,000	1,000	1,000
	Thomas	q_{Th}	0,132	0,105	0,141	0,169
k_{Th}		0,045	0,048	0,059	0,026	0,032
R^2		0,989	0,989	0,980	0,977	0,977
DMR		239,6	361,4	7,8	42,2	41,9
$AICc$		-178,0	-182,7	-171,9	-153,8	-156,0
w		0,000	0,102	0,000	0,000	0,000

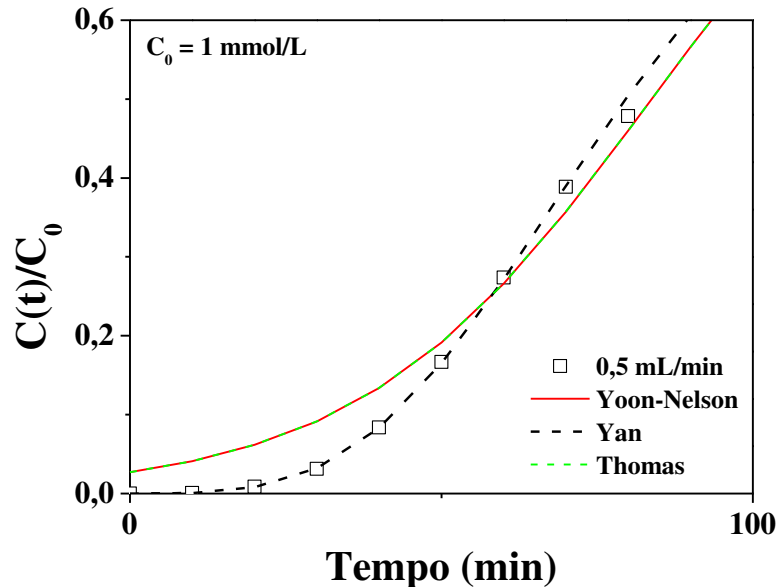
q_{YN} , q_Y e q_{Th} (mmol/g), k_{YN} (1/min), k_{Th} (L/mmol.min), τ (min) e DMR (%).

A Figura 19 evidencia este comportamento, na qual pode ser visto que os valores preditos de $C(t)/C_0$ são superestimados pelos outros dois modelos, principalmente na parte inicial da curva onde mesmo quando o volume de solução alimentada na coluna é zero, o valor predito é maior que zero, ou seja, está fora da realidade. Os menores valores calculados para $AICc$ e w unitário em quase todas as condições corroboram a afirmação. Os valores de q_Y aumentaram com o aumento da vazão e da concentração, corroborando os valores de q_s apresentados na Tabela 5.

Adequados para a faixa de concentração entre os tempos de ruptura e saturação da coluna (CALERO *et al.*, 2009), os modelos de Yoon-Nelson e Thomas não foram capazes de prever a bioadsorção nos tempos iniciais de operação do leito e apresentaram valores de DMR muito elevados, apesar dos altos valores de R^2 . Com base nas características do processo fornecidas pelos ensaios de bioadsorção em batelada, a falta de ajuste dos modelos também pode ser justificada pelo primeiro não requerer informações detalhadas sobre as características

do bioadsorvente, e o segundo ser adequado para processos de adsorção melhor descritos pela isoterma de Langmuir (AHMAD; HAMEED, 2010; BULGARIU; BULGARIU, 2016).

Figura 19: Aproximação da parte inicial da curva de ruptura de bioadsorção de Cr(III) obtida na condição de 0,5 mL/min e 1 mmol/L.



A sobreposição das curvas de ruptura previstas pelos modelos de Yoon-Nelson e Thomas é evidente para todos os casos, o que pode ser justificado considerando que as equações são matematicamente análogas. A equivalência já foi reportada na literatura através de regressão não linear (CALERO *et al.*, 2009; CARDOSO *et al.*, 2018). Isto se reflete nos valores idênticos de R^2 , DMR , $AICc$ e w , pois os dois modelos fornecem o mesmo número de parâmetros ajustáveis. Entretanto, Ahmad e Hameed (2010) verificaram diferenças entre os ajustes feitos na forma linearizada.

Apesar da falta de ajuste, os tempos referentes à saturação de 50% (τ) do leito calculados pelo modelo de Yoon-Nelson foram próximos aos experimentais (Tabela 5), diminuindo com o aumento da vazão e da concentração, enquanto a constante de adsorção k_{YN} aumentou. Este comportamento indica a saturação mais rápida da coluna, em que menores valores de k_{YN} remetem a maiores tempos de saturação. Resultados similares foram reportados para bioadsorção de Cr(III) por biomassa de algas. A constante de adsorção de Thomas (k_{Th}) caracteriza a taxa de transferência de soluto da solução para o sólido adsorvente. Na Tabela 6, pode ser visto que os valores de k_{Th} diminuíram nas maiores concentrações, indicando maior

resistência à transferência de massa. Bulgariu e Bulgariu (2016) reportaram comportamento similar para bioadsorção de Cd(II) por biomassa de algas tratada.

4.4 Ensaios de bioadsorção multicompostos

4.4.1 Estudo cinético

Considerando que o estudo cinético da bioadsorção simples de Ni(II) e Zn(II) foi realizado por Gonçalves (2016) e Cardoso (2017), respectivamente, em colaboração com a autora desta tese, e que alguns resultados foram utilizados no planejamento experimental e citados com bastante frequência nesta seção 4.4.1 a fim de comparação e/ou validação dos dados, as principais conclusões em relação às curvas e aos ajustes dos modelos cinéticos reportados pelos autores são apresentados a seguir. As curvas cinéticas adaptadas de Gonçalves (2016) e Cardoso (2017) são apresentadas na Figura 20.

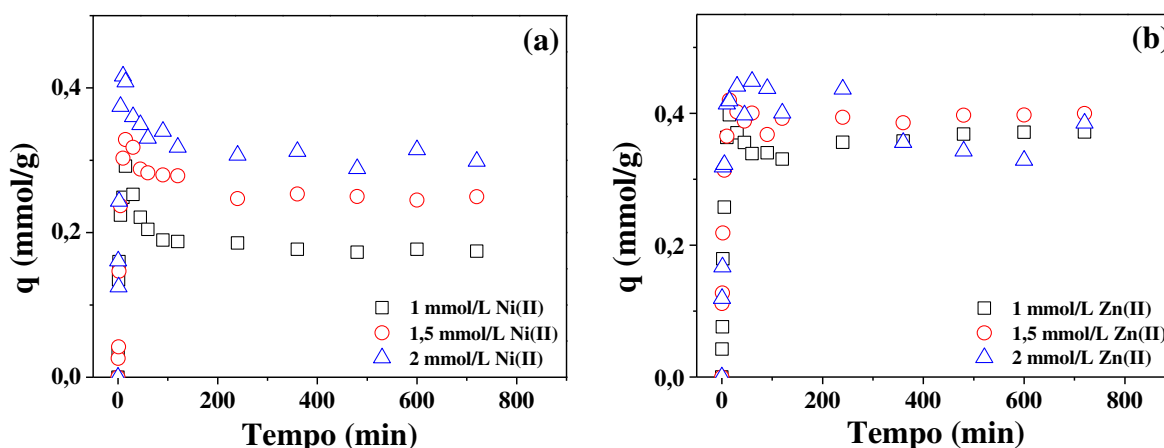
Sob as mesmas condições experimentais, é possível observar que a bioadsorção de ambos os íons divalentes foi rápida, atingindo o equilíbrio em torno de 200 min. Entretanto, a maior seletividade pelo zinco é notável, devido à maior capacidade adsorviva no equilíbrio (~ 0,4 mmol/g). Além disso, nota-se que uma determinada quantidade dos íons Ni e Zn inicialmente adsorvidos foi liberada na solução antes que o equilíbrio fosse atingido, levando à formação de um pico de adsorção, que pode ser justificado pelo mecanismo de troca iônica comumente reportado na literatura quando biomassas de algas e seus derivados são utilizadas (KRATOCHVIL; FOUREST; VLESKY, 1995; SCHIEWER; VOLESKY, 1996). Nota-se que tal comportamento é mais evidente para o Ni, indicando a menor afinidade com o bioadsorvente (CARDOSO, 2017; GONÇALVES, 2016).

Em relação aos modelos cinéticos, Gonçalves (2016) verificou que a remoção de Ni foi melhor descrita pelo modelo de resistência à transferência de massa em filme externo (RTMFE) devido aos elevados valores de R^2 e menores valores de DMR , indicando a relevante contribuição da difusão em filme externo no processo. Conclusões similares foram obtidas por Cardoso (2017) para o sistema resíduo-zinco. Em ambos os estudos, os autores reportaram coeficientes de transferência de massa em filme externo (k_{tm}) mais elevados com o aumento da concentração inicial de 1 para 2 mmol/L, sendo 0,21 e 0,22 1/min para resíduo-níquel e resíduo-zinco, respectivamente, na maior concentração. Tal comportamento indica

que a *performance* de sorção e eficiência cinética foram melhoradas pelo aumento da razão concentração de íons metálicos/concentração de resíduo (PURANIK *et al.*, 1999).

Os ajustes dos modelos de Boyd e difusão intrapartícula não foram satisfatórios para ambos os sistemas (resíduo-níquel e resíduo-zinco), suportando a afirmação de baixa influência da difusão intrapartícula.

Figura 20: Cinéticas de bioadsorção monocomposto de Ni(II) e Zn(II) adaptadas de Gonçalves (2016) e Cardoso (2017), respectivamente.



Os ensaios cinéticos multicompostos foram realizados utilizando diferentes concentrações iniciais e frações molares de cromo, níquel e zinco a fim de se obter a capacidade de adsorção até o equilíbrio e avaliar a influência de alguns parâmetros na variável resposta do processo, denominada capacidade total de bioadsorção (q_t) simultânea de Cr(III), Ni(II) e Zn(II). As curvas cinéticas referentes a cada sistema são apresentadas nas Figuras 21–24, enquanto as composições de cada mistura e os resultados obtidos nos ensaios cinéticos estão sumarizados na Tabela 7.

As Figuras 21–24 mostram que todos os sistemas exibiram uma rápida bioadsorção no estágio inicial seguido por um período de adsorção mais lenta até o equilíbrio ser atingido em até 350 minutos. No geral, nota-se que as variações de concentração inicial total ($C_{0,t}$) e fração molar não causaram grandes alterações nos tempos de equilíbrio, que foram estabelecidos em torno de 350 (Cr-Ni), 150 (Cr-Zn), 250 (Ni-Zn) e 150 minutos (Cr-Ni-Zn).

Assim como nos sistemas monocomposto resíduo-níquel e resíduo-zinco apresentados na Figura 20(a–b), as cinéticas de bioadsorção multicompostos revelaram a presença de um pico de máxima adsorção causado pela liberação dos íons Ni e Zn inicialmente adsorvidos em todos os sistemas avaliados.

Figura 21: Cinéticas de bioadsorção para Cr(III) e Ni(II) em sistema binário usando RES: condições equimolares (a) 1 mmol/L, (b) 2 mmol/L e (c) 3 mmol/L; concentração inicial total de 2 mmol/L (d) 1/4 e 3/4 e (e) 3/4 e 1/4 de Cr [■] e Ni [□], respectivamente.

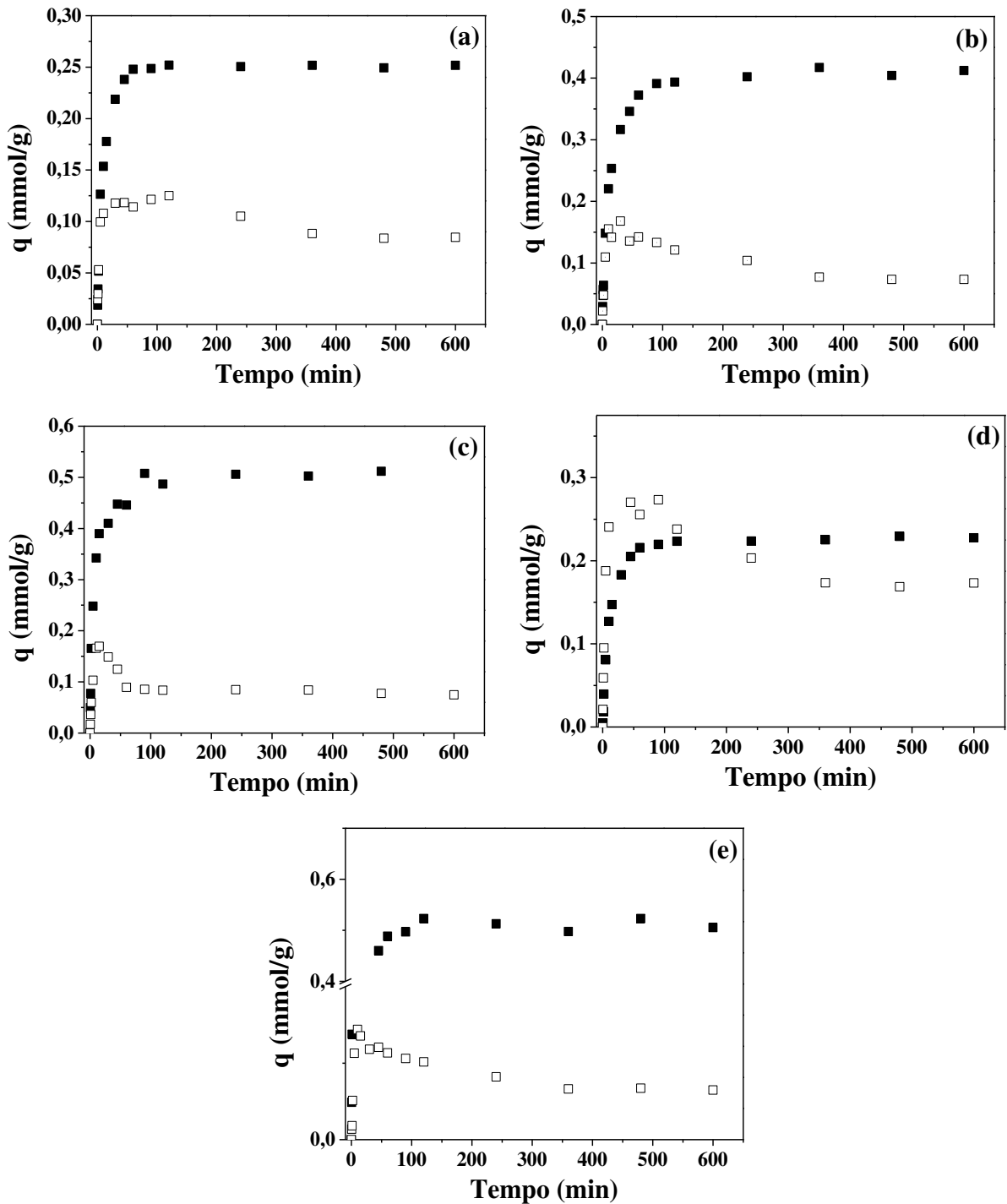


Figura 22: Cinéticas de bioadsorção para Cr(III) e Zn(II) em sistema binário usando RES: condições equimolares (a) 1 mmol/L, (b) 2 mmol/L e (c) 3 mmol/L; concentração inicial total de 2 mmol/L (d) 1/4 e 3/4 e (e) 3/4 e 1/4 de Cr [■] e Zn [⊠], respectivamente.

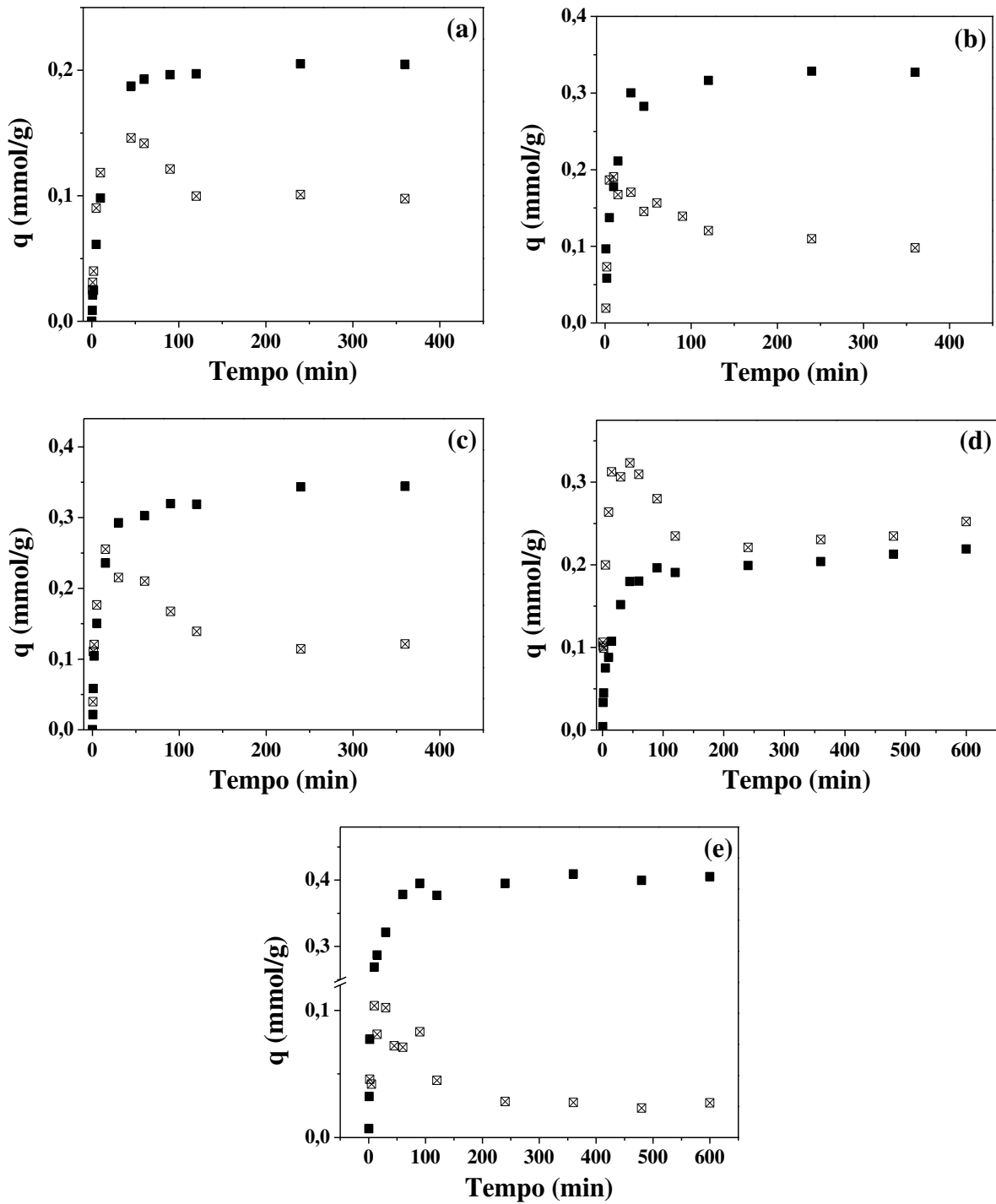


Figura 23: Cinéticas de bioadsorção para Ni(II) e Zn(II) em sistema binário usando RES: condições equimolares (a) 1 mmol/L, (b) 2 mmol/L e (c) 3 mmol/L; concentração inicial total de 2 mmol/L (d) 1/4 e 3/4 e (e) 3/4 e 1/4 de Ni [□] e Zn [⊗], respectivamente.

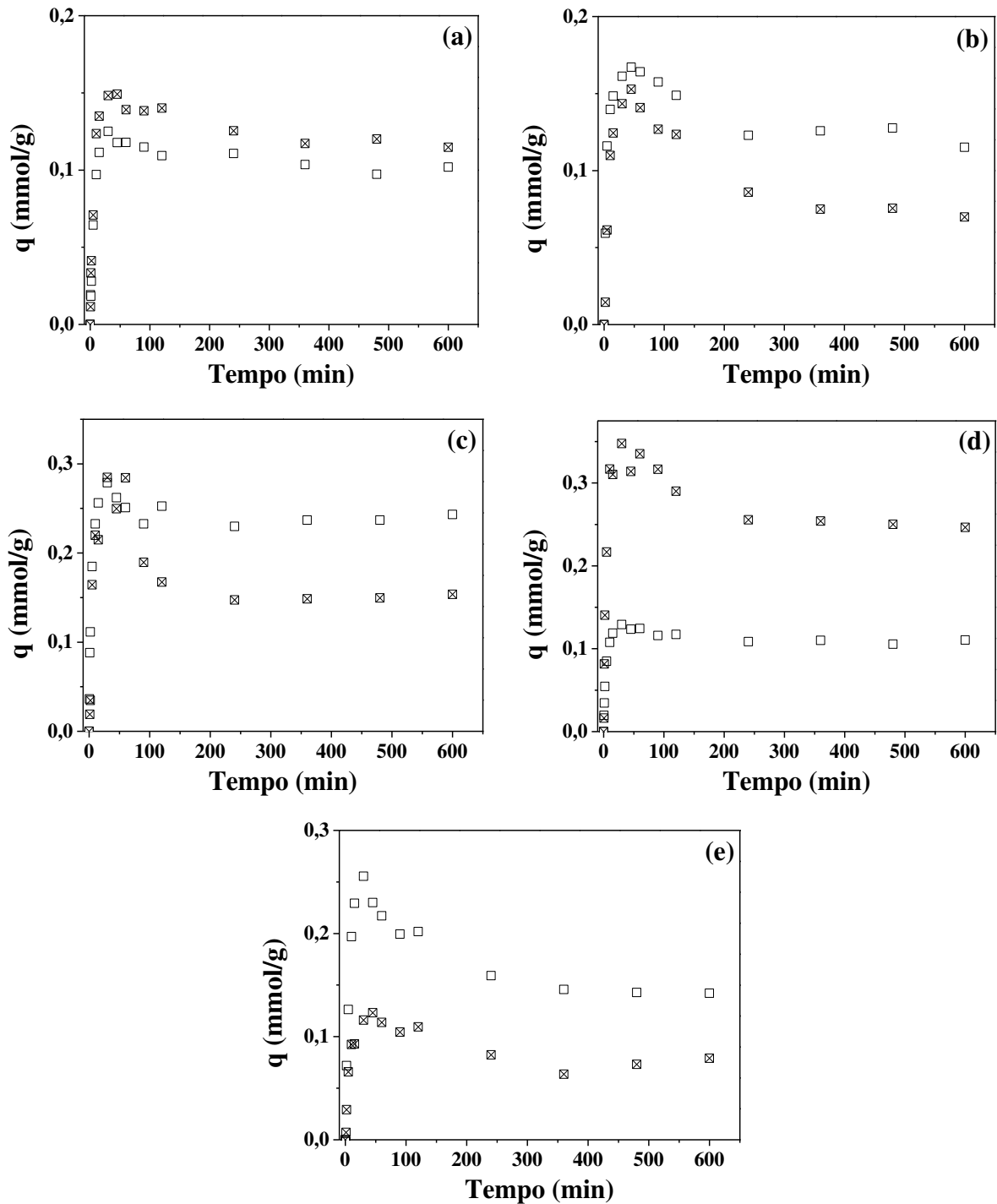
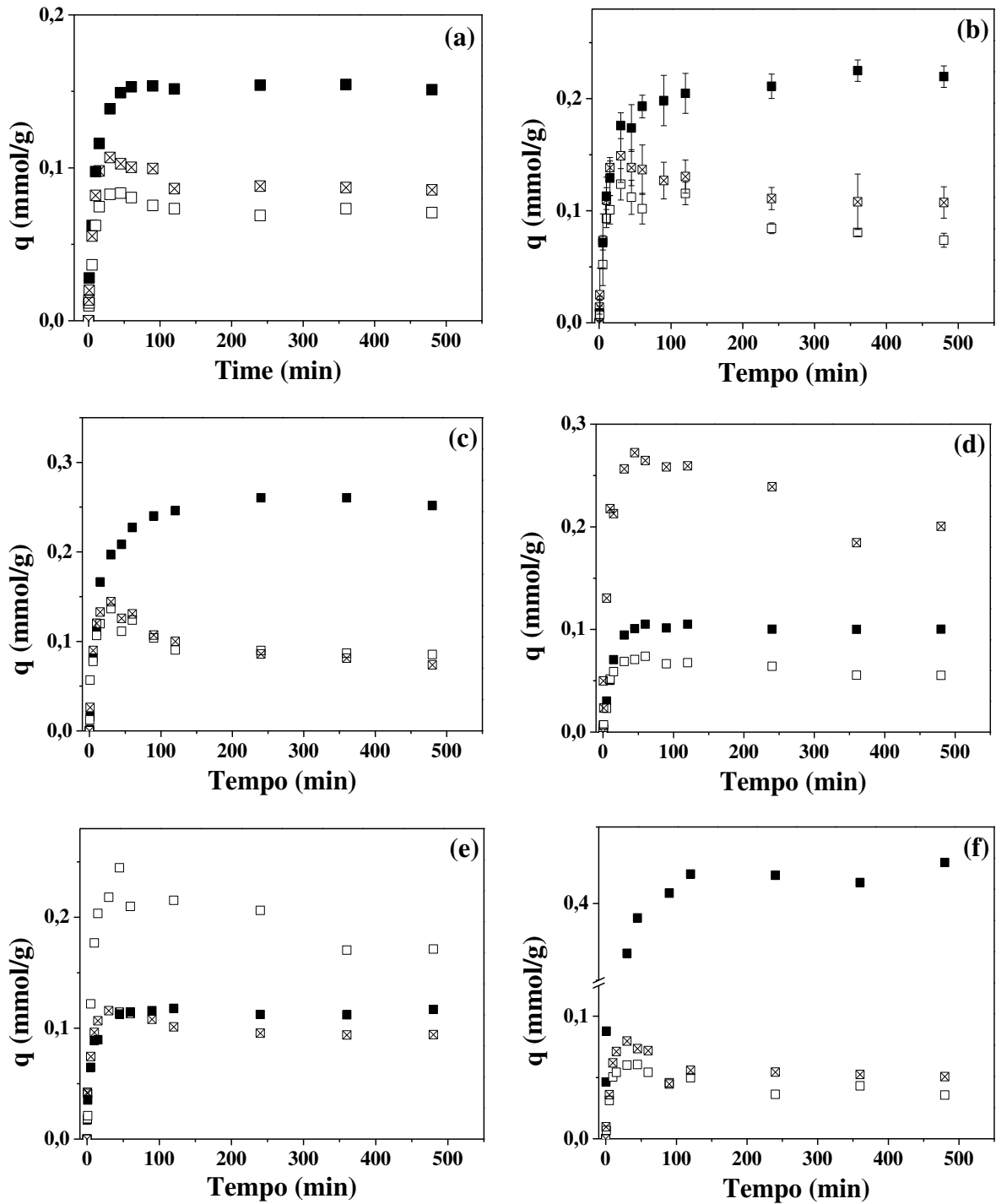


Figura 24: Cinéticas de bioadsorção para Cr(III), Ni(II) e Zn(II) em sistema ternário usando RES: condições equimolares (a) 1 mmol/L, (b) 2 mmol/L (ponto central com desvios) e (c) 3 mmol/L; concentração inicial total de 2 mmol/L (d) 1/6, 1/6 e 2/3 (e) 1/6, 2/3 e 1/6, e (f) 2/3, 1/6 e 1/6 de Cr [■], Ni [□] e Zn [⊠], respectivamente.



Cechinel *et al.* (2016) observaram comportamento similar durante a remoção de Ni(II) e Zn(II) por biomassas de algas marrons e atribuíram o comportamento à troca iônica com íons leves (Ca, Na, K e Mg). Segundo os autores, os íons leves são inicialmente deslocados da superfície do adsorvente e substituídos pelos íons de maior afinidade (Ni e Zn, neste caso), mas podem apresentar tendência à competição pelos sítios quando presentes em altas concentrações na solução.

4.4.1.1 Concentração inicial total ($C_{0,t}$)

Os resultados sumarizados na Tabela 7 revelam que, em condições equimolares, a concentração inicial das soluções metálicas mostrou significativa influência na variável resposta do processo (q_t). Todas as misturas exibiram maiores valores de q_t com o aumento de $C_{0,t}$ de 1 para 3 mmol/L, o que se justifica pela intensificação da força motriz causada pela maior quantidade de íons no meio para um mesmo número de sítios para adsorção (TAHA *et al.*, 2016). No sistema ternário, a presença de um terceiro íon na solução intensificou a competição, levando a uma menor porcentagem de aumento em relação aos binários. A bioadsorção ternária foi favorecida em cerca de 27%, enquanto os sistemas binários revelaram melhoras entre 34 e 43%.

4.4.1.2 Efeitos de interação entre os íons metálicos (indutivos e/ou inibitórios)

Analisando individualmente as quantidades adsorvidas de cada íon metálico ($q_{exp,Cr}$, $q_{exp,Ni}$ e $q_{exp,Zn}$) sumarizadas na Tabela 7, verifica-se que houve uma redução nos valores referentes às misturas quando comparados aos obtidos em sistemas simples. Este comportamento é devido à competição entre os diferentes metais presentes na solução pelos sítios ativos, resultando em menores valores individuais de q (ZERAATKAR *et al.*, 2016). A ordem de afinidade encontrada corrobora a reportada por Cardoso *et al.* (2017) utilizando o RES nas mesmas condições experimentais: Cr(III) > Zn (II) > Ni (II).

Comparando-se os ensaios 6 e 8, nos quais $C_{0,Ni}$ é 1,5 mmol/L, observou-se que o íon trivalente teve efeito direto na remoção de Ni, causando uma redução de 0,173 para 0,084 mmol/g quando $C_{0,Cr}$ aumentou de 0,5 para 1,5 mmol/L. Por outro lado, o aumento de $C_{0,Ni}$ de 0,5 para 1,5 mmol/L não mostrou efeito significativo sobre a remoção de cromo (ensaios 7 e 8). Seolatto *et al.* (2014) reportaram resultados similares utilizando a *S. filipendula*.

Tabela 7: Capacidades de bioadsorção de Cr(III), Ni(II) e Zn(II) obtidas no estudo cinético realizado para sistemas mono e multicompostos, onde $q_t = q_{exp,Cr} + q_{exp,Ni} + q_{exp,Zn}$.

Ensaio	M (X_1, X_2, X_3)	$C_{0,t}$	Resultados			
			$q_{exp,Cr}$	$q_{exp,Ni}$	$q_{exp,Zn}$	q_t
1	(1, 0, 0)		0,578 ^a	-	-	0,537
2	(0, 1, 0)	2	-	0,318 ^b	-	0,318
3	(0, 0, 1)		-	-	0,430 ^c	0,430
4	(1/2, 1/2, 0)	1	0,252	0,088	-	0,340
5	(1/2, 1/2, 0)		0,417	0,077	-	0,494
6	(1/4, 3/4, 0)	2	0,229	0,173	-	0,402
7	(3/4, 1/4, 0)		0,523	0,034	-	0,557
8	(1/2, 1/2, 0)	3	0,514	0,084	-	0,598
9	(1/2, 0, 1/2)	1	0,205	-	0,101	0,306
10	(1/2, 0, 1/2)		0,339	-	0,098	0,437
11	(1/4, 0, 3/4)	2	0,219	-	0,252	0,471
12	(3/4, 0, 1/4)		0,409	-	0,028	0,437
13	(1/2, 0, 1/2)	3	0,344	-	0,121	0,465
14	(0, 1/2, 1/2)	1	-	0,104	0,120	0,224
15	(0, 1/2, 1/2)		-	0,128	0,076	0,204
16	(0, 1/4, 3/4)	2	-	0,111	0,254	0,365
17	(0, 3/4, 1/4)		-	0,146	0,079	0,225
18	(0, 1/2, 1/2)	3	-	0,243	0,154	0,397
19	(1/3, 1/3, 1/3)	1	0,155	0,073	0,088	0,316
20	(1/3, 1/3, 1/3)		0,233 ^d	0,086	0,110	0,429
21	(1/3, 1/3, 1/3)		0,214 ^d	0,088	0,095	0,397
22	(1/3, 1/3, 1/3)	2	0,225 ^d	0,084	0,111	0,420
23	(2/3, 1/6, 1/6)		0,427	0,043	0,054	0,524
24	(1/6, 2/3, 1/6)		0,117	0,171	0,096	0,384
25	(1/6, 1/6, 2/3)		0,100	0,055	0,200	0,355
26	(1/3, 1/3, 1/3)	3	0,260	0,090	0,086	0,436

^aTabela 1, seção 4.3.1 desta tese; ^b(GONÇALVES, 2016) e ^c(CARDOSO, 2017); ^dTriplicata do ponto central; [M] Proporção de cromo:níquel:zinco ($X_1:X_2:X_3$) na mistura, respectivamente; [$C_{0,t}$] Concentração inicial total das soluções (mmol/L); [$q_{exp,Cr}$, $q_{exp,Ni}$ e $q_{exp,Zn}$] Quantidade adsorvida de Cr, Ni e Zn por unidade de massa de RES (mmol/g), respectivamente.

Em relação à mistura Cr-Zn, ambos os metais exibiram efeito inibitório um sobre o outro (ensaios 11–13) quando $C_{0,t}$ aumentou de 0,5 para 1,5 mmol/L. A comparação entre as misturas binárias Cr-Ni e Cr-Zn em condição equimolar (ensaios 5 e 10) mostrou uma remoção de cromo 18,7% menor na presença de zinco, confirmando a maior influência em $q_{exp,Cr}$ comparado ao níquel.

Nos ensaios 16 e 18 referentes ao sistema Ni-Zn, verificou-se que a variação de $C_{0,Ni}$ de 0,5 para 1,5 mmol/L causou uma redução de 39,4% em $q_{exp,Zn}$, enquanto $q_{exp,Ni}$ foi induzido

em 40% pelo aumento de $C_{0,Zn}$ (ensaios 17 e 18), indicando que os íons Ni são preferencialmente adsorvidos.

A triplicata do ponto central do sistema Cr-Ni-Zn (ensaios 20–22) mostrou reprodutibilidade, em que o cromo foi preferencialmente adsorvido, seguido por zinco e níquel. A maior interferência de Zn na remoção de Cr foi enfatizada pela comparação entre os ensaios 24 e 25, dado que $q_{exp,Cr}$ foi 14,5% menor na presença de uma maior concentração de Zn em relação ao Ni.

A seletividade do bioadsorvente por diferentes íons metálicos depende de diversas propriedades e, conforme mostrado para todos os sistemas investigados, em condições equimolares a superfície do RES exibiu maior afinidade pelo cromo. Isto pode ser justificado pela maior valência, uma vez que em sistemas competitivos contendo cátions de diferentes valências, a seletividade aumenta com a valência. Para cátions de mesma valência, a seletividade geralmente aumenta com a redução do raio iônico hidratado e, conseqüentemente, o RES deveria exibir maior afinidade pelo níquel (4.04 Å) do que pelo zinco (4.30 Å). A razão carga/raio iônico representa outra propriedade que exerce influência sobre a seletividade do bioadsorvente, indicando que o RES deveria exibir a seguinte ordem de afinidade: cromo (5,77), níquel (2,90) e zinco (2,70) (KINRAIDE; YERMIYAHU, 2007; MALAMIS; KATSOU, 2013).

A similaridade das propriedades físico-químicas pode explicar o fato de que níquel e zinco não tenham exibido uma sequência exata, com Ni(II) > Zn(II) (misturas binárias) e Zn(II) > Ni(II) (misturas ternárias). Além disso, tais propriedades justificam o análogo comportamento de bioadsorção e formas das curvas cinéticas.

O pH das soluções também pode estar relacionado à reduzida remoção de ambos os íons divalentes, uma vez que o pH utilizado neste estudo (3,5) não é considerado o ideal para a bioadsorção de Ni e Zn por biomassas de algas. Sheng *et al.* (2004) obtiveram maior eficiência de remoção para ambos os metais na faixa de pH 5–6. Soluções fortemente ácidas contém altas concentrações que H^+ e H_3O^+ que podem competir pelos sítios ativos e prejudicar a bioadsorção (MALAMIS; KATSOU, 2013).

4.4.1.3 Análise estatística

Os modelos linear, quadrático e cúbico especial foram aplicados aos dados experimentais, e a Tabela 8 apresenta a análise de variância aplicada para verificar a significância estatística dos três modelos.

Tabela 8: Análise de variância (ANOVA).

Modelos	$F_{(calc.)}$	gl_{fa}^a	gl_{ep}^b	$F_{(95\%)}$	R^2	$R_{ajust.}^2$
Linear	15,425	7	2	19,353	0,678	0,607
Quadrático	4,301	4	2	19,247	0,944	0,897
Cúbico especial	1,873	3	2	19,164	0,978	0,951

^aGraus de liberdade da falta de ajuste.

^bGraus de liberdade do erro puro.

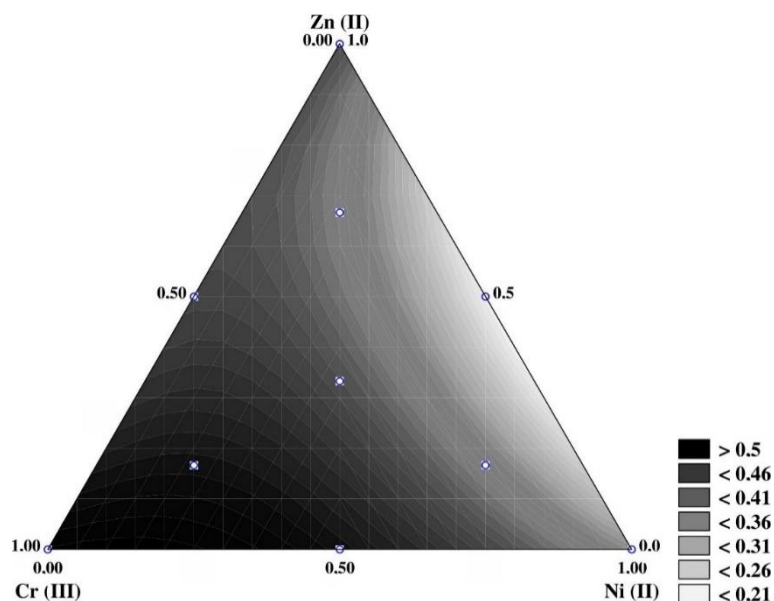
Comparando-se os valores de F calculados com os respectivos valores à 95% de confiança ($p < 0,05$), nota-se que os valores calculados são grandes o suficiente para demonstrar que as variáveis independentes e suas respostas podem ser explicadas pelas equações de regressão. O modelo linear mostrou o pior ajuste e menores coeficientes de determinação (R^2 e $R_{ajust.}^2$), enquanto o quadrático e cúbico especial tiveram melhores porcentagens de variação explicada, indicando que ambos os modelos são significantes. Entretanto, o último apresentou maiores valores de R^2 , indicando que sua função preditiva ajusta os dados experimentais de forma mais adequada. Equação 61 representa o polinômio contendo os termos significantes a um nível de 95% de confiança, onde \hat{Y} denota a capacidade total de bioadsorção (q_t) (variável resposta). Com exceção dos termos quadráticos negativos X_1X_3 e X_2X_3 , todos os termos da equação polinomial possuem efeitos sinérgicos na variável resposta. Dentre os termos lineares, X_1 possui maior grau de significância em relação aos demais, indicando que a proporção de cromo nas misturas teve a maior influência em q_t , seguida por zinco (X_3) e níquel (X_2).

$$\hat{Y} = 0,541X_1 + 0,325X_2 + 0,424X_3 + 0,290X_1X_2 - 0,190X_1X_3 - 0,677X_2X_3 + 1,482X_1X_2X_3 \quad (61)$$

A Figura 25 retrata o gráfico de contorno da variável resposta (q_t), no qual os pontos situados no vértice representam os sistemas simples compostos por apenas um componente, os três pontos nas bordas representam as blendas binárias, e as outras quatro misturas de três

componentes estão dispostas no interior do triângulo. Analisando o gráfico, as maiores capacidades de adsorção estão localizadas nas regiões de maiores frações de cromo. Embora valores médios de q_t também possam ser obtidos com proporções equimolares de cada íon metálico, menores q_t são observados com o aumento das frações de níquel e zinco.

Figura 25: Gráfico de contorno da variável resposta (q_t).



Apesar de maiores concentrações de cromo favorecerem a eficiência de remoção global, a comparação das capacidades individuais de bioadsorção mostrou que as remoções de níquel e zinco pelo RES foram afetadas pelas condições que favoreceram a do cromo. Entretanto, considerando a maior toxicidade do cromo em relação aos íons divalentes e o principal objetivo deste estudo cinético que consistiu em analisar as condições capazes de maximizar a capacidade total de bioadsorção (q_t), esse resultado pode ser considerado viável e estimula a aplicação do RES no tratamento de efluentes contaminados por metais tóxicos.

4.4.1.4 Ajuste dos modelos cinéticos

Tendo em vista que nos ensaios cinéticos de bioadsorção monocomposto dos metais em estudo os melhores ajustes ficaram concentrados nos modelos de pseudossegunda ordem (Cr, seção 4.3.1 desta tese) e resistência à transferência de massa em filme externo (Ni e Zn, seção 4.4.1 desta tese), a forma semelhante das curvas, e o grande volume de dados gerados, os modelos de pseudoprimeira ordem (PPOR), pseudossegunda ordem (PSOR) e resistência à

transferência de massa em filme externo (RTMFE) foram ajustados a todos os dados experimentais multicompostos. Os modelos de difusão intrapartícula (DI) e Boyd foram aplicados apenas nas condições de menor e maior concentração total inicial de cada sistema a fim de exemplificar a multilinearidade e a predominância da difusão externa também na bioadsorção competitiva. Os valores de $AICc$ e w foram calculados para os modelos de PPOR, PSOR e RTMFE por se ajustarem ao mesmo conjunto de pontos experimentais. Para facilitar a compreensão dos resultados, os ajustes de cada sistema foram apresentados separadamente nas Tabelas 9–12.

Os coeficientes de determinação calculados para o sistema Cr-Ni (Tabela 9) mostram que os três modelos testados poderiam ser utilizados para descrever os dados experimentais do cromo ($R^2 > 0,90$), mas se tornaram menos preditivos para o íon divalente com aumento de $C_{0,t}$ de 1 para 3 mmol/L, exibindo decaimento dos valores de R^2 . Este comportamento pode ser associado às diferentes composições das misturas binárias que podem acarretar em diferentes tipos de interações. A maior representatividade do modelo de PSOR para o Cr foi revelada pelos menores valores de $AICc$ em geral e w quase unitário em todos os ensaios, indicando a natureza química do processo (HO; MCKAY, 1999; SIMONIN, 2016). O menor distanciamento entre os valores de q preditos e experimentais no equilíbrio corrobora a afirmação. Bertagnolli *et al.* (2014b) e Seolatto *et al.* (2014) também reportaram que a bioadsorção de cromo por biomassa de algas segue uma reação de pseudossegunda ordem.

Tal distinção e clareza nos valores dos parâmetros de Akaike não foram encontradas para o Ni, uma vez que os pesos (w) estão distribuídos entre os modelos de PPOR e RTMFE, com o primeiro sendo ligeiramente mais preditivo, em geral. As mesmas observações podem ser feitas em relação ao sistema Cr-Zn (Tabela 10), no qual os modelos de PPOR e PSOR se ajustaram melhor aos dados experimentais do Zn e do Cr, respectivamente. Em ambos os casos, não há uma relação padrão ou tendência que correlacione os valores das constantes k_1 e k_2 com as concentrações iniciais.

Uma maior distinção entre os ajustes dos modelos de PPOR e RTMFE foi observada no sistema Ni-Zn, no qual o segundo foi mais preditivo para ambos os íons divalentes, principalmente na menor $C_{0,t}$, corroborando os resultados em sistema monocomposto (CARDOSO, 2017; GONÇALVES, 2016).

Tabela 9: Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos PPOR, PSOR e RTMFE para o sistema binário Cr-Ni.

$C_{0,Cr}$	$C_{0,Ni}$	Pseudoprimeira ordem												
		$q_{pred,Cr}$	$k_{1,Cr}$	R^2	DMR	$AICc$	w	$q_{pred,Ni}$	$k_{1,Ni}$	R^2	DMR	$AICc$	w	
0,5	0,5	0,247	0,104	0,988	8,9	-128,9	0,002	0,107	0,391	0,893	10,9	-116,5	0,915	
1	1	0,393	0,073	0,984	12,5	-118,6	0,000	0,120	0,399	0,681	24,3	-107,2	0,468	
0,5	1,5	0,221	0,077	0,994	10,0	-151,3	0,006	0,241	0,300	0,779	20,4	-90,7	0,429	
1,5	0,5	0,496	0,085	0,979	10,4	-107,2	0,000	0,051	0,425	0,698	30,8	-134,0	0,294	
1,5	1,5	0,481	0,136	0,971	10,9	-104,2	0,000	0,108	0,466	0,597	25,8	-104,7	0,426	
		Pseudossegunda ordem												
		$q_{pred,Cr}$	$k_{2,Cr}$	R^2	DMR	$AICc$	w	$q_{pred,Ni}$	$k_{2,Ni}$	R^2	DMR	$AICc$	w	
0,5	0,5	0,261	0,612	0,994	4,8	-141,4	0,998	0,110	5,871	0,853	16,3	-111,7	0,085	
1	1	0,422	0,254	0,998	6,0	-150,2	1,000	0,122	6,704	0,610	53,3	-42,8	0,000	
0,5	1,5	0,237	0,474	0,997	15,1	-161,5	0,994	0,245	2,337	0,703	33,6	-86,0	0,041	
1,5	0,5	0,529	0,240	0,992	6,9	-123,4	0,999	0,052	15,751	0,599	42,4	-129,5	0,031	
1,5	1,5	0,510	0,389	0,994	3,9	-130,3	1,000	0,108	9,472	0,509	35,8	-101,6	0,089	
		Resistência à transferência de massa em filme externo												
		$k_{tm,Cr}$	R^2	DMR	$AICc$	w	$k_{tm,Ni}$	R^2	DMR	$AICc$	w			
0,5	0,5	0,079	0,991	11,4	-121,0	0,000	0,104	0,960	11,1	-91,8	0,000			
1	1	0,046	0,985	15,5	-106,6	0,000	0,056	0,829	27,5	-107,4	0,532			
0,5	1,5	0,053	0,991	11,6	-134,4	0,000	0,062	0,886	17,4	-91,1	0,530			
1,5	0,5	0,050	0,991	10,4	-107,2	0,000	0,041	0,853	23,1	-135,7	0,675			
1,5	1,5	0,057	0,975	15,8	-93,7	0,000	0,039	0,777	22,7	-105,0	0,485			

Tabela 10: Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos PPOR, PSOR e RTMFE para o sistema binário Cr-Zn.

$C_{0,Cr}$	$C_{0,Zn}$	Pseudoprimeira ordem (PPOR)											
		$q_{pred,Cr}$	$k_{1,Cr}$	R^2	DMR	$AICc$	w	$q_{pred,Zn}$	$k_{1,Zn}$	R^2	DMR	$AICc$	w
0,5	0,5	0,199	0,069	0,998	7,4	-125,0	0,984	0,119	0,276	0,897	15,9	-92,0	0,447
1	1	0,320	0,088	0,933	13,1	-89,8	0,453	0,137	0,492	0,423	36,3	-92,6	0,240
0,5	1,5	0,200	0,057	0,964	15,9	-130,8	0,001	0,270	0,334	0,746	17,6	-98,4	0,442
1,5	0,5	0,389	0,101	0,987	18,2	-113,2	0,008	0,060	0,339	0,448	20,1	-108,1	0,745
1,5	1,5	0,320	0,121	0,976	11,7	-85,4	0,000	0,175	0,723	0,688	23,8	-69,0	0,680
		Pseudosegunda ordem (PSOR)											
		$q_{pred,Cr}$	$k_{2,Cr}$	R^2	DMR	$AICc$	w	$q_{pred,Zn}$	$k_{1,Zn}$	R^2	DMR	$AICc$	w
0,5	0,5	0,220	0,394	0,995	7,7	-125,0	0,003	0,122	3,685	0,862	18,4	-88,5	0,076
1	1	0,337	0,407	0,957	11,8	-88,3	0,212	0,138	7,821	0,257	45,3	-88,8	0,036
0,5	1,5	0,215	0,395	0,984	17,0	-144,3	0,999	0,274	2,463	0,700	18,0	-95,7	0,117
1,5	0,5	0,412	0,346	0,993	28,8	-122,8	0,992	0,060	10,941	0,369	12,5	-105,9	0,255
1,5	1,5	0,342	0,501	0,995	7,1	-105,4	1,000	0,177	7,612	0,645	28,2	-67,5	0,311
		Resistência à transferência de massa em filme externo (RTMFE)											
		$k_{tm,Cr}$	R^2	DMR	$AICc$	w	$k_{tm,Zn}$	R^2	DMR	$AICc$	w		
0,5	0,5	0,047	0,998	8,6	-116,4	0,013	0,078	0,949	16,5	-92,1	0,477		
1	1	0,037	0,956	16,7	-89,2	0,335	0,054	0,813	28,1	-94,8	0,724		
0,5	1,5	0,033	0,982	21,8	-123,2	0,000	0,094	0,923	17,6	-98,4	0,441		
1,5	0,5	0,035	0,986	16,9	-101,1	0,000	0,032	0,685	79,2	-46,1	0,000		
1,5	1,5	0,047	0,974	14,2	-75,9	0,000	1,502	0,605	48,4	-60,5	0,010		

Tabela 11: Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos PPOR, PSOR e RTMFE para o sistema binário Ni-Zn.

$C_{0,Ni}$	$C_{0,Zn}$	Pseudoprimeira ordem (PPOR)											
		$q_{pred,Ni}$	$k_{1,Ni}$	R^2	DMR	$AICc$	w	$q_{pred,Zn}$	$k_{1,Zn}$	R^2	DMR	$AICc$	w
0,5	0,5	0,112	0,186	0,969	16,9	-115,3	0,000	0,133	0,198	0,953	24,4	-117,6	0,000
1	1	0,144	0,300	0,874	10,5	-108,1	0,450	0,113	0,188	0,650	35,6	-92,9	0,335
0,5	1,5	0,116	0,301	0,988	6,4	-154,6	0,500	0,294	0,309	0,918	20,1	-103,2	0,452
1,5	0,5	0,194	0,219	0,823	17,1	-85,5	0,900	0,097	0,202	0,843	12,2	-123,3	0,911
1,5	1,5	0,247	0,314	0,976	5,7	-130,8	0,499	0,202	0,225	0,746	36,6	-83,7	0,314
		Pseudosegunda ordem (PSOR)											
		$q_{pred,Ni}$	$k_{2,Ni}$	R^2	DMR	$AICc$	w	$q_{pred,Zn}$	$k_{2,Zn}$	R^2	DMR	$AICc$	w
0,5	0,5	0,116	2,706	0,927	16,8	-112,0	0,000	0,138	2,491	0,910	29,5	-114,3	0,000
1	1	0,147	4,307	0,817	14,7	-102,8	0,033	0,114	3,490	0,550	46,7	-89,4	0,058
0,5	1,5	0,120	4,224	0,952	9,2	-144,0	0,002	0,302	1,754	0,866	32,6	-95,2	0,009
1,5	0,5	0,199	1,853	0,745	20,7	-85,5	0,090	0,100	3,389	0,782	20,3	-118,0	0,066
1,5	1,5	0,255	2,061	0,954	9,5	-120,4	0,003	0,207	1,795	0,667	48,1	-79,6	0,042
		Resistência à transferência de massa em filme externo (RTMFE)											
		$k_{tm,Ni}$	R^2	DMR	$AICc$	w	$k_{tm,Zn}$	R^2	DMR	$AICc$	w		
0,5	0,5	0,065	0,978	11,1	-138,0	1,000	0,055	0,986	9,6	-150,8	1,000		
1	1	0,062	0,936	9,5	-108,3	0,517	0,024	0,824	27,7	-94,1	0,608		
0,5	1,5	0,109	0,988	6,4	-154,6	0,498	0,087	0,959	18,7	-103,5	0,539		
1,5	0,5	0,988	0,692	30,6	-76,7	0,011	0,045	0,903	22,1	-115,9	0,024		
1,5	1,5	0,086	0,988	5,7	-130,8	0,498	0,038	0,852	29,6	-85,1	0,645		

Tabela 12: Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos PPOR, PSOR e RTMFE para o sistema ternário Cr-Ni-Zn.

$C_{0,Cr}$	$C_{0,Ni}$	$C_{0,Zn}$	Pseudoprimeira ordem (PPOR)																	
			$q_{pred,Cr}$	$k_{2,Cr}$	R^2	DMR	$AICc$	w	$q_{pred,Ni}$	$k_{2,Ni}$	R^2	DMR	$AICc$	w	$q_{pred,Zn}$	$k_{2,Zn}$	R^2	DMR	$AICc$	w
0,33	0,33	0,33	0,152	0,102	0,994	7,6	-144,0	0,891	0,076	0,161	0,974	8,9	-142,0	0,250	0,095	0,202	0,962	9,9	-131,6	0,479
0,66	0,66	066 ¹	0,230	0,063	0,993	8,4	-139,4	0,987	0,113	0,315	0,810	25,7	-110,8	0,453	0,139	0,411	0,822	25,9	-106,9	0,440
0,66	0,66	066 ²	0,209	0,073	0,987	11,4	-112,9	0,608	0,105	0,184	0,912	13,9	-96,1	0,421	0,110	0,219	0,824	55,0	-93,8	0,396
0,66	0,66	066 ³	0,206	0,068	0,983	13,1	-119,0	0,000	0,099	0,179	0,880	24,0	-101,7	0,293	0,127	0,203	0,935	9,7	-104,8	0,005
1,33	0,33	0,33	0,409	0,102	0,981	13,1	-92,0	0,000	0,049	0,204	0,803	17,1	-106,5	0,002	0,062	0,185	0,783	19,9	-109,6	0,293
0,33	1,33	0,33	0,113	0,164	0,969	10,3	-120,2	0,001	0,206	0,184	0,947	12,0	-94,8	0,409	0,103	0,485	0,904	11,6	-119,8	0,070
0,33	0,33	1,33	0,103	0,074	0,996	16,2	-158,3	0,740	0,066	0,128	0,955	10,7	-137,3	0,224	0,242	0,175	0,923	18,4	-94,5	0,428
1	1	1	0,246	0,063	0,986	38,6	-116,6	0,001	0,102	0,494	0,755	23,8	-103,6	0,411	0,108	0,325	0,756	22,5	-97,7	0,601
			Pseudossegunda ordem																	
			$q_{pred,Cr}$	$k_{2,Cr}$	R^2	DMR	$AICc$	w	$q_{pred,Ni}$	$k_{2,Ni}$	R^2	DMR	$AICc$	w	$q_{pred,Zn}$	$k_{2,Zn}$	R^2	DMR	$AICc$	w
0,33	0,33	0,33	0,161	1,008	0,992	5,3	-139,5	0,093	0,079	3,687	0,937	13,5	-129,9	0,001	0,098	3,974	0,928	13,5	-122,5	0,005
0,66	0,66	066 ¹	0,246	0,382	0,988	15,0	-130,7	0,013	0,116	5,518	0,765	37,7	-107,7	0,094	0,142	5,413	0,787	34,5	-104,3	0,119
0,66	0,66	066 ²	0,225	0,464	0,983	9,7	-109,9	0,138	0,108	3,209	0,860	16,6	-91,2	0,035	0,113	3,903	0,765	96,6	-90,1	0,060
0,66	0,66	066 ³	0,225	0,416	0,996	15,4	-137,9	1,000	0,103	3,048	0,818	36,9	-96,5	0,021	0,131	3,032	0,888	18,9	-97,8	0,000
1,33	0,33	0,33	0,432	0,383	0,994	6,8	-108,0	1,000	0,051	6,562	0,737	24,5	-101,8	0,000	0,064	4,721	0,707	18,2	-105,1	0,031
0,33	1,33	0,33	0,117	2,572	0,990	5,5	-134,5	0,999	0,214	1,536	0,905	27,7	-87,2	0,009	0,106	8,149	0,924	10,7	-124,8	0,860
0,33	0,33	1,33	0,110	0,989	0,973	27,4	-131,8	0,000	0,069	3,240	0,910	22,9	-127,7	0,002	0,250	1,309	0,889	25,8	-94,5	0,130
1	1	1	0,268	0,323	0,995	56,6	-130,5	0,998	0,105	8,696	0,745	29,9	-101,9	0,178	0,111	5,593	0,680	29,0	-96,9	0,390
			Resistência à transferência de massa em filme externo (RTMFE)																	
			$k_{tm,Cr}$	R^2	DMR	$AICc$	w	$k_{tm,Ni}$	R^2	DMR	$AICc$	w	$k_{tm,Zn}$	R^2	DMR	$AICc$	w			
0,33	0,33	0,33	0,078	0,996	9,5	-135,9	0,016	0,042	0,989	10,5	-144,2	0,749	0,071	0,982	11,3	-131,8	0,516			
0,66	0,66	066 ¹	0,035	0,993	10,0	-124,9	0,001	0,075	0,900	25,8	-110,8	0,453	0,112	0,906	25,9	-106,9	0,441			
0,66	0,66	066 ²	0,065	0,993	11,7	-111,1	0,253	0,033	0,945	14,3	-96,6	0,544	0,036	0,913	40,1	-94,5	0,544			
0,66	0,66	066 ³	0,366	0,984	14,7	-109,9	0,000	0,025	0,933	15,3	-103,4	0,686	0,039	0,969	12,7	-115,5	0,995			
1,33	0,33	0,33	0,048	0,988	16,5	-83,5	0,000	0,031	0,915	13,0	-119,2	0,998	0,033	0,903	19,1	-111,2	0,676			
0,33	1,33	0,33	0,085	0,977	14,9	-111,9	0,000	0,038	0,975	10,9	-95,5	0,582	0,191	0,955	11,6	-119,8	0,070			
0,33	0,33	1,33	0,030	0,998	13,1	-156,2	0,260	0,027	0,981	11,2	-139,8	0,774	0,047	0,961	17,4	-94,6	0,442			
1	1	1	0,025	0,993	36,4	-115,8	0,001	0,083	0,880	23,9	-103,6	0,411	0,039	0,829	21,6	-89,2	0,009			

Embora a bioadsorção de níquel e zinco seja mais comumente reportada na literatura por ser um processo de pseudosegunda ordem, seja a partir de sistemas simples ou competitivos (LALHRUAITLUANGA; PRASAD; RADHA, 2011; LIU *et al.*, 2013; RODRIGUES *et al.*, 2012), Gupta, Rastogi e Nayak (2010) reportaram melhor ajuste do modelo de PPOR para Ni utilizando biomassa de algas, enquanto Cardoso *et al.* (2017) verificaram semelhança entre os ajustes das equações de PPOR e RTMFE, com maior representatividade do segundo para a remoção de ambos os íons divalentes utilizando o mesmo resíduo da extração de alginato da *S. filipendula* em sistemas simples, seguido pelo modelo de pseudoprimeira ordem.

No sistema ternário Cr-Ni-Zn, os ajustes dos modelos cinéticos também revelaram maior capacidade de predição dos modelos de PSOR para a bioadsorção do cromo e RTMFE para Ni e Zn.

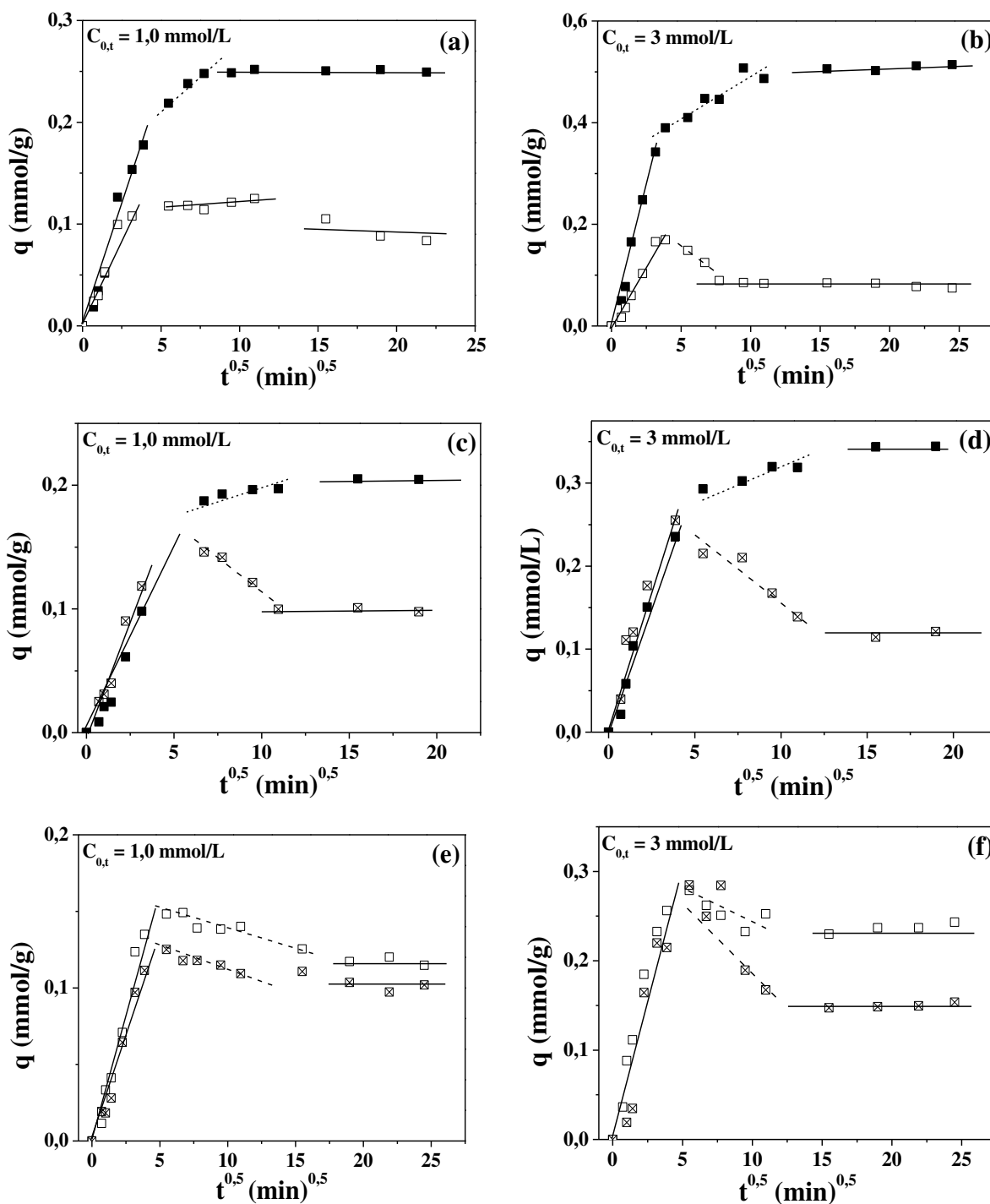
Apesar de indicar comportamentos semelhantes aos observados nos estudos monocomposto, a modelagem das equações cinéticas pode ter sido afetada pela competitividade entre os íons em estudo (Cr, Ni e Zn) e pela liberação de espécies químicas na solução durante o processo, uma vez que a matriz adsorvente possui uma composição bastante complexa. Isto se reflete principalmente na contradição em relação ao melhor ajuste aos dados dos íons de menor afinidade (Ni e Zn) e na falta de padrão entre as constantes de adsorção (k_1 , k_2 e k_{tm}) e as composições das misturas. Freitas *et al.* (2017) também não identificaram tal relação na adsorção simultânea de Ag e Cu por argila verde lodo e atribuíram tal comportamento às diferentes concentrações iniciais e proporções das misturas. Bakatula *et al.* (2014) justificaram a falta de padrão nos valores das constantes pela natureza heterogênea da superfície adsorvente, podendo haver o envolvimento de diferentes mecanismos de sorção.

A Figura 26(a–h) apresenta os gráficos de q versus $t^{0,5}$ referentes ao modelo de difusão intrapartícula, que foram construídos a partir dos dados experimentais obtidos na menor e na maior concentração inicial total (1 e 3 mmol/L) e frações equimolares de cada íon metálico, para verificar se houve alguma relação entre a constante de taxa de sorção na difusão intrapartícula e as concentrações iniciais.

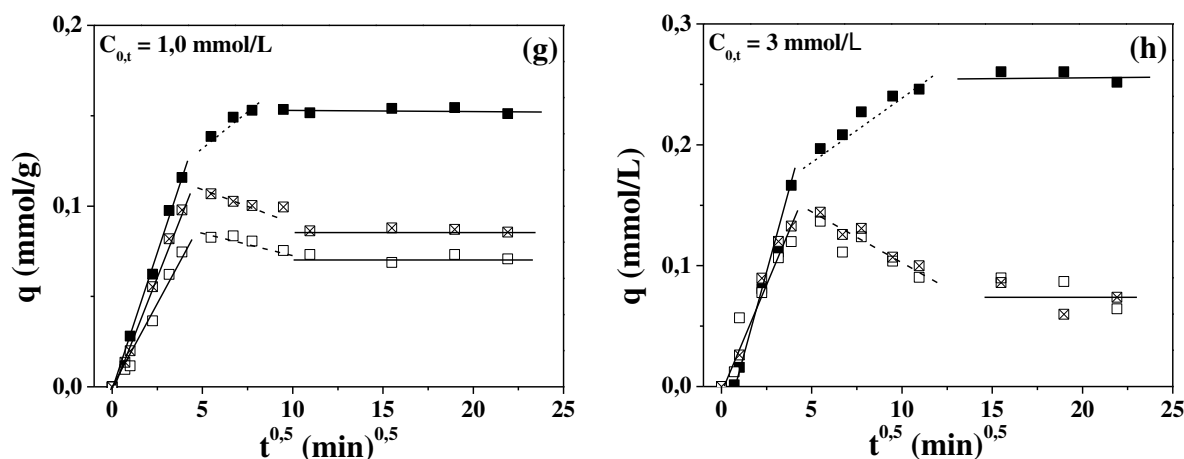
É possível observar que, assim como para o sistema simples resíduo-cromo (seção 4.3.1 desta tese), os gráficos obtidos para misturas revelaram as três etapas distintas para o íon trivalente: sendo a primeira referente à difusão externa, a segunda (linha tracejada) referente à adsorção gradual no interior do bioadsorvente, e a terceira relacionada ao equilíbrio do

sistema. Embora tal multilinearidade também tenha sido observada para Ni e Zn, nota-se que, no estágio intermediário, houve uma redução em q , indicando a ocorrência de dessorção.

Figura 26: Gráficos de q versus $t^{0,5}$ referentes ao modelo de difusão intrapartícula nas concentrações de 1 e 3 mmol/L, respectivamente: Cr-Ni (a-b), Cr-Zn (c-d), Ni-Zn (e-f) e Cr-Ni-Zn (g-h), em que Cr [■], Ni [□] e Zn [⊗].

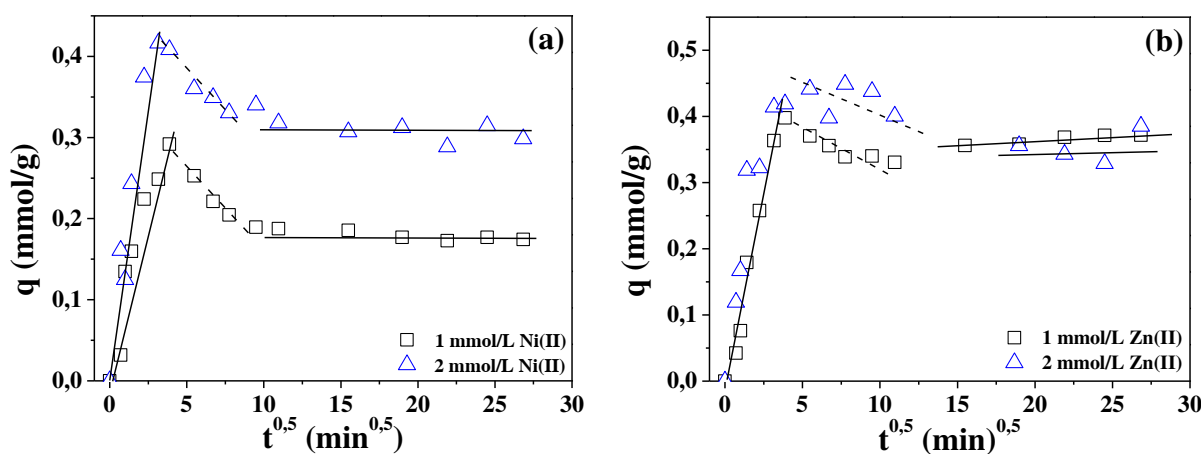


Continuação da Figura 26: Gráficos de q versus $t^{0,5}$ referentes ao modelo de difusão intrapartícula nas concentrações de 1,0 e 3,0 mmol/L, respectivamente: Cr-Ni-Zn (g-h), em que Cr [■], Ni [□] e Zn [⊠].



A Figura 27(a-b) apresenta os gráficos de q versus $t^{0,5}$ adaptados de Gonçalves (2016) e Cardoso (2017) referentes aos sistemas simples resíduo-níquel e resíduo-zinco, respectivamente. Assim como para os sistemas multicompostos, os gráficos foram construídos a partir dos dados experimentais obtidos na menor e na maior concentração inicial utilizadas pelos autores (1 e 2 mmol/L).

Figura 27: Gráficos de q versus $t^{0,5}$ adaptados de Gonçalves (2016) e Cardoso (2017) referentes ao modelo de difusão intrapartícula nas concentrações de 1 e 2 mmol/L: resíduo-níquel (a) e resíduo-zinco (b).



Observa-se que, em geral, os gráficos obtidos tanto para sistemas simples quanto para misturas apresentam formas similares, indicando que a presença de outros íons não altera o

comportamento da bioadsorção pelo RES, com irrelevante participação da difusão intrapartícula.

Os dados da etapa intermediária referentes a remoção de Cr foram ajustados linearmente, permitindo afirmar a existência desta etapa de difusão atuando sobre a velocidade da reação, com R^2 elevados em todos os casos (Tabela 13), e indicando a relevância da difusão intrapartícula mesmo não sendo o mecanismo predominante. A constante k_i não sofreu influência da concentração inicial, enquanto os valores referentes à espessura da camada limite (c) mostraram uma relação direta com a variação de $C_{0,t}$, implicando aumento da resistência à transferência de massa no filme externo.

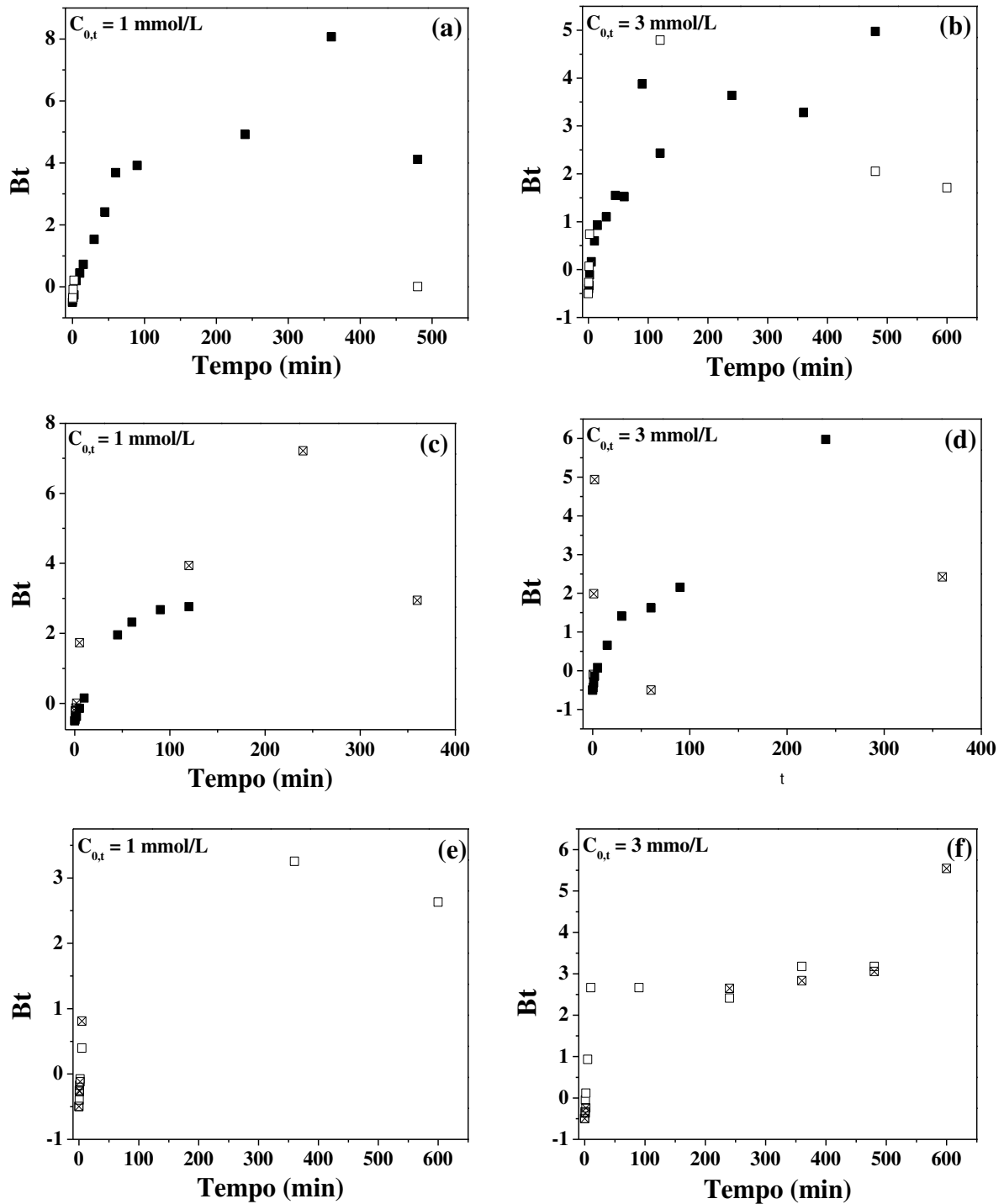
Tabela 13: Ajustes da região intermediária referente à difusão intrapartícula nos sistemas avaliados.

Parâmetros	Cr-Ni		Cr-Zn		Cr-Ni-Zn	
	Concentrações (mmol/L)					
	1	3	1	3	1	3
k_i (mmol/g.min ^{0,5})	0,013	0,016	0,002	0,005	0,006	0,009
c	0,149	0,330	0,174	0,264	0,104	0,148
R^2	0,981	0,935	0,864	0,911	0,955	0,949

Os gráficos de Bt versus tempo construídos para verificar a adequabilidade do modelo de Boyd aos dados também mostraram que a difusão intrapartícula não é a única etapa limitante do processo, uma vez que não há uma relação linear entre os dados plotados (Figura 28) (BOYD; ADAMSON; MYERS JR., 1947; REICHENBERG, 1953).

A Figura 29(a – b) apresenta os gráficos de Bt versus tempo adaptados de Gonçalves (2016) e Cardoso (2017) referentes aos sistema simples resíduo-níquel e resíduo-zinco, respectivamente, onde nota-se a mesma falta de adequabilidade do modelo de Boyd aos dados experimentais.

Figura 28: Gráficos de Bt versus tempo referentes ao modelo de Boyd nas concentrações de 1 e 3 mmol/L, respectivamente: Cr-Ni (a–b), Cr-Zn (c–d), Ni-Zn (e–f) e Cr-Ni-Zn (g–h), em que Cr [■], Ni [□] e Zn [⊗].



Continuação da Figura 28: Gráficos de Bt versus tempo referentes ao modelo de Boyd nas concentrações de 1 e 3 mmol/L, respectivamente: Cr-Ni (a–b), Cr-Zn (c–d), Ni-Zn (e–f) e Cr-Ni-Zn (g–h), em que Cr [■], Ni [□] e Zn [⊗].

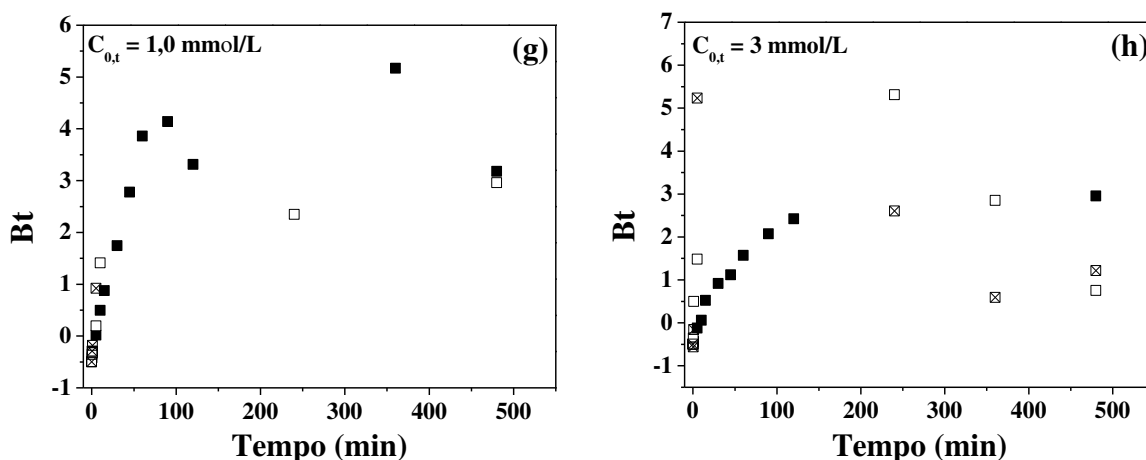
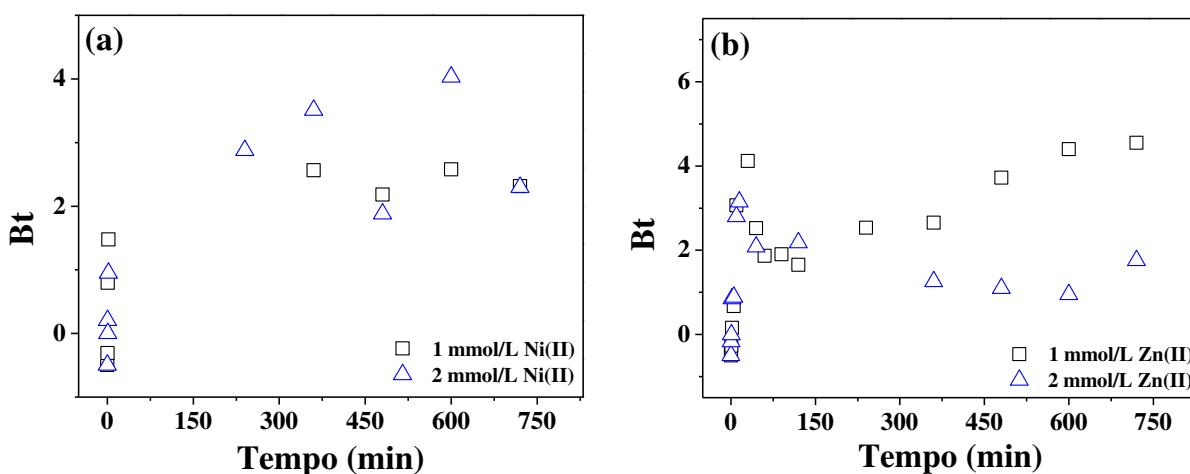


Figura 29: Gráficos de Bt versus tempo adaptados de Gonçalves (2016) e Cardoso (2017) referentes ao modelo de Boyd nas concentrações de 1 e 2 mmol/L: resíduo-níquel (a) e resíduo-zinco (b).



As observações feitas no estudo cinético multicompostos revelaram que a elevação da concentração inicial total das misturas teve efeito direto na capacidade total de bioadsorção (q_t). As proporções de cada metal, bem como as interações entre os mesmos, exibiram efeitos sinérgicos e/ou antagônicos sobre q_t , com a fração de cromo sendo mais significativa. Apesar de pouco conclusivos devido à complexidade da matriz adsorvente, os ajustes dos modelos cinéticos indicaram pouca influência da difusão intrapartícula no processo, visto que o modelo de pseudossegunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais do cromo, enquanto para níquel e zinco o modelo de resistência à transferência de massa em filme externo foi mais representativo.

4.4.2 Estudo de equilíbrio

No intuito de verificar a influência da temperatura na capacidade de bioadsorção do RES em sistemas competitivos, as isotermas de equilíbrio foram obtidas a partir de soluções preparadas com diferentes frações molares de cada metal (1/4, 1/2 e 3/4), em quatro temperaturas diferentes (20, 30 40 e 50 °C).

As Figuras 30 e 31 apresentam as isotermas binárias dos sistemas Cr-Ni e Cr-Zn, respectivamente, enquanto a Figura 32 mostra as curvas referentes ao sistema ternário Cr-Ni-Zn, nas quais é possível notar isotermas do tipo extremamente favoráveis para o cromo, enquanto as curvas de níquel e zinco não exibiram forma definida devido à expressiva dispersão dos dados (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). Lima, Silva e Vieira (2016) observaram o mesmo comportamento na bioadsorção em sistema competitivo de Cr e Pb pela macrófita *Salvinia natans*, e o relacionaram à competitividade entre os íons pelos mesmos sítios, onde adsorção e dessorção dos íons de menor afinidade pode estar ocorrendo.

Sabendo-se que sistemas tendem a se distanciar da idealidade à medida que a força iônica (I) da solução aumenta e que a efetividade com que cada íon pode influenciar o equilíbrio é dependente das características do meio (SKOOG *et al.*, 2006), tal comportamento também pode estar relacionado à complexidade das soluções metálicas estudadas e à atividade dos íons presentes. Além do aumento da concentração inicial das misturas de 0,5 para 10 mmol/L, sabe-se que diversos íons são naturalmente liberados da superfície de bioadsorventes derivados de algas antes do equilíbrio ser atingindo, causando alterações nas características do sistema que podem acarretar em maiores forças iônicas (ZERAATKAR *et al.*, 2016).

Além disso, as diferentes frações molares podem ter prejudicado a formação do platô de adsorção, que ocorreu em condições equimolares conforme mostrado na Figura 33(a–d).

Nas Figuras 30–32, a maior influência da temperatura na capacidade de bioadsorção do RES pelo cromo em relação aos íons divalentes é evidente, dado a elevação dos valores de q entre a menor e a maior temperatura. Embora a bioadsorção de níquel e zinco tenha se mostrado pouco sensível à variação de temperatura, as maiores porcentagens de remoção de ambos também foram obtidas a 50 °C, sugerindo um processo endotérmico com maior remoção de cromo. A comparação das curvas obtidas nos sistemas binários Cr-Ni e Cr-Zn mostra que, em geral, a quantidade de cromo removida na presença do Zn foi menor, corroborando o estudo cinético apresentado na seção 4.4.1 deste estudo. No sistema ternário

Cr-Ni-Zn, a presença de um terceiro íon também levou à redução da quantidade removida de todos os componentes, devido à maior competitividade pelo mesmo número de sítios ativos.

Figura 30: Isotermas referentes ao sistema binário formado por cromo [■] e níquel [□] nas seguintes temperaturas: (a) 20 °C, (b) 30 °C, (c) 40 °C e (d) 50 °C.

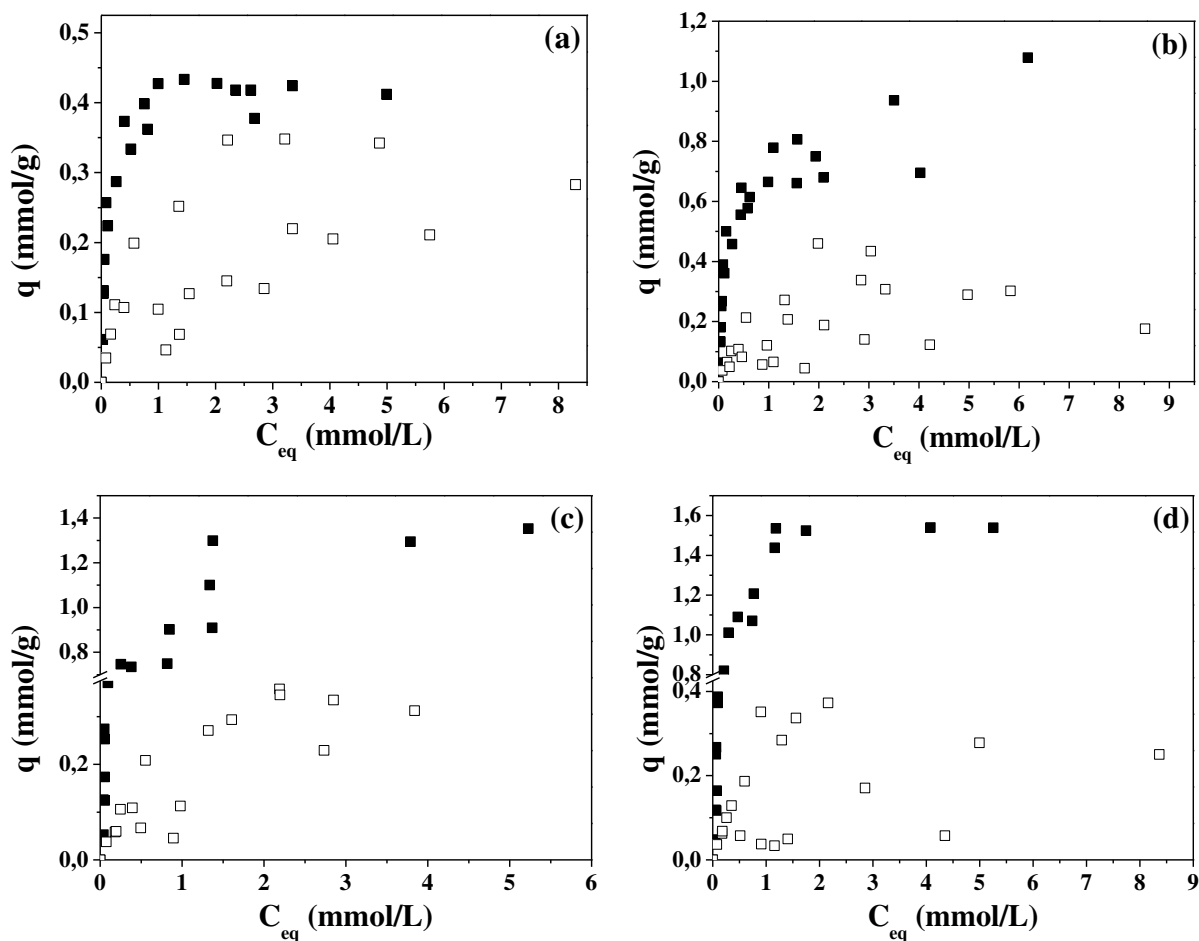


Figura 31: Isotermas referentes ao sistema binário formado por cromo [■] e zinco [⊠] nas seguintes temperaturas: (a) 20 °C, (b) 30 °C, (c) 40 °C e (d) 50 °C.

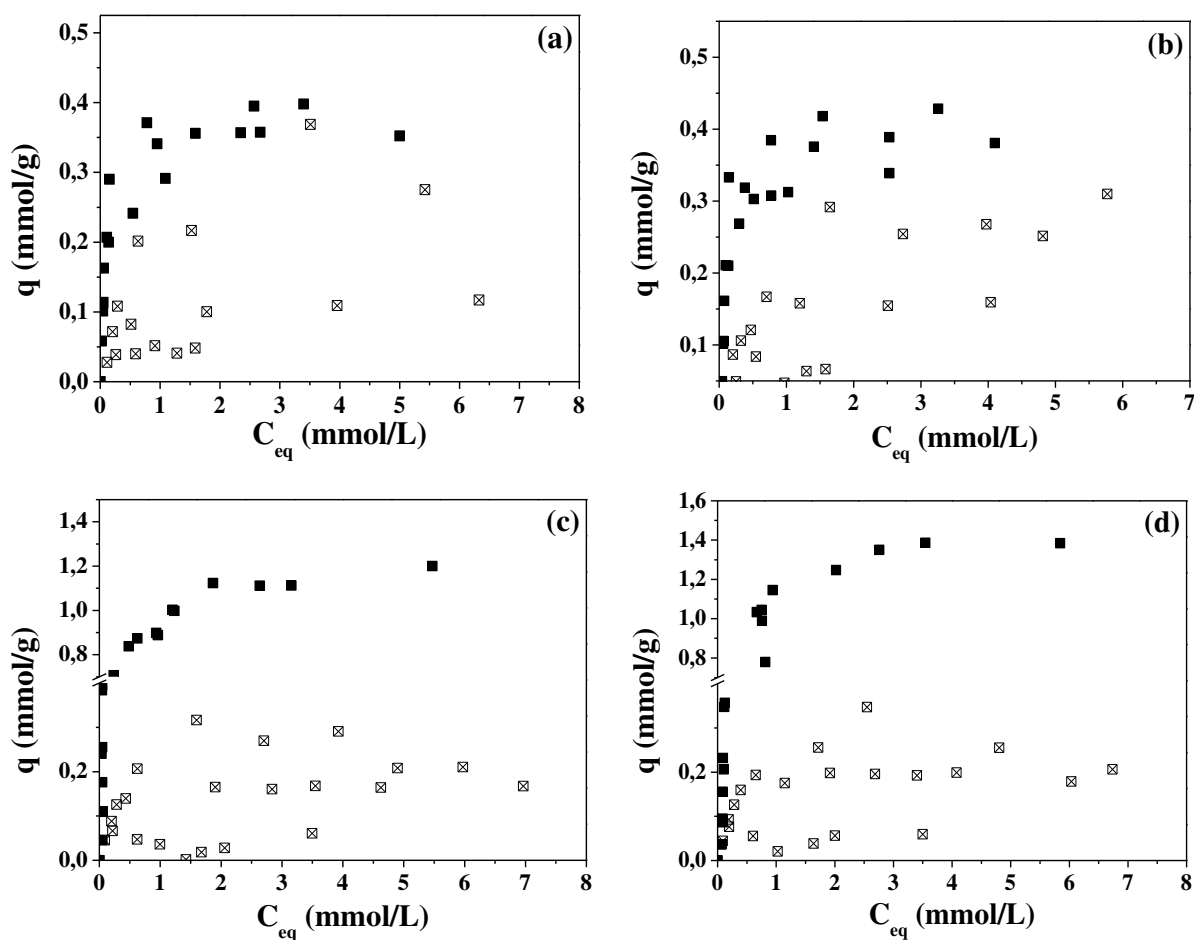


Figura 32: Isotermas referentes ao sistema ternário formado por cromo [■], níquel [□] e zinco [⊗] nas seguintes temperaturas: (a) 20 °C, (b) 30 °C, (c) 40 °C e (d) 50 °C.

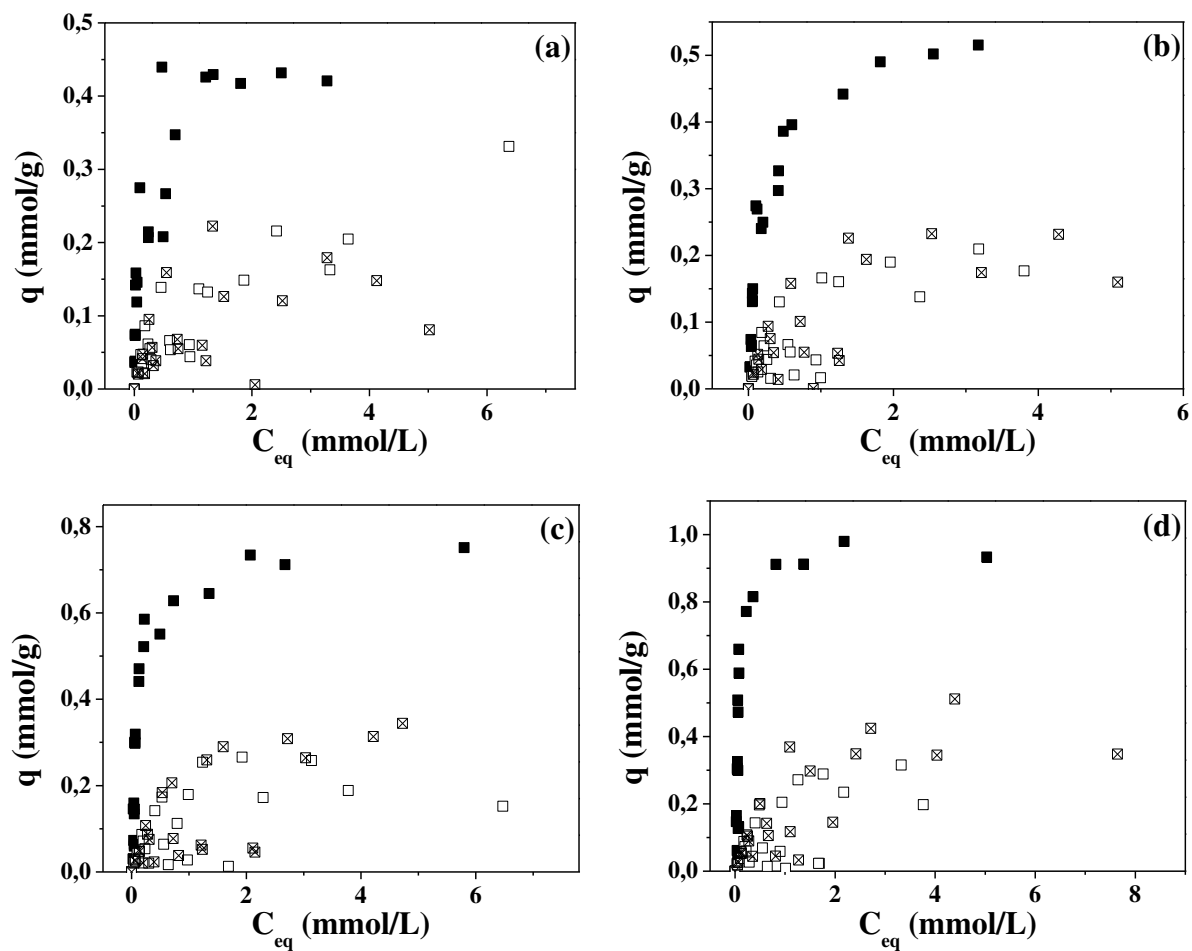
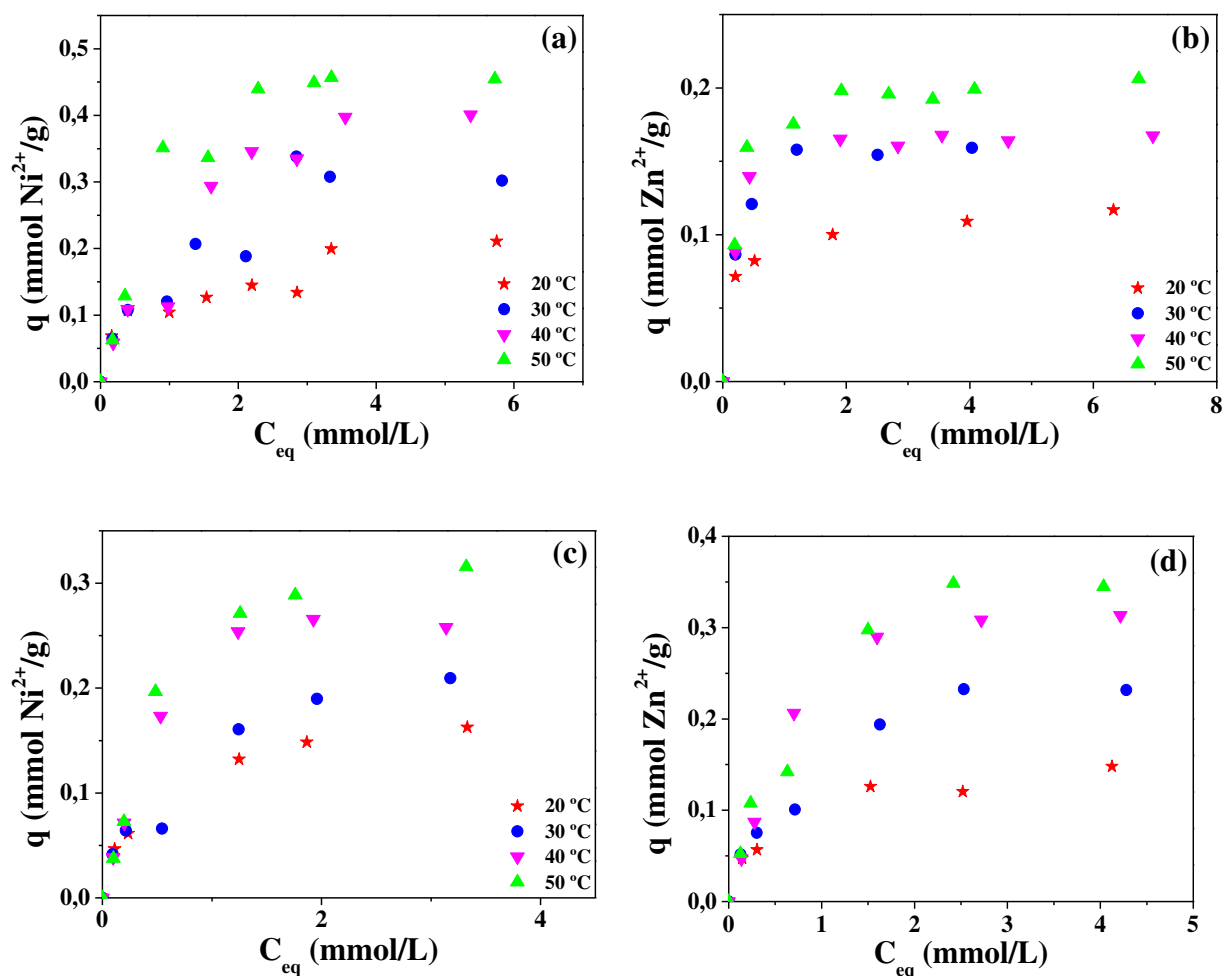
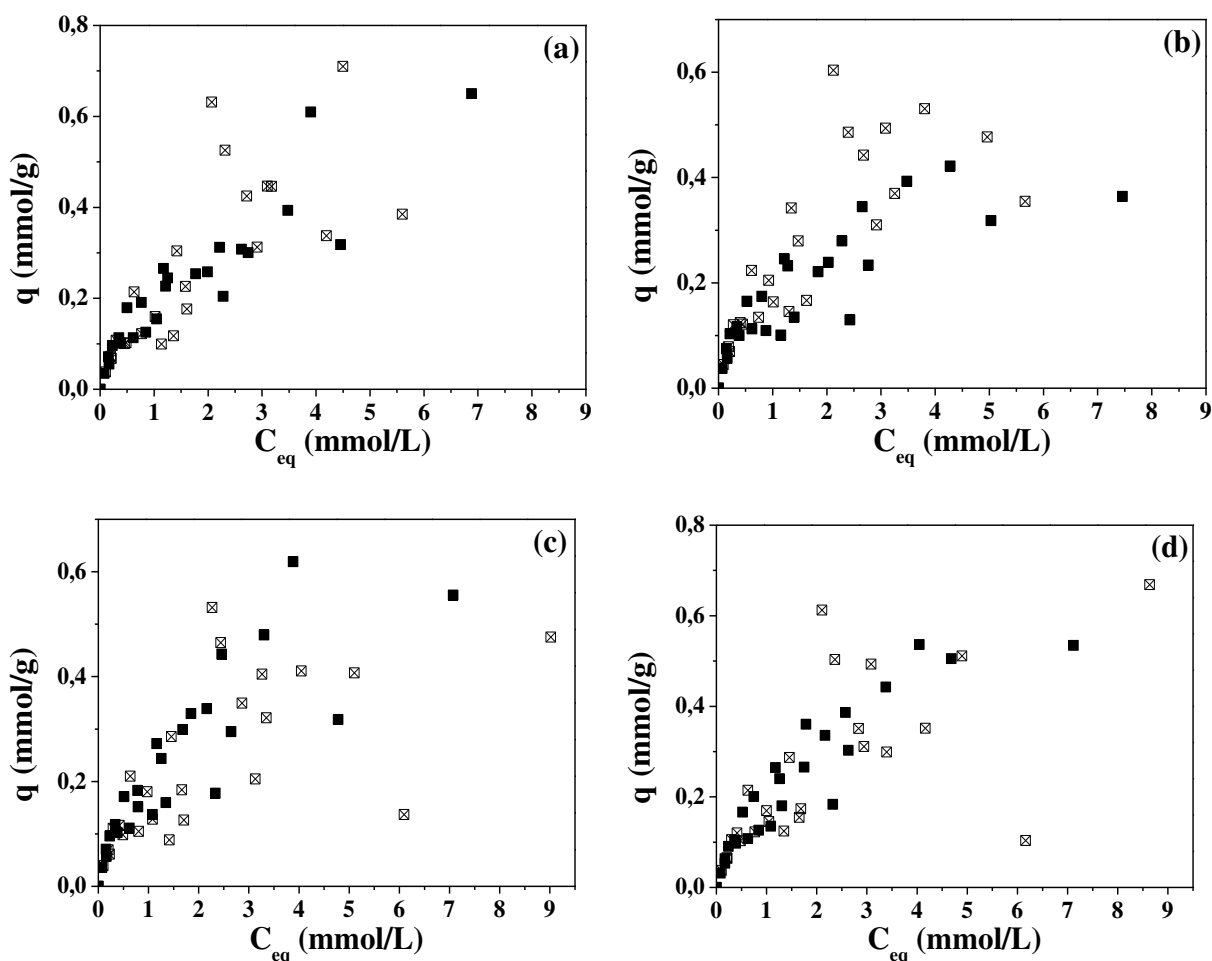


Figura 33: Isotermas obtidas para níquel e zinco em condições equimolares nas diferentes temperaturas: (a) Cr-Ni, (b) Cr-Zn, (c e d) Cr-Ni-Zn.



Assim como nos sistemas contendo cromo, nota-se que nas isotermas binárias de níquel e zinco (Figura 34) ambos os íons apresentaram comportamentos semelhantes, com pouca influência da variação de temperatura. As curvas podem ser classificadas como favoráveis (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993) e também revelam que os íons não apresentaram uma sequência exata de afinidade, com o RES sendo mais seletivo pelo zinco nas temperaturas mais baixas (20 e 30 °C), e o níquel se tornando mais competitivo a 40 e 50 °C.

Figura 34: Isotermas referentes ao sistema binário formado por níquel [■] e zinco [⊠] nas seguintes temperaturas: (a) 20 °C, (b) 30 °C, (c) 40 °C e (d) 50 °C.



Os coeficientes de seletividade (α) foram estimados para todos os sistemas avaliados e são apresentados na Tabela 14, onde se pode notar que os valores de α corroboram a ordem de afinidade verificada nos ensaios experimentais, com maior preferência do RES pelo cromo em todas as temperaturas. Em ambos os sistemas binários contendo cromo, observa-se que o níquel foi mais competitivo, apresentando valores de α maiores comparados aos do zinco. A mesma relação ocorre na mistura ternária. Para o sistema Ni-Zn, os valores de α indicam que o RES não apresentou uma ordem exata de seletividade pelos íons divalentes, o que se justifica pela similaridade de suas propriedades físico-químicas (MALAMIS; KATSOU, 2013).

Alguns pesquisadores verificaram a mesma ordem de afinidade para diferentes adsorventes em sistemas simples ou competitivos, nos quais os íons Cr^{3+} são preferencialmente adsorvidos em relação a outros íons metálicos (CARDOSO *et al.*, 2017; LIMA *et al.*, 2013; PARAB *et al.*, 2006; SEOLATTO *et al.*, 2014).

Tabela 14: Coeficientes de seletividade (α).

Temperatura (°C)	Cr (1) Zn (2)		Cr (1) Ni (2)		Ni (1) Zn (2)	
	α_{12}	α_{21}	α_{12}	α_{21}	α_{12}	α_{21}
20	3,97	0,25	2,22	0,45	0,31	1,06
30	3,89	0,26	3,26	0,31	0,09	1,17
40	14,00	0,07	4,60	0,45	1,19	0,84
50	11,87	0,08	4,73	0,21	2,64	0,38
	Cr (1) Ni (2) Zn (3)					
	α_{12}	α_{13}	α_{21}	α_{23}	α_{31}	α_{32}
20	3,98	5,72	0,25	1,44	0,17	0,70
30	2,94	3,41	0,34	1,16	0,29	0,86
40	3,94	4,46	0,25	1,13	0,22	0,88
50	6,92	7,33	0,14	1,06	0,14	0,94

4.4.2.1 Ajustes dos modelos de equilíbrio

Para descrever os dados de sorção multicompostos, os modelos conhecidos como Equação estendida de Langmuir (EEL), Langmuir competitivo modificado (LCM), Langmuir não competitivo (LNC) e Langmuir-Freundlich (L-F) foram ajustados aos dados experimentais.

Os parâmetros de cada equação estão sumarizados nas Tabelas 15–17, assim como os valores de R^2 e DMR calculados para cada composto. Os parâmetros de Akaike ($AICc$ e w) não apresentaram relação com o coeficiente de determinação e/ou desvios e, portanto, não foram apresentados. O número de parâmetros ajustáveis contido em cada modelo também foi incluído, a fim de comparar o ajuste com a complexidade do modelo.

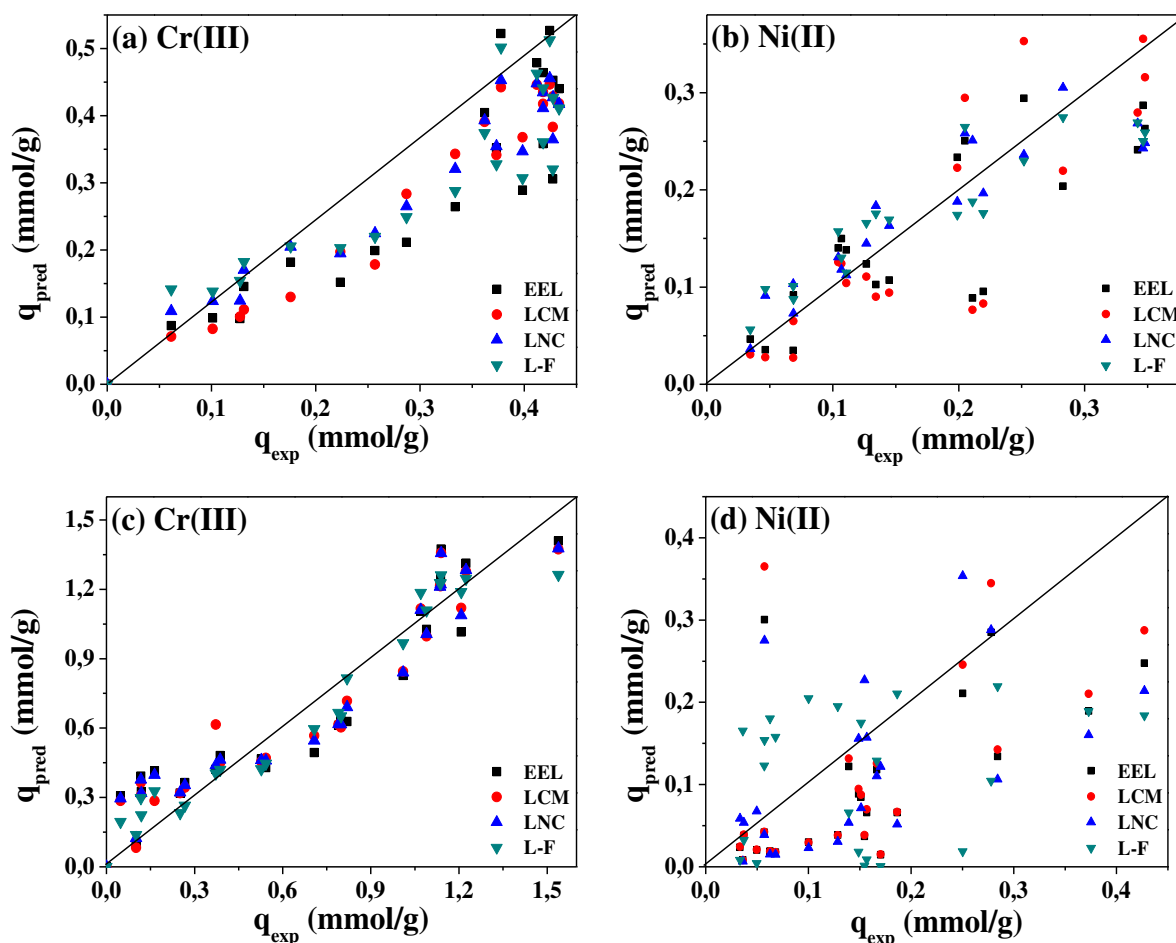
Na Tabela 15, os valores do coeficiente de determinação (R^2) calculados para o sistema Cr-Ni indicam que todos os modelos testados se tornaram menos preditivos para o níquel nas maiores temperaturas, com decaimento dos valores de R^2 e elevação dos valores de DMR . Desta forma, os piores ajustes foram obtidos a 50 °C, onde os modelos EEL, LNC e L-F não apresentaram R^2 válidos. A Figura 35(a – d) representa esta relação, onde uma maior dispersão para todos os modelos ao predizer os dados experimentais do níquel a 50 °C foi observada em relação à menor temperatura. Um ajuste mais adequado ocorre quando os pontos estão localizados sobre a reta de tendência na diagonal ($x = y$).

Tabela 15: Parâmetros de ajuste dos modelos de equilíbrio multicompostos EEL, LCM, LNC e L-F para o sistema binário cromo (1) – níquel (2).

Modelos	Parâmetros	Temperatura (°C)			
		20	30	40	50
EEL (3P*)	q_{max} (mmol/g)	0,577	0,956	1,104	1,475
	$K_{L,1}$ (L/mmol)	10,274	7,452	6,621	5,307
	$K_{L,2}$ (L/mmol)	1,655	0,508	0,355	0,015
	R_1^2	0,651	0,905	0,685	0,858
	R_2^2	0,621	0,462	0,535	-
	DMR_1 (%)	19,3	17,4	43,3	61,9
	DMR_2 (%)	32,6	37,4	30,5	64,4
	Fob	0,163	0,329	1,207	0,845
LCM (4P*)	$q_{max,1}$ (mmol/g)	0,467	0,914	1,038	1,427
	$q_{max,2}$ (mmol/g)	0,138	1,615	9,213	23,953
	$K_{L,1}$ (L/mmol)	7,665	6,921	5,688	4,947
	$K_{L,2}$ (L/mmol)	3,864	0,261	0,032	0,006
	R_1^2	0,919	0,920	0,738	0,886
	R_2^2	0,613	0,436	0,426	0,426
	DMR_1 (%)	10,4	14,2	34,6	55,1
	DMR_2 (%)	27,1	40,0	91,8	67,9
Fob	0,094	0,311	1,053	0,720	
LNC (4P*)	q_{max} (mmol/g)	0,478	0,919	1,031	1,433
	$K_{L,1}$ (L/mmol)	16,561	7,889	6,924	5,182
	$K_{L,2}$ (L/mmol)	1,739	0,472	0,230	0,071
	$K_{L,12}$ (L/mmol)	2,870	0,250	0,610	0,161
	R_1^2	0,911	0,918	0,732	0,882
	R_2^2	0,791	0,526	0,832	-
	DMR_1 (%)	13,1	16,2	38,3	58,4
	DMR_2 (%)	21,7	32,1	41,1	64,0
Fob	0,063	0,287	0,881	0,744	
L-F (5P*)	q_{max} (mmol/g)	0,754	1,223	2,906	1,266
	$K_{LF,1}$ (L/mmol)	1,955	1,987	0,399	30,781
	$K_{LF,2}$ (L/mmol)	0,587	0,309	0,064	0,264
	n_1	1,930	1,564	2,555	0,606
	n_2	1,541	1,828	1,492	12,118
	R_1^2	0,742	0,934	0,672	0,933
	R_2^2	0,779	0,543	0,753	-
	DMR_1 (%)	21,7	19,8	53,4	35,8
	DMR_2 (%)	29,5	46,6	46,6	89,7
	Fob	0,109	0,255	1,098	0,637

EEL (Equação estendida de Langmuir); LCM (Langmuir competitivo modificado); LNC (Langmuir não competitivo); L-F (Langmuir-Freundlich); *P (número de parâmetros ajustáveis).

Figura 35: Relação entre os valores de q preditos e experimentais para Cr(III) e Ni(II) nas temperaturas de (a–b) 20 °C e (c–d) 50 °C.



Concentrando-se nas temperaturas de 20 e 30 °C, o modelo de LNC foi o mais preditivo por assumir que dois íons podem ocupar o mesmo sítio ativo simultaneamente. Tal hipótese é aceitável visto que o estudo cinético apresentado na seção 4.4.1 desta tese revelou pouca interação ou efeito inibitório entre os componentes da mistura à temperatura ambiente. Por este motivo, a equação de LNC (4 parâmetros) forneceu o menor valor da função objetivo (F_{ob}), apesar não possuir o maior número de parâmetros ajustáveis do conjunto de modelos testados. Observa-se que houve redução nos valores de $k_{L,1}$, $k_{L,2}$ e $k_{L,12}$ com o aumento da temperatura, revelando que as interações adsorvente-adsorbato podem estar sendo enfraquecidas pelo aumento da temperatura (fisissorção).

Tabela 16: Parâmetros de ajuste dos modelos de equilíbrio multicompostos EEL, LCM, LNC e L-F para o sistema binário cromo (1) – zinco (2).

Modelos	Parâmetros	Temperatura (°C)			
		20	30	40	50
EEL (3P*)	q_{max} (mmol/g)	0,527	0,507	1,208	1,626
	$K_{L,1}$ (L/mmol)	6,609	9,702	6,351	2,361
	$K_{L,2}$ (L/mmol)	1,405	1,467	0,118	0,091
	R_1^2	0,776	0,730	0,921	0,924
	R_2^2	0,686	0,855	0,209	0,548
	DMR_1 (%)	16,5	24,5	46,8	54,3
	DMR_2 (%)	35,7	25,2	118,2	45,5
	Fob	0,129	0,085	0,392	0,489
LCM (4P*)	$q_{max,1}$ (mmol/g)	0,437	0,441	1,168	1,558
	$q_{max,2}$ (mmol/g)	1,848	1,300	6,148	10,482
	$K_{L,1}$ (L/mmol)	5,463	8,572	5,876	2,182
	$K_{L,2}$ (L/mmol)	0,258	0,400	0,020	0,013
	R_1^2	0,874	0,888	0,936	0,948
	R_2^2	0,773	0,846	0,132	0,490
	DMR_1 (%)	13,9	16,6	42,5	47,8
	DMR_2 (%)	25,5	23,1	119,9	47,4
LNC (4P*)	q_{max} (mmol/g)	0,451	0,458	1,196	1,588
	$K_{L,1}$ (L/mmol)	11,121	11,573	6,330	2,312
	$K_{L,2}$ (L/mmol)	1,692	1,442	0,108	0,077
	$K_{L,12}$ (L/mmol)	1,184	1,357	0,053	0,042
	R_1^2	0,992	0,858	0,925	0,938
	R_2^2	0,865	0,895	0,188	0,497
	DMR_1 (%)	9,2	20,5	46,1	51,5
	DMR_2 (%)	46,2	30,1	147,8	53,0
L-F (5P*)	q_{max} (mmol/g)	0,592	0,580	1,221	1,474
	$K_{LF,1}$ (L/mmol)	3,199	3,666	5,874	4,055
	$K_{LF,2}$ (L/mmol)	0,756	0,888	0,258	0,212
	n_1	1,404	1,454	1,047	0,810
	n_2	0,991	1,309	2,556	1,688
	R_1^2	0,974	0,745	0,930	0,947
	R_2^2	0,907	0,912	0,638	0,655
	DMR_1 (%)	16,4	27,2	45,2	42,8
DMR_2 (%)	35,6	24,6	55,9	40,5	
	Fob	0,093	0,073	0,289	0,362

EEL (Equação estendida de Langmuir); LCM (Langmuir competitivo modificado); LNC (Langmuir não competitivo); L-F (Langmuir-Freundlich); *P (número de parâmetros ajustáveis).

O mesmo comportamento foi observado nos ensaios de equilíbrio monocomposto de cromo (seção 4.3.2 desta tese) e níquel (GONÇALVES, 2016). Os maiores valores de $k_{L,1}$ em relação à $k_{L,2}$ e $k_{L,12}$ também refletem a maior afinidade do RES pelo Cr em todas as temperaturas.

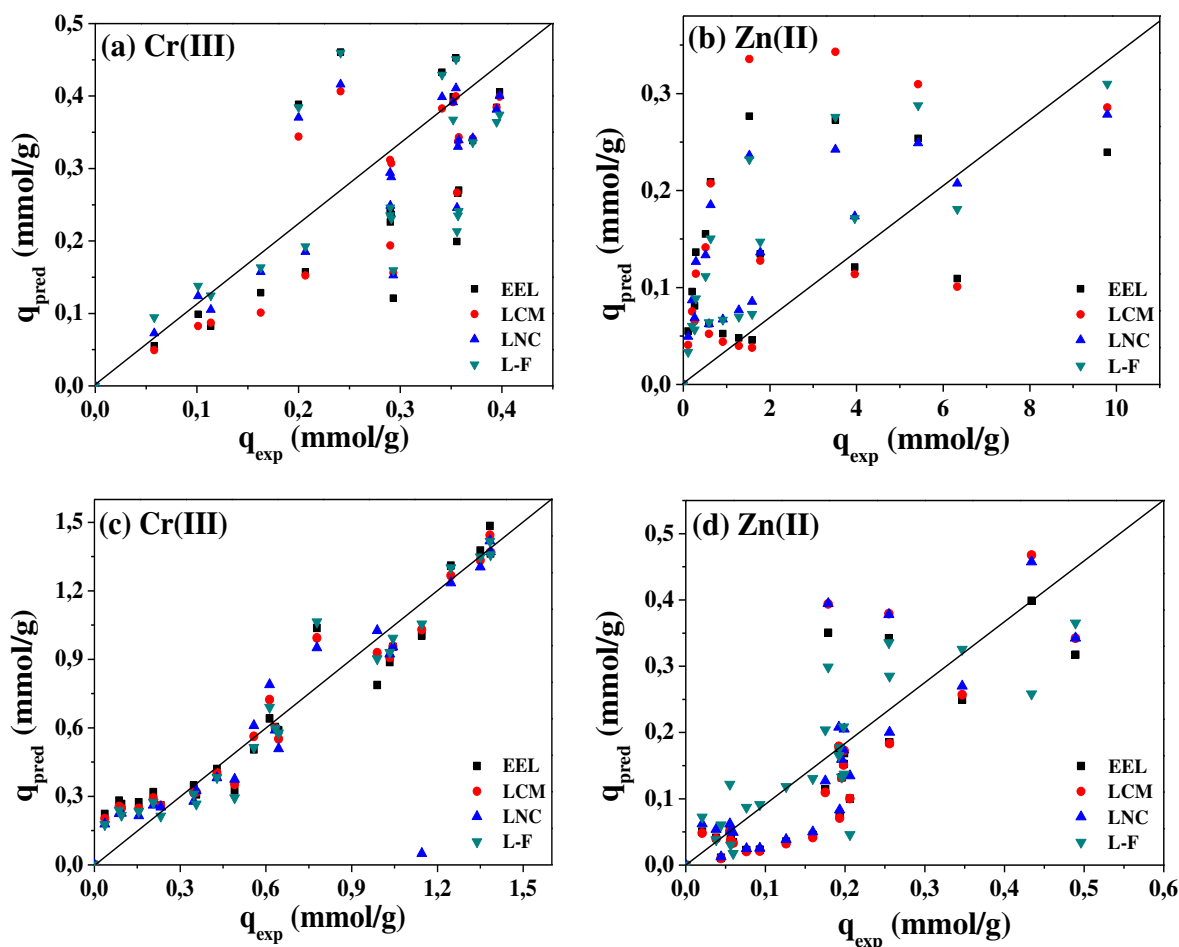
Com relação ao sistema Cr-Zn (Tabela 16), os valores de R^2 indicam que todos os modelos testados se adequaram bem aos dados do cromo, mas também apresentaram decaimento dos valores de R^2 nas maiores temperaturas. Neste cenário, os maiores R^2 foram calculados para o modelo de L-F, o que se justifica pelo fato da equação conter o parâmetro de Freundlich relacionado à heterogeneidade da superfície adsorvente (n) e representar melhor os efeitos de interação entre os íons do sistema nas maiores temperaturas.

Concentrando-se nos ajustes de Langmuir-Freundlich (20 e 30 °C), observa-se que os valores de $K_{LF,1}$ são significativamente maiores que $K_{LF,2}$, evidenciando a maior afinidade entre os íons trivalentes e a superfície do RES em relação ao zinco. Em geral, os valores calculados de n indicam adsorção favorável (entre 1 e 10) (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

A Figura 36(a – d) representa a relação entre os valores de q preditos pelos modelos de equilíbrio na menor e maior temperatura. Em ambos os casos, os gráficos revelaram a menor dispersão para todos os modelos ao predizer os dados experimentais do cromo, enquanto maiores desvios são observados para o zinco. Entretanto, a maior adequabilidade de L-F para o zinco em relação aos demais pode ser observada, principalmente na maior temperatura, onde as equações estendidas de Langmuir (EEL, LCM e LNC) foram menos preditivas.

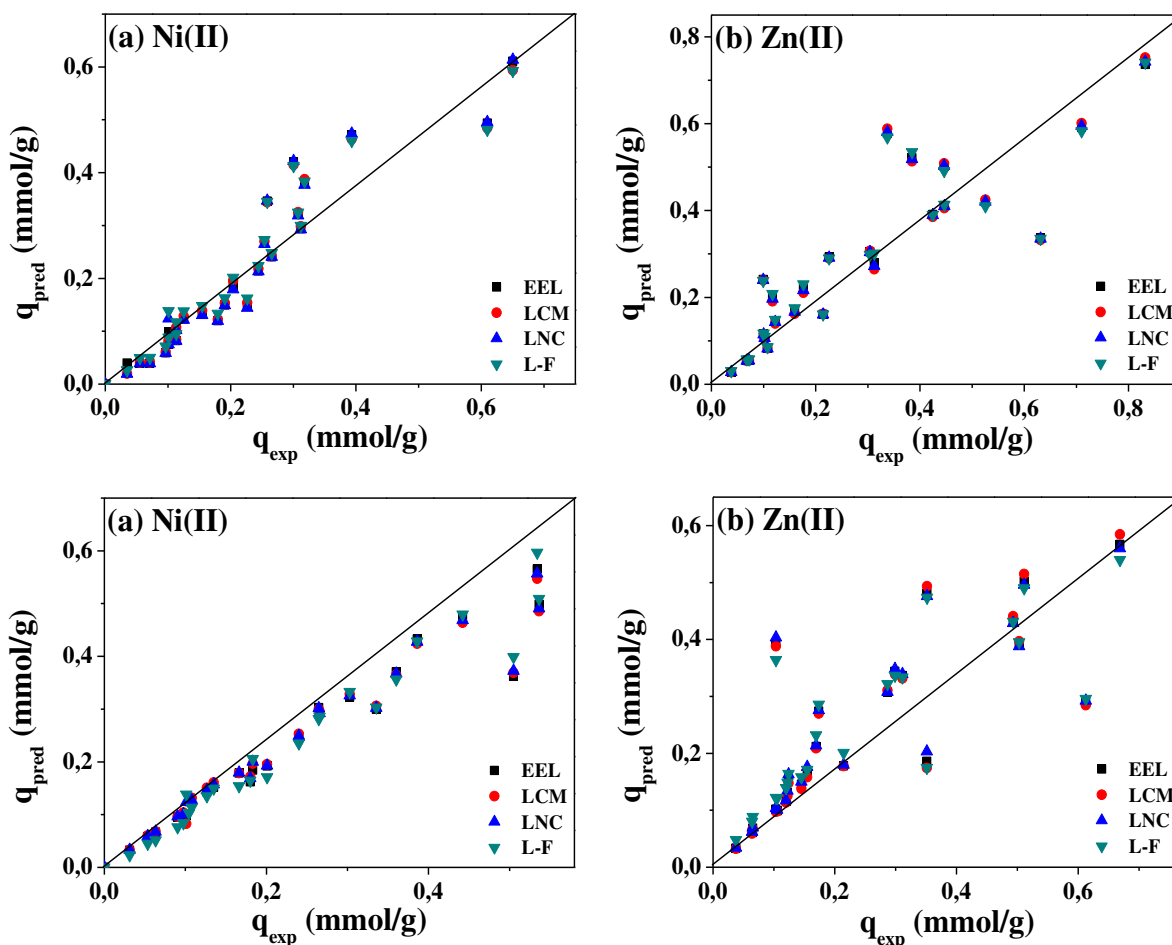
Em relação ao sistema Ni-Zn, a similaridade observada entre os íons divalentes, incluindo as propriedades físico-químicas, o comportamento durante a bioadsorção e a forma das curvas se refletiu nos ajustes dos modelos de equilíbrio (Tabela 17), cujos valores de R^2 indicam que todas as equações poderiam descrever os dados experimentais. Entretanto, é possível verificar que o modelo de LNC não se ajustou, fornecendo valores de $k_{L,12}$ negativos. Conseqüentemente, as hipóteses deste modelo podem não ser aplicáveis à bioadsorção simultânea de níquel e zinco pelo RES, sugerindo que há competição pelos mesmos sítios ativos onde apenas um adsorbato ocupa o sítio por vez.

Figura 36: Relação entre os valores de q preditos e experimentais para Cr(III) e Zn(II) nas temperaturas de (a–b) 20 °C e (b–c) 50 °C.



Analisando a dispersão entre os dados experimentais e as predições dos modelos (Figura 37), é possível observar que não houve variação expressiva entre as predições com as variações de temperatura e do tipo de adsorbato, tornando difícil identificar o melhor ajuste. As constantes relacionadas à intensidade das interações adsorvente-adsorbato ($k_{L,1}$, $k_{L,2}$, $k_{LF,1}$ e $k_{LF,2}$), assim como o parâmetro de Freundlich relacionado à favorabilidade e à heterogeneidade da superfície (n) não apresentaram uma tendência clara com a temperatura, indicando que a complexidade e a natureza heterogênea do bioadsorvente podem ter interferido no ajuste dos modelos.

Figura 37: Relação entre os valores de q preditos e experimentais para Ni(II) e Zn(II) nas temperaturas de (a–b) 20 °C e (b–c) 50 °C.



O fato de todos os modelos terem se ajustado aos dados experimentais de bioadsorção simultânea de Ni(II) e Zn(II) pode indicar a presença de mais de um mecanismo de adsorção. Essa ambiguidade em relação a adequação dos modelos também é vista na literatura, onde diferentes conclusões são reportadas sobre o ajuste de modelos simples ou competitivos.

Em sistema simples, Fagundes-Klen *et al.* (2007) observaram que a bioadsorção de Zn(II) pela *S. filipendula* foi bem descrita pelos modelos de Langmuir e Freundlich, com o segundo sendo ligeiramente mais preditivo. Em sistema binário de Cd ($i = 1$) e Zn ($i = 2$), os autores avaliaram seis tipos de isothermas binárias, com a de Langmuir-Freundlich sendo mais representativa. Os parâmetros fornecidos pela equação foram $q_{\text{max}} = 0,59$ mmol/g, $K_{L,1} = 0,58$ e $K_{L,2} = 0,41$ L/mmol. Comparando-se com os valores de $K_{L,2}$ apresentados na Tabela 16 desta tese, observa-se que a afinidade pelo zinco foi similar para ambos os bioadsorventes em temperatura ambiente.

Tabela 17: Parâmetros de ajuste dos modelos de equilíbrio multicompostos EEL, LCM, LNC e L-F para o sistema binário níquel (1) – zinco (2).

Modelos	Parâmetros	Temperatura (°C)			
		20	30	40	50
EEL (3P*)	q_{max} (mmol/g)	1,306	0,900	0,796	0,907
	$K_{L,1}$ (L/mmol)	0,214	0,380	0,165	0,512
	$K_{L,2}$ (L/mmol)	0,232	0,548	0,733	0,423
	R_1^2	0,880	0,559	0,939	0,943
	R_2^2	0,784	0,856	0,757	0,647
	DMR_1 (%)	19,9	20,6	10,8	9,1
	DMR_2 (%)	27,9	15,9	19,6	28,0
	Fob	0,309	0,159	0,165	0,309
LCM (4P*)	$q_{max,1}$ (mmol/g)	1,160	0,688	0,907	0,825
	$q_{max,2}$ (mmol/g)	1,416	1,077	0,707	1,005
	$K_{L,1}$ (L/mmol)	0,247	0,533	0,626	0,572
	$K_{L,2}$ (L/mmol)	0,213	0,458	0,602	0,375
	R_1^2	0,881	0,928	0,948	0,947
	R_2^2	0,784	0,861	0,755	0,648
	DMR_1 (%)	20,0	15,8	9,4	10,2
	DMR_2 (%)	27,2	13,5	20,9	27,4
Fob	0,307	0,145	0,161	0,307	
LNC (4P*)	q_{max} (mmol/g)	1,343	0,921	0,890	0,868
	$K_{L,1}$ (L/mmol)	0,206	0,369	0,610	0,546
	$K_{L,2}$ (L/mmol)	0,223	0,528	0,438	0,453
	$K_{L,12}$ (L/mmol)	-0,002	-0,005	-0,024	0,010
	R_1^2	0,879	0,888	0,949	0,949
	R_2^2	0,784	0,859	0,762	0,645
	DMR_1 (%)	21,6	18,3	9,7	9,7
	DMR_2 (%)	27,7	15,7	19,2	28,9
Fob	0,308	0,159	0,157	0,308	
L-F (5P*)	q_{max} (mmol/g)	1,421	0,921	0,756	0,930
	$K_{LF,1}$ (L/mmol)	0,202	0,404	0,753	0,447
	$K_{LF,2}$ (L/mmol)	0,207	0,508	0,628	0,264
	n_1	1,124	0,159	0,820	0,921
	n_2	1,052	0,983	1,003	1,139
	R_1^2	0,893	0,928	0,946	0,956
	R_2^2	0,781	0,854	0,778	0,655
	DMR_1 (%)	15,7	10,4	12,6	10,5
DMR_2 (%)	27,9	15,8	19,9	33,1	
Fob	0,305	0,152	0,150	0,295	

EEL (Equação estendida de Langmuir); LCM (Langmuir competitivo modificado); LNC (Langmuir não competitivo); L-F (Langmuir-Freundlich); *P (número de parâmetros ajustáveis).

Da mesma forma, Seolatto *et al.* (2014) verificaram que o modelo de Langmuir apresentou bons ajustes aos dados de adsorção de Ni^{2+} a partir de sistemas simples pela *S. filipendula*, enquanto a equação de Langmuir-Freundlich descreveu melhor a bioadsorção simultânea de Cr ($i = 1$) e Ni ($i = 2$). A equação forneceu os parâmetros $K_{LF,1} = 1,29$ e $K_{LF,2} = 0,19$ L/mmol, os quais corroboram a menor afinidade do RES pelo Ni em relação ao Cr (Tabela 15).

Para a mesma temperatura, Silva *et al.* (2003) investigaram a bioadsorção de Cr ($i = 1$) e Cu ($i = 2$) pela *Sargassum sp.*, e reportaram parâmetros para EEL ($q_{max} = 1,62$ mmol/g, $K_{L,1} = 2,27$ e $K_{L,2} = 0,52$ L/mmol) e para L-F ($q_{max} = 1,67$ mmol/g, $K_{LF,1} = 3,23$ e $K_{LF,2} = 0,69$ L/mmol). Pode-se notar que, embora os modelos tenham predito altos valores de K para o cromo, em geral, os valores foram menores do que os obtidos nesta tese, sugerindo maior afinidade do RES pelo íon (Tabelas 15 e 16).

Chong e Volesky (1995) investigaram a adsorção simultânea de Cd ($i = 1$) e Zn ($i = 2$) usando a alga marrom *Ascophylum nosodum*, onde os parâmetros para a EEL foram $q_{max} = 0,67$ mmol/g, $K_{L,1} = 6,67$ L/mmol e $K_{L,2} = 2,27$ L/mmol. Comparando-se com os resultados obtidos nesta tese (Tabela 16), observa-se que embora a capacidade máxima de bioadsorção tenha sido similar para ambos os bioadsorventes em temperatura ambiente, a menor afinidade do zinco em ambos os sistemas (Cd-Zn e Cr-Zn) é notável pelos valores consideravelmente menores de $K_{L,2}$ em relação à $K_{L,1}$.

Para o ajuste do sistema ternário (Cr-Ni-Zn), as equações de equilíbrio multicompostos (Equações 29–32) foram estendidas para se adequar ao número de componentes. Desta forma, os modelos EEL, LCM, LNC e L-F foram ajustados aos dados experimentais, mas as predições não foram representativas com valores de R^2 inválidos e desvios muito elevados. Com exceção da EEL, a falta de ajuste dos demais modelos também refletiu em parâmetros negativos (q_{max} e/ou K_i). Desta forma, apenas os ajustes da Equação estendida de Langmuir são apresentados na Tabela 18.

Corroborando os dados experimentais, os valores preditos de q_{max} aumentaram com a temperatura, indicando que o processo de bioadsorção foi favorecido pelo aumento da temperatura. Os valores das constantes relacionadas à afinidade adsorvente-adsorbato enfatizaram a maior seletividade do RES pelo cromo, seguido por níquel e zinco. Além disso, o decaimento nos valores de $K_{L,1}$, $K_{L,2}$ e $K_{L,3}$ nas maiores temperaturas indica o enfraquecimento das interações adsorvente-adsorbato (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

Tabela 18: Parâmetros de ajuste do modelo de equilíbrio multicompostos Equação estendida de Langmuir (EEL) para o sistema binário cromo (1) – níquel (2) – zinco (3).

Modelos	Parâmetros	Temperatura (°C)			
		20	30	40	50
EEL (4P*)	q_{max} (mmol/g)	0,540	0,618	0,867	1,175
	$K_{L,1}$ (L/mmol)	12,279	7,192	8,047	6,383
	$K_{L,2}$ (L/mmol)	1,131	0,605	0,243	0,154
	$K_{L,3}$ (L/mmol)	0,853	0,562	0,348	0,224
	R_1^2	0,916	0,924	0,782	0,604
	R_2^2	0,518	-	-	-
	R_3^2	-	-	-	0,581
	DMR_1 (%)	71,8	92,4	121,0	197,9
	DMR_2 (%)	87,6	75,7	46,1	62,4
	DMR_3 (%)	106,9	79,8	69,5	46,7
	Fob	0,134	0,185	0,637	1,393

*P (número de parâmetros ajustáveis).

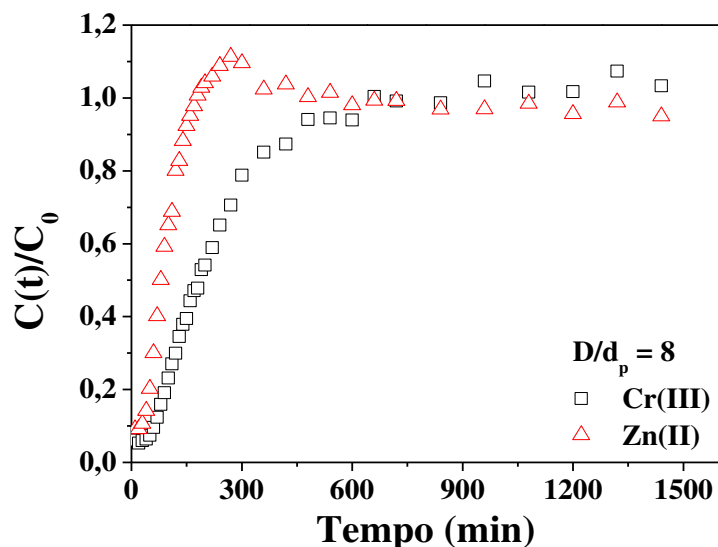
Embora os modelos citados neste estudo sejam mais comumente aplicados a sistemas binários, alguns estudos têm reportado bons ajustes da Equação estendida de Langmuir para misturas ternárias. Mahamadi e Nharingo (2010) aplicaram o modelo com sucesso para investigar a natureza da bioadsorção simultânea de Pb(II), Zn(II) e Cd(II) pela planta aquática *Eichhornia crassipes*, enquanto (HAJAHMADI *et al.*, 2015) investigaram a remoção de Zn(II), Co(II) e Cd(II) pelo fungo *Aspergillus niger*.

Considerar que a EEL descreveu melhor os dados de equilíbrio deste estudo parece violar os efeitos de interação e a competitividade entre os íons do sistema verificados nas demais seções apresentadas. Entretanto, a complexidade da superfície adsorvente e/ou as características do sistema, como pH da solução, força iônica, propriedades dos adsorbatos, e a disponibilidade dos sítios de adsorção podem ter interferido na predição dos dados pela modelagem matemática fenomenológica.

4.4.3 Ensaio em coluna de leito fixo

Baseando-se nos resultados apresentados na seção 4.3.3, os primeiros ensaios multicompostos foram realizados em coluna de vidro de 0,6 cm de diâmetro interno e 7 cm de altura, 0,5 mL/min de vazão e 1 mmol/L de concentração inicial total. Entretanto, conforme apresentado na Figura 38, a concentração relativa de ruptura (0,05) foi excedida no intervalo de tempo inicial de operação da coluna ($t \sim 10$ min).

Figura 38: Curvas de ruptura obtidas para o sistema binário Cr-Zn em coluna de vidro de 0,6x cm de diâmetro interno e 7 cm de altura.

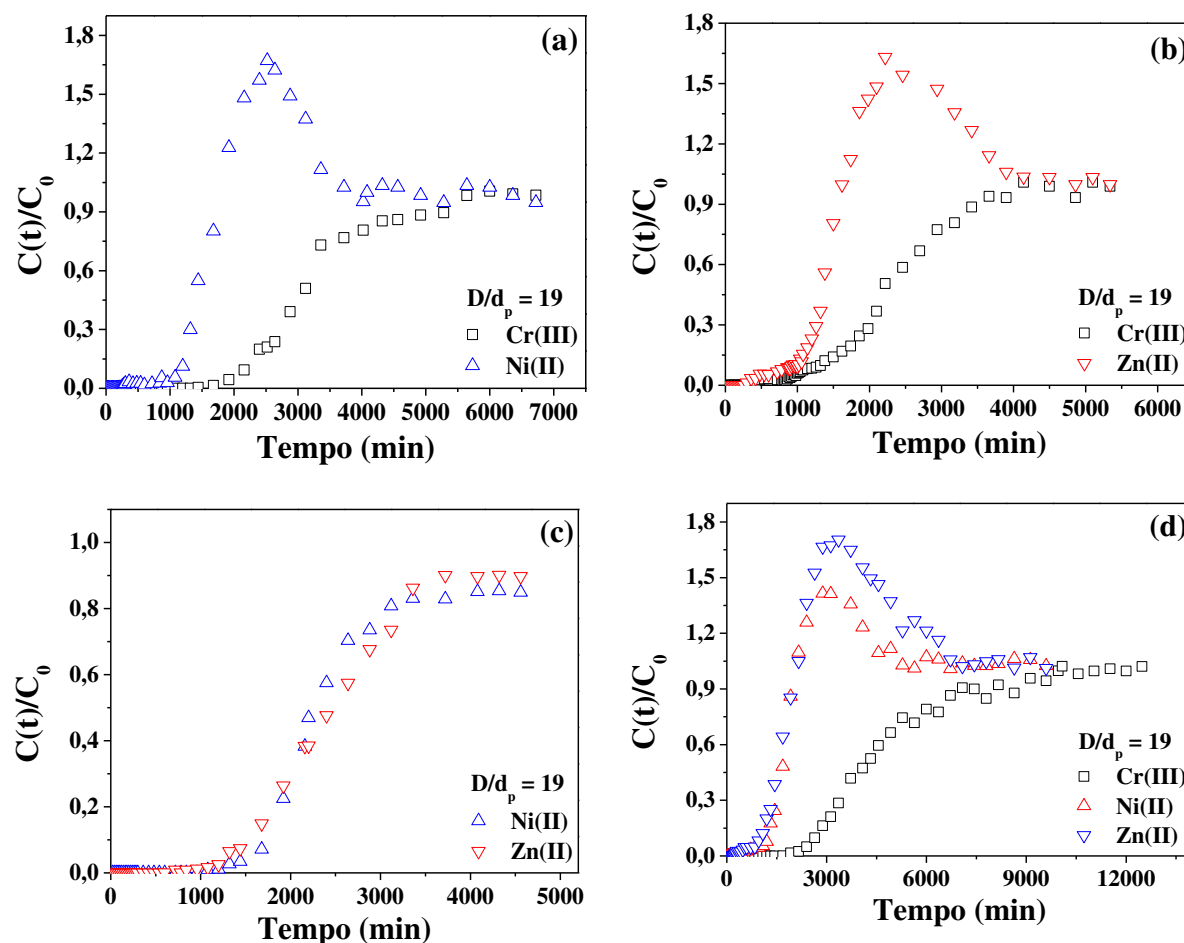


Sabendo-se que o tempo de ruptura diminui com menores alturas de leito e razões diâmetro da coluna/diâmetro das partículas adsorventes (D/d_p), Calero *et al.* (2009) avaliaram o efeito da altura do leito na bioadsorção de Cr(III) por biomassa de resíduo agrícola e verificaram que na faixa avaliada (4,4–13,9 cm) houve aumento da eficiência de remoção com o aumento da altura do leito (h_L), apresentando maiores tempos de ruptura e saturação. Segundo os pesquisadores, os maiores tempos de serviço foram obtidos nas seguintes condições: $h_L = 13,9$ cm e $C_{0,t} = 1$ mmol/L.

Além disso, a razão D/d_p tem grande impacto na dispersão em colunas de leito fixo, em que baixos ou médios valores de D/d_p resultam em elevada permeabilidade e má distribuição do fluxo (EPPINGER; SEIDLER; KRAUME, 2011; WINTERBERG; TSOTSAS, 2000). No entanto, incertezas ainda existem a respeito de uma regra teórica que estabeleça uma razão D/d_p exata a ser utilizada (DELGADO, 2006; NEGRINI *et al.*, 199AD).

Apesar da possibilidade de aplicação de modelos matemáticos para um preciso dimensionamento das condições de altura crítica (h_c) e diâmetro interno (D) da coluna de adsorção, tal definição foi feita experimentalmente utilizando-se uma coluna maior no intuito de aumentar a dosagem de adsorvente, a razão D/d_p e o tempo estequiométrico do leito. A Figura 39 apresenta as curvas de ruptura utilizando uma coluna de 1,4 cm de diâmetro interno e 14 cm de altura, 0,5 mL/min de vazão e 1 mmol/L de concentração inicial total.

Figura 39: Curvas de ruptura obtidas em coluna de vidro (1,4 cm de diâmetro interno e 14 cm de altura): (a) Cr-Ni, (b) Cr-Zn, (c) Ni-Zn e (d) Cr-Ni-Zn.



Observa-se que as curvas de ruptura apresentaram diferentes comportamentos dependendo da composição da mistura, com ampla zona de transferência de massa para o cromo, indicando maior resistência à transferência de massa. Apesar de refletir em tempos estequiométricos mais longos, tal situação se afasta das condições consideradas adequadas, onde o ponto de ruptura passa rapidamente ao ponto de saturação, permitindo a utilização eficiente da capacidade de sorção da coluna.

A seletividade (α) do RES pelos metais foi calculada pela Equação 59 e está apresentada na Tabela 19. É possível notar maior seletividade pelo cromo em todos os sistemas, enquanto na mistura binária Ni-Zn os valores de α são similares, indicando que não há um metal preferencialmente adsorvido. Este resultado se reflete na semelhança entre as curvas de ruptura (Figura 39) e corrobora os demais resultados experimentais apresentados nesta tese. Na mistura Cr-Zn, a seletividade do RES pelo cromo foi menor em relação ao sistema Cr-Ni, indicando o efeito inibitório do Zn na bioadsorção do íon trivalente. A mesma

relação foi observada no estudo cinético multicompostos apresentado na seção 4.4.1 desta tese.

Tabela 19: Coeficientes de seletividade (α) calculados para os ensaios em leito fixo.

Sistemas binários	Cr (1)	Ni (2)	Cr (1)	Zn (2)	Ni (1)	Zn (2)
	α_{12}	α_{21}	α_{12}	α_{21}	α_{12}	α_{21}
	2,32	0,43	1,51	0,66	1,01	0,99
Sistema ternário	Cr (1)	Ni (2)	Zn (3)			
	α_{12}	α_{13}	α_{21}	α_{23}	α_{31}	α_{32}
	2,94	3,16	0,34	1,07	0,32	0,93

As curvas de ruptura exibiram o fenômeno de *overshoot* para níquel e zinco, o que significa que inicialmente todos os metais presentes no sistema (Cr-Ni, Cr-Zn e Cr-Ni-Zn) foram adsorvidos, mas os íons de menor afinidade com o RES (Ni e Zn) foram dessorvidos e substituídos pelo íon de maior afinidade (cromo). Como resultado, a concentração de níquel e zinco na saída da coluna excedeu a concentração de entrada, levando a valores de concentração relativa ($C(t)/C_0$) maiores que 1. Isto ocorre porque os íons de maior afinidade são preferencialmente adsorvidos levando à dessorção dos íons de menor afinidade (KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998). Kleinübing *et al.* (2012) observaram o fenômeno de *overshoot* de níquel na presença de cádmio pela *S. filipendula*. Também utilizando biomassa de *Sargassum*, Kratochvil e Volesky (2000) observaram o *overshoot* de zinco quando em solução binária. Freitas *et al.* (2018) verificaram o fenômeno para adsorção competitiva de prata e cobre pela argila Verde-Iodo.

Kleinübing *et al.* (2012) também justificaram o fenômeno pela diferença nas velocidades de propagação das espécies competidoras do sistema. A espécie menos favorável à adsorção se propaga com maior velocidade no início, mas a situação muda quando o íon de maior afinidade é adsorvido, deslocando parte dos íons do primeiro componente e resultando no *overshoot*. Quando o segundo componente rompe, o deslocamento do primeiro é reduzido, e as concentrações de ambos tendem para os valores de entrada.

Para avaliar a remoção e a eficiência de transferência de massa, os parâmetros tempo de ruptura (t_r) e tempo de saturação ou estequiométrico (t_s), volume de solução tratada até o ponto de saturação (V_s), quantidade de soluto adsorvida até o ponto de saturação (q_s), porcentagem de remoção até o ponto de saturação ($\%Rem_s$) e altura da zona de transferência de massa (h_{ZTM}) são apresentados na Tabela 20. Nos sistemas contendo cromo, observa-se que

o íon trivalente foi favoravelmente adsorvido. Entretanto, a quantidade adsorvida até a saturação foi menor na presença do zinco (Cr-Zn), corroborando as seletividades apresentadas na Tabela 19. Além disso, os maiores de t_r e t_s também revelam a maior afinidade entre Cr e o bioadsorvente. O menor valor de h_{ZTM} foi obtido para o níquel no sistema Cr-Ni, mas este parâmetro não foi considerado para comparação devido à ocorrência do *overshoot*. A maior competitividade e constante troca iônica no sistema ternário se refletiram nos maiores tempos de saturação e, conseqüentemente, maiores volumes de solução tratada (V_s).

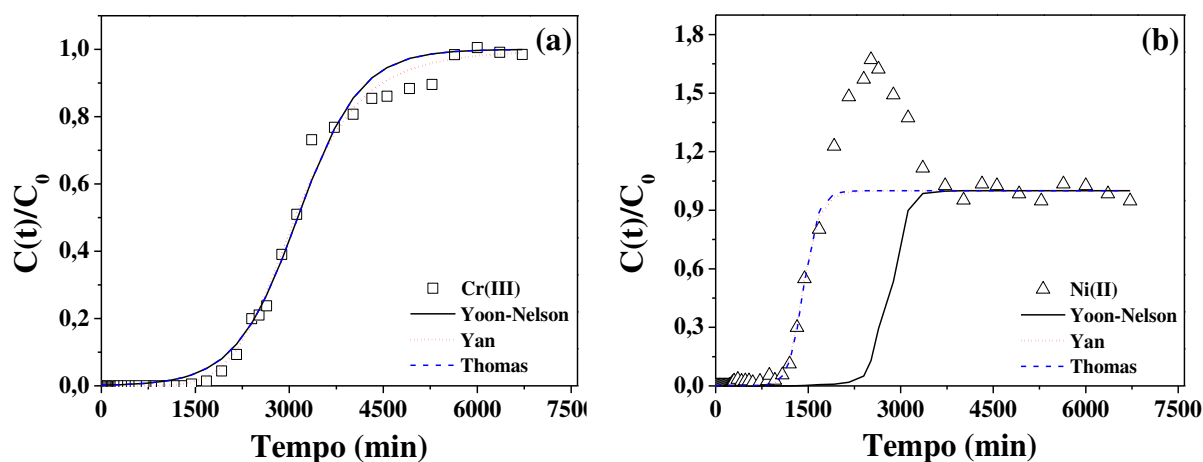
Tabela 20: Parâmetros experimentais das curvas de ruptura para bioadsorção de Cr(III) nas condições testadas de vazão e concentração.

Sistema	Componente	t_r	t_s	V_s	q_s	Rem_s	h_{ZTM}
Cr + Ni	cromo	1950,7	6000,0	3000,0	3,014	54,2	5,73
	níquel	1051,1	1791,4	896,0	1,348	78,1	2,89
Cr + Zn	cromo	955,8	4500,0	2250,0	1,884	45,8	7,75
	zinco	508,0	1742,8	871,0	1,622	78,6	8,86
Ni + Zn	níquel	1540,3	4080,0	2040,0	2,283	61,3	5,56
	zinco	1274,3	3720,0	1860,0	2,954	66,4	6,94
Cr + Ni + Zn	cromo	2402,3	10080,0	5040,0	2,644	46,4	6,92
	níquel	1022,5	2062,1	1031,0	1,035	77,2	5,35
	zinco	841,8	2099,5	1050,0	1,720	70,6	6,45

t_r (min), q_s (mmol/g), V_s (mL), Rem_s (%), e h_{ZTM} (cm).

Os modelos de Thomas, Yan e Yoon-Nelson foram aplicados às curvas de ruptura da Figura 39. Todavia, as equações não foram capazes de representar a região do *overshoot*, e os parâmetros ajustáveis podem não representar a realidade. Devido a isso, estes não são apresentados neste documento. Além disso, a falta de parâmetros de interação entre os componentes da mistura pode ter prejudicado as modelagens. A Figura 40 exemplifica a falta de predição dos modelos aos dados experimentais dos sistemas competitivos.

Figura 40: Ajustes dos modelos às curvas de ruptura referentes à mistura binária Cr-Ni: (a) Cr(III) e (b) Ni(II).



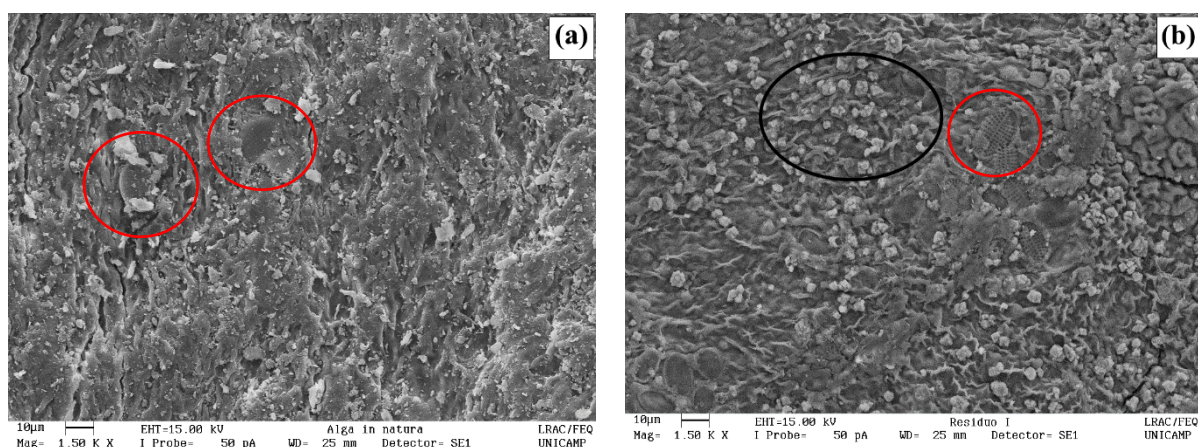
4.5 Caracterização do bioadsorvente

Para caracterizar o bioadsorvente antes e após o processo e verificar possíveis mudanças decorrentes da bioadsorção, foram utilizadas as técnicas previamente descritas na seção 3.5.

4.5.1 Análise morfológica, mapeamento e composição química

A Figura 41(a–b) apresenta as micrografias da alga *S. filipendula* e do resíduo não contaminado (RES) resultante da extração do alginato. Na Figura 41b, é possível observar uma superfície irregular com a presença de emaranhados e rupturas na região externa do resíduo. Isto se deve à remoção do alginato, já que o mesmo compõe a parede celular juntamente com a celulose e a fucoidana. Considerando que a bioadsorção é um fenômeno de superfície, a presença de tais fissuras pode favorecer o processo, já que novos sítios de adsorção podem ter sido disponibilizados. A ocorrência de diatomáceas (círculos vermelhos) se deve ao fato de que tais organismos são amplamente disseminados em ambientes aquáticos, atuando como reguladores das concentrações de elementos como silício, ferro e alumínio (TESSON *et al.*, 2009). Segundo Kleinübing (2009) e Bertagnolli (2013) a presença das diatomáceas não afeta a bioadsorção.

Figura 41: Microfotografias da alga *S. filipendula* (a) e do resíduo da extração de alginato não contaminado (b) com ampliação de 1500x.



Fonte: Figura 41b adaptada de Cardoso (2017).

A Figura 42(a–e) apresenta as micrografias do resíduo contaminado pelos metais em todos os sistemas avaliados (Cr-RES, Cr-Ni-RES, Cr-Zn-RES, Ni-Zn-RES e Cr-Ni-RES). Nota-se que a presença dos metais no bioadsorvente reduziu a rugosidade da superfície, dando ao RES um aspecto mais liso. Isto indica que a bioadsorção pode ter ocorrido principalmente na superfície. Diferenças observadas na morfologia da amostra Cr-Zn-RES em comparação às demais podem estar relacionadas às diferentes partes das algas utilizadas na extração do alginato, como folhas e caule. Desta forma, é possível que as microfotografias tenham sido feitas em partes que apresentam características morfológicas distintas.

Em relação à estimativa da composição química obtida por EDX, os resultados são sumarizados na Tabela 21. Apesar de abranger uma região pequena, a análise fornece uma ideia das alterações decorridas da bioadsorção. As medições foram feitas em cinco pontos diferentes de cada amostra, tornando possível obter uma média representativa da totalidade de cada íon.

A análise mostrou a presença dos íons Ca, Na, Mg e K na alga *in natura* e no resíduo não contaminado (RES). Estes metais leves são naturalmente encontrados na água do mar e, conseqüentemente, em algas e seus derivados ligados a grupos funcionais, como os carboxilatos (COO⁻). Tais ligações levam à formação de sais de ácido algínico, como alginato de cálcio, sódio, potássio e magnésio (BHATNAGAR *et al.*, 2012; MCHUGH, 1987).

Figura 42: Micrografias do resíduo contaminado pelos metais em todos os sistemas avaliados com ampliação de 1500x: (a) Cr-RES, (b) Cr-Ni-RES, (c) Cr-Zn-RES, (d) Ni-Zn-RES e (e) Cr-Ni-Zn-RES.

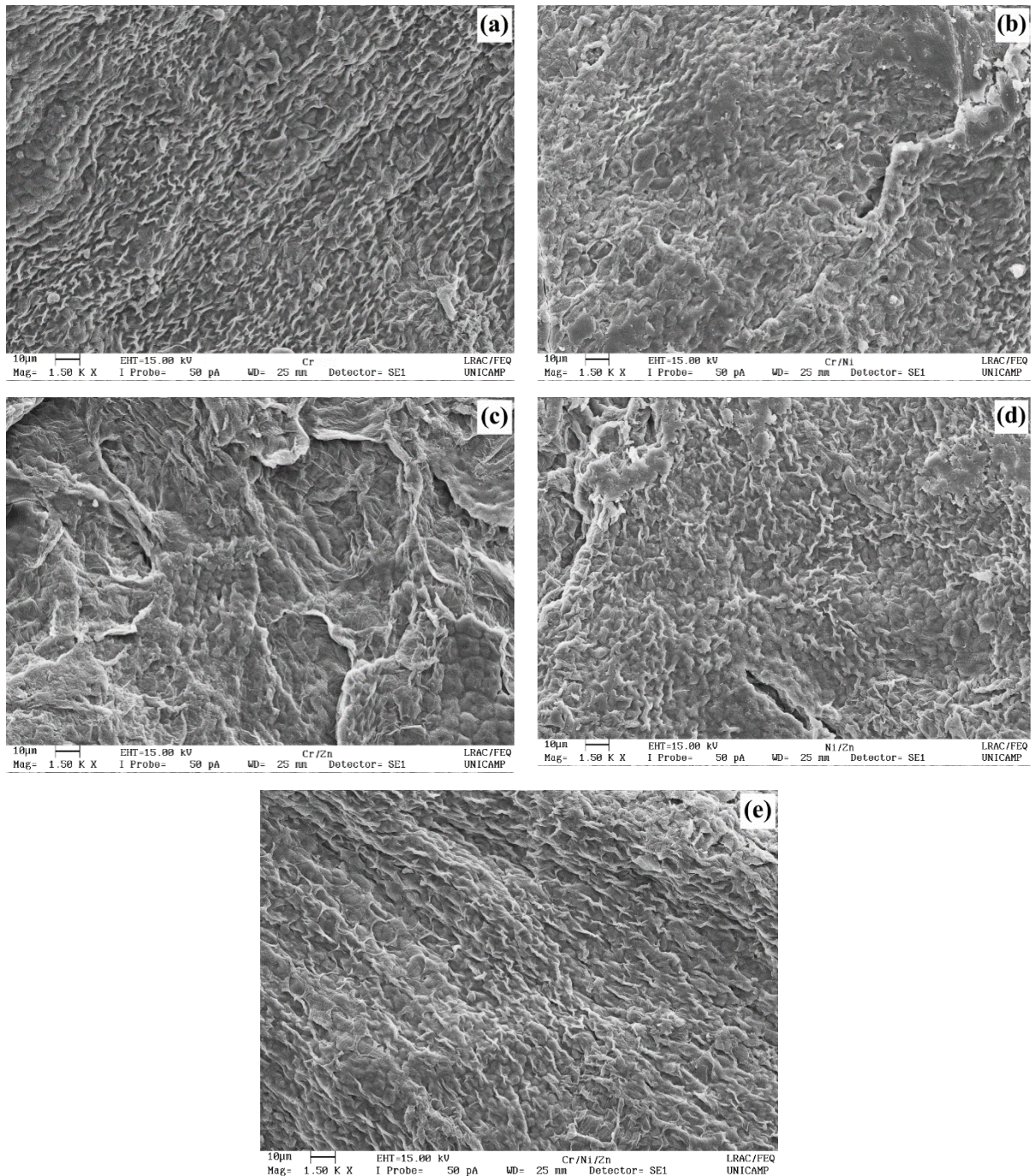


Tabela 21: Estimativa da composição química dos bioadsorventes (%Atômica).

Componentes	Amostras						
	Alga ^a	RES ^a	Cr ^b	Cr-Ni	Cr-Zn	Ni-Zn	Cr-Ni-Zn
Al	9,20	4,44	4,23	3,09	5,07	5,50	2,69
Ca	21,66	39,05	6,53	6,85	6,16	8,87	10,66
Fe	6,62	2,93	1,93	1,46	2,60	2,28	-
K	8,02	1,15	0,26	-	-	-	-
Mg	10,41	5,12	0,67	-	0,37	1,97	-
Na	3,08	30,27	1,07	-	1,87	8,64	6,03
S	11,25	9,31	29,03	20,73	16,60	18,38	16,40
Si	29,77	7,65	15,93	8,37	13,11	13,11	6,93
Cr	-	-	39,86	42,61	37,72	-	33,71
Ni	-	-	-	16,88	-	20,69	11,21
Zn	-	-	-	-	16,49	20,55	12,42

^aCosta *et al.* (2016); ^bCardoso *et al.* (2017).

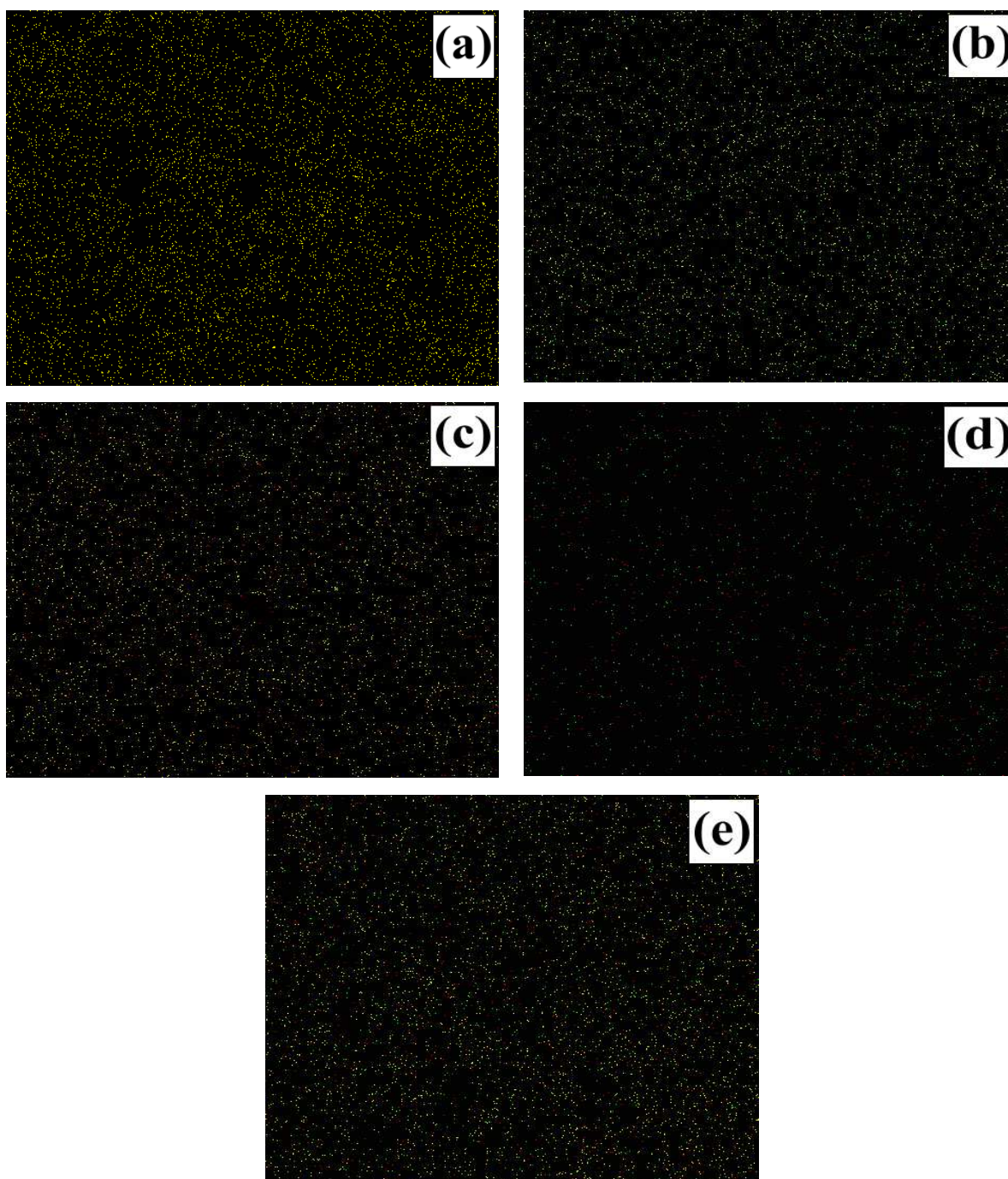
Nesta tese, a grande quantidade de Ca na alga pode estar relacionada à presença de alginato de cálcio, enquanto no resíduo a presença de “flores de cálcio”, destacadas pelo círculo preto na Figura 40b, se justifica pela deposição do Ca resultante da extração do alginato realizada por carbonato de sódio. O aumento na porcentagem de Na no RES também se justifica pelo uso do carbonato de sódio (LARSEN *et al.*, 2003). Bermúdez *et al.* (2012) atribuem a presença de cálcio às formas CaCO₃, CaO ou Ca(OH)₂. As diatomáceas são responsáveis pela grande quantidade de silício na alga *in natura*, que mostrou decaimento acentuado no RES devido à perda de tais organismos. Alumínio, ferro e enxofre também podem estar relacionados à presença das diatomáceas (TESSON *et al.*, 2009).

Em relação às amostras contaminadas, observou-se redução e/ou desaparecimento dos metais leves Ca, Na, Mg e K após a bioadsorção, enquanto os metais tóxicos foram identificados. Isto sugere a ocorrência de troca iônica, na qual os íons leves foram substituídos pelos metais em estudo (Cr, Ni e Zn). Este mecanismo é comumente reportado na literatura quando biomassas de algas são utilizadas para remoção de metais tóxicos (KRATOCHVIL; FOUREST; VLESKY, 1995; SCHIEWER; VOLESKY, 1996). As maiores porcentagens de cromo em comparação aos íons divalentes revela a maior afinidade do bioadsorvente pelo metal, enquanto níquel e zinco foram identificados em quantidades similares, corroborando os resultados experimentais.

A partir da confirmação da presença de cromo, níquel e zinco nas amostras analisadas, foi realizado o mapeamento da superfície do resíduo por EDX, e os resultados são

apresentados na Figura 43(a–e). A análise tem função qualitativa, indicando a maior probabilidade de ocorrência dos metais nos pontos coloridos. O fundo preto foi aplicado para facilitar a visualização dos pontos. A menor afinidade do RES pelos íons divalentes ficou evidente na Figura 43d, onde uma quantidade menor de pontos coloridos é vista em relação aos sistemas contendo cromo.

Figura 43: Mapeamento por EDX de cromo (amarelo), níquel (verde) e zinco (vermelho) na superfície do RES contaminado: (a) Cr-RES, (b) Cr-Ni-RES, (c) Cr-Zn-RES, (d) Ni-Zn-RES e (e) Cr-Ni-Zn-RES.



4.5.2 Determinação da composição química

Diante da característica qualitativa dos resultados fornecidos pelo EDX, as amostras foram submetidas à digestão por micro-ondas, permitindo determinar com maior precisão a composição das mesmas. As digestões da alga *S. filipendula* e do RES não contaminado foram realizadas em triplicata e, devido à homogeneidade das amostras e reprodutibilidade dos resultados (baixos desvios), o procedimento foi conduzido apenas uma vez para as demais biomassas (Cr-Ni-RES, Cr-Zn-RES, Ni-Zn-RES e Cr-Ni-Zn-RES). As concentrações de cada componente (mg/g) e os respectivos erros são sumarizados na Tabela 22. Vale ressaltar que os erros apresentados na Tabela 22 foram calculados considerando o erro das diluições somado ao erro das medidas fornecidas pelo equipamento.

Pode-se observar que, em geral, ambas as técnicas detectaram os principais elementos, destacando a confiabilidade da estimativa feita pelo EDX. Entretanto, a digestão permitiu a detecção de um maior número de elementos presentes em concentrações a níveis de traço (ng/g). Tanto a *S. filipendula* quanto o RES possuem em sua estrutura os íons Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si e Zn, que são naturalmente encontrados na composição de algas marinhas devido ao contato com a água do mar (ITO; HORI, 1989; LUNDE, 1970) e à presença das diatomáceas (TESSON *et al.*, 2009).

Sabendo que a composição química de algas pode variar dependendo das condições do ambiente onde é feita a coleta e estação do ano, a detecção de traços dos elementos tóxicos Ag, Cd, Cr, Ni e Pb indica uma possível contaminação na água que pode ter origem na circulação de embarcações de pequeno, médio e grande porte no local de coleta (MISURCOVÁ, 2011). A maior quantidade de Zn em relação aos demais metais essenciais também pode estar relacionada a uma possível contaminação no local de coleta.

Assim como no EDX, os íons Ca, K, Mg e Na foram observados em grandes quantidades na alga por estarem ligados à biomassa formando os chamados sais de ácido algínico, os quais são descritos como potentes trocadores iônicos (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003; MISURCOVÁ, 2011). Dentre os quatro íons leves, verificou-se que Ca e Na permanecem dominantes após a extração do alginato, com pouca variação na concentração de Ca devido à maior afinidade com os sítios ativos da biomassa comparado aos outros metais leves (BHATNAGAR *et al.*, 2012; CECHINEL *et al.*, 2016).

Tabela 22: Composição química da alga *S. filipendula* e do RES obtida por digestão.

Componentes (mg/g)	Amostras \pm erro					
	<i>S. filipendula</i>	RES	Cr-Ni	Cr-Zn	Ni-Zn	Cr-Ni-Zn
Ag	< 0,01	< 0,01	0,01 \pm 0,00	0,01 \pm 0,00	< 0,01	< 0,01
Al	1,11 \pm 0,02	0,48 \pm 0,01	0,81 \pm 0,01	0,87 \pm 0,02	0,79 \pm 0,18	0,78 \pm 0,01
Ca	20,2 \pm 0,29	18,37 \pm 0,27	4,23 \pm 0,07	3,71 \pm 0,07	6,55 \pm 1,48	4,49 \pm 0,10
Cd	27,6* \pm 0,23	16,1* \pm 0,16	< 0,06	< 0,06	< 0,05	< 0,06
Cr	50,5* \pm 2,09	24,3* \pm 0,81	25,05 \pm 0,56	24,53 \pm 0,49	< 0,43	18,04 \pm 0,60
Cu	256,4* \pm 7,60	137,3* \pm 2,48	< 0,05	< 0,06	< 0,04	< 0,06
Fe	0,53 \pm 0,01	0,32 \pm 0,00	0,64 \pm 0,02	0,67 \pm 0,02	0,65 \pm 0,15	0,64 \pm 0,01
K	17,78 \pm 0,28	0,23 \pm 0,00	0,07 \pm 0,00	0,06 \pm 0,00	0,06 \pm 0,01	0,06 \pm 0,00
Mg	9,02 \pm 0,16	2,49 \pm 0,03	0,36 \pm 0,00	0,39 \pm 0,00	0,55 \pm 0,13	0,36 \pm 0,01
Mn	0,08 \pm 0,00	0,02 \pm 0,00	< 0,06	< 0,06	< 0,05	< 0,06
Na	6,28 \pm 0,09	30,67 \pm 0,57	1,25 \pm 0,04	1,47 \pm 0,06	1,41 \pm 0,33	0,91 \pm 0,03
Ni	136,3* \pm 4,15	87,1* \pm 0,96	7,61 \pm 0,21	< 0,05	13,48 \pm 3,1	4,99 \pm 0,08
P	0,79 \pm 0,00	0,20 \pm 0,00	< 0,44	< 0,46	< 0,39	< 0,46
Pb	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
S	13,88 \pm 0,23	14,35 \pm 0,20	13,57 \pm 0,34	13,55 \pm 0,36	13,75 \pm 3,33	13,61 \pm 0,33
Si	0,81 \pm 0,01	0,89 \pm 0,01	1,40 \pm 0,10	1,58 \pm 0,14	1,45 \pm 0,40	1,42 \pm 0,12
Sr	1,78 \pm 0,03	1,89 \pm 0,03	1,26 \pm 0,03	0,99 \pm 0,02	1,42 \pm 0,34	1,37 \pm 0,02
Zn	2215,4* \pm 86,0	753,1* \pm 10,23	0,03 \pm 0,00	7,80 \pm 0,17	13,26 \pm 2,95	4,99 \pm 0,11

*Concentrações em ng/g (analisadas por ICP-MS).

Por outro lado, grande parte do Mg e praticamente todo o K presente na alga foram liberados durante o processo de extração. De acordo com Šoštarić et al. (2018), ligações fracas e alta solubilidade em água justificam a expressiva redução no conteúdo de K.

Nas condições experimentais aplicadas nesta tese, a bioadsorção dos metais Cr, Ni e Zn levou a uma redução expressiva nas concentrações dos íons Ca, Mg e Na, indicando uma parcela de contribuição do mecanismo de troca iônica na remoção dos metais tóxicos. Em relação ao K, um decaimento menos expressivo foi observado, justificado pela menor concentração na biomassa não contaminada.

As maiores concentrações de cromo nos três sistemas contendo o íon (Cr-Ni, Cr-Zn e Cr-Ni-Zn) confirmam a afinidade com o RES, enquanto as similaridades entre as propriedades físico-químicas de Ni e Zn e, conseqüentemente, na bioadsorção, refletem em valores de concentrações bastante próximos.

4.5.3 Capacidade de troca iônica

Diante das maiores concentrações de cátions trocáveis na composição do RES, principalmente Ca e Na, e da possibilidade de envolvimento do mecanismo de troca iônica neste estudo, decidiu-se quantificar a capacidade de troca iônica (CTI) do bioadsorvente a fim de aprofundar a discussão em relação ao mecanismo.

A Figura 44 apresenta as quantidades liberadas dos íons Ca e Na em ambos os meios avaliados, ou seja, no experimento controle feito em água ultrapura a pH neutro (~6,9) e na solução de acetato de amônio 1 mol/L, também a pH neutro (~7,5). Devido à pequena concentração na composição do resíduo reportada na Tabela 22, as quantidades liberadas de Mg e K não foram apresentadas na Figura 44. Determinadas pela diferença entre o deslocamento dos íons trocáveis em água e em solução de acetato de amônio, as quantidades líquidas de Ca, K, Mg e Na são sumarizadas na Tabela 23.

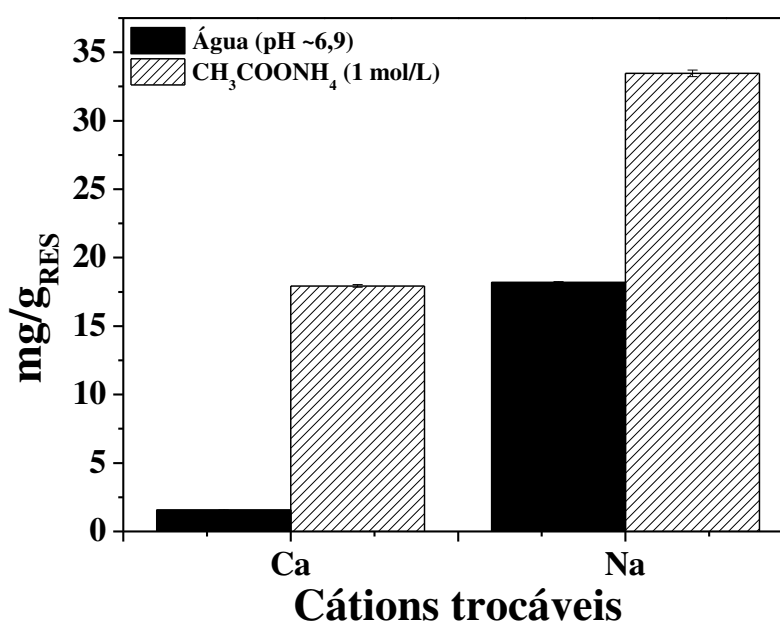
Os testes foram conduzidos em triplicata e os resultados apresentados representam a média das concentrações obtidas para cada íon. Assim como mencionado no item anterior (4.5.2), os erros foram calculados considerando as possíveis incertezas nas diluições e os desvios fornecidos pelo equipamento.

Nota-se que, mesmo em água, aproximadamente metade da concentração inicial de Na presente no RES foi liberada (~17 mg/g_{RES}), indicando um processo de lixiviação no qual o sódio excedente da extração do alginato é deslocado da superfície do bioadsorvente. Apesar

disso, pode-se dizer que a posição trocável do Na no RES foi favorecida pelo processo de extração de alginato, uma vez que a diferença de concentração líquida do íon no RES (Tabela 23) é maior do que a concentração inicial total detectada na *S. filipendula* (Tabela 22).

O fato de uma concentração consideravelmente menor de Ca ter sido liberada (~1,5 mg/g_{RES}), apesar da elevada concentração na composição do RES, suporta a afirmação de maior afinidade com os sítios do bioadsorvente. Para o Mg e K, valores em torno de 0,2 e 0,09 mg/g_{RES} foram obtidos, respectivamente.

Figura 44: Quantidades liberadas de Ca e Na (mg/g_{RES}).



Na Tabela 23, nota-se que a soma da capacidade total de troca iônica do RES é de 34,12 mg/g_{RES}, sendo que, aparentemente, Ca²⁺ e Na⁺ são os íons dominantes na posição trocável, constituindo aproximadamente 93% dos sítios seguidos por Mg²⁺ e K⁺. Tal resultado era esperado considerando as concentrações de cada elemento no bioadsorvente (Tabela 22, item 4.5.2). Além disso, uma elevação no pH da água para aproximadamente 9,5 foi observada, indicando uma possível troca entre os cátions trocáveis e os íons H⁺.

Tabela 23: Capacidade de troca iônica obtida para o bioadsorvente (RES).

	Ca ²⁺ (mg/g _{RES})	K ⁺ (mg/g _{RES})	Mg ²⁺ (mg/g _{RES})	Na ⁺ (mg/g _{RES})
RES	16,38 ± 0,10	0,05 ± 0,00	2,42 ± 0,02	15,27 ± 0,24

Portanto, os resultados obtidos destacam a característica de trocador iônico do RES, onde Ca^{2+} e Na^+ atuam como principais cátions trocáveis, e indicam uma parcela de envolvimento dos íons H^+ na competição pelos sítios ativos.

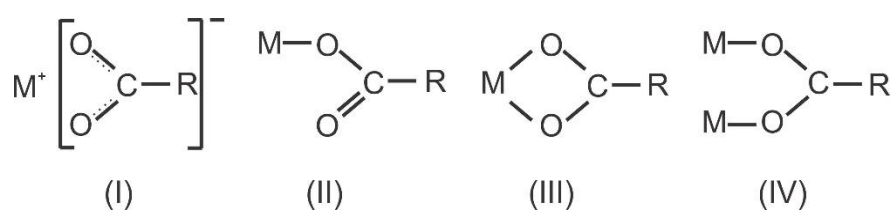
4.5.4 Grupos funcionais

A Figura 46(a-f) apresenta os espectros de infravermelho das amostras analisadas (*S. filipendula*, RES, Cr-RES, Cr-Ni-RES, Cr-Zn-RES, Ni-Zn-RES e Cr-Ni-Zn-RES).

Os espectros obtidos para a alga e o resíduo não contaminado são bastante semelhantes, indicando que os grupos funcionais característicos continuam presentes, mesmo após a extração do alginato. Entretanto, algumas alterações podem ser observadas após o processo de bioadsorção, sugerindo os potenciais grupos funcionais envolvidos na remoção dos metais. Considerando que a ampla banda na região $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ corresponde aos grupos OH e NH de celulose e proteínas, respectivamente, as mudanças ocorridas na banda sugerem a participação destes grupos em todos os sistemas avaliados. No entanto, as alterações sutis na banda identificada a 1537 cm^{-1} revelam que, na verdade, os grupos amino podem não desempenhar um papel importante no processo de bioadsorção, mas sim os grupos hidroxila (SHENG *et al.*, 2004). A maior mudança foi observada para Cr-RES, indicando maior envolvimento de grupos OH na bioadsorção do cromo.

No resíduo não contaminado, a presença de sais de ácido algínico foi confirmada pela identificação dos picos a 1607 e 1412 cm^{-1} , que representam os sais carboxilato COO-M , onde M denota os metais leves de ocorrência natural, como Na, Ca, Mg e K (FOUREST; VOLESKY, 1996). Depois da contaminação, o estiramento destas bandas pode indicar associações de grupos carboxilato com os íons metálicos tóxicos (Figura 45), e tais interações podem ser estimadas avaliando-se os estiramentos assimétricos $[\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)]$ e simétricos $[\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)]$ do grupo COO.

Figura 45: Tipos de coordenação carboxilato-metal: (I) iônica ou sem coordenação, (II) unidentada, (III) quelante bidentada, e (IV) bidentada em ponte. Fonte: Adaptado de Tackett (1989).



As frequências destas bandas são altamente sensíveis à estrutura do grupo carboxílico e a separação [$\Delta\nu(\text{COO}^-) = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$] pode ser utilizada como indicativo da natureza de um dado carboxilato. Mais especificamente, se $\Delta\nu_{\text{depois}} < \Delta\nu_{\text{antes}}$ a coordenação é do tipo quelante bidentada, se $\Delta\nu_{\text{depois}} \approx \Delta\nu_{\text{antes}}$, considera-se uma coordenação do tipo bidentada em ponte, e $\Delta\nu_{\text{depois}} > \Delta\nu_{\text{antes}}$ caracteriza uma coordenação unidentada (PAPAGEORGIU *et al.*, 2010). Diante disso, a separação das bandas ($\Delta\nu$) foi calculada utilizando as frequências observadas na Figura 46 e os valores de $\Delta\nu$ obtidos são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24: Frequências vibratórias assimétricas [$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$] e simétricas [$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$] para as diferentes amostras analisadas.

Amostras	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu(\text{COO}^-)$
RES	1607	1412	195
Cr-RES	1639	1425	214
Cr-Ni-RES	1645	1433	212
Cr-Zn-RES	1647	1425	222
Ni-Zn-RES	1650	1427	223
Cr-Ni-Zn-RES	1650	1423	227

Os valores de $\Delta\nu$ calculados para todos os sistemas contendo íons tóxicos foram maiores em relação à separação encontrada para o bioadsorvente não contaminado, indicando coordenação do tipo unidentada. Tal hipótese corrobora a teoria de que ácidos poligulurônicos são capazes de se associar a íons metálicos formando os chamados complexos poliguluronato-metal em uma estrutura denominada “caixa de ovos” (Figura 4), na qual o átomo central (íon metálico) interage com um oxigênio de cada um dos dois grupos carboxila adjacentes através de uma coordenação unidentada, de modo a estabilizar a estrutura (PAPAGEORGIU *et al.*, 2010). De acordo com Tackett (1989), a magnitude da separação ($200\text{--}300\text{ cm}^{-1}$) também indica coordenação do tipo unidentada.

Apesar de não ser composto exclusivamente por resíduos manurônicos e gulurônicos, o bioadsorvente utilizado nesta tese é derivado de algas e pode conter mais de um tipo de coordenação carboxilato-metal devido a sua estrutura complexa. Diante disso, Papageorgiou *et al.*, (2010) propuseram uma interação do tipo pseudoponte unidentada para a formação do complexo poliguluronato-metal, onde um dos oxigênios do carboxilato interage com o íon metálico enquanto o outro participa de uma ligação de hidrogênio com um grupo

hidroxila adjacente (Figura 47). De acordo com os autores, este tipo de coordenação que também está de acordo o modelo de “caixa de ovos” aumenta a simetria entre os dois átomos de oxigênio do grupo carboxílico, dando ao complexo valores de $\Delta\nu$ menores que podem corresponder a coordenações do tipo quelante bidentada e/ou bidentada em ponte.

Figura 46: Espectros de infravermelho obtidos para a *S. filipendula* e para o resíduo pré e pós-bioadsorção. ^aCosta et al. (2016).

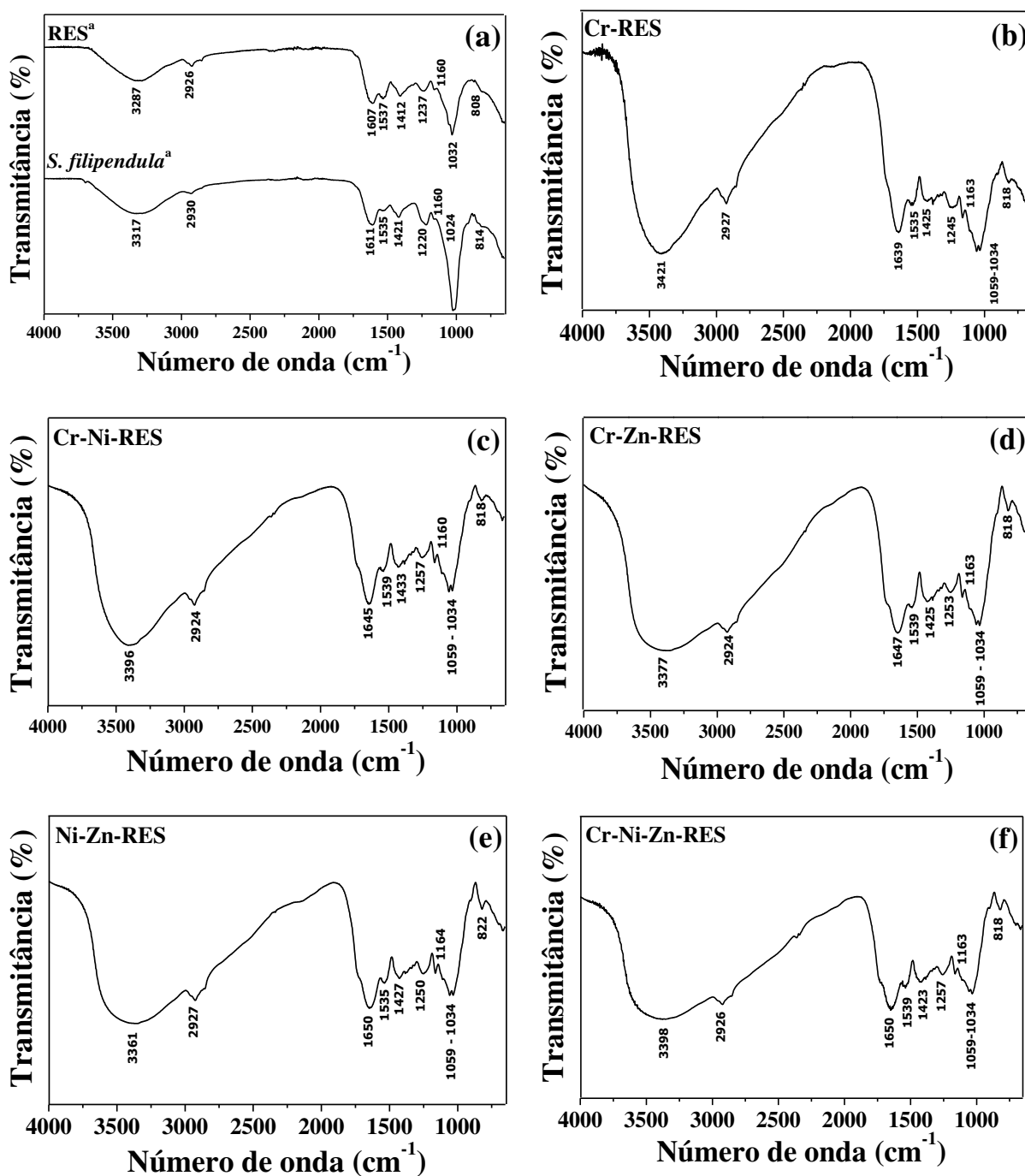
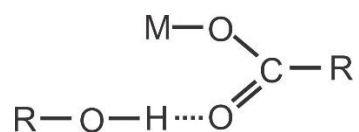


Figura 47: Coordenação do tipo pseudoponte unidentada proposta por Papageorgiou et al., (2010).



Deslocamentos observados na banda 1237 cm^{-1} indicam a ocorrência das complexações do oxigênio supracitadas, uma vez que tal número de onda corresponde à ligação C–O da carboxila (COOH) de ácidos carboxílicos (BHATNAGAR *et al.*, 2012).

A banda identificada à 1032 cm^{-1} é atribuída às ligações C–O de grupos alcoólicos, e mudanças notáveis na sua forma e intensidade em todos os sistemas indicam coordenação destes grupos com os íons metálicos. A banda mais ampla ($1059\text{--}1034\text{ cm}^{-1}$) pode estar relacionada às ligações oxigênio-metal em diferentes intensidades, confirmando que cromo, níquel e zinco estão adsorvidos no RES (CHEN *et al.*, 2002).

O pico em torno de 810 cm^{-1} corresponde à ligação S=O de ácidos sulfônicos presentes na fucoídina. Assim, mudanças na banda indicam o envolvimento de grupos sulfonato (R-OSO_3^-), apesar de em menor grau. A banda identificada à 1160 cm^{-1} também pode ser atribuída à presença de ácidos sulfônicos (BHATNAGAR *et al.*, 2012).

4.5.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Conforme mencionado na seção 3.5.5 desta tese, a técnica de XPS foi aplicada em duas etapas diferentes: as amostras RES, Cr-RES e Cr-Zn-RES foram analisadas na primeira (IFGW/Unicamp), enquanto RES, Cr-Ni-RES, Ni-Zn-RES e Cr-Ni-Zn-RES foram analisadas posteriormente (RePSeM/IPHC/Unistra). O bioadsorvente não contaminado foi analisado duas vezes para facilitar a visualização e interpretação das alterações decorridas da bioadsorção, além de evitar conclusões e interpretações equivocadas. Diante disso, as nomenclaturas RES¹ e RES² foram adotadas para se referir ao RES não contaminado analisado na primeira e segunda etapas, respectivamente.

A porcentagem atômica (%At.) dos elementos detectados nos espectros de pesquisa está sumarizada na Tabela 25, a partir da qual se percebe claramente que, apesar da utilização de equipamentos distintos, a composição do bioadsorvente não contaminado (RES) é bastante similar, validando os resultados e permitindo que os mesmos sejam comparados.

Além dos elementos mais abundantes, carbono (C1s) e oxigênio (O1s), picos referentes a cálcio (Ca2p) e sódio (Na1s) foram observados no RES, corroborando as quantificações feitas por EDX e por digestão química (seções 4.5.1 e 4.5.2 desta tese). Em relação a K e Mg, é aceitável admitir que os picos não apareceram devido à menor quantidade na biomassa. Ainda corroborando as análises de caracterização, pequenas quantidades de silício, enxofre e nitrogênio também foram notadas e podem ser associadas à presença de diatomáceas, fucoídano e proteínas remanescentes no RES (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003; MOULDER *et al.*, 1992). Os metais cromo (Cr2p), níquel (Ni2p) e zinco (Zn2p) não foram detectados no RES, demonstrando que o bioadsorvente está livre dos metais estudados nesta tese.

A Tabela 25 também destaca a contribuição do mecanismo de troca iônica, visto que a %At. dos elementos Ca e Na apresentou redução e/ou desaparecimento após o contato com as soluções metálicas, enquanto bandas associadas à presença dos metais tóxicos foram detectadas, indicando que a maior parte dos metais leves pode ter sido deslocada e substituída por Cr, Ni e Zn. Corroborando os resultados dos ensaios de adsorção (seções 4.4.1 e 4.4.2 desta tese), nota-se que o RES possui uma afinidade relativamente maior pelo íon trivalente, visto que o conteúdo de Cr2p é maior em comparação à Ni2p e Zn2p. Para o sistema binário níquel-zinco, conteúdos similares foram calculados para ambos os íons divalentes, suportando a hipótese de que entre estes não houve um metal preferencialmente adsorvido.

Vale ressaltar que, apesar de ter sido detectado pelas análises de EDX e digestão química, o elemento níquel não foi observado em Cr-Ni-RES e Cr-Ni-Zn-RES. Sabendo-se que a análise por XPS é muito sensível à superfície e considera profundidades que podem variar de 5 a 100 Å, dificuldades na detecção do níquel sugerem que, nas amostras contendo cromo, grande parte do metal adsorvido não encontra-se na superfície do RES (DAMIANI; TATSCH, 2000; SCHMAL, 2011)

Enquanto alterações sutis foram observadas no conteúdo de C1s, todas as amostras contaminadas exibiram aumentado teor de O1s, acarretando em maiores razões O/C. Essa razão aumentada se deve potencialmente ao surgimento de funções orgânicas oxidadas. Tais hipóteses são válidas, visto que o oxigênio atua como principal ligante dos grupos funcionais mais abundantes da parede celular das algas (ZERAATKAR *et al.*, 2016) e variações mais expressivas eram esperadas.

Tabela 25: Porcentagem atômica (%At.)* de cada elemento.

Elementos (%At.)	Energia de ligação (eV)						
	RES ¹	Cr-RES ¹	Cr-Zn-RES ¹	RES ²	Cr-Ni-RES ²	Ni-Zn-RES ²	Cr-Ni-Zn-RES ²
C1s	62,1	61,9	62,2	63,8	63,8	62,7	62,9
O1s	29,6	33,6	33,7	29,7	33,2	32,6	33,9
N1s	1,9	1,8	1,3	1,7	1,3	1,5	1,1
Na1s	2,4	-	-	1,7	-	-	-
Ca2p	1,1	-	-	1,2	0,3	0,7	0,4
S2p	1,1	0,9	0,8	1,0	0,9	0,8	0,8
Si2p	1,9	0,9	1,1	0,9	-	1,4	-
Cr2p	-	0,6	0,7	-	0,5	-	0,7
Ni2p	-	-	-	-	-	0,2	-
Zn2p	-	-	0,3	-	-	0,1	0,2

*Equação A10 (Apêndice II).

A Figura 48(a–d) revela que a similaridade observada nas porcentagens atômicas se estenderam para os espectros individuais de carbono (C1s) e oxigênio (O1s) obtidos para RES¹ e RES², visto que ambos possuem o mesmo número de picos deconcolucionados e energias de ligação (“*binding energy*” em inglês, BE) praticamente idênticas sumarizadas na Tabela 26.

Figura 48: Espectros de XPS de carbono (C1s) e oxigênio (O1s): (a–c) RES¹ e (b–d) RES².

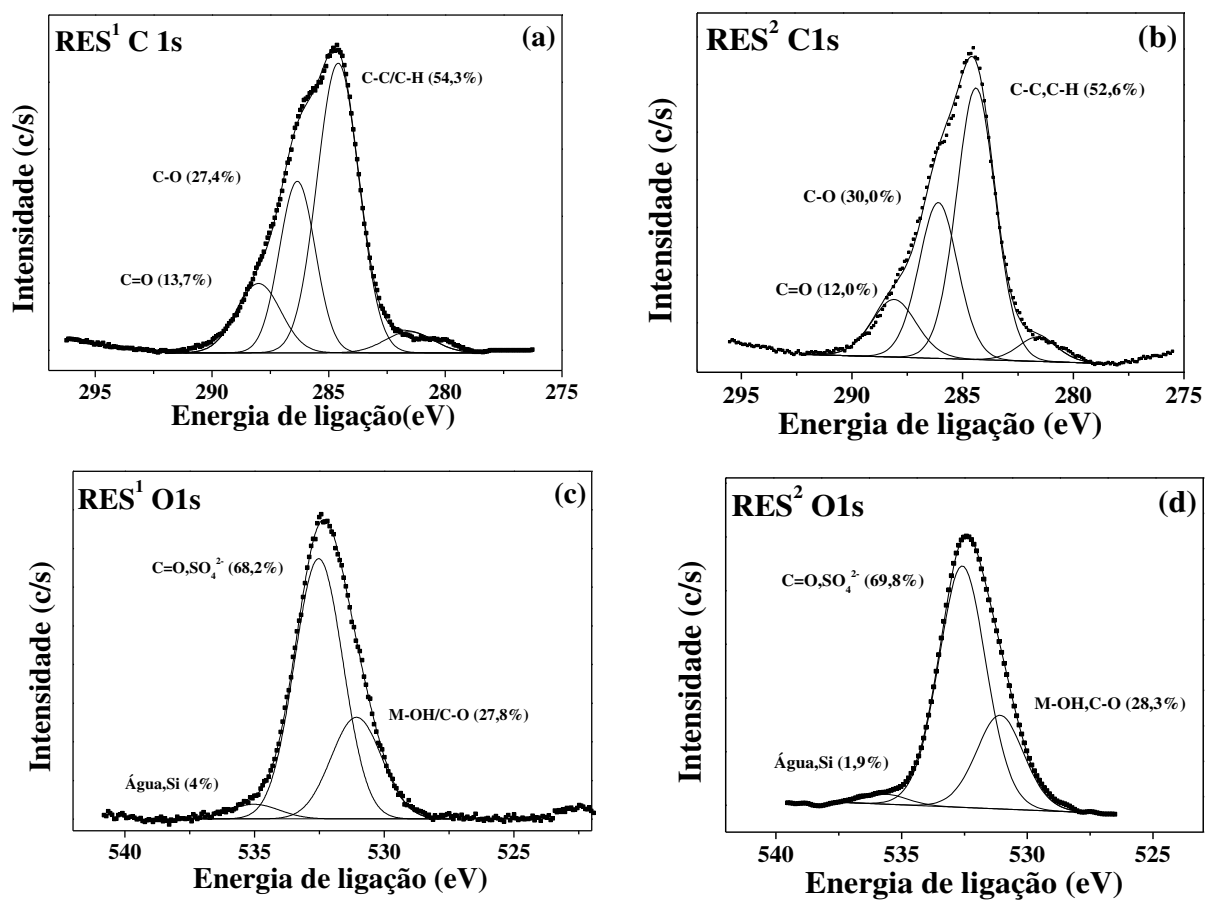


Tabela 26: Atribuições dos picos deconvolucionados com base em sua energia de ligação para o bioadsorvente antes e após a bioadsorção dos metais tóxicos.

Elementos	Energia de ligação (eV)							Atribuição
	RES ¹	Cr-RES ¹	Cr-Zn-RES ¹	RES ²	Cr-Ni-RES ²	Ni-Zn-RES ²	Cr-Ni-Zn-RES ²	
C1s	281,6	-	-	281,6	280,8	281,6	281,2	Carbetos
	284,6	284,6	284,6	284,6	284,6	284,6	284,6	C-C/C-H
	286,3	286,3	286,5	286,1	286,6	286,8	286,8	C-O (alcoólicos)/C-N/C-S
	288,0	287,9	288,3	288,1	288,6	288,8	288,8	O=C(COOH)/C-O-C
O1s	-	-	-	-	530,3	-	530,8	M-O (óxidos)
	531,1	531,6	531,0	531,1	-	531,1	-	M-OH/C-O
	532,5	532,9	532,4	532,6	532,4	532,8	532,7	C=O/SO ₄ ²⁻
	535,0	-	-	535,6	-	-	-	Água/Si
Cr2p	-	577,1	577,1	-	577,3	-	577,5	Cr-O/Cr ³⁺ -OH
	-	586,8	586,4	-	586,9	-	586,7	
Ni2p	-	-	-	-	-	856,4	-	Ni2p3/2 (Ni ²⁺ -OH)
Zn2p	-	-	1022,0	-	-	1022,4	1022,3	Zn2p (Zn ²⁺ -O/Zn ²⁺ -S)
	-	-	1045,3	-	-			

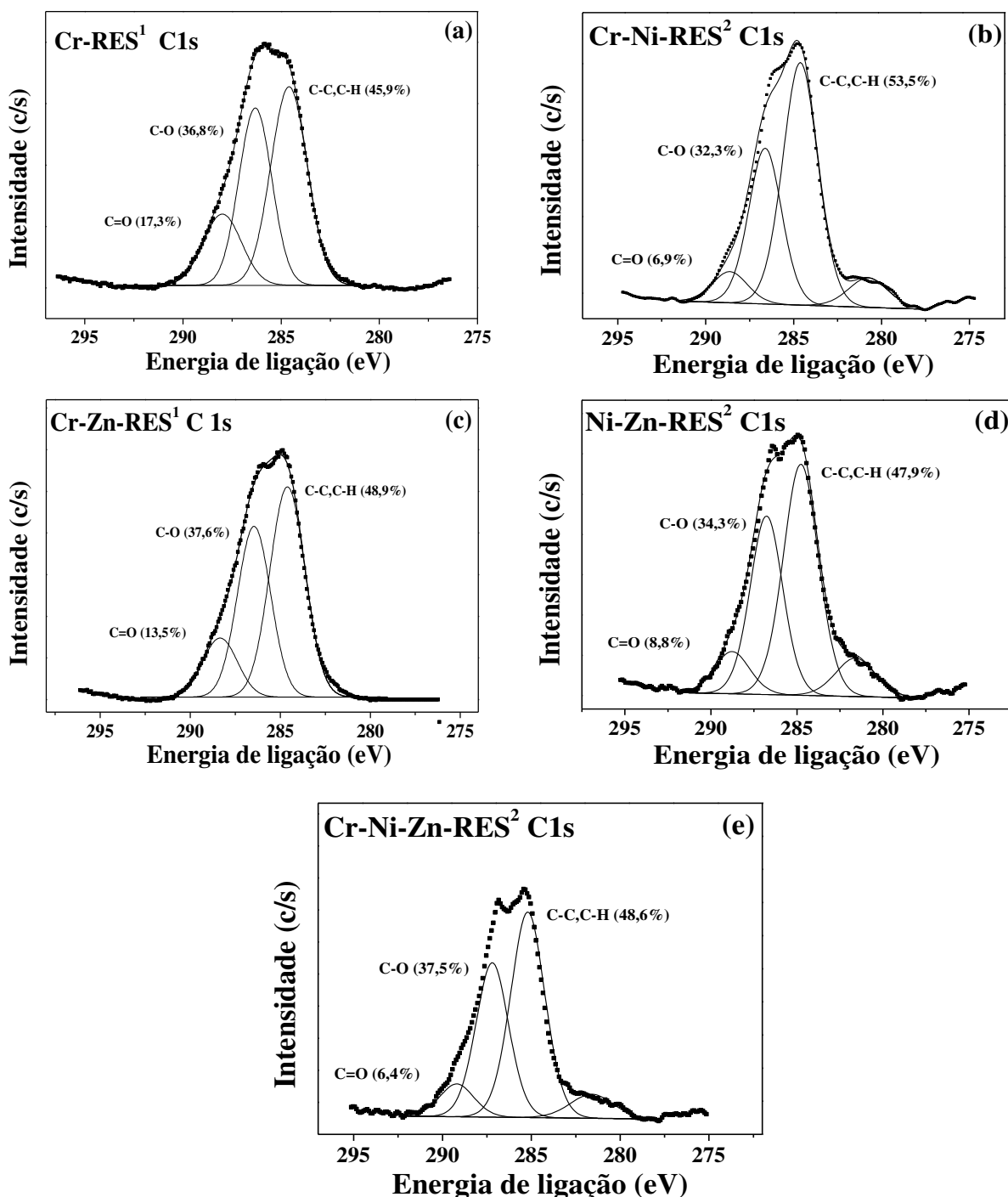
Na Figura 48(a e b), os espectros de carbono são compostos por três picos principais com as unidades arbitrárias no eixo y descrevendo o número de elétrons detectados por unidade de tempo (c/s). Atribuído à ligações C–H e/ou C–C, o pico com BE de 284,6 eV é comumente utilizado como padrão para a calibração das espectros (DUPONT; GUILLON, 2003; FAIRLEY, 2009). Os outros dois picos são geralmente decompostos em dois componentes relacionados a funções alcoólicas (C–O) e carboxílicas (C=O) com BE de 286 e 288 eV, respectivamente (MOULDER *et al.*, 1992; SHENG *et al.*, 2004). Já a banda associada aos éteres (C–O–C) não foi claramente identificada, mas é comumente relatada em torno de 287 eV (MOULDER *et al.*, 1992). Todas as ligações apontadas são típicas de polissacarídeos de algas, como alginato e fucoidana (CHEN *et al.*, 2002), e as variações na energia de ligação se devem às diferentes densidades eletrônicas dos átomos de carbono em cada função orgânica. Por não ser comum em biomassas de algas e seus derivados, a primeira banda no espectro de C1s identificada à 281,6 eV é associada a carbeto (como SiC) (MOULDER *et al.*, 1992) e pode ter origem em alguma fonte de contaminação.

Os espectros de O1s apresentados na Figura 48(c e d) possuem picos abrangendo a região 531–535 eV, que representam diferentes grupos funcionais que se sobrepõem uns aos outros. O primeiro pico com BE de 531,1 eV pode indicar a presença de interações com grupos hidroxila e/ou funções orgânicas C–O, enquanto a segunda banda em torno 532,5 eV pode estar associada à sulfatos (SO_4^{2-}) e/ou funções orgânicas C=O. A banda sutil identificada a 535 eV pode ser associada à presença de água e silício se sobrepondo (MOULDER *et al.*, 1992; MURPHY *et al.*, 2009).

A comparação entre os espectros de C1s obtidos antes e após a bioadsorção (Figuras 48 e 49) mostra um decaimento no conteúdo das ligações C–C/C–H após a exposição às soluções metálicas, indicando a ocorrência de uma pequena lixiviação orgânica. Por outro lado, o teor de C–C/C–H em Cr-Ni-RES aumentou em cerca de 1% após a bioadsorção, apontando uma possível contaminação na superfície da amostra durante a realização da análise. Os espectros são dominados por uma alta proporção de ligações C–O, que aumentou nas amostras contaminadas, enquanto, em geral, a proporção de ligações C=O diminuiu.

A heterogeneidade e complexidade das amostras podem tornar difícil a interpretação dos espectros, devido aos muitos possíveis grupos contendo C e O. No entanto, Chen e Yang (2006) atribuem tais variações às interações carboxilato-metal e às maiores afinidades das funções carboxílicas pelos íons Cr, Ni e Zn em relação aos cátions trocáveis (Ca, K, Mg e Na) e ao hidrogênio.

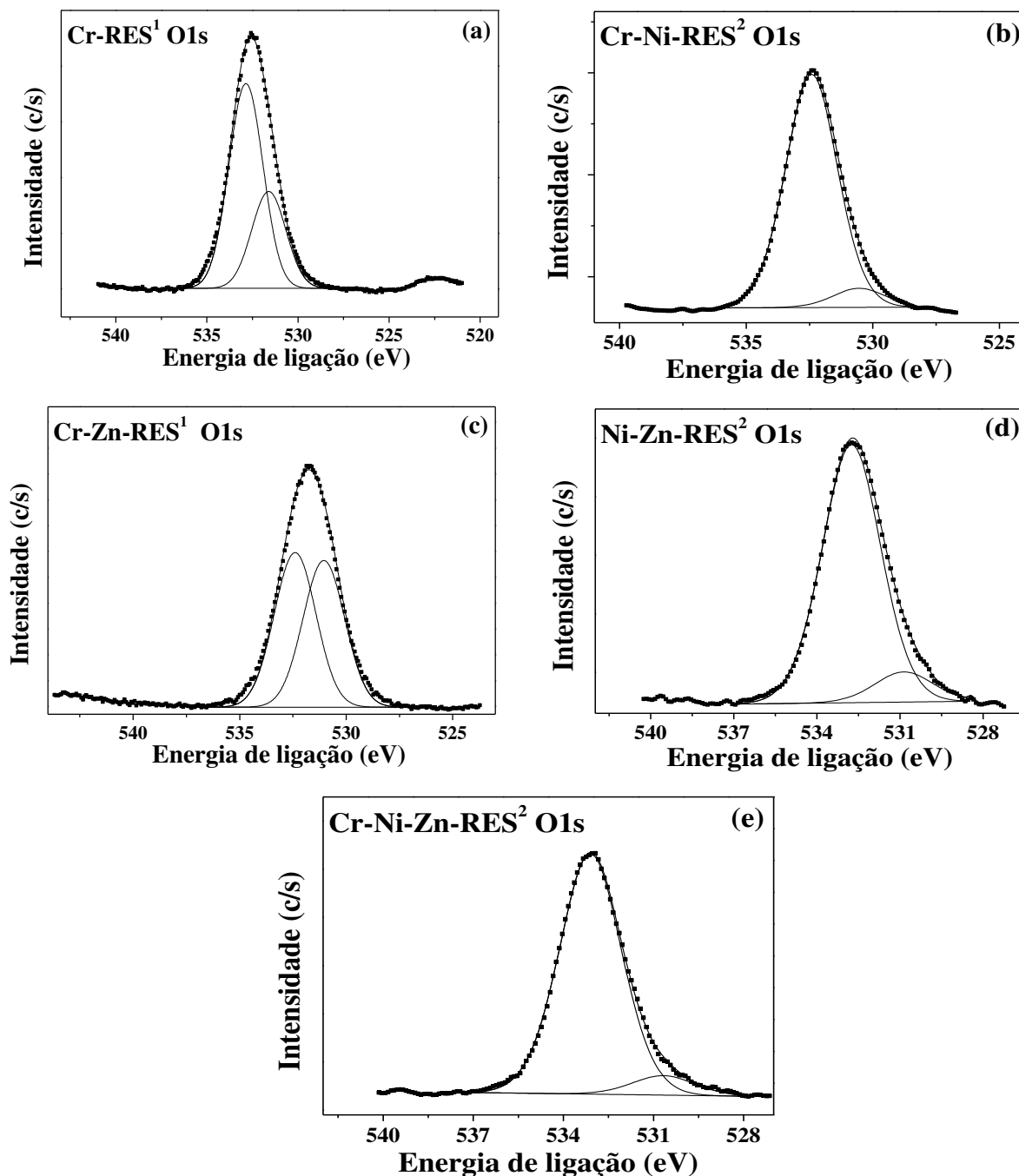
Figura 49: Espectros específicos de carbono (C1s).



A interpretação dos espectros de O1s (Figura 50) é ainda mais complicada em comparação aos espectros de carbono, devido à sobreposição das bandas. Entretanto, todos os sistemas exibiram picos com energias de ligação abrangendo a região de 531 a 533 eV, aproximadamente, indicando a presença dos diversos grupos funcionais que compõem o

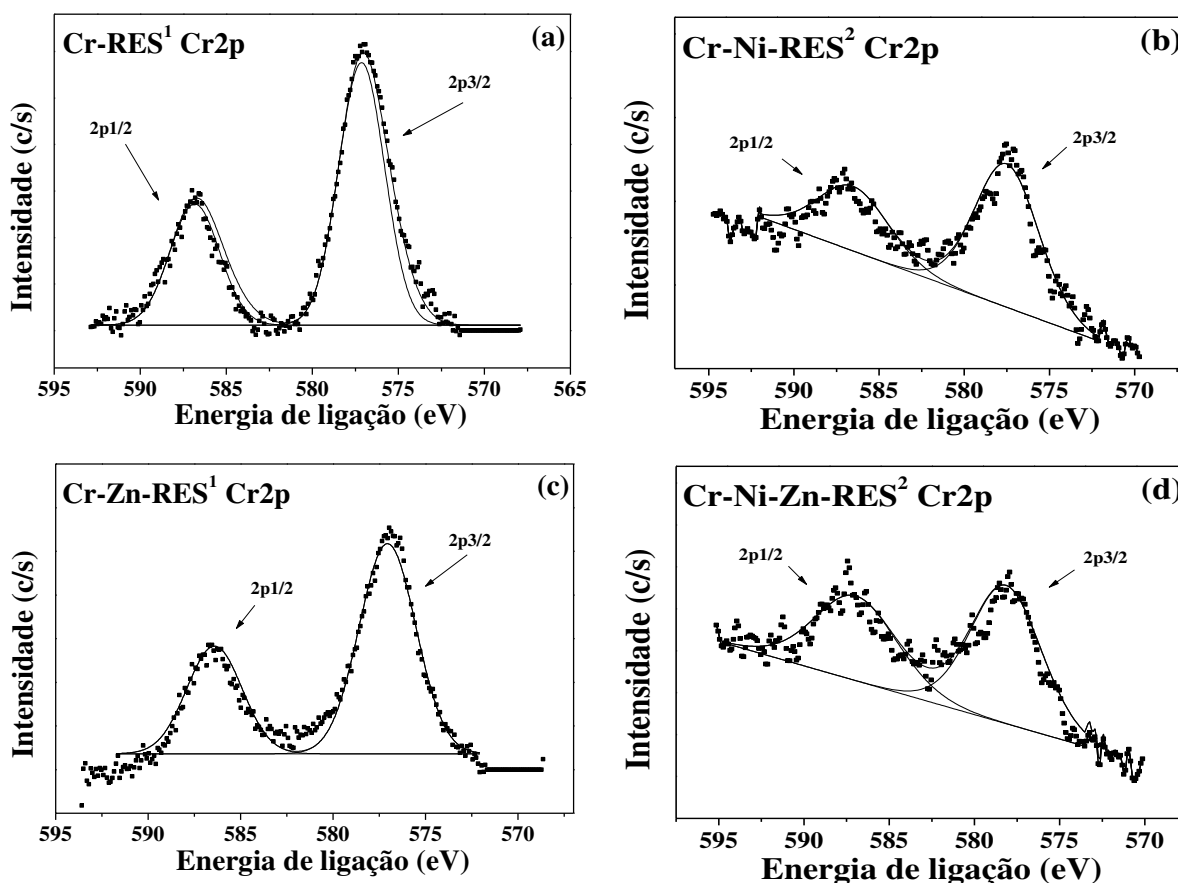
bioadsorvente e possíveis interações com os íons metálicos. No caso da amostra Cr-Ni-RES, a banda de menor BE (~ 530 eV) sugere a existência de interações com átomos de oxigênio e possível formação de óxidos na superfície.

Figura 50: Espectros específicos de oxigênio (O1s)



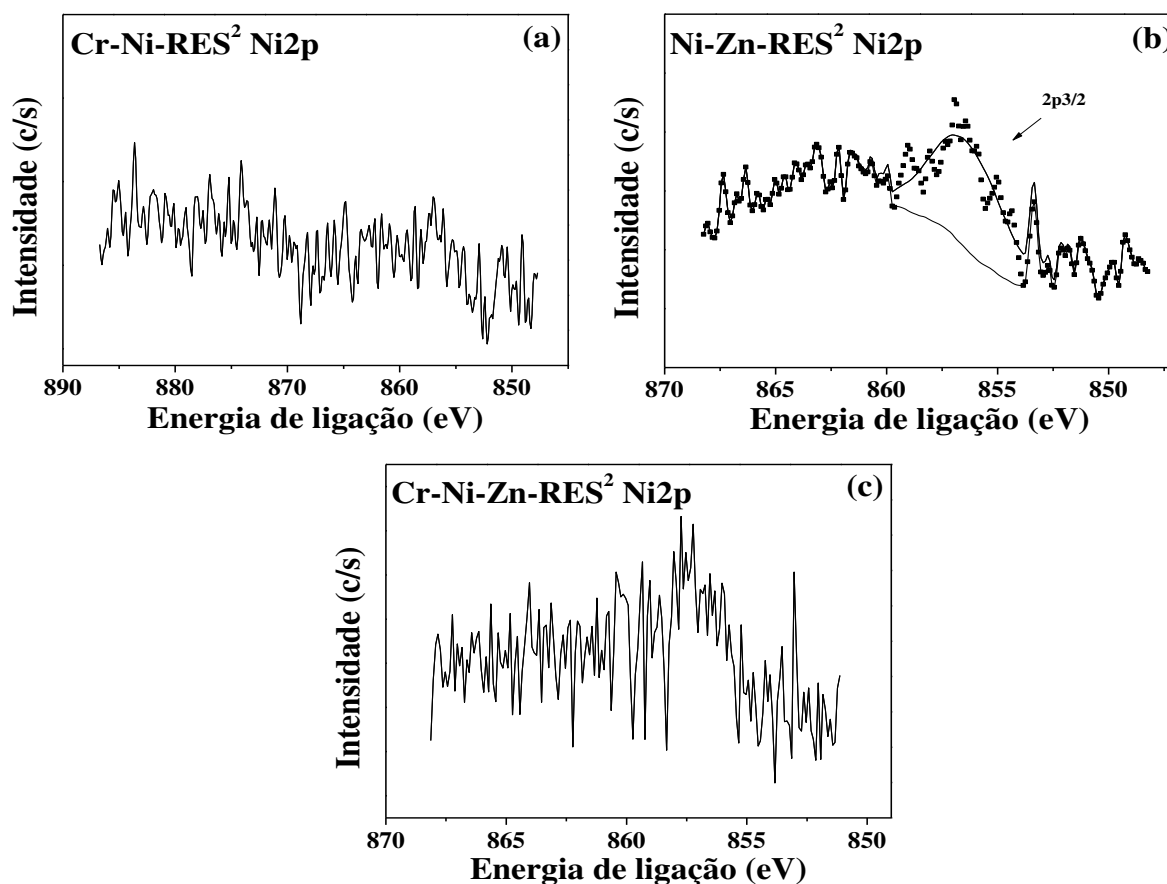
Na Figura 51(a-d), os espectros de cromo (Cr2p) revelaram a presença de duas bandas típicas: uma em torno de 577 eV (2p3/2) e uma segunda à aproximadamente 586 eV (2p1/2). O nível de menor energia é comumente utilizado para distinguir os estados de oxidação Cr(III) e Cr(VI), em que orbitais Cr 2p3/2 em torno de 577 eV são atribuídos à forma trivalente, enquanto a presença de Cr(VI) é caracterizada por maiores BE (~579 eV) (MURPHY *et al.*, 2009). Então, os níveis de energia encontrados nesta tese se comparam bem às BE do Cr(III) em interações com funções hidroxila e/ou átomos de oxigênio (Cr-OH, Cr-O) (ASAMI; HASHIMOTO, 1977; GAZZOLI *et al.*, 1992; GREUNZ *et al.*, 2017).

Figura 51: Espectros específicos de cromo (Cr2p).



Conforme apresentado na Tabela 25 e nos espectros a seguir (Figura 52), apenas a amostra Ni-Zn-RES exibiu quantidades detectáveis do elemento níquel (Ni2p), na qual o nível de energia em torno de 856 eV indica interações com funções hidroxila, Ni-OH (MOULDER *et al.*, 1992). Entretanto, a não detecção do elemento pode ter prejudicado a interpretação, impedindo uma conclusão mais precisa.

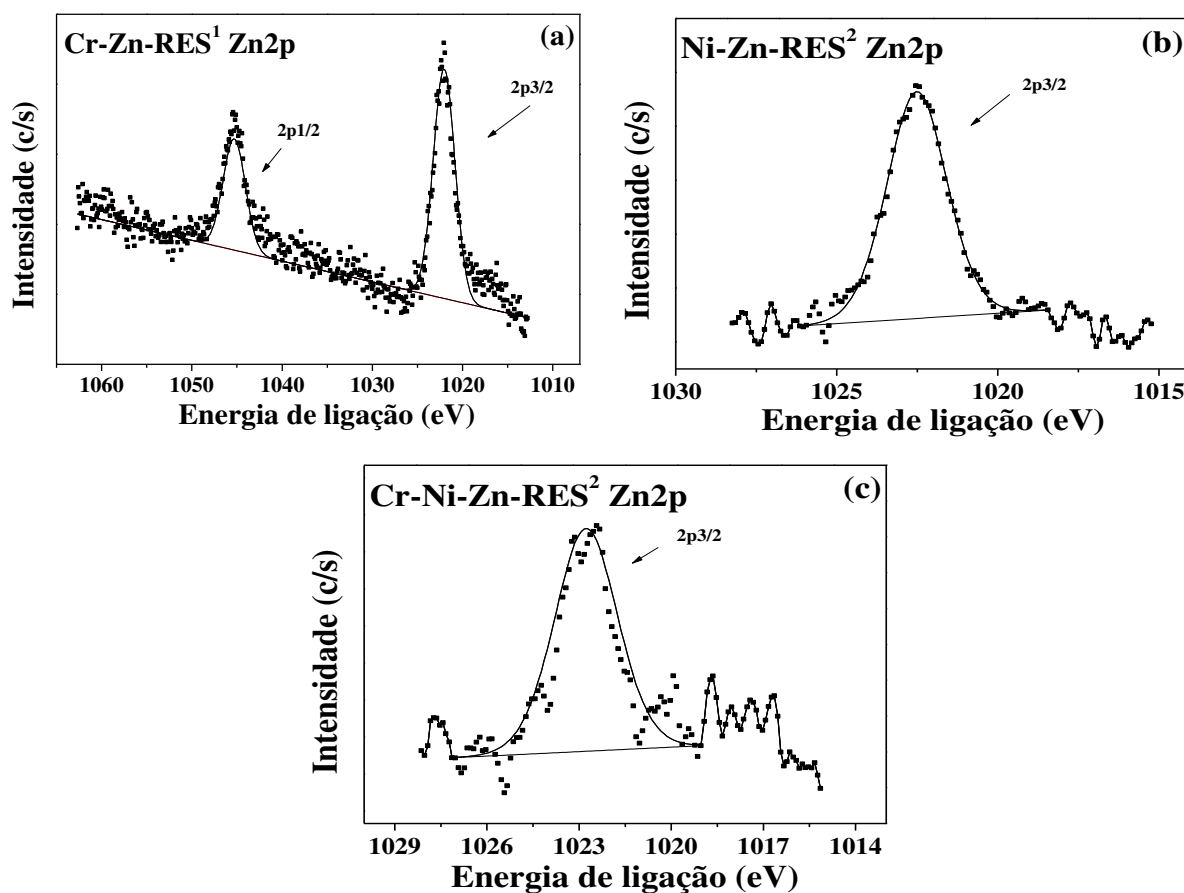
Figura 52: Espectros específicos de níquel (Ni2p).



Em relação ao zinco, a Figura 53(a–c) destaca a contribuição do nível de energia $2p_{3/2}$ com BE em torno de 1022 eV, que pode ser relacionado às interações Zn-O e Zn-S, indicando a existência de interações com oxigênio e grupos sulfônicos, respectivamente (BIESINGER *et al.*, 2010; DEROUBAIX; MARCUS, 1992; MOULDER *et al.*, 1992).

É importante ressaltar que a formação de complexos hidroxila-metal foi detectada apenas para os elementos cromo e níquel. Tal comportamento pode ser explicado com base no subnível mais energético de cada elemento, ou seja, subnível d . Desta forma, menos elétrons sugerem maior aceitação de ligantes (hidroxila e/ou éter, por exemplo) na esfera de coordenação. Como os íons Cr^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} tem 1, 6 e 8 elétrons no subnível d , respectivamente, é aceitável admitir que complexos Cr-OH sejam mais abundantes, seguidos por interações Ni-OH. No caso dos íons Zn^{2+} , é mais provável que sua remoção tenha ocorrido principalmente por meio de ligações iônicas com funções carboxilato em vez de coordenação, já que possuem um subnível d mais preenchido (SHENG *et al.*, 2004).

Figura 53: Espectros específicos de zinco (Zn2p).



Em relação aos sítios de adsorção, o cromo localizado na esfera de coordenação tende a ganhar elétrons dos ligantes, enquanto os íons do metal localizados na esfera de ligação iônica são menos sensíveis à carga negativa. Portanto, é possível que a maior parte dos íons Cr^{3+} tenha sido adsorvida via coordenação apenas devido à abundância de grupos hidroxila no bioadsorvente. No caso dos íons Ni^{2+} , sua remoção pode ter envolvido tanto coordenação com funções carboxilato, quanto com funções hidroxila, em menor grau.

Adsorventes orgânicos naturais possuem grande quantidade de polissacarídeos responsáveis por sua capacidade adsorptiva. Contudo, a heterogeneidade da superfície e a presença de diferentes grupos funcionais torna difícil identificar com precisão as interações e os mecanismos que podem estar ocorrendo (CHEN; YANG, 2005). Apesar disso, os resultados indicam envolvimento de funções carboxilato e hidroxila na remoção dos metais estudados nesta tese, com o segundo sendo mais efetivo para a remoção do íon trivalente. Entretanto, interações com outros ligantes podem ter ocorrido.

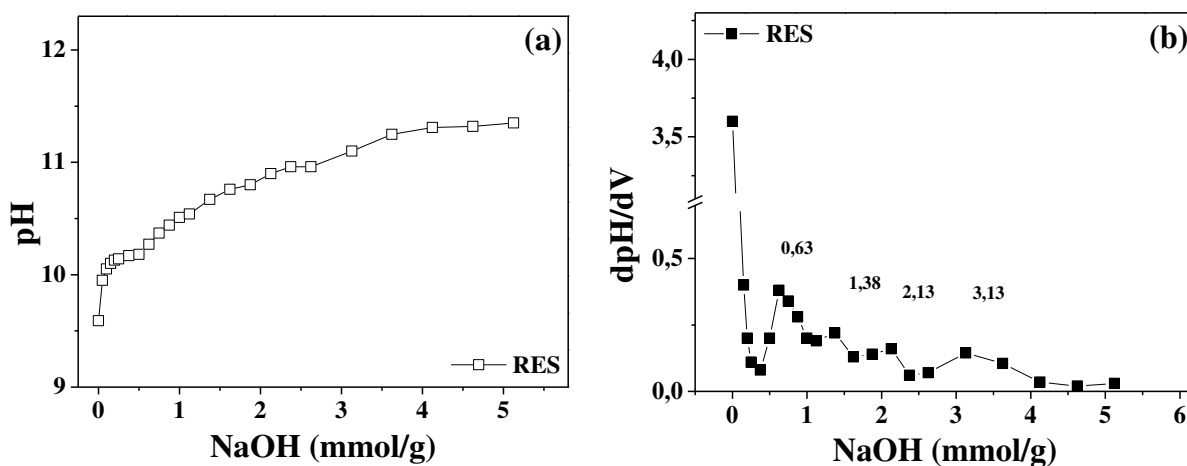
Embora a ligação Cr-S não tenha sido detectada neste estudo, o pressuposto da participação de ácidos sulfônicos não pode ser totalmente descartado, uma vez que

Bertagnolli *et al.* (2014b) identificaram interações entre grupos sulfato e os íons Cr^{3+} utilizando a mesma biomassa, o que indica o envolvimento destes grupos no processo. A análise de FT-IR apresentada na seção 4.5.4 desta tese também revelou a participação destas funções ácidas, mesmo que em menor grau.

4.5.6 Determinação de grupos ácidos

A Figura 54a mostra a curva de titulação potenciométrica resultante da adição de NaOH, onde os pontos de inflexão fornecem as quantidades de funções ácidas na biomassa e suas respectivas constantes ácidas (pK_a) (FOUREST; VOLESKY, 1996; MURPHY; HUGHES; MCLOUGHLIN, 2007). O gráfico da primeira derivada do pH indica melhor a posição destas inflexões (Figura 54b), no qual a localização de cada pico no eixo X representa o número de grupos ácidos. Os resultados apresentados são referentes ao bioadsorvente antes (RES) da bioadsorção.

Figura 54: (a) Curvas de titulação potenciométrica e (b) gráfico da primeira derivada da titulação.



Apesar de ter sido realizada para a determinação da quantidade de grupos ácidos presentes no bioadsorvente, a titulação potenciométrica do RES não permitiu tal quantificação visto que inflexões relacionadas à presença de funções ácidas fracas não foram detectadas. Devido ao elevado pH de estabilização antes do início da titulação ($\sim 9,5$), apenas picos referentes às hidroxilas ($\text{pK}_a \sim 10$) foram identificados. Apesar de grupos sulfonato ($\text{pK}_a 1-2,5$) (SHENG *et al.*, 2004), carboxila ($\text{pK}_a 3,5-5$) (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003), e amino ($\text{pK}_a 6-9$) (BHATNAGAR *et al.*, 2012) não terem sido detectados na biomassa não

modificada, estes grupos já haviam sido identificados pela análise de FT-IR (seção 4.5.4). O alto pH de estabilização pode estar relacionado à dissolução de compostos orgânicos, como carboidratos e proteínas (BERTAGNOLLI; DA SILVA; GUIBAL, 2014).

Investigando biomassa de algas, Bhatnagar *et al.* (2012) e Murphy, Hughes e McLoughlin (2007) também não identificaram grupos, como os sulfonato pela titulação.

4.5.7 Bloqueio dos grupos funcionais

Para determinar o papel dos grupos funcionais do RES na bioadsorção de cromo, níquel e zinco, os grupos carboxílicos e sulfonato foram, respectivamente, esterificados e bloqueados. A biomassa cujas funções carboxílicas foram esterificadas foi nomeada RES-esterificado, enquanto o resíduo após a esterificação e bloqueio das funções sulfônicas foi nomeado RES-esterificado-bloqueado. A remoção dos metais tóxicos por tais biomassas foi investigada e comparada ao bioadsorvente não modificado (RES) em diferentes pH de trabalho: 2 e 3,5. O primeiro foi utilizado considerando que grupos sulfônicos apresentam pK_a aparente em torno de 1 e 2,5, desempenhando um papel importante na remoção de metais em baixos pH (BHATNAGAR *et al.*, 2012; SHENG *et al.*, 2004), enquanto o segundo se refere ao pH utilizado em todos os ensaios de bioadsorção realizados neste estudo. Os resultados são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27: Eficiência de bioadsorção (%E) de Cr(III), Ni(II) e Zn(II) nos testes de afinidade realizados com as diferentes de biomassas.

pH	q_{eq} (mmol/g)			%E \pm DP ^a		
	Cr(III)	Ni(II)	Zn(II)	Cr(III)	Ni(II)	Zn(II)
3,5 (RES)	0,497	0,208	0,322	81,03 \pm 0,45	33,67 \pm 0,81	36,69 \pm 1,01
3,5 (RES-esterificado)	0,375	0,105	0,126	68,14 \pm 0,28	22,38 \pm 2,50	21,06 \pm 0,64
2,0 (RES-esterificado)	0,091	0,079	0,086	16,18 \pm 0,74	15,19 \pm 0,74	11,73 \pm 2,32
2,0 (RES-esterificado-bloqueado)	0,019	0,015	0,011	3,67 \pm 0,27	2,40 \pm 0,35	1,42 \pm 0,23

^a Desvio padrão

Para o pH 3,5, os dados mostram que a esterificação reduziu a performance de adsorção em diferentes graus para cada íon metálico [cromo (~24%), níquel (~49%) e zinco (~61%)], revelando que os grupos carboxílicos podem estar associados principalmente à

remoção de Zn(II), seguido por Ni(II) e Cr(III). Cardoso *et al.* (2018) e Moino *et al.* (2017) também reportaram a relevância destes grupos na bioadsorção de tais metais utilizando a mesma biomassa. Baseado nisto, é aceitável atribuir a alta porcentagem de remoção de cromo (~68%) à coordenação com outras funções orgânicas, como hidroxilas. Conforme já mencionado, o menor número de elétrons no subnível *d* comparado aos metais divalentes pode ter contribuído para que grande parte dos íons Cr^{3+} tenham sido removidos via coordenação com funções hidroxila em vez de troca iônica com carboxilatos (SHENG *et al.*, 2004).

No pH 2, a redução na bioadsorção de cromo foi maior após a esterificação (~76%), indicando que uma competição pelos sítios ativos com maiores concentrações de íons H^+ e H_3O^+ pode ter ocorrido, devido ao caráter ácido da solução (MALAMIS; KATSOU, 2013). Entretanto, a porcentagem de remoção de 16% confirmou a participação de grupos sulfonato em menor grau. Para os metais divalentes, menores reduções foram observadas em pH 2, implicando o maior envolvimento de funções sulfônicas. As menores porcentagens de remoção obtidas para níquel e zinco utilizando a biomassa RES-esterificada-bloqueada suportam essa hipótese. Então, pode-se inferir que grupos sulfônicos tem maior influência sobre a remoção de zinco, seguido por níquel e cromo.

Considerando a complexidade da superfície adsorvente, é difícil identificar a participação das funções orgânicas no processo de bioadsorção. Entretanto, os resultados sugerem que a remoção do cromo foi preferencialmente atribuída à coordenação com ligantes, como hidroxilas, enquanto grupos carboxílicos e sulfonato desempenharam papéis secundários. Por outro lado, troca iônica com carboxilatos constitui uns dos principais responsáveis pela bioadsorção de níquel e zinco, seguida por interações com grupos sulfonato.

4.5.8 Porosidade, tamanho e distribuição de tamanho de poros

A porosimetria de mercúrio forneceu a densidade aparente do resíduo antes e após a bioadsorção dos metais tóxicos, enquanto a picnometria a gás hélio permitiu a obtenção da densidade real das mesmas amostras. Os dados estão sumarizados na Tabela 28 e foram utilizados para calcular a porosidade da partícula pela Equação 60.

Tabela 28: Dados de densidades real (ρ_{real}) e aparente ($\rho_{aparente}$), e porosidade (ε_p) das amostras analisadas.

Amostra	RES ^a	Cr-RES	Cr-Ni-RES	Cr-Zn-RES	Ni-Zn-RES	Cr-Ni-Zn-RES
$\rho_{aparente}$	1,025	1,000	1,114	1,002	1,115	1,097
ρ_{real}	1,547	1,546	1,503	1,500	1,504	1,485
ε_p	33,7	35,3	25,9	33,2	25,9	26,1

^aCardoso *et al.* (2018); $\rho_{aparente}$ e ρ_{real} (g/cm³); ε_p (%).

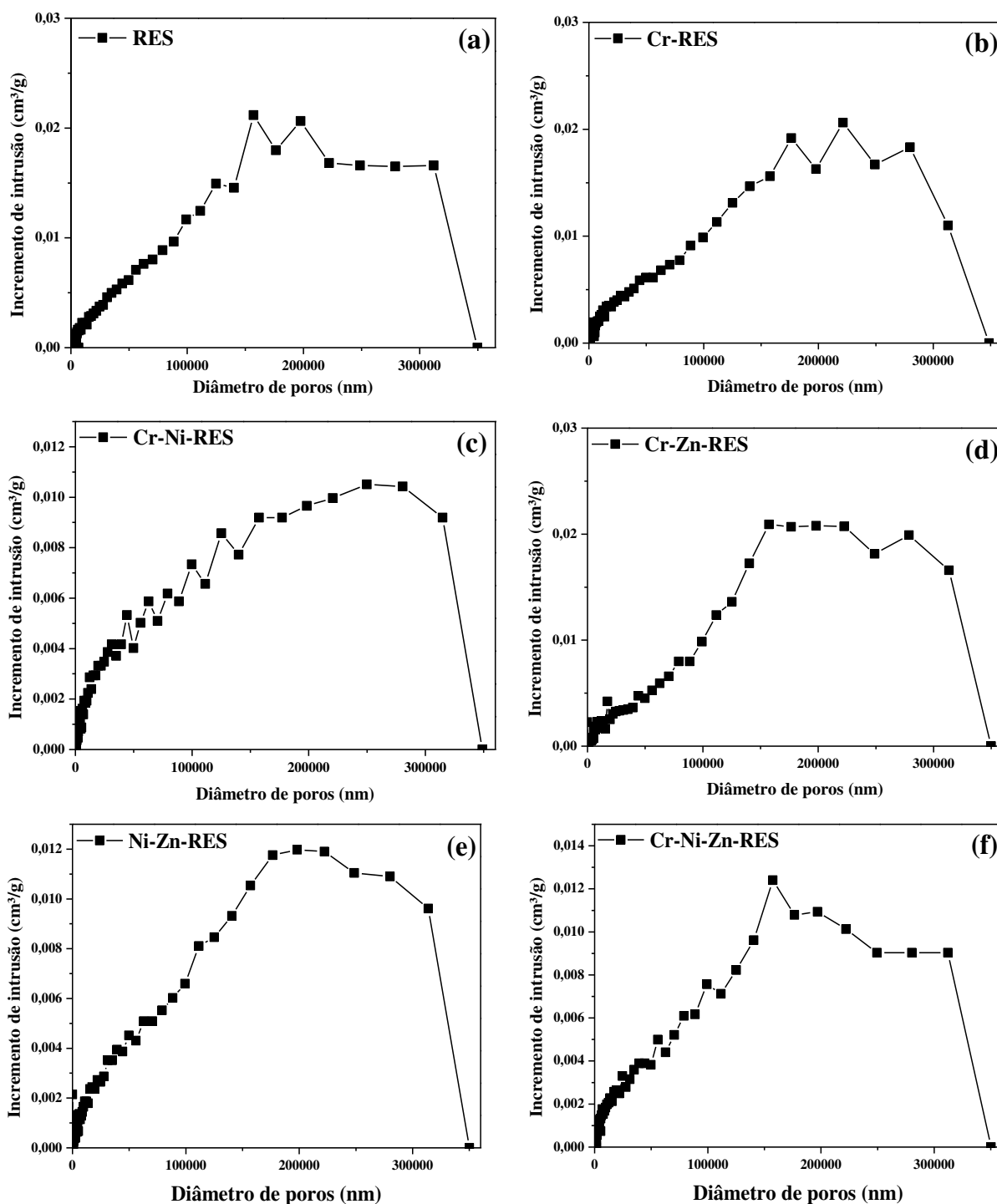
Definida como a relação entre a massa de uma substância e o volume total que ela ocupa, a densidade aparente fornecida pela porosimetria de mercúrio considera o volume real do sólido acrescido do volume ocupado pelo mercúrio nos poros da partícula (WEBB; ORR, 1997). Exceto para Cr-RES, as demais amostras contaminadas apresentaram aumento da densidade aparente (Tabela 28). Isto pode ser explicado pelo preenchimento dos poros do bioadsorvente após a adsorção dos íons metálicos, levando à redução do volume total e, conseqüentemente, ao aumento da $\rho_{aparente}$. Por outro lado, a densidade real calculada para as amostras contaminadas foi menor em comparação ao RES, indicando o preenchimento dos poros e subsequente redução da porosidade, visto que o cálculo considera a relação entre a massa de sólido e seu volume real (ou volume do sólido menos o volume de poros vazios). Tal resultado corrobora a hipótese apresentada na discussão da análise de XPS, na qual a não detecção do níquel nas amostras foi associada à adsorção nos poros do RES e não na sua superfície.

A redução na densidade aparente observada para a amostra Cr-RES sugere que o metal se encontra adsorvido na superfície e não só nos poros do bioadsorvente, causando o aumento do volume do resíduo e, conseqüentemente, a redução da $\rho_{aparente}$. O aumento da porosidade após a remoção de cromo corrobora tal hipótese. A sutil variação na ρ_{real} também revela menor preenchimento dos poros, uma vez que análise desconsidera o volume de poros vazios.

Comparando-se os sistemas Cr-Ni e Cr-Zn, uma menor redução na porosidade foi observada na presença de zinco, o que indica menor acesso aos poros e pode ser justificado pelo maior raio iônico hidratado em relação ao níquel (NIGHTINGALE, 1959).

A porosimetria também forneceu a distribuição do tamanho de poros apresentada na Figura 55(a–f), que é calculada com base no volume de intrusão de mercúrio.

Figura 55: Perfis de incremento de intrusão versus diâmetro de poros das amostras de resíduo analisadas: (a) RES, (b) Cr-RES, (c) Cr-Ni-RES, (d) Cr-Zn-RES, (e) Ni-Zn-RES e (f) Cr-Ni-Zn-RES.



A divisão de tamanho de poros foi estabelecida em microporos (menor de 2 nm), mesoporos (entre 2 e 50 nm) e macroporos (maior que 50 nm) (SING *et al.*, 1985). Portanto, comparando-se os perfis pré e pós adsorção, é possível observar que a faixa de diâmetros se

manteve, na qual há predominância de macroporos, com cerca de 90% dos poros com diâmetros acima de 300 nm.

Estudos recentes utilizando a mesma biomassa para remoção de metais tóxicos em sistema monocomposto (Ni, Zn e Cd) reportaram resultados similares, onde a porosimetria de mercúrio indicou a predominância de macroporos no biomaterial, com poucos registros de microporos e mesoporos (CARDOSO, 2017; GONÇALVES, 2016; NISHIKAWA, 2017). Os autores também mencionaram dificuldades em obter os dados de área superficial e volume de poros fornecidos pela análise de fisissorção de N₂, e relacionaram tal comportamento à distribuição de tamanho de poros das amostras (RES e metal-RES).

Tal afirmativa é suportada pelas características de ambas as análises: porosimetria de mercúrio e fisissorção de N₂. Através da intrusão de mercúrio, é possível contabilizar poros maiores (de até 360 µm), enquanto a fisissorção de N₂ considera poros de 0,3 a 300 nm (WESTERMARCK, 2000). Desta forma, é possível que as amostras de resíduo não apresentem quantidades significativas de microporos e mesoporos, levando à obtenção de valores de área superficial abaixo do limite mínimo de detecção do equipamento (0,01 m²/g). Portanto, tal caracterização não foi realizada neste estudo.

4.6 Mecanismo de troca iônica: estudo de caso do zinco

Conforme apresentado na seção 4.4.1 desta tese, os íons Ni²⁺ e Zn²⁺ exibiram um pico de máxima adsorção bastante evidente tanto em sistemas simples quanto em misturas, caracterizado pela dessorção de uma parcela considerável dos íons divalentes antes do equilíbrio ser atingido.

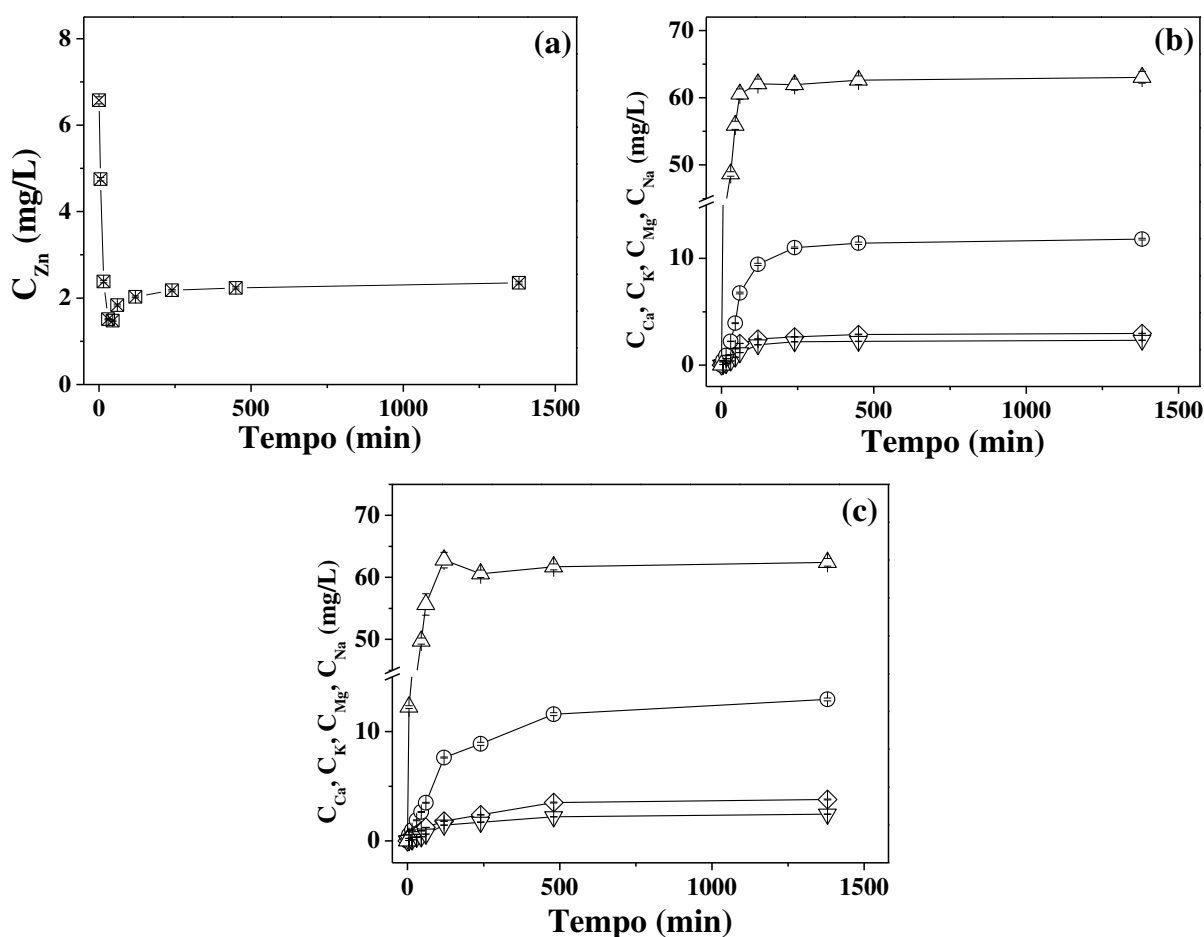
Segundo Cechinel *et al.* (2016), este comportamento pode ser associado à constante troca iônica entre os íons leves naturalmente encontrados na composição de biomassas de algas e seus derivados, como Ca, Na, Mg e K, que podem apresentar tendência à competição pelos sítios de adsorção quando presentes em altas concentrações na solução.

De acordo com as análises de caracterização que possibilitaram a determinação da composição química e da capacidade de troca iônica do RES, ambas descritas nas seções 4.5.2 e 4.5.3, respectivamente, o bioadsorvente possui características de trocador iônico, onde Ca²⁺ e Na⁺ atuam como principais cátions trocáveis. No entanto, pouco se sabe a respeito da tendência de tais íons leves à competição pelos sítios quando presentes em altas concentrações na solução.

Diante disso, alguns ensaios de adsorção foram realizados no intuito de aprofundar a discussão e conclusões em relação ao envolvimento do mecanismo de troca iônica na bioadsorção de Zn(II) pelo RES. Os testes foram realizados durante o período do estágio de pesquisa do autor desta tese no RePSeM/IPHC/Unistra e a escolha do sistema zinco-RES se deve ao fato de que o RES seria posteriormente aplicado para o tratamento de águas reais contaminadas com zinco. Todos os testes foram realizados em triplicata e os resultados representam as médias e seus respectivos desvios.

A Figura 56(a–c) apresenta os perfis cinéticos de troca iônica obtidos para os íons Zn, Ca, K, Mg e Na (pH 3,5; $C_{0,Zn} = 0,1$ mmol/L; RES = 2 g/L).

Figura 56: Perfis de concentração em solução metálica (a e b), e em água (c), nas quais Zn [⊠], Ca [○], K [◇], Mg [▽] e Na [△] (pH 3,5; $C_{0,Zn} = 0,1$ mmol/L; RES = 2g/L).



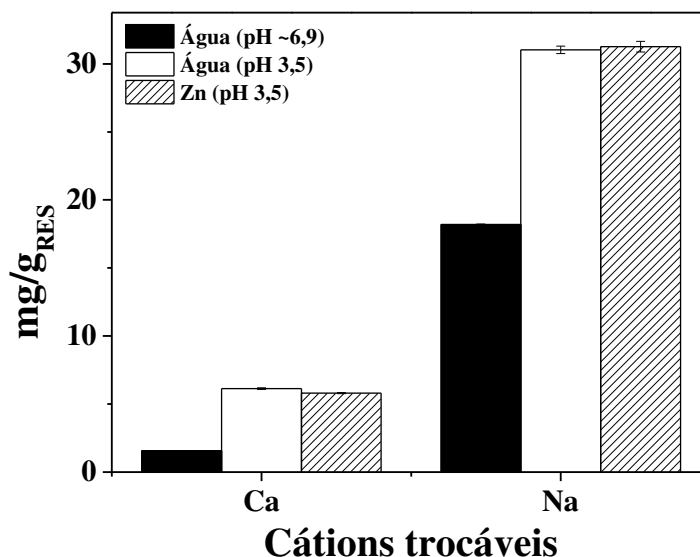
Na Figura 56a, a curva cinética de zinco mostra coerência com os perfis referentes aos ensaios cinéticos de adsorção mono e multicompostos (seção 4.4.1), onde é evidente a formação do pico de adsorção. No equilíbrio, uma porcentagem de remoção de

aproximadamente 64% foi atingida, destacando a boa capacidade adsortiva do RES mesmo para soluções diluídas. Além disso, os baixos desvios ($< 0,05$) revelam a homogeneidade do biomaterial que se mostrou robusto para possíveis futuras aplicações em maiores escalas.

Nas Figuras 56b e 56c observa-se que as concentrações dos metais leves na fase líquida são bastante similares, sugerindo que, nas condições experimentais aplicadas, há pouca influência do zinco no deslocamento dos íons leves da superfície do RES, tornando aceitável assumir que a troca iônica possa estar ocorrendo com os íons H^+ adicionados ao sistema durante o controle de pH para estabilização em 3,5. Um sutil pico de adsorção também pode ser observado para o sódio na Figura 55c, sugerindo que o metal leve possui tendência à competição pelos sítios de adsorção.

Conforme esperado, as maiores frações de Ca^{2+} e Na^+ na composição do RES refletiram em dessorções mais expressivas e, para facilitar a visualização da influência dos íons H^+ neste deslocamento, a Figura 57 apresenta as concentrações de ambos os cátions trocáveis (Ca e Na) nos três meios investigados: água a pH neutro, sem controle de pH; água a pH 3,5, com controle de pH; e solução de zinco (0,1 mmol/L) a pH 3,5, também com controle de pH.

Figura 57: Concentração dos íons trocáveis Ca^{2+} e Na^+ nos diferentes meios investigados.



Observa-se que a quantidade de íons deslocada em água foi expressivamente maior quando o controle de pH foi feito, enquanto pouca variação foi observada quando comparados água e solução metálica a pH 3,5, evidenciando a existência da troca com os íons H^+ adicionados ao meio. Além disso, nota-se que a concentração final de Na^+ na fase líquida é

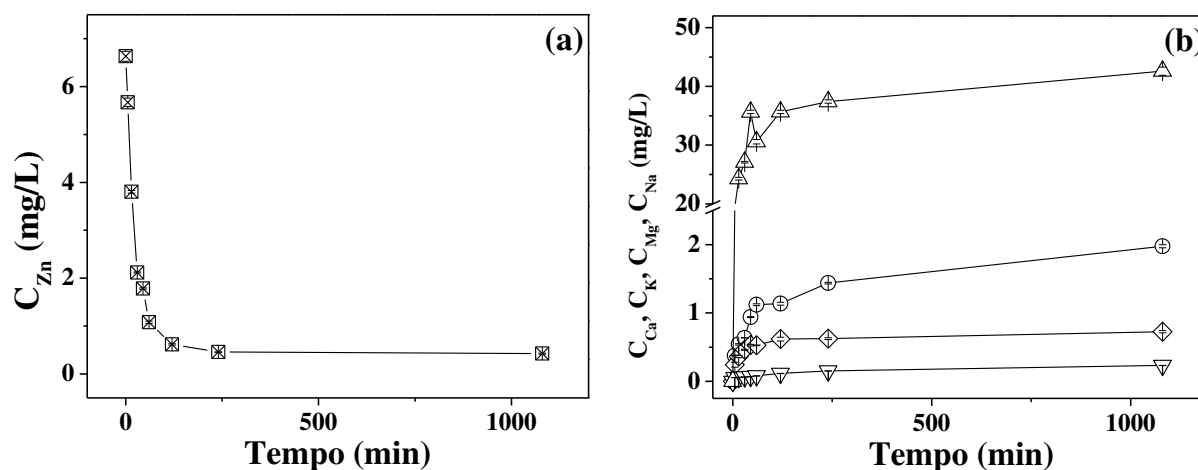
similar aos 30,67 mg/g que compõem o bioadsorvente (Tabela 22), enquanto a concentração desorvida de Ca^{2+} é bastante inferior aos 18,37 mg/g iniciais. Este resultado destaca a maior afinidade entre os sítios do bioadsorvente e os íons Ca^{2+} e demonstra que, apesar da influência dos íons H^+ , o RES ainda possui sua característica de trocador iônico.

Assim como para os íons trocáveis, a Figura 58a demonstra que o pico de adsorção observado nas curvas cinéticas do zinco está principalmente relacionado à competição com os íons H^+ , visto que no experimento feito sem o controle de pH não houve desorção dos íons Zn^{2+} previamente adsorvidos. Tal interferência pode ser considerada plausível, visto que a bioadsorção de íons divalentes, como Zn^{2+} e Ni^{2+} , pode ser prejudicada pela alta concentração de íons H^+ e H_3O^+ presentes em meios fortemente ácidos, que podem competir pelos sítios de adsorção (MALAMIS; KATSOU, 2013). Além disso, o elevado pH de estabilização (~8,0) pode ter favorecido a ocorrência de precipitação química de parte do zinco disponível, visto que a porcentagem de remoção atingiu aproximadamente 93,5%, no equilíbrio.

Apesar da mesma concentração da solução metálica de zinco (0,1 mmol/L), a magnitude da desorção dos cátions leves na Figura 58b também foi menor em relação aos perfis cinéticos mostrados na Figura 56, corroborando a hipótese supracitada de envolvimento dos íons H^+ na desorção.

Figura 58: Perfis de concentração em solução metálica de zinco sem controle de pH:

(a) Zn [\boxtimes], e (b) Ca [\circ], K [\diamond], Mg [∇] e Na [\triangle]. ($C_{0,\text{Zn}} = 0,1$ mmol/L; RES = 2g/L).

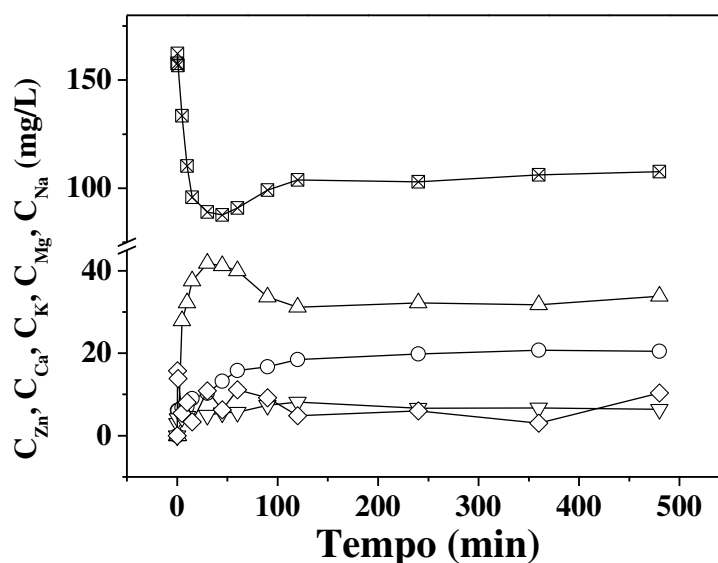


Perfis cinéticos de troca iônica dos metais Zn, Ca, K, Mg e Na também a partir de sistema simples já haviam sido obtidos pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Engenharia

Ambiental/Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEA/LEPA) com participação efetiva do autor desta tese (CARDOSO *et al.*, 2017).

As curvas cinéticas obtidas no estudo foram adaptadas e apresentadas na Figura 59, na qual é evidente a ocorrência do pico de máxima adsorção para o zinco mesmo em solução mais concentrada ($C_{0,Zn} = 2,5$ mmol/L). Por outro lado, a concentração dos íons sódio diminuiu de forma expressiva, sugerindo que os íons do metal leve tenham exibido tendência à competição pelos sítios ativos do bioadsorvente. Tal comportamento já havia sido apontado na Figura 56c, entretanto, o pico mais evidente de Na pode ter sido favorecido pela menor concentração de íons H^+ e H_3O^+ adicionados ao sistema, visto que em média a solução ácida de HNO_3 (0,1 mol/L) foi adicionada de forma a atingir cerca de 4% do volume inicial da solução metálica para estabilização do pH nos experimentos realizados a 0,1 mmol/L, enquanto menos de 2% foram necessários para as soluções mais concentradas.

Figura 59: Perfis de concentração dos íons Zn [⊠], Ca [○], K [◇], Mg [▽] e Na [△] em solução metálica de zinco (pH 3,5; $C_0 = 2,5$ mmol/L; RES = 2g/L). Fonte: Adaptado de Cardoso *et al.*, (2017).



Desta forma, é possível afirmar que a formação do pico de máxima adsorção de zinco observada na bioadsorção pelo RES se deve à competição com íons H^+ e Na^+ pelos sítios ativos, sendo tal comportamento diretamente dependente das condições experimentais aplicadas, ou seja, do controle efetivo do pH para estabilização em 3,5.

Vale ressaltar que, embora o baixo pH utilizado nesta tese prejudique de certa forma a bioadsorção dos metais Ni(II) e Zn(II), o mesmo foi definido com base no íon trivalente que possui uma faixa de pH mais estreita.

4.7 Ensaios de bioadsorção com amostras reais

A Tabela 29 sumariza a composição das quatro amostras de água utilizadas nos ensaios de adsorção com efluentes reais.

Tabela 29: Composição dos efluentes reais analisados no RePSeM/IPHC/Unistra.

Componentes (mg/L ou ppm)	Efluentes reais \pm erro			
	A(1)	A(2)	A(3)	A(4)
Ag	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Al	1,62 \pm 0,01	0,31 \pm 0,00	0,09 \pm 0,00	< 0,02
B	0,22 \pm 0,00	0,11 \pm 0,00	0,67 \pm 0,01	0,63 \pm 0,00
Ba	0,14 \pm 0,00	0,12 \pm 0,00	0,39 \pm 0,00	0,07 \pm 0,00
Bi	0,10 \pm 0,00	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Ca	223,9 \pm 3,9	1036,4 \pm 10,0	104,6 \pm 1,5	100,1 \pm 1,2
Cd	13,5* \pm 0,1	1,77* \pm 0,04	23,6* \pm 1,9	0,42* \pm 0,01
Co	226,5* \pm 1,1	120,8* \pm 0,5	4,04* \pm 0,16	1,66* \pm 0,03
Cr	123,15 \pm 0,98	509,9* \pm 9,0	111,1* \pm 6,3	14,5* \pm 1,3
Cu	3,03* \pm 0,03	1,31* \pm 0,04	11,2* \pm 0,5	1,72* \pm 0,04
Fe	1,23 \pm 0,01	0,07 \pm 0,00	0,04 \pm 0,00	0,08 \pm 0,00
K	47,5 \pm 0,4	40,3 \pm 0,9	30,4 \pm 0,32	25,6 \pm 0,19
Li	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Mg	25,4 \pm 0,09	10,1 \pm 0,09	9,00 \pm 0,05	8,38 \pm 0,01
Mn	0,15 \pm 0,00	\leq 0,02	\leq 0,02	< 0,02
Na	2437,1 \pm 25,8	2374,1 \pm 18,6	304,1 \pm 1,7	231,8 \pm 1,2
Ni	38,9* \pm 0,5	40,5* \pm 0,8	38,6* \pm 1,6	3,04* \pm 0,14
P	4,55 \pm 0,06	< 0,05	6,36 \pm 0,1	0,15 \pm 0,01
Pb	7,15* \pm 0,08	4,83* \pm 0,04	1,27* \pm 0,05	0,66* \pm 0,02
S	1365,7 \pm 6,5	1903,1 \pm 23,4	22,7 \pm 0,8	64,6 \pm 1,02
Si	7,15 \pm 0,17	0,29 \pm 0,05	8,20 \pm 0,09	7,92 \pm 0,13
Sr	0,27 \pm 0,00	0,51 \pm 0,01	0,20 \pm 0,00	0,19 \pm 0,00
Zn	726,0* \pm 7,4	191,4* \pm 0,9	283,1* \pm 17,5	45,9* \pm 0,2

*Concentrações em $\mu\text{g/L}$ ou ppb (analisadas por ICP-MS).

Outras três amostras foram analisadas, no entanto, conforme apresentado na Tabela A1 (Apêndice III), as concentrações dos íons metálicos de interesse (Cr, Ni, Zn) já estavam bem abaixo dos limites mínimos exigidos pelas agências reguladoras (CONAMA, 2011; WHO, 2017). As nomenclaturas adotadas A(1), A(2), A(3) e A(4) são referentes às quatro amostras de água descritas na seção 3.7: água(1): saída da linha de produção; água(2): saída da estação de tratamento interno; água(3): entrada da estação de tratamento de água da cidade; água(4): saída da estação de tratamento de água da cidade.

Baseando-se em tais resultados, testes de adsorção em batelada foram realizados com os quatro efluentes a fim de verificar a aplicabilidade do RES para o tratamento de amostras reais. Os ensaios foram conduzidos em triplicata e em duas etapas distintas: (1) sem o controle de pH e (2) com ajuste e controle do pH em 3,5. Os resultados sumarizados na Tabela 30 são referentes as médias das concentrações finais de cada meio avaliado sem o controle do pH, enquanto a Tabela 31 apresenta os valores de pH aferidos no início e no final do experimento.

Observa-se que a bioadsorção de Al foi bastante expressiva, principalmente para as amostras A(2) e A(3) que atingiram 80 e 44% de remoção, respectivamente, mesmo em meios já bastante diluídos. Em ambos os casos, o teor do metal atingiu os índices máximos aceitáveis pela Organização Mundial da Saúde (OMS) em águas para consumo (0,1-0,2 mg/L). Para A(1), a remoção também atingiu uma eficiência de aproximadamente 43%, indicando que o pH exibiu pouca interferência na remoção do metal.

Ainda em relação à amostra A(1), uma redução acentuada também foi observada para o Pb, que embora tenha sido detectado a nível de ppb, apresentou um decaimento de 80% na concentração. A elevada remoção pode ser associada ao baixo pH, visto que as espécies Pb^{2+} permanecem dominantes em pH abaixo de 5,5 (SHENG *et al.*, 2004).

Em relação ao cromo, apesar da elevada concentração inicial no meio A(1) em relação às demais amostras, a porcentagem de remoção atingiu apenas 23%, podendo estar relacionada ao elevado número de elementos na composição do efluente que aumentam a competição pelos sítios ativos do bioadsorvente. Cerca de 39% dos íons cromo também foram removidos da amostra A(3), no entanto, o comportamento se deve ao elevado pH da solução que favorece a precipitação do metal (DITTERT *et al.*, 2012). O Zn também apresentou remoções maiores em pH mais elevados, muito provavelmente, devido à precipitação química.

Tabela 30: Composição dos efluentes reais após os ensaios de bioadsorção em batelada, sem o controle de pH.

Componentes (mg/L ou ppm)	Amostras de água ± erro			
	A(1)	A(2)	A(3)	A(4)
Ag	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Al	0,92 ± 0,01	0,06 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,02 ± 0,00
B	0,28 ± 0,00	0,07 ± 0,00	0,59 ± 0,01	0,54 ± 0,01
Ba	0,03 ± 0,00	0,06 ± 0,00	< 0,03	< 0,03
Bi	0,08 ± 0,00	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Ca	242,2 ± 2,8	971,5 ± 12,0	63,2 ± 0,8	54,9 ± 0,4
Cd	29,4* ± 0,1	9,55* ± 0,05	33,9* ± 0,9	28,1* ± 0,2
Co	213,9* ± 1,7	150,3* ± 6,9	3,69* ± 0,1	2,02* ± 0,03
Cr	94,8 ± 0,8	594,9* ± 6,6	68,0* ± 2,9	13,4* ± 0,5
Cu	4,41* ± 0,02	6,03* ± 0,06	9,18* ± 0,27	8,78* ± 0,11
Fe	1,05 ± 0,01	0,05 ± 0,00	0,07 ± 0,00	0,04 ± 0,00
K	48,1 ± 0,4	40,3 ± 0,5	28,8 ± 0,4	25,5 ± 0,2
Li	≤ 0,03	≤ 0,03	< 0,03	< 0,03
Mg	30,1 ± 0,2	11,9 ± 0,1	8,89 ± 0,05	8,03 ± 0,05
Mn	0,18 ± 0,03	0,03 ± 0,01	≤ 0,02	< 0,02
Na	2515,8 ± 21,5	2371,4 ± 23,1	366,8 ± 4,7	297,1 ± 2,3
Ni	50,5* ± 0,7	49,3* ± 0,8	17,1* ± 0,6	23,5* ± 0,6
P	4,22 ± 0,04	0,06 ± 0,00	3,20 ± 0,01	0,09 ± 0,00
Pb	1,35* ± 0,02	10,8* ± 0,1	5,07* ± 0,19	1,99* ± 0,03
S	1314,4 ± 20,8	1590,2 ± 29,4	20,6 ± 0,4	67,1 ± 1,3
Si	7,16 ± 0,15	0,46 ± 0,01	8,19 ± 0,10	8,13 ± 0,13
Sr	1,69 ± 0,02	1,49 ± 0,01	0,59 ± 0,00	0,49 ± 0,00
Zn	460,1* ± 1,8	204,3* ± 1,6	89,0* ± 4,7	5,9* ± 0,8

*Concentrações em µg/L ou ppb (analisadas por ICP-MS).

Tabela 31: Valores de pH medidos no início e no final dos ensaios de bioadsorção em batelada, sem o controle de pH.

pH	A(1)	A(2)	A(3)	A(4)
Inicial	3,62	7,85	7,55	7,64
Final*	4,03	7,88	7,41	7,71

*média da triplicata.

Sob controle do pH do sistema para estabilização em 3,5, algumas alterações foram observadas (Tabela 32). Para Cd, por exemplo, a eficiência de remoção das amostras mais

concentradas A(1) e A(3) atingiu 79 e 91%, respectivamente. Tais resultados são bastante satisfatórios, principalmente devido às baixas escalas utilizadas (ppb).

Tabela 32: Composição dos efluentes reais após os ensaios de bioadsorção em batelada, com o controle de pH.

Componentes (mg/L ou ppm)	Amostras de água ± erro			
	A(1)	A(2)	A(3)	A(4)
Ag	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Al	0,92 ± 0,01	0,06 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,02 ± 0,00
B	0,28 ± 0,00	0,07 ± 0,00	0,59 ± 0,01	0,54 ± 0,01
Ba	0,03 ± 0,01	0,06 ± 0,01	< 0,03	< 0,03
Bi	0,08 ± 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Ca	121,7 ± 4,1	495,8 ± 10,4	31,9 ± 2,0	27,1 ± 1,8
Cd	2,87* ± 0,05	3,04* ± 0,03	2,13* ± 0,03	1,89* ± 0,02
Co	198,5* ± 1,3	93,5* ± 0,9	1,76* ± 0,03	1,70* ± 0,04
Cr	93,30 ± 1,1	384,3* ± 5,0	51,9* ± 1,2	14,2* ± 0,6
Cu	3,92* ± 0,05	6,53* ± 0,13	4,61* ± 0,05	2,26* ± 0,06
Fe	1,05 ± 0,01	0,05 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,07 ± 0,00
K	48,0 ± 0,45	40,3 ± 0,53	28,8 ± 0,35	25,5 ± 0,19
Li	< 2,0	< 2,8	< 1,4	< 1,4
Mg	30,1 ± 0,2	11,9 ± 0,07	8,89 ± 0,05	8,03 ± 0,05
Mn	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Na	2515,8 ± 21,5	2371,4 ± 23,1	366,8 ± 4,7	297,1 ± 2,3
Ni	39,2* ± 0,6	38,9* ± 0,9	12,0* ± 0,3	5,59* ± 0,24
P	4,22 ± 0,04	0,06 ± 0,00	3,20 ± 0,01	0,09 ± 0,00
Pb	1,51* ± 0,02	17,5* ± 0,15	0,68* ± 0,02	0,77* ± 0,02
S	1314,4 ± 20,8	1590,2 ± 29,4	20,6 ± 0,40	67,3 ± 1,3
Si	7,16 ± 0,15	0,46 ± 0,01	8,19 ± 0,10	8,13 ± 0,13
Sr	1,69 ± 0,02	1,49 ± 0,01	0,59 ± 0,00	0,49 ± 0,00
Zn	442,9* ± 3,4	62,1* ± 1,3	58,6* ± 0,9	26,0* ± 0,9

*Concentrações em µg/L ou ppb (analisadas por ICP-MS).

Para o Cr, aproximadamente 24% foram removidos de A(1), mostrando coerência com o resultado supracitado (Tabela 30), enquanto 25 e 53% de remoção foram atingidos para A(2) e A(3), respectivamente, indicando que o pH utilizado nos ensaios de adsorção desta tese favorecem a remoção do metal, mesmo em soluções mais diluídas.

Para o Pb, a eficiência se manteve em A(1), mas apresentou melhora em A(3), possibilitando atingir níveis de concentração menores em relação aos ensaios sem controle de pH. Assim como para o Pb, as concentrações atingidas para o Zn também foram menores em

relação aos resultados sumarizados na Tabela 30, indicando que a escolha do pH de estudo teve influência direta na remoção do metal.

Mesmo diante de melhoras na eficiência de remoção quando feito o controle do pH, os bons resultados obtidos com a amostra A(1), isto é, a mais contaminada, indicam que seria possível obter tratamentos de qualidade considerável, sem a necessidade de interferência no meio para controle efetivo do pH.

Além disso, é possível que uma parcela dos bons resultados esteja relacionada à ocorrência de precipitação química, o que não invalida os resultados obtidos tendo em vista o objetivo final de melhora da qualidade da água descartada.

O gráfico de barras apresentado na Figura 60 permite uma comparação entre as porcentagens de remoção dos metais estudados nesta tese (Cr, Ni e Zn) nos dois tipos de meios para adsorção investigados: sintético e real. Por estar na mesma condição de pH, apenas os resultados obtidos sob o ajuste e controle do pH em 3,5 são apresentados. Já para o meio sintético, foram utilizadas as porcentagens de remoção obtidas em solução ternária composta por frações equimolares de cada metal, em uma concentração inicial total de 1 mmol/L (ou 17,16 mg/L – Cr; 19,76 mg/L – Ni; 21,57 mg/L – Zn).

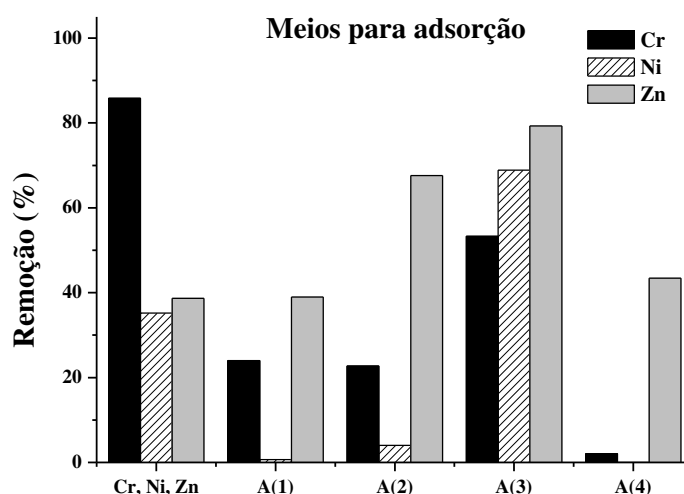
Conforme esperado, a eficiência de remoção de Cr reduziu consideravelmente nos efluentes reais, devido à maior competitividade entre os íons pelos sítios ativos. Apesar disso, eficiências de remoção satisfatórias foram obtidas, principalmente na amostra A(3), na qual uma eficiência acima de 50% foi alcançada.

Por outro lado, as porcentagens de remoção de Zn a partir dos efluentes reais foram maiores ou iguais à obtida em solução sintética. De acordo com os resultados apresentados e discutidos na seção 4.4.1, tal comportamento pode estar relacionado à ausência do efeito inibitório exercido pelo níquel na bioadsorção do zinco, visto que as razões concentração de íons zinco/concentração de íons níquel calculadas para os efluentes reais são maiores quando comparadas à solução sintética. Na amostra A(3), por exemplo, a razão calculada é de 7,33 *versus* 1,1 obtida para a solução ternária sintética. Além disso, é possível que outros metais presentes nas amostras apresentem efeito indutor ainda desconhecido na bioadsorção de zinco.

A bioadsorção de níquel não mostrou tendência ou relação direta com as condições do meio, apresentando porcentagens de remoção negativas devido ao aumento da concentração do íon metálico. Conforme mencionado na seção 4.5.2, a análise da composição química detectou a presença de metais na biomassa não contaminada, como Ag, Cd, Cr, Ni, Zn e Pb, e

este aumento da concentração no meio durante a bioadsorção pode ser reflexo de uma pequena lixiviação da biomassa. A mesma inconsistência foi observada para Pb, Cd e Cu. Além disso, erros experimentais relacionados à pequena escala utilizada nas medições (ppb) podem ter ocorrido. O aumento da concentração de Ni na amostra A(4) foi superior à 40% da concentração inicial e, por este motivo, o resultado não é apresentado na Figura 60.

Figura 60: Comparação entre as porcentagens de remoção de Cr, Ni e Zn obtidas em meios sintético e real, com controle do pH em 3,5. Para o meio sintético, foi utilizada a concentração de 1 mmol/L, em condições equimolares.



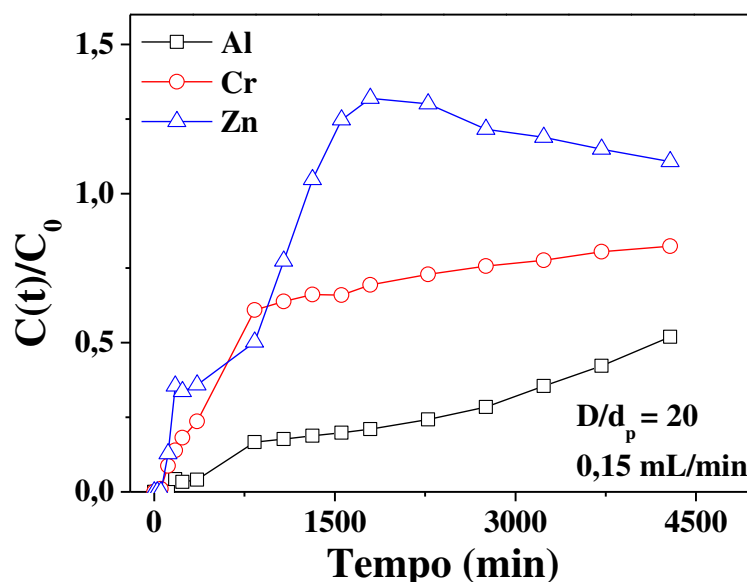
Utilizando biomassa de fungos para a descontaminação de efluente galvânico em condições de pH controladas (pH 2), Kumar *et al.* (2012) atingiram 68% e 70% de remoção para Zn(II) e Ni(II), respectivamente. Também a partir de efluente galvânico (pH 6), Salem e Awwad (2014) reportaram uma eficiência de remoção de Ni(II) acima de 90% por biomassa vegetal. Loiacono *et al.* (2018) investigaram a bioadsorção de metais a partir de efluentes policontaminados oriundos de plantas de acabamento metálico e atingiram elevados níveis de remoção, com a eliminação quase completa de Cd, Pb, Cu e Ni quando biomassa vegetal foi aplicada (pH 5). Elevadas porcentagens de remoção também foram obtidas para Cr (68%), Zn (84%) e Al (43%). Barreiras reativas permeáveis (Fe^0 + quitosana) também apresentaram elevada eficiência de descontaminação de águas residuais galvânicas (pH 4,5), atingindo 89% para Cr total, 99% para cobre, 95% para Cd e 99% para Pb (LIU *et al.*, 2013).

Apesar da complexidade das amostras e de variações na eficiência de remoção observadas principalmente para Ni e Zn, nota-se que, em geral, a capacidade adsorptiva do RES para Al, Cd, Cr e Pb foi bastante elevada e comparável a de outros bioadsorventes

expostos a efluentes galvânicos policontaminados. Tais resultados encorajam o desenvolvimento de novos estudos que busquem explorar o comportamento de bioadsorção em escalas ampliadas.

Diante dos resultados promissores obtidos com a amostra retirada na saída da linha de produção da planta de processamento de couro, denominada A(1), o sistema água(1)-RES foi avaliado em coluna de leito fixo (1,5 x 14 cm), a uma vazão de 0,15 mL/min, sem controle efetivo do pH, mas sim com monitoramento na saída coluna. As curvas de ruptura ($C(t)/C_0$) foram construídas para todos os metais analisados, mas apenas as mais relevantes são apresentadas na Figura 61.

Figura 61: Curvas de ruptura obtidas para a amostra de água real A(1) em coluna de 1,5 cm de diâmetro interno e 14 cm de altura.



Em coluna, o RES também se mostrou bastante efetivo para o tratamento de misturas aquosas reais, visto que, apesar de ter atingido o ponto de ruptura em um curto período de operação, porcentagens de remoção expressivas foram atingidas antes do tempo saturação (t_s). Para Cr, por exemplo, a eficiência de remoção da coluna permaneceu acima de 75% até seis horas de operação (360 min). As maiores afinidade e seletividade do RES pelo íon trivalente em relação ao Zn permanecem evidentes, refletindo na ocorrência o fenômeno de *overshoot*.

Vale ressaltar que, dentre todos os metais analisados, uma seletividade até então desconhecida entre os sítios do RES e o elemento alumínio (Al) foi revelada tendo em vista as elevadas eficiências de adsorção e curva de ruptura com ampla zona de transferência de massa, indicando maior resistência à transferência de massa e saturação do bioadsorvente.

O grande volume de efluentes contaminados gerados pelos mais variados setores industriais, torna imprescindível o desenvolvimento de estudos de adsorção em escalas ampliadas, como em plantas piloto. Modelos matemáticos desempenham um papel vital no processo de *scale up* de colunas de adsorção pela capacidade de relacionar os fenômenos envolvidos no processo. Para tal, são necessários dados experimentais obtidos em escala laboratorial que podem ser extrapolados e aplicados para a elaboração de projetos de sistemas dinâmicos em maiores escalas.

Tempo estequiométrico, altura de leito crítica (h_c), capacidade de sorção estequiométrica (q_s), capacidade de sorção útil (q_r), volume (V_L) e porosidade do leito (ϵ_P), perda de carga dentro da coluna, entre outros, são parâmetros relevantes que devem ser considerados para um correto *scale up* (AGUIAR, 2014; BARBOSA, 2013).

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

A extração de alginato forneceu cerca de 24% de rendimento do biopolímero, enquanto a recuperação de resíduo sólido foi superior a 50% da massa inicial de algas utilizada na extração, encorajando o desenvolvimento do estudo. Conclusão do objetivo (a).

Cinéticas rápidas foram obtidas para o sistemas Cr-RES (até 120 min), com predominância de difusão externa e quimissorção. Dentro da faixa de temperatura analisada (20–50 °C), a bioadsorção de cromo foi favorecida pelo aumento da temperatura revelando um processo de natureza endotérmica, com adsorção em superfície heterogênea e sítios energeticamente distintos. Em coluna de leito fixo, 0,5 mL/min e 1 mmol/L foram definidas como condições adequadas para os ensaios multicompostos. Conclusão do objetivo (b).

O planejamento de mistura do tipo *simplex-centroide* aplicado ao estudo cinético dos sistemas multicompostos (Cr-Ni-RES, Cr-Zn-RES, Ni-Zn-RES e Cr-Ni-Zn-RES) mostrou que o aumento da concentração inicial total ($C_{0,t}$) das soluções metálicas teve efeito direto na capacidade total de bioadsorção (q_t), com o cromo sendo preferencialmente adsorvido. Efeitos sinérgicos e/ou antagônicos das formulações das misturas em q_t foram observados, assim como efeitos de interação entre os componentes. Conclusão dos objetivos (c) e (d).

O estudo de equilíbrio multicompostos também revelou maior afinidade do RES pelo cromo, cuja remoção foi mais fortemente influenciada pelo aumento da temperatura em relação aos íons divalentes. As maiores porcentagens de remoção foram obtidas na maior temperatura (50 °C), sugerindo que a bioadsorção teve caráter endotérmico. Conclusão do objetivo (e).

Maiores tempos de saturação (ou estequiométricos) obtidos para o cromo nos ensaios multicompostos em coluna de leito fixo destacaram a maior afinidade com os sítios ativos do bioadsorvente. A maior seletividade do RES pelo cromo também provocou o *overshoot* de Ni e Zn. Conclusão do objetivo (f).

Todos os modelos ajustados aos dados experimentais contribuíram para a conclusão do objetivo (g).

O mecanismo de troca iônica foi identificado por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDX) e análises químicas, com diminuição ou desaparecimento de íons leves de ocorrência natural em biomassas de algas, enquanto o teor de metais tóxicos na superfície do RES aumentou. No sistema Zn-RES o envolvimento dos íons H^+ também foi observado.

Grupos hidroxila foram identificados como principais contribuintes para a remoção de cromo pelas análises de espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), enquanto funções carboxilato tiveram maior relevância na remoção de zinco. Os resultados de FT-IR também indicaram significativa participação de carboxilatos na bioadsorção de níquel.

As técnicas de porosimetria de mercúrio e picnometria a gás hélio revelaram que o cromo se encontra adsorvido principalmente na superfície do RES, mas níquel e zinco atingiram os poros levando à redução da porosidade do bioadsorvente.

Todas as caracterizações realizadas contribuíram para a conclusão do objetivo (h).

O RES se mostrou bastante efetivo para a bioadsorção em efluentes reais, pois atingiu elevadas eficiências de remoção nos diferentes meios analisados. Nos ensaios conduzidos sem o controle de pH, por exemplo, aproximadamente 80% dos íons Al e Pb foram removidos, revelando afinidades e seletividades até então desconhecidas. Sob controle de pH, a afinidade pelo Cd se tornou mais evidente, permitindo atingir até 91% de eficiência de remoção, enquanto as concentrações dos metais estudados nesta tese apresentaram decaimento de até 53% (Cr), 69% (Ni) e 79% (Zn). Além disso, o fenômeno de *overshoot* também ocorreu para o zinco, revelando a competitividade pelos sítios ativos e as diferentes afinidades com o bioadsorvente. Conclusão do objetivo (i).

Portanto, o processo de bioadsorção utilizando o RES como bioadsorvente pode ser considerado viável tanto para a descontaminação de meios sintéticos (mono ou multicompostos) quanto para efluentes reais compostos por uma ampla gama de elementos. Os resultados obtidos podem contribuir para o desenvolvimento de novos estudos que busquem por investigar a aplicabilidade do RES em escalas ampliadas, permitindo reutilizar e valorizar esta biomassa que tem ainda pouca aplicabilidade industrial e/ou comercial. Além disso, contribuições nos âmbitos econômico e ambiental agregam valor ao estudo e ao bioadsorvente, por possibilitarem o tratamento de águas contaminadas com a geração de menos impactos se comparado ao uso de carvão ativado.

CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aprofundar os estudos em relação à bioadsorção dos metais Al e Pb pelo RES;
- Desenvolver outros estudos que explorem a aplicação do RES para o tratamento de amostras de águas reais de diferentes origens e composições;
- Avaliar e explorar a aplicação do RES em escalas ampliadas.

CAPÍTULO 7 – PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA

Publicações em periódicos internacionais indexados

Reuse of the alginate extraction waste from *Sargassum filipendula* for Ni(II) biosorption.

Autores: Bárbara P. Moino, Camila S. D. Costa, Meuris G. C. da Silva, Melissa G. A. Vieira
Chemical Engineering Communications, 2019.

ISSN 0098-6445; <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1564909>.

Investigation of the simultaneous biosorption of toxic metals through a mixture design application.

Autores: Camila S. D. Costa, Meuris G. C. da Silva, Melissa G. A. Vieira
Journal of Cleaner Production, 200, 890–899, 2018.

ISSN 0959-6526; <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.314>.

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.

Autores: Camila S. D. Costa, Bruno G. M. Queiroz, Richard Landers, Meuris G. C. da Silva, Melissa G. A. Vieira

Environmental Science and Pollution Research, 2018.

ISSN 0944-1344; <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2880-7>.

Biosorption of toxic metals using the alginate extraction residue from the brown algae *Sargassum filipendula* as a natural ion-exchanger.

Autores: Saulo L. Cardoso, Camila S. D. Costa, Emily Nishikawa, Meuris G. C. da Silva, Melissa G. A. Vieira

Journal of Cleaner Production, 165, 491–499, 2017.

ISSN 0959-6526; <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.114>.

Dealginated seaweed waste for Zn(II) continuous removal from aqueous solution on fixed-bed column.

Autores: Saulo L. Cardoso, Camila S. D. Costa, Meuris G. C. da Silva, Melissa G. A. Vieira
Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 93, 1183–1189, 2018.

ISSN 1097-4660; DOI 10.1002/jctb.5479.

Removal of nickel ions on residue of alginate extraction from *Sargassum filipendula* seaweed in packed bed.

Autores: Bárbara P. Moino, Camila S. D. Costa, Meuris C. G. da Silva, Melissa G. A. Vieira
The Canadian Journal of Chemical Engineering, 95, 2120–2128, 2017.

ISSN1939-019X; DOI 10.1002/cjce.22859.

Characterization of the residue from double alginate extraction from *Sargassum filipendula* seaweed.

Autores: Camila S. D. Costa, Saulo L. Cardoso, Emily Nishikawa, Melissa G. A. Vieira, Meuris G. C. da Silva

Chemical Engineering Transactions, 52, 133–138, 2016.

ISBN 978-88-95608-42-6; ISSN 2283-9216; DOI: 10.3303/CET1652023.

Evaluation of metal affinity of Ag^+ , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} in residue of double alginate extraction from *Sargassum filipendula* seaweed.

Autores: Saulo L. Cardoso, Bárbara B. Moino, Camila S. D. Costa, Meuris G. C. da Silva, Melissa G. A. Vieira

Chemical Engineering Transactions, 52, 1027–1032, 2016.

ISBN 978-88-95608-42-6; ISSN 2283-9216; DOI: 10.3303/CET1652172.

Artigos submetidos em periódicos em 2019

Modeling of kinetic and equilibrium biosorption of zinc ions by dealginate seaweed residue.

Autores: Saulo L. Cardoso, Camila S. D. Costa, Meuris G. C. da Silva, Melissa G. A. Vieira
Environmental Science and Pollution Research (submetido).

ISSN 0944-1344.

Artigos completos publicados em anais de congressos

Cinética de bioadsorção de íons cromo III no resíduo da extração de alginato da *Sargassum filipendula*.

Autores: Camila S. D. Costa, Meuris G. C. da Silva, Melissa G. A. Vieira

In: Anais do XI ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO (EBA 2016).

Cinética de bioadsorção binária de íons cromo e zinco no resíduo da extração de alginato da *Sargassum filipendula*.

Autores: Camila S. D. Costa, Saulo L. Cardoso, Meuris G. C. da Silva, Melissa G. A. Vieira

In: Anais do XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ 2016, vol. 1.

ISSN 2178-5600.

Equilíbrio de adsorção de cromo e zinco em resíduo da extração de alginato da alga *Sargassum filipendula*.

Autores: Bruno G. M. Queiroz, Camila S. D. Costa, Meuris G. C. da Silva, Melissa G. A. Vieira

In: Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica [Blucher Chemical Engineering Proceedings, vol. 1, n. 4]. São Paulo: Blucher, 2017.

ISSN 2359-1757; DOI: 10.5151/chemeng-cobeqic2017-068.

CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, C. R. L. **Adsorção do corante têxtil amarelo básico 28 sobre carvão ativado: modificação, isothermas, cinética e reuso.** Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2014. 208 p. Tese (Doutorado).

AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 298–303, 2010.

ALYÜZ, B.; VELI, S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 482–488, 2009.

ANDRADE, J. R.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Bioadsorption of trivalent and hexavalent chromium from aqueous solutions by sericin-alginate particles produced from *Bombyx mori* cocoons. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 26, p. 25967-25982, 2018.

APIRATIKUL, R.; PAVASANT, P. Sorption isotherm model for binary component sorption of copper, cadmium, and lead ions using dried green macroalga, *Caulerpa lentillifera*. **Chemical Engineering Journal**, v. 119, p. 135–145, 2006.

ASAMI, K.; HASHIMOTO, K. The X-ray photo-electron spectra of several oxides of iron and chromium. **Corrosion Science**, v. 17, n. 7, p. 559–570, 1977.

BACHMANN, R. T.; WIEMKEN, D.; TENGKIAT, A. B.; WILICHOWSKI, M. Feasibility study on the recovery of hexavalent chromium from a simulated electroplating effluent using Alamine 336 and refined palm oil. **Separation and Purification Technology**, v. 75, n. 3, p. 303–309, 2010.

BAKATULA, E. N.; CUKROWSKA, E. M.; WEIERSBYE, I. M.; MIHALY-COZMUTA, L.; PetER, A.; TUTU, H. Biosorption of trace elements from aqueous systems in gold mining sites by the filamentous green algae (*Oedogonium sp.*). **Journal of Geochemical Exploration**, v. 144, p. 492–503, 2014.

BARBOSA, P. R. M. **Aplicação de óxidos de ferro peletizados como adsorvente para a remoção de arsênio dissolvido em água.** Florianópolis: Universidade Federal de Santa

Catarina, 2013. 89 p. Dissertação (Mestrado).

BARBOSA, S. V. S. **Adsorption equilibrium and fixed-bed adsorption of phenolic acids onto polymeric adsorbent**. Porto: Universidade do Porto, 2014/2015. 70 p. Dissertação (Mestrado).

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Campinas: Editora Unicamp, 2001.

BERMÚDEZ, Y. G. RICO, I. L.; GUIBAL, E.; HOCES, M. C.; MARTÍN-LARA, M. A. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by *Sargassum muticum* brown alga. Application of statistical design for process optimization. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 68–76, 2012.

BERTAGNOLLI, C. **Bioadsorção de cromo na alga *Sargassum filipendula* e em seus derivados**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2013. 128p. Tese (Doutorado).

BERTAGNOLLI, C.; UHART, A.; DUPIN, J.; SILVA, M. G. C.; GUIBAL, E.; DESBRIERES, J. Biosorption of chromium by alginate extraction products from *Sargassum filipendula*: Investigation of adsorption mechanisms using X-ray photoelectron spectroscopy analysis. **Bioresource Technology**, v. 164, p. 264–269, 2014a.

BERTAGNOLLI, C.; Espindola, A. P. D. M.; KLEINÜBING, S. J.; TASIC, L.; SILVA, M. G. C. *Sargassum filipendula* alginate from Brazil : Seasonal influence and characteristics. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 619–623, 2014b.

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

BHATNAGAR, A.; VILAR, V. J. P.; FERREIRA, C.; BOTEHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Optimization of nickel biosorption by chemically modified brown macroalgae (*Pelvetia canaliculata*). **Chemical Engineering Journal**, v. 193–194, p. 256–266, 2012.

BIESINGER, M. C.; LAU, L. W. M.; GERSON, A. R.; SMART, R. St. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 3, p. 887–898, 2010.

BONATE, P. L. **Pharmacokinetic and Pharmacodynamic Modeling and Simulation**. 1. ed. Nova York: Springer, 2006.

BOYD, G. E.; ADAMSON, W.; MYERS JR., L. S. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, n. 11, p. 2836–2848, 1947.

BULGARIU, D.; BULGARIU, L. Potential use of alkaline treated algae waste biomass as sustainable biosorbent for clean recovery of cadmium (II) from aqueous media: batch and column studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 4525–4533, 2016.

ÇABUK, A.; AKAR, T.; TUNALI, S.; GEDIKLI, S. Biosorption of Pb(II) by industrial strain of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on the biomatrix of cone biomass of *Pinus nigra*: Equilibrium and mechanism analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 131, n. 1–3, p. 293–300, 2007.

CALERO, M.; HERNÁNINZ, F.; BLÁZQUEZ, G.; TENORIO, G.; MARTÍN-LARA, M. A. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 886–893, 2009.

CARDOSO, S. L.; COSTA, C. S. D.; NISHIKAWA, E.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Biosorption of toxic metals using the alginate extraction residue from the brown algae *Sargassum filipendula* as a natural ion-exchanger. **Journal of Cleaner Production**, v. 165, p. 491–499, 2017.

CARDOSO, S. L. **AVALIAÇÃO DO RESÍDUO DE EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO DE ALGINATO DA ALGA *Sargassum filipendula* PARA BIOADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS (Zn²⁺) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DILUÍDAS**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2017. 111p. Dissertação (Mestrado).

CARDOSO, S. L.; COSTA, C. S. D.; SILVA, M. G. A.; 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, 2018.

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

- CERVANTES, C.; CAMPOS-GARCÍA, J.; DEVARAS, S.; GUTIÉRREZ-CORONA, F.; LOZA-TAVERA, H.; TORRES-GUZMÁN, J. C.; MORENO-SÁNCHEZ, R. Interactions of chromium with microorganisms and plants. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 25, n. 3, p. 335–347, 2001.
- CHAUDHURI, G.; DEY, P.; DALAL, D.; VENU-BABU, P.; THILAGARAJ, W. R. A novel approach to precipitation of heavy metals from industrial effluents and single-ion solutions using bacterial alkaline phosphatase. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 224, n. 1625, p. 1–11, 2013.
- CHAWLA, S. P.; KANATT, S. R.; SHARMA, A. K. Chitosan. In: **Polysaccharides**. Springer International Publishing, 2014. p. 1–24.
- CHEN, J. P.; HONG, L.; WU, S.; WANG, L. Elucidation of interactions between metal ions and Ca alginate-based ion-exchange resin by spectroscopic analysis and modeling simulation. **Langmuir**, v. 18, n. 24, p. 9413–9421, 2002.
- CHEN, J. P.; WU, S.; CHONG, K.-H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. **Carbon**, v. 41, n. 10, p. 1979–1986, 2003.
- CHEN, J. P.; YANG, L. Chemical modification of *Sargassum sp.* for prevention of organic leaching and enhancement of uptake during metal biosorption. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 26, p. 9931–9942, 2005.
- CHEN, J. P.; YANG, L. Study of a Heavy Metal Biosorption onto Raw and Chemically Modified *Sargassum sp.* via Spectroscopic and Modeling Analysis. **Langmuir**, v. 22, n. 21, p. 8906–8914, 2006.
- CHONG, K. H.; VOLESKY, B. Description of two-metal biosorption equilibria by Langmuir-type models. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 47, n. 4, p. 451–460, 1995.
- CHRISTENSEN, B. E.; INDERGAARD, M.; SMIDSRØD, O. Polysaccharide research in Trondheim. **Carbohydrate Polymers**, v. 13, n. 3, p. 239–255, 1990.
- COMAPOSADA, J.; GOU, P.; MARCOS, B.; ARNAU, J. Physical properties of sodium alginate solutions and edible wet calcium alginate coatings. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 1, p. 212–219, 2015.
- CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 430, de 13 de**

maio de 2011 - **Diário Oficial da União**, 2011. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>

CORNELL, J. **Experiments with mixtures : Designs, Models, and the Analysis of Mixtur Data**. 3 ed. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 2002.

COSTA, C. S. D.; CARDOSO, S. L.; NISHIKAWA, E.; VIEIRA, M. G. A.; 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.

DA SILVA, T. L.; JUNIOR, A. C. VIEIRA, M. G. A.; GIMENES, M. L.; SILVA, M. G. C. Biosorption study of copper and zinc by particles produced from silk sericin–alginate blend: evaluation of blend proportion and thermal cross-linking process in particles production. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 1470–1478, 2016.

DAI, L.; CUI, L.; ZHOU, D.; HUANG, J.; YUAN, S. Resource recovery of Cr(VI) from electroplating wastewater: Laboratory and pilot-scale investigation using fibrous weak anion exchanger. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 54, p. 170–177, 2015.

DAMIANI, F.; TATSCH, P. J. **X-rays photoelectron spectroscopy**. 2000.

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

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; VIEIRA, R. H. S. F. *Sargassum* Seaweed as Biosorbent for Heavy Metals. **Water Research**, v. 1354, n. 00, p. 4270–4278, 2000.

DAYLAN, B.; CILIZ, N.; MAMMODOV, A. Hazardous process chemical and water consumption reduction through cleaner production application for a zinc electroplating industry in Istanbul. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 81, p. 1–7, 2013.

DELGADO, J. M. P. Q. A critical review of dispersion in packed beds. **Heat and Mass Transfe**, v. 42, n. 4, p. 279–310, 2006.

DEROUBAIX, G.; MARCUS, P. X-ray photoelectron spectroscopy analysis of copper and zinc oxides and sulphides. **Surface and Interface Analysis**, v. 18, n. 1, p. 39–46, 1992.

DITTERT, I. M.; VILAR, V. J. P.; SILVA, E. A. B.; SOUZA, S. M. A. G. U.; SOUZA, A. A. U.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Adding value to marine macro-algae

Laminaria digitata through its use in the separation and recovery of trivalent chromium ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 193–194, p. 348–357, 2012.

DIZGE, N.; KESKINLER, B.; BARLAS, H. Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 915–926, 2009.

DNPM. **Sumário Mineral**. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 2014.

DONER, L. W.; WHISTLER, R. L. Fucoidan. In: WHISTLER, R. L. (Ed.). **Industrial Gums: Polysaccharides and Their Derivatives**. 2 ed. Nova York: Academic Press, 1973. p. 115–121.

DRAGET, K. I.; SMIDSRØD, O.; SKJÅK-BRÆK, G. Alginates from Algae. **Biopolymers Online**, p. 215–224, 2005.

DUPONT, L.; GUILLON, E. Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 18, p. 4235–4241, 2003.

EPPINGER, T.; SEIDLER, K.; KRAUME, M. DEM-CFD simulations of fixed bed reactors with small tube to particle diameter ratios. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 1, p. 324–331, 2011.

EYUPOGLU, V.; KUMBASAR, R. A. Extraction of Ni(II) from spent Cr-Ni electroplating bath solutions using LIX 63 and 2BDA as carriers by emulsion liquid membrane technique. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 303–310, 2015.

FAGUNDES-KLEN, M. R.; FERRI, P.; MARTINS, T. D.; TAVARES, C. R. G.; SILVA, E. A. Equilibrium study of the binary mixture of cadmium–zinc ions biosorption by the *Sargassum filipendula* species using adsorption isotherms models and neural network. **Biochemical Engineering Journal**, v. 34, n. 2, p. 136–146, 2007.

FAIRLEY, N. **CasaXPS Manual 2.3.15 Introduction to XPS and AES**. Ilustrada ed. Casa Software Ltd, 2009.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, I. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 616–645, 2009.

FEIZI, M.; JALALI, M. Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 54, p. 125–136, 2015.

FOUREST, E.; VOLESKY, B. Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*. **Environmental Science and Technology**, v. 30, n. 1, p. 277–282, 1996.

FREITAS, E. D.; ALMEIDA, H. J.; ALMEIDA NETO, A. F. A.; VIEIRA, M. G. A. Continuous adsorption of silver and copper by Verde-lodo bentonite in a fixed bed flow-through column. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 613–621, 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, 2017.

FREITAS, G. R.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. Kinetic adsorption of copper ions by the residue of alginate extraction from the seaweed *Sargassum filipendula*. **Chemical Engineering Transactions**, v. 57, p. 655–660, 2017.

FREITAS, G. R.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. Batch and fixed biosorption of copper by acidified waste biomass. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 34, p. 11767–11777, 2018.

GARCIA-REYES, R. B.; RANGEL-MENDEZ, J. R. Adsorption kinetics of chromium(III) ions on agro-waste materials. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 21, p. 8099–8108, 2010.

GARDEA-TORRESDEY, J. L.; BECKER-HAPAK, M. K.; HOSEA, J. M.; DARNALL, D. W. Effect of Chemical Modification of Algal Carboxyl Groups on Metal Ion Binding. **Environmental Science and Technology**, v. 24, n. 9, p. 1372–1378, 1990.

GAZZOLI, D.; OCCHIUZZI, M.; MINELLI, G.; VALIGI, M. Chromium Oxidation States and XPS Analysis of the Chromia Zirconia System. **Surface and Interface Analysis**, v. 18, n. November 1991, p. 315–322, 1992.

GHOSAL, P. S.; GUPTA, A. K. An insight into thermodynamics of adsorptive removal of fluoride by calcined Ca-Al-(NO₃) layered double hydroxide. **RSC Advances**, v. 5, n. 128, p. 105889–105900, 2015.

GOMEZ, C. G.; LAMBRECHT, M. V. P.; LOZANO, J. E.; RINAUDO, M.; VILLAR, M. A. Influence of the extraction-purification conditions on final properties of alginates obtained from brown algae (*Macrocystis pyrifera*). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 44, n. 4, p. 365–71, 2009.

GONÇALVES, B. P. M. **Bioadsorção de níquel em resíduo da extração de alginato de alga marinha**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2016. 120p. Dissertação (Mestrado).

GREUNZ, T.; DUCHACZEK, H.; SAGL, R.; DUCHOSLAV, J.; STEINBERGER, R.; STRAUß, B.; STIFTER, D. Quantification of the toxic hexavalent chromium content in an organic matrix by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and ultra-low-angle microtomy (ULAM). **Applied Surface Science**, v. 396, p. 665–671, 2017.

GUPTA, V. K.; RASTOGI, A.; NAYAK, A. Biosorption of nickel onto treated alga (*Oedogonium hatei*): Application of isotherm and kinetic models. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 342, n. 2, p. 533–539, 2010.

GUSTAFSSON, J. P. **Download Visual MINTEQ version 3.0**. Disponível em: <<https://vminteq.lwr.kth.se/download/>>. Acesso em: 3 fev. 2018.

HAJAHMADI, Z.; YOUNESI, H.; BAHRAMIFAR, N.; KHAKPOUR, H.; PIRZADEH, K. Multicomponent isotherm for biosorption of Zn(II), CO(II) and Cd(II) from ternary mixture onto pretreated dried *Aspergillus niger* biomass. **Water Resources and Industry**, v. 11, p. 71–80, 2015.

HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; ASCE, M.; THACKER, W. E. User-Oriented Batch Reactor Solutions to the Homogeneous Surface Diffusion Model. **Journal of Environmental Engineering**, v. 109, p. 82-101, 1983.

HE, J.; CHEN, J. P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 67–78, 2014.

HE, Z.; GAO, F.; SHA, T.; HU, Y.; HE, C. Isolation and characterization of a Cr(VI)-reduction *Ochrobactrum sp.* strain CSCr-3 from chromium landfill. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2–3, p. 869–873, 2009.

HILL JR., C. G. **An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & reactor Design**.

Madison, Wisconsin: John Wiley & Sons, Inc., 1977.

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

Instituto Estadual do Ambiente (INEA). **Gestão Ambiental**. Rio de Janeiro: WalPrint Gráfica e Editora, 2013.

ITO, K.; HORI, K. Seaweed: Chemical composition and potential food uses. **Food Reviews International**, v. 5, n. 1, p. 101–144, 1989.

JUANG, R.-S.; SHIAU, R.-C. Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration. **Journal of Membrane Science**, v. 165, n. 2, p. 159–167, 2000.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4 ed. Nova York: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2011.

KANG, S. Y.; LEE, J.; MOON, S.; KIM, K. Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. **Chemosphere**, v. 56, n. 2, p. 141–147, 2004.

KINRAIDE, T. B.; YERMIYAHU, U. A scale of metal ion binding strengths correlating with ionic charge, Pauling electronegativity, toxicity, and other physiological effects. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 101, n. 9, p. 1201–1213, 2007.

KLEINÜBING, S. J. **Bioadsorção competitiva dos íons níquel e cobre em alginato e alga marinha *Sargassum filipendula***. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2009. 140p. Tese (Doutorado).

KLEINÜBING, S. J.; GUIBAL, E.; SILVA, E. A.; SILVA, M. G. C. Copper and nickel competitive biosorption simulation from single and binary systems by *Sargassum filipendula*. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 16–22, 2012.

KLEINÜBING, S. J.; GAIA, F.; BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C. Extraction of Alginate Biopolymer Present in Marine Alga *Sargassum filipendula* and Bioadsorption of Metallic Ions. **Materials Research**, v. 16, n. 2, p. 481–488, 2013.

KOTAŚ, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, v. 107, n. 3, p. 263–283, 2000.

KRATOCHVIL, D.; FOUREST, E.; VLESKY, B. Biosorption of Copper by *Sargassum fluitans* in fixed-bed column. **Biotechnology Letters**, v. 17, n. 7, p. 777–782, 1995.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. **Trends in Biotechnology**, v. 16, n. 7, p. 291–300, 1998.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Multicomponent biosorption in fixed beds. **Water Research**, v. 34, n. 12, p. 3186–3196, 2000.

KUMAR, R.; BHATIA, D.; SINGH, R.; BISHNOI, N. R. Metal tolerance and sequestration of Ni(II), Zn(II) and Cr(VI) ions from simulated and electroplating wastewater in batch process: Kinetics and equilibrium study. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 66, n. 1, p. 82–90, 2012.

LAGERGREN, S. Y. Zur Theorie der sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898.

LALHRUAITLUANGA, H.; PRASAD, M. N. V.; RADHA, K. Potential of chemically activated and raw charcoals of *Melocanna baccifera* for removal of Ni(II) and Zn(II) from aqueous solutions. **Desalination**, v. 271, n. 1–3, p. 301–308, 2011.

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

LARSEN, B.; SALEM, D. M. S. A.; SALLAM, M. A. E.; MISHRIKE, M. M.; BELTAGY, A. I. Characterization of the alginates from algae harvested at the Egyptian Red Sea coast. **Carbohydrate Research**, v. 338, n. 22, p. 2325–2336, 2003.

LEE, S.; MI, F.; SHEN, Y.; SHYU, S. Equilibrium and kinetic studies of copper(II) ion uptake by chitosan-tripolyphosphohate chelating resin. **Polymer**, v. 42, p. 1879–1892, 2001.

LIMA, L. K. S.; PELOSI, B. T.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Lead and Chromium Biosorption by *Pistia stratiotes* Biomass. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 1045–1050, 2013.

LIMA, L. K. S.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Study of binary and single biosorption by the floating aquatic macrophyte *Salvinia natans*. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 3, p. 649–660, 2016.

LIU, H.; WANG, C.; LIU, J.; WANG, B.; SUN, H. Competitive adsorption of Cd (II), Zn (II)

and Ni (II) from their binary and ternary acidic systems using tourmaline. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 727–734, 2013.

LIU, T.; YANG, X.; WANG, Z.; YAN, X. Enhanced chitosan beads-supported Fe⁰-nanoparticles for removal of heavy metals from electroplating wastewater in permeable reactive barriers. **Water Research**, v. 47, p. 6691-6700, 2013.

LOIACONO, S.; CRINI, G.; CHANET, G.; RASCHETTI, M.; PLACET, V.; CRINI-MORIN, N. Metals in aqueous solutions and real effluents: biosorption behavior of a hemp-based felt. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 93, p. 2592-2601, 2018.

LUNA, A. S.; COSTA, A. L. H.; COSTA, A. C. C. A.; HENRIQUES, C. A. Competitive biosorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5104–5111, 2010.

LUNDE, G. Analysis of trace elements in seaweed. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 21, n. 8, p. 416–418, 1970.

MA, X.; LIU, X.; ANDERSON, D. P.; CHANG, P. R. Modification of porous starch for the adsorption of heavy metal ions from aqueous solution. **Food Chemistry**, v. 181, p. 133–139, 2015.

MAFRA, D.; COZZOLINO, S. M. F. Importância do zinco na nutrição humana. **Revista de Nutricao**, v. 17, n. 1, p. 79–87, 2004.

MAHAMADI, C.; NHARINGO, T. Competitive adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ ions onto *Eichhornia crassipes* in binary and ternary systems. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 3, p. 859–864, 2010.

MALAMIS, S.; KATSOU, E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 252–253, p. 428–461, 2013.

MALASH, G. F.; EL-KHAIARY, M. I. Piecewise linear regression : A statistical method for the analysis of experimental adsorption data by the intraparticle-diffusion models. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 256–263, 2010.

MALKOC, E.; NUHOGLU, Y. Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 127, n. 1–3, p. 120–128, 2005.

MARKIEWICZ, B.; KOMOROWICZ, I.; SAJNÓG, A.; BELTER, M.; BARAŁKIEWICZ, D. Chromium and its speciation in water samples by HPLC/ICP-MS - Technique establishing metrological traceability: A review since 2000. **Talanta**, v. 132, p. 814–828, 2015.

MARTÍN-LARA, M. A.; BLÁZQUEZ, G.; TRUJILLO, M. C.; PÉREZ, A.; CALERO, M. New treatment of real electroplating wastewater containing heavy metal ions by adsorption onto olive stone. **Journal of Cleaner Production**, v. 81, p. 120–129, 2014.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, 1993.

MCHUGH, D. J. PRODUCTION, PROPERTIES AND USES OF ALGINATES. In: MCHUGH, D. J. (Ed.). **Production and utilization of products from commercial seaweeds**. Rome: FAO Fisheries Technical Paper, 1987.

MCKAY, G. The adsorption of basic dye onto silica from aqueous solution-solid diffusion model. **Chemical Engineering Science**, v. 39, p. 129-138, 1984.

MILONJIĆ, S. K. Comments on “removal of uranium (VI) from aqueous solution by adsorption of hematite”, by X. Shuibo, Z. Chun, Z. Xinghuo, Y. Jing, Z. Xiaojian. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 100, n. 10, p. 921–922, 2009.

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

MISURCOVÁ, L. Chemical Composition of Seaweeds. In: KIM, S. (Ed.). **Handbook of Marine Macroalgae: Biotechnology and Applied Phycology**. p. 171–192.

MOHAN, D.; AND, K. P. S.; SINGH, V. K. Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution Using Low-Cost Activated Carbons Derived from Agricultural Waste Materials and Activated Carbon Fabric Cloth. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 4, p. págs. 1027-1042, 2005.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 762–811, 2006.

MOINO, B. P.; COSTA, C. S. D.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Reuse of the alginate

extraction waste from *Sargassum filipendula* for Ni(II) biosorption. **Chemical Engineering Communications**, 2019. DOI: 10.1080/00986445.2018.1564909.

MOINO, B. P.; COSTA, C. S. D.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Removal of nickel ions on residue of alginate extraction from *Sargassum filipendula* seaweed in packed bed. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 95, n. 11, p. 2120–2128, 2017.

MOULDER, J. F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, P. E.; BOMBEN, K. D. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data**. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1992.

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.

MURPHY, V.; HUGHES, H.; MCLOUGHLIN, P. Cu(II) binding by dried biomass of red, green and brown macroalgae. **Water Research**, v. 41, n. 4, p. 731–740, 2007.

NEGRINI, A. L.; FUELBER, A.; FREIRE, J. T.; THOMEIO, J. C. Fluid dynamics of air in a packed bed: velocity profiles and the continuum model assumption. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 16, n. 4, p. 421–432, 1999.

NIGHTINGALE, E. R. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 9, p. 1381–1387, 1959.

NISHIKAWA, E. **Bioadsorção de cádmio em resíduo da extração de alginato da alga marinha *Sargassum filipendula***. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2017. 87p. Dissertação (Mestrado).

NISHIKAWA, E.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Cadmium biosorption by alginate extraction waste and process overview in Life Cycle Assessment context. **Journal of Cleaner Production**, v. 178, p. 166–175, 2018.

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

PÁDUA, D.; ROCHA, E.; GARGIULO, D.; RAMOS, A. A. Bioactive compounds from

brown seaweeds: Phloroglucinol, fucoxanthin and fucoidan as promising therapeutic agents against breast cancer. **Phytochemistry Letters**, v. 14, p. 91–98, 2015.

PAGNANELLI, F.; ESPOSITO, A.; VEGLIÒ, F. Multi-metallic modelling for biosorption of binary systems. **Water Research**, v. 36, n. 16, p. 4095–4105, 2002.

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

PAPAGEORGIOU, S. K.; KOUVELOS, E. P.; FAVVAS, E. P.; SAPALIDIS, A. A.; ROMANOS, G. E.; KATSAROS, F. K. Metal-carboxylate interactions in metal-alginate complexes studied with FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 345, n. 4, p. 469–473, 2010.

PARAB, H.; JOSHI, S.; SHENOY, N.; LALI, A.; SARMA, U. S.; SUDERSANAN, M. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Co(II), Cr(III) and Ni(II) onto coir pith. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 3, p. 609–615, 2006.

PAULA, Ê. J. O gênero *Sargassum* C. Ag. (*Pharophyta-Fucales*) no Litoral do Estado de São Paulo, Brasil. **Boletim de Botânica da Universidade de São Paulo Botânica Universidade De São Paulo**, v. 10, p. 65–118, 1988.

PAULA, Ê. J.; OLIVEIRA FILHO, E. C. Phenology of two populations of *Sargassum cymosum* (*Phaeophyta-fucales*) of São Paulo/Brazil. **Boletim de Botânica da Universidade de São Paulo**, v. 8, p. 21–39, 1980.

POZDNIAKOVA, T. A.; MAZUR, L. P.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Brown macro-algae as natural cation exchangers for the treatment of zinc containing wastewaters generated in the galvanizing process. **Journal of Cleaner Production**, v. 119, p. 38–49, 2016.

PRICA, M.; ADAMOVIC, S.; DALMACIJA, B.; RAJIC, L.; TRICKOVIC, J.; RAPAJIC, S.; BECELIC-TOMIN, M. The electrocoagulation/flotation study: The removal of heavy metals from the waste fountain solution. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 94, n. C, p. 262–273, 2015.

PURANIK, P. R.; MODAK, J. M.; PAKNIKAR, K. M. A comparative study of the mass transfer kinetics of metal biosorption by microbial biomass. **Hydrometallurgy**, v. 52, n. 2, p. 189–197, 1999.

PURANIK, P. R.; PAKNIKAR, K. M. Biosorption of lead, cadmium and Zinc by Citrobacterstrain MCM B-181: characterization studies. **Biotechnology Progress**, v. 15, n. 9, p. 228–237, 1999.

RAMOS, S. N. C.; XAVIER, A. L. P.; TEODORO, F. S.; GIL, L. F.; GURGEL, L. V. A. Removal of cobalt (II), copper (II), and nickel (II) ions from aqueous solutions using phthalate-functionalized sugarcane bagasse : Mono- and multicomponent adsorption in batch mode. **Industrial Crops and Products**, v. 79, p. 116–130, 2016.

REICHENBERG, D. Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, n. 3, p. 589–597, 1953.

RODRIGUES, M. S.; FERREIRA, L. S.; CARVALHO, J. C. M.; LODI, A.; FINOCCHIO, E.; CONVERTI, A. Metal biosorption onto dry biomass of *Arthrospira (Spirulina) platensis* and *Chlorella vulgaris*: Multi-metal systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 217–218, p. 246–255, 2012.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons, 1984.

SALEM, N. M.; AWWAD, A. M. Biosorption of Ni(II) from electroplating wastewater by modified (*Eriobotrya japonica*) loquat bark. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 18, n. 5, p. 379–386, 2014.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011. 376 p.

SCHEFFÉ, H. Experiments with mixtures. **Journal of the Royal Statistical Society**, v. 20, n. 2, p. 344–360, 1958.

SCHIEWER, S.; VOLESKY, B. Modeling multi-metal ion exchange in biosorption. **Environmental Science and Technology**, v. 30, n. 10, p. 2921–2927, 1996.

SEOLATTO, A. A.; MARTINS, T. D.; BERGAMASCO, R.; TAVARES, C. R. G.; COSSICH, E. S.; SILVA, E. A. Biosorption study of Ni²⁺ and Cr³⁺ by *Sargassum filipendula*: kinetics and equilibrium. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 1, p. 211–227, 2014.

SHENG, P. X.; TING, Y.; CHEN, J. P.; HONG, L. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc,

and nickel by marine algal biomass: Characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, n. 1, p. 131–141, 2004.

SILVA, E. A.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. G.; CARDOZO FILHO, L.; GUIRADELLO, R. Biosorption of binary mixtures of Cr(III) and Cu(II) ions by *Sargassum sp.* **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 3, p. 213–227, set. 2003.

SIMONIN, J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254–263, 2016.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure & Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SKOOG, D.; WEST, D.; HOLLER, J.; CROUCH, S. **Fundamentos de Química Analítica**. Traduction ed. Thomson, 2006.

ŠOŠTARIĆ, T. D.; PETROVIĆ, M. S.; PASTOR, F. T.; LONČAREVIĆ, D. R.; PETROVIĆ, J. T.; MILOJKOVIĆ, J. V.; STOJANOVIĆ, M. D. Study of heavy metals biosorption on native and alkali-treated apricot shells and its application in wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 259, p. 340–349, 2018.

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

SUWALSKY, M.; CASTRO, R.; VILLENA, F.; SOTOMAYOR, C. P. Cr(III) exerts stronger structural effects than Cr(VI) on the human erythrocyte membrane and molecular models. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 102, n. 4, p. 842–849, 2008.

SUZAKI, P. Y. R.; MUNARO, M. T.; TRIQUES, C. C.; KLEINÜBING, S. J.; KLEN, M. R. F.; BERGAMASCO, R.; JORGE, L. M. M. Phenomenological mathematical modeling of heavy metal biosorption in fixed-bed columns. **Chemical Engineering Journal**, v. 326, p. 389–400, 2017a.

SUZAKI, P. Y. R.; MUNARO, M. T.; TRIQUES, C. C.; KLEINÜBING, S. J.; KLEN, M. R. F.; JORGE, L. M. M.; BERGAMASCO, R. Biosorption of binary heavy metal systems:

Phenomenological mathematical modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 364–373, 2017b.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Tóquio: Kodansha LTD, 1990.

TACKETT, J. E. FT-IR Characterization of Metal Acetates in Aqueous Solution. **Applied Spectroscopy**, v. 43, n. 3, p. 483–489, 1989.

TAHA, A. A.; SHREADAH, M. A.; AHMED, A. M.; HEIBA, H. F. Multi-component adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) onto Egyptian Na-activated bentonite; Equilibrium, kinetics, thermodynamics, and application for seawater desalination. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 1166–1180, 2016.

TCHOUNWOU, P. B.; YEDJOU, C. G.; PATLOLLA, A. K.; SUTTON, D. J. Heavy Metals Toxicity and the Environment. **Molecular, Clinical and Environmental Toxicology**, 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. **ChemBioChem**, v. 10, n. 12, p. 2011–2024, 2009.

THOMAS, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 10, p. 1664–1666, 1944.

TORRES, M. R.; SOUSA, A. P. A.; SILVA FILHO, E. A. T.; MELO, D. F.; FEITOSA, J. P. A.; PAULA, R. C. M.; LIMA, M. G. S. Extraction and physicochemical characterization of *Sargassum vulgare* alginate from Brazil. **Carbohydrate Research**, v. 342, n. 14, p. 2067–2074, 2007.

TRAN, H. N.; YOU, S.-J.; CHAO, H.-P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods : A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2671–2682, 2016.

ULLAH, A.; HENG, S.; MUNIS, M. F. H.; FAHAD, S.; YANG, X. Phytoremediation of heavy metals assisted by plant growth promoting (PGP) bacteria: A review. **Environmental and Experimental Botany**, v. 117, p. 28–40, 2015.

VANBRIESEN, J. M.; SMALL, M.; WEBER, C.; WILSON, J. Modelling Chemical Speciation: Thermodynamics, Kinetics and Uncertainty. In: HANRAHAN, G. (Ed.).

Modelling of pollutants in complex environmental systems. St. Albans: ILM, 2010. p. 135–151.

VEGLIO, F.; BEOLCHINI, F. Removal of metals by biosorption: a review.

Hydrometallurgy, v. 44, n. 3, p. 301–316, 1997.

VIDART, J. M. M.; SILVA, T. L.; ROSA, P. C. P.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. Development of sericin/alginate particles by ionic gelation technique for the controlled release of diclofenac sodium. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 12, p. n/a, 2018.

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

VOLESKY, B. **Biosorption of Heavy Metals**, Boston, United States: CRC Press Inc, 1990, 396 p.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2–3, p. 203–216, 2001.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. Biosorption of heavy metals. **Biotechnology progress**, v. 11, p. 235–250, 1995.

WANG, L.; XIONG, X.; FAN, Z.; ZHANG, G.; WANG, Z. Advanced Treatment of Electroplating Wastewater by Nanofiltration Membrane Technology. **Applied Mechanics and Materials**, v. 378, p. 318–321, 2013.

WANG, S.; WANG, Y.; ZHANG, R.; WANG, W.; XU, D.; GUO, J.; LI, P.; YU, K. Historical levels of heavy metals reconstructed from sedimentary record in the Hejiang River, located in a typical mining region of Southern China. **Science of the Total Environment**, v. 532, n. 100, p. 645–654, 2015.

WANG, Y.; YANG, Q.; HUANG, H. Effective adsorption of trace phosphate and aluminium in realistic water by carbon nanotubes and reduced graphene oxides. **Science of the Total Environment**, v. 662, p. 1003-1011, 2019.

WEBB, P.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**. USA: Micrometris Instrument Corp., 1997.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **Journal of**

the Sanitary Engineering Division, v. 89, n. 2, p. 31–60, 1963.

WESTERMARCK, S. **Use of mercury porosimetry and nitrogen adsorption in characterisation of the pore structure of mannitol and microcrystalline cellulose powders, granules and tablets**. Helsinki: Universidade de Helsinki, 2000. Dissertação (Mestrado).

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality**. 4 ed. Geneva: WHO Press, 2017.

WINTERBERG, M.; TSOTSAS, E. Impact of tube-to-particle-diameter ratio on pressure drop in packed beds. **AIChE Journal**, v. 46, n. 5, p. 1084–1088, 2000.

XIN, Y.; BLIGH, M. W.; KINSELA, A. S.; WAITE, T. D. Effect of iron on membrane fouling by alginate in the absence and presence of calcium. **Journal of Membrane Science**, v. 497, p. 289–299, 2016.

YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass. **Bioresource Technology**, v. 78, n. 3, p. 243–249, 2001.

YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T.; CHEN, M. A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. **Adsorption Science & Technology**, v. 19, n. 1, p. 25–43, 2001.

YANG, K.; XING, B. Adsorption of Organic Compounds by Carbon Nanomaterials in Aqueous Phase: Polanyi Theory and Its Application. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 10, p. 5989–6008, 2010.

YOON, Y. H.; NELSON, J. H. Application of Gas Adsorption Kinetics. I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 45, n. 8, p. 509–516, 1984.

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.

ZHOU, P.; ZHAO, Y.; ZHAO, Z.; CHAI, T. Source mapping and determining of soil contamination by heavy metals using statistical analysis, artificial neural network, and adaptive genetic algorithm. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 4, p. 2569–2579, 2015.

APÊNDICE I

A velocidades superficial, u_0 (m/s) pode ser calculada pela Equação A1, na qual Q representa a vazão da solução de entrada (mL/min) e A se refere à área transversal da coluna (cm^2), determinada pela Equação A2 Nesta, D (cm) representa o diâmetro da coluna, considerando um formato cilíndrico.

$$u_0 = \frac{Q}{A} \quad (A1)$$

$$A = \frac{\pi}{4} D^2 \quad (A2)$$

Como a solução metálica flui através dos espaços vazios do leito, pode-se calcular a velocidade intersticial, u_i (mL/min) através da Equação A3, onde ε_p representa a porosidade da coluna.

$$u_i = \frac{u_0}{\varepsilon_p} \quad (A3)$$

Desta forma, o tempo estequiométrico teórico, t_s (min), pode ser calculado pela Equação A4, considerando a velocidade intersticial:

$$t_s = \frac{h_L}{u_i} \left[1 + \left(\frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} \right) \left(\frac{q_f}{C_0} \right) \right] \quad (A4)$$

Na qual,

h_L : altura do leito (cm);

C_0 : concentração da solução de entrada (mmol/L);

q_f : capacidade máxima de adsorção predita por Langmuir (q_{max}) ou Freundlich (K_F) (mmol/g).

APÊNDICE II

As Equações A5 e A6 fornecem os valores de R^2 e DMR , dentro das quais, N se refere ao número de pontos experimentais, enquanto $q_{i,exp}$ e $q_{i,calc}$ (mmol/g) representam as capacidades de adsorção experimental e predita, respectivamente (GARCIA-REYES; RANGEL-MENDEZ, 2010).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (q_{i,calc} - q_{i,exp})^2}{\sum_{i=1}^N (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,med})^2} \quad (A5)$$

$$DMR = \left(\frac{\sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{i,calc} - q_{i,exp}}{q_{i,exp}} \right|}{N} \right) 100 \quad (A6)$$

O critério corrigido de Akaike ($AICc$) e peso de Akaike (w) foram calculados a partir das Equações A7 e A8, onde R representa o número de modelos avaliados, p é o número de parâmetros, e $\Delta AICc_i$ é a diferença entre o valor de $AICc_i$ calculado para cada modelo i e o menor valor obtido no conjunto avaliado (Equação A9) (BONATE, 2006).

$$AICc = N \ln \left(\frac{\sum_{i=1}^N (q_{i,exp} - q_{i,calc})^2}{N} \right) + 2p + \left(\frac{2p(p+1)}{N-p-1} \right) \quad \text{para } \frac{N}{p} < 40 \quad (A7)$$

$$w_i = \frac{\exp(-0,5\Delta AICc_i)}{\sum_{i=1}^R \exp(-0,5\Delta AICc_i)} \quad (A8)$$

$$\Delta AICc_i = AICc_i - AICc_{min} \quad (A9)$$

Porcentagem Atômica (%At.)

A porcentagem atômica (%At.) dos elementos foi calculada pela Equação A10, que leva em consideração fator de sensibilidade dos mesmos, S_i (“Relative Sensitive Factor” em inglês, R.S.F.). Na equação, I_i representa a área dos picos de cada elemento.

$$\%At_i = 100 \left(\frac{\frac{I_i}{S_i}}{\left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{I_n}{S_n} \right) \right]} \right) \quad \text{para } i = 1, 2, 3, \dots, n \text{ elementos} \quad (A10)$$

APÊNDICE III

Na Tabela A1 estão sumarizadas as composições de três águas analisadas na etapa inicial do estágio de pesquisa do autor desta tese no RePSeM/IPHC/Unistra. As águas foram coletadas na rede pluvial da cidade, entretanto as amostras denominadas A(5) e A(6) foram coletadas na região central, enquanto a A(7) tem origem na rede de captação de água da chuva em auto estradas.

Tabela A1: Composição de águas reais analisadas no RePSeM/IPHC/Unistra.

Componentes (mg/kg ou ppm)	Amostras de água \pm SD		
	A(5)	A(6)	A(7)
Ag	-	-	-
Al	< 0,1*	< 0,1*	0,04 \pm 0,00
As	0,22* \pm 0,01	0,37* \pm 0,01	-
B	-	-	0,17 \pm 0,00
Ca	8,01 \pm 0,09	15,43 \pm 0,09	59,2 \pm 1,05
Cd	0,19* \pm 0,00	0,27* \pm 0,01	-
Co	0,05* \pm 0,00	0,15* \pm 0,01	-
Cr	0,23* \pm 0,01	0,48* \pm 0,06	-
Cu	1,48* \pm 0,01	0,90* \pm 0,01	-
Fe	0,03 \pm 0,00	1,82 \pm 0,02	0,28 \pm 0,00
K	1,08 \pm 0,01	0,76 \pm 0,01	20,6 \pm 0,10
Li	-	-	-
Mg	0,38 \pm 0,00	0,98 \pm 0,01	9,72 \pm 0,06
Mn	< 0,02	0,07 \pm 0,00	0,25 \pm 0,00
Na	0,22 \pm 0,00	0,58 \pm 0,01	53,0 \pm 0,84
Ni	1,13* \pm 0,02	1,20* \pm 0,03	-
P	< 0,2	< 0,2	8,61 \pm 0,18
Pb	0,13* \pm 0,00	0,52* \pm 0,01	-
S	0,15 \pm 0,01	0,36 \pm 0,01	6,42 \pm 0,09
Si	0,38 \pm 0,01	1,92 \pm 0,02	7,40 \pm 0,12
Sr	< 0,02	0,02	0,02 \pm 0,00
Zn	119,7* \pm 0,5	93,9* \pm 0,5	0,18 \pm 0,00

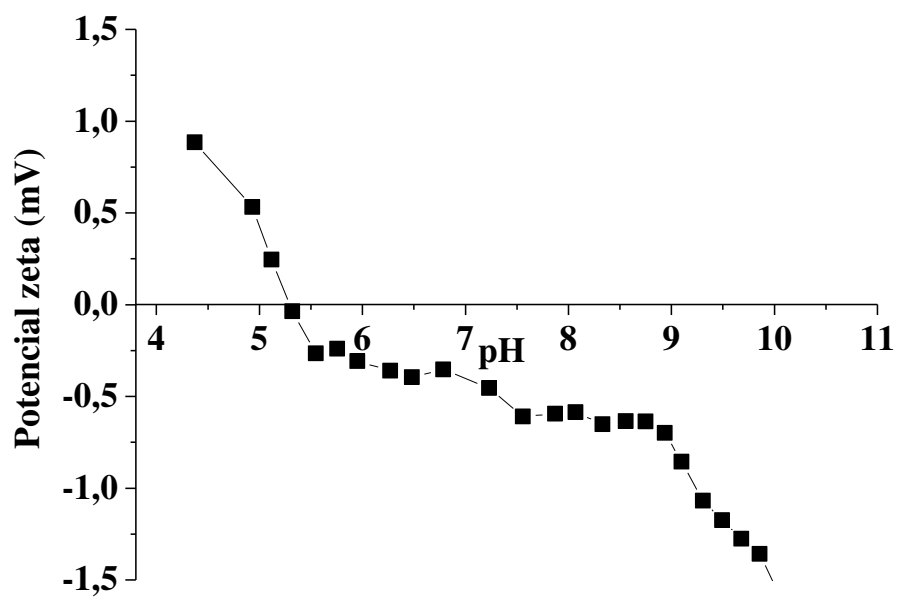
*Concentrações em $\mu\text{g}/\text{kg}$ ou ppb (analisadas por ICP-MS).

A Tabela A2 apresenta os valores consideráveis aceitáveis em águas para consumo de acordo com as normas estabelecidas pela Organização Mundial da Saúde, OMS (WHO, 2017).

Tabela A2: Valores estabelecidos pela OMS.

Componentes	Concentração
Ag	0,002 mg/L (2 µg/L)
Al	0,1 – 0,2 mg/L
As	0,01 mg/L (10 µg/L)
B	2,4 mg/L (2400 µg/L)
Cd	0,003 mg/L (3 µg/L)
Cr total	0,05 mg/L (50 µg/L)
Cu	2 mg/L (2000 µg/L)
Ni	0,07 mg/L (70 µg/L)
Pb	0,01 mg/L (10 µg/L)
Zn	3 mg/L (3000 µg/L)

ANEXO

Figura A1: Potencial zeta do resíduo da extração de alginato (RES).

Fonte: Adaptado de Moino *et al.*, (2019).