

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

ANA BEATRIZ SOARES AGUIAR

**APLICAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS NO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO DE
ZINCO**

Poços de Caldas/MG

2021

ANA BEATRIZ SOARES AGUIAR

**APLICAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS NO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO DE
ZINCO**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia Ambiental pelo Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Alfenas. Linha de pesquisa: Tratamento de Efluentes. Orientadora: Prof^a. Dr^a Renata Piacentini Rodriguez.

Poços de Caldas/MG

2021

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

Aguiar, Ana Beatriz Soares.

A283a Aplicação de modelos cinéticos no processo de biossorção de zinco / Ana Beatriz Soares Aguiar. -- Poços de Caldas/MG, 2021.
61 f. –

Orientador(a): Renata Piacentini Rodriguez.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) –
Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2021.
Bibliografia.

1. Adsorção. 2. Zinco. 3. Metais. I. Rodriguez, Renata Piacentini.
II. Título.

CDD – 628.1

ANA BEATRIZ SOARES AGUIAR

**APLICAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS NO PROCESSO DE BIODSORÇÃO DE
ZINCO**

A banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia Ambiental pelo Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Alfenas.

Aprovada em: 08 de março de 2021



Prof. (a) Dr. (a) Renata Piacentini Rodriguez
Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Prof. (a) Dr. (a) Tânia Regina Giraldi
Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Prof. (a) Dr. (a) Juliana Kawanishi Braga
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por toda sabedoria e por estar sempre guiando minha trajetória. Agradeço à minha mãe, Leidna, por todos os conselhos e por sempre me apoiar em minhas decisões, ao meu pai, Didi, pela confiança, à minha irmã, Ana Luísa, pelo carinho e entusiasmo e ao meu noivo, Luiz Otávio, por todo amor e companheirismo.

Agradeço à minha orientadora Renata pela disposição, paciência e orientação, sem dúvida você é uma inspiração como mulher, mãe e profissional. Você foi muito importante para o meu desenvolvimento profissional e científico. Obrigada por todos os ensinamentos.

À professora Giselle, por ter me ajudado a trilhar o caminho até o mestrado e me orientando durante a minha graduação, agradeço a você Gi, por todo apoio e carinho. Você foi uma peça chave na minha caminhada pela carreira acadêmica.

À Gabriela, minha parceira de pesquisa, por todo companheirismo, paciência e disposição. Você foi muito importante para o desenvolvimento desse trabalho, e fez os nossos dias no laboratório mais divertidos.

Ao professor Sergio por sempre estar disposto em ajudar, pela paciência e pelo conhecimento compartilhado.

Ao professor Gian por disponibilizar o espectro de absorção atômica, à Juliana e ao Adriano pelas orientações e por acompanharem de perto todo o projeto e sempre estarem dispostos a auxiliar nas dúvidas diárias.

Aos demais professores do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia Ambiental que sempre se mostraram disponíveis em ensinar e compartilhar seus conhecimentos.

Aos meus amigos e parceiros de laboratório: Nathália, Gabi, Irina, Letícia, Bárbara, Marcos, Amanda, Gabriel e Vitor.

Aos técnicos e auxiliares administrativos, agradeço pelo conhecimento e auxílio durante todo o mestrado.

Agradeço aos meus familiares e amigos que mesmo de longe sempre me incentivaram a ir atrás dos meus sonhos. O apoio de cada um de vocês foi muito importante para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Também agradeço à UNIFAL por ter me acolhido nesses 8 anos de muita alegria e aprendizado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

O acúmulo de zinco assim como de diversos outros metais no meio ambiente é prejudicial à natureza e à saúde humana. O zinco presente em altas concentrações no organismo humano pode ser responsável por alterações no funcionamento de órgãos e sistemas. Dentre as principais fontes antropogênicas desse metal, estão as atividades agrícolas e industriais. A adsorção utilizando materiais biológicos como adsorventes (biossorção) tem apresentado resultados satisfatórios para remoção de metais. Dessa forma, a modelagem cinética é essencial para direcionar os estudos de biossorção, uma vez que, o equacionamento e a interpretação dos resultados auxiliam na determinação da taxa de remoção de soluto, na estimativa do mecanismo de adsorção e no dimensionamento de reatores e sistemas de tratamento de efluentes. Diferentes modelos cinéticos de adsorção são descritos na literatura, entre eles, modelo de pseudo primeira ordem, modelo de pseudo segunda ordem, modelo de Weber e Morris e modelo de Elovich, os quais foram utilizados nesse projeto. A metodologia do trabalho foi dividida em duas fases. A primeira baseou-se em um estudo experimental de um sistema de biossorção de zinco avaliando o desempenho de uma biomassa anaeróbia no seu formato granular e em pó e posteriormente a aplicação do estudo cinético sob o sistema. A segunda fase consistiu na aplicação da modelagem cinética em outros sistemas de biossorção de zinco por meio do levantamento de estudos publicados na literatura. Dessa forma, foi possível avaliar diferentes sistemas de biossorção de zinco, por meio da aplicação de diferentes modelos cinéticos, assim como a determinação dos parâmetros cinéticos e a identificação do modelo cinético que melhor representou os dados experimentais. Avaliando os parâmetros e o coeficiente de regressão linear (R^2), os dados cinéticos foram melhor descritos pelo modelo de pseudo segunda ordem, onde o sistema de biossorção é baseado em reações químicas e a etapa limitante do processo se deve à sorção química.

Palavras-chave: Adsorção. Zinco. Cinética de adsorção. Metais. Biossorventes.

ABSTRACT

The accumulation of zinc as well as several other metals in the environment is harmful to nature and human health. The zinc present in high concentrations in the human organism may be responsible for changes in the functioning of organs and systems. Among the main anthropogenic sources of this metal are agricultural and industrial activities. The adsorption using biological materials as adsorbents (biosorption) has shown satisfactory results for metal removal. Thus, kinetic modeling is essential to direct biosorption studies, since the equation and interpretation of results help in determining the rate of solute removal, in estimating the adsorption mechanism and in the design of reactors and systems of wastewater treatment. Different kinetic models of adsorption are described in the literature, among them, pseudo first order model, pseudo second order model, Weber and Morris model and Elovich model, which were used in this project. The work methodology was divided into two phases. The first was based on an experimental study of a zinc biosorption system evaluating the performance of an anaerobic biomass in its granular and powder form and subsequently the application of the kinetic study under the system. The second phase consisted of the application of kinetic modeling in other zinc biosorption systems by surveying studies published in the literature. Thus, it was possible to evaluate different zinc biosorption systems, through the application of different kinetic models, as well as the determination of kinetic parameters and the identification of the kinetic model that best represented the experimental data. Evaluating the parameters and the linear regression coefficient (R^2), the kinetic data were better described by the pseudo second order model, where the biosorption system is based on chemical reactions and the limiting step of the process is due to chemical sorption.

Keywords: Adsorption. Zinc. Adsorption kinetics. Metals. Biosorbents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática das etapas no processo de bioadsorção	23
Figura 2 - Fluxograma das principais etapas da metodologia desse trabalho	32
Figura 3 - Equipamento de espectrometria de absorção atômica por chama	35
Figura 4 - Capacidade de adsorção do zinco em função do tempo para biomassa granular e para biomassa em pó.....	39
Figura 5 - Capacidade de adsorção do zinco em função do tempo para os bioadsorventes BMA2, SMAs2, BMD e SMDe	40
Figura 6 - Capacidade de adsorção do zinco em função do tempo para os bioadsorventes <i>Candida tropicalis</i> e <i>Novosphingobium nitrogenifigens</i>	41
Figura 7 - Capacidade de adsorção do zinco em função do tempo para a alga <i>Spirogyra</i> sp. e para as folhas, caule e raiz da planta <i>Reynoutria japonica</i>	42
Figura 8 - Capacidade de adsorção do zinco em função do tempo para biomassa seca de alface de água (<i>Pistia stratiotes</i>)	43
Figura 9 - Capacidade de adsorção do zinco em função do tempo para bioresíduos secos.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões e valores orientados em relação ao teor de zinco no meio ambiente.....	14
Tabela 2 - Condições experimentais para o desenvolvimento do processo de bio sorção de zinco	34
Tabela 3 - Principais parâmetros e características de estudos de bio sorção de zinco.....	37
Tabela 4 - Remoção máxima e tempo de equilíbrio para os bio sorventes avaliados.....	45
Tabela 5 - Valores dos parâmetros obtidos pelo modelo cinético de pseudo primeira ordem .	48
Tabela 6 - Valores dos parâmetros obtidos pelo modelo cinético de pseudo segunda ordem .	49
Tabela 7 - Valores dos parâmetros obtidos pelo modelo cinético de Weber e Morris.....	52
Tabela 8 - Valores dos parâmetros obtidos pelo modelo cinético de Elovich.....	54

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVO	12
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1	ZINCO: OCORRÊNCIA E CONTAMINAÇÃO	13
3.2	MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO METAIS	14
3.3	BIOSSORÇÃO	16
3.4	VARIÁVEIS QUE INTERFEREM NO PROCESSO DE BIOSORÇÃO	19
3.5	PROPRIEDADES DE BIOSORÇÃO DOS BIOSORVENTES	21
3.6	CINÉTICA DO PROCESSO DE BIOSORÇÃO	22
3.7	EQUACIONAMENTO CINÉTICO	24
3.7.1	Modelo Pseudo Primeira Ordem	24
3.7.2	Modelo Pseudo Segunda Ordem	25
3.7.3	Modelo de Weber e Morris	26
3.7.4	Modelo de Elovich	27
3.8	APLICAÇÕES DO PROCESSO DE BIOSORÇÃO DE ZINCO.....	28
3.8.1	Artigo 1 (Pereira, 2008)	28
3.8.2	Artigo 2 (Palumbo et al., 2013)	29
3.8.3	Artigo 3 (Melčáková; Růžovič, 2010)	30
3.8.4	Artigo 4 (Rodrigues et al., 2017)	30
3.8.5	Artigo 5 (Norton; Baskaran; Mckenzie, 2004)	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1	ETAPA 1 – DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL: ESTUDO CINÉTICO DA BIOSORÇÃO DE ZINCO	33
4.1.1	Biossorvente	33
4.1.2	Solução de adsorvato	34
4.1.3	Procedimento experimental	34

4.1.4	Determinação da concentração de metais: Espectro de absorção atômica	35
4.1.5	Obtenção dos dados experimentais para realização do estudo cinético.....	36
4.2	ETAPA 2 - DESENVOLVIMENTO TEÓRICO: ESTUDO CINÉTICO DA BIOSSORÇÃO DE ZINCO.....	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	REMOÇÃO DO ÍON Zn^{2+}.....	39
5.2	ANÁLISE CINÉTICA PARA O ÍON Zn^{2+}	47
5.2.1	Modelo de pseudo primeira ordem.....	47
5.2.2	Modelo de pseudo segunda ordem.....	49
5.2.3	Modelo de Weber e Morris.....	52
5.2.4	Modelo de Elovich.....	54
6	CONCLUSÕES	56
	REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de algumas atividades industriais e agrícolas geram diversos benefícios econômicos e sociais. Contudo, o acelerado crescimento desses setores ocasiona problemas ambientais, entre eles, o aumento da concentração de metais na natureza. As atividades de mineração, metalurgia, processamento do metal e produção agrícola são as principais responsáveis por aumentar a concentração de metais no solo e na água, acarretando problemas na esfera ambiental (BURAKOV et al., 2018).

O zinco apresenta-se naturalmente na natureza, contudo as atividades antropogênicas são responsáveis pelo aumento da concentração desse metal no meio ambiente, sendo as principais ocorrências de zinco derivadas de indústrias de galvanoplastia, produção de tintas, baterias, cosméticos, borracha, plástico, produtos farmacêuticos e efluentes derivados da mineração. Esse metal, em altas concentrações no organismo humano pode ocasionar problemas à saúde devido a sua toxicidade (SEN; GOMEZ, 2011).

Diante disso, nos últimos anos, a busca por técnicas mais eficientes e econômicas voltadas para remoção e recuperação de metais presentes na natureza tem crescido. Entre os principais tipos de tratamento têm-se: precipitação química, adsorção, troca de íons, tecnologias de membrana e eletroquímica. Todas essas técnicas apresentam vantagens e desvantagens em diferentes aspectos. No entanto, as técnicas que ofereçam uma melhor relação custo/benefício e menor geração de lodo residual são mais atraentes (PAGNANELLI; CRUZ VIGGI; TORO, 2010).

Entre essas técnicas, outras vertentes surgiram em busca de tornar o processo mais vantajoso, como por exemplo, a técnica de biossorção. Esta é derivada do processo de adsorção e consiste na aderência de contaminantes (metal, nesse caso), na superfície ou no interior de um material sólido, o qual é utilizado como adsorvente do processo. No processo de biossorção, a aderência de contaminantes ocorre em uma matriz biológica, onde o adsorvente é derivado de componentes biológicos (biossorvente), podendo ser de origem microbiana, vegetal e animal fazendo com que o processo seja uma alternativa ambientalmente vantajosa (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

Para garantir a eficiência de um sistema de biossorção algumas variáveis precisam ser monitoradas e avaliadas de acordo as principais características de cada processo, além do controle dos principais parâmetros operacionais, como concentração (adsorvato e adsorvente),

pH e temperatura, além da especificidade do biossorvente em relação ao íon metálico (HADIANI et al., 2018).

A identificação do mecanismo de sorção, o qual é avaliado por meio de modelos cinéticos, fornece informações como, a velocidade que o processo ocorre, o tempo necessário para remoção dos contaminantes e a capacidade máxima de adsorção pelo adsorvente. A cinética é desenvolvida a partir de modelos matemáticos, como o modelo pseudo primeira ordem, modelo pseudo segunda ordem, modelo de Weber e Morris (difusão intrapartícula) e modelo de Elovich. A escolha do modelo cinético que melhor representa o sistema é realizada por meio de um estudo de correlação dos dados experimentais com o modelo aplicado (FEBRIANTO et al., 2009).

Nesse contexto, este estudo teve como objetivo realizar a modelagem cinética do processo de adsorção do zinco em diversos biossorventes mediante ajuste de dados experimentais obtidos neste trabalho e disponíveis na literatura por meio da aplicação de diferentes modelos matemáticos.

2 OBJETIVO

O principal objetivo do trabalho foi avaliar diferentes processos de biossorção de zinco, por meio da aplicação de modelos cinéticos matemáticos lineares.

Sendo os objetivos específicos:

- a) Avaliar a remoção de íons zinco (II) de cada sistema de biossorção por meio do potencial de sorção de cada biossorvente;
- b) Avaliar os modelos de pseudo primeira ordem, modelo de pseudo segunda ordem, modelo de Weber e Morris e modelo de Elovich e determinar os parâmetros cinéticos de cada modelo para todos os sistemas de biossorção de zinco avaliados;
- c) Identificar o modelo cinético que melhor descreva o sistema de biossorção, de acordo com a análise do coeficiente de regressão linear.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ZINCO: OCORRÊNCIA E CONTAMINAÇÃO

Os metais são encontrados naturalmente no meio ambiente, porém, em função das atividades antropogênicas, os seus ciclos biogeoquímicos sofreram mudanças. O acúmulo de metais na natureza é altamente prejudicial à saúde humana, à água e ao solo. Quando o metal penetra em um organismo ele é capaz de bloquear as atividades vitais e alterar funções metabólicas importantes para o seu desenvolvimento (REHMAN et al., 2018).

As principais fontes de metais em águas residuárias acontecem em virtude de causas naturais e antropogênicas, a primeira devido às atividades como, erosão no solo, atividades vulcânicas e intemperismo de rochas e minerais, já a última, em decorrência do processamento do metal, como em atividades agrícolas, atividades industriais, disposição inadequada em aterros sanitários, entre outros. Efluentes contendo zinco são decorrentes principalmente da fabricação de ligas, como o latão e o bronze, de processos de galvanização e da produção de tintas, borracha, plásticos, cosméticos e produtos farmacêuticos (BURAKOV et al., 2018; SEN; GOMEZ, 2011).

O zinco em concentrações adequadas é um elemento essencial para funções biológicas do organismo, ele atua como elemento estrutural conferindo estabilidade as proteínas e também como co-fator catalítico para diversas enzimas. Contudo, em altas concentrações pode ocasionar problemas como, náusea, anemia, prejudicar o pâncreas e a inibição da cadeia de transporte de elétrons (SALIH; GHOSH, 2018; SEDLAKOVA-KADUKOVA et al., 2019).

O corpo humano pode entrar em contato com metais por meio do consumo de alimentos contaminados, através da água ingerida ou pelo ar (REHMAN et al., 2018). No Brasil, o teor de zinco deve ser controlado por órgãos ambientais, os quais estabelecem limites de concentração que não afetem a natureza e a saúde da população. A Tabela 1 indica os valores determinados pelas resoluções vigentes.

Tabela 1 - Padrões e valores orientados em relação ao teor de zinco no meio ambiente

Meio	Concentração	Observação	Referência
Água potável	5 mg/L	VMP (Padrão organoléptico de potabilidade)	(BRASIL, 2011)
	5 mg/L	VMP (consumo humano)	
Água subterrânea	24 mg/L	VMP (dessedentação de animais)	(CONAMA, 2008)
	2 mg/L	VMP (irrigação)	
	5 mg/L	VMP (recreação)	
Água doce ¹	0,18 mg/L	VM (classes 1 e 2)	(CONAMA, 2005)
	5 mg/L	VM (classe 3)	
Água salina ¹	0,09 mg/L	VM (classes 1 e 2)	(CONAMA, 2005)
	0,12 mg/L	VM (classe 2)	
Efluente	5 mg/L	VM (Padrão de lançamento)	(CONAMA, 2011)

Fonte: CETESB, (2012, p. 02).

¹ Zinco Total; VMP = Valor Máximo Permitido; VM = Valor Máximo.

3.2 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO METAIS

Os métodos, atualmente, mais utilizados no tratamento de efluente contendo metais são abióticos e se baseiam em técnicas como precipitação química, adsorção, troca iônica, tecnologias de membrana e eletroquímica. Contudo, grande parte dessas tecnologias são caras e geram elevada quantidade de lodo residual (PAGNANELLI; CRUZ VIGGI; TORO, 2010).

O método de precipitação química é, atualmente, uma das metodologias mais aplicadas para o tratamento de águas residuais contendo íons metálicos, por ser um processo simples, econômico e seguro. A técnica consiste na solubilização dos íons metálicos que posteriormente são precipitados na forma de hidróxido metálico devido à presença de um agente precipitante. A técnica já foi aplicada para remoção dos cátions de Zn (II), Cd (II) e Mn (II) em elevadas concentrações, contudo, em alguns casos onde os íons metálicos encontram-se em baixas concentrações (inferior a 5 mg/L) é necessário aplicar um tratamento sequencial para atender os padrões ambientais. Além disso, o método utiliza grande quantidade de produtos químicos, portanto, há maior geração de lodo residual, o qual requer tratamento e destinação final (KURNIAWAN et al., 2006).

A remoção por adsorção se baseia nos princípios da adsorção física e/ou da adsorção química. O primeiro tipo ocorre quando o adsorvato se liga na interface do adsorvente através de interações e forças de van der Waals, enquanto o segundo tipo se dá devido a ligações químicas (BURAKOV et al., 2018). Dessa forma, a remoção de metais consiste na aderência física ou na ligação química dos íons metálicos à superfície do adsorvente. Essa metodologia é bastante aplicada por ser um processo eficiente, de operação fácil e simples e que permite a recuperação e reprocessamento do adsorvente (ASGHER, 2012). A técnica de adsorção é utilizada, principalmente, com intuito de separar e/ou purificar uma substância específica. Os materiais mais comumente utilizados como adsorventes são carvão ativado, resíduos sólidos industriais e agrícolas, zeólitos e materiais argilosos (BURAKOV et al., 2018; PEREIRA, 2008).

A troca iônica é outra técnica aplicada para remoção de metais e ocorre quando uma substância implantada no sistema é capaz de remover os íons metálicos e disponibilizar ao sistema outros íons que possuam mesma carga. Essa substância também conhecida como resina, pode ser de origem natural, como o zeólito, ou de origem sintética. Após ligar-se a resina, o metal é removido por meio de reagentes adequados (KURNIAWAN et al., 2006).

A tecnologia de filtração por membrana é aplicada como tratamento para diversos tipos de efluentes, envolvendo tanto a remoção de compostos orgânicos quanto inorgânicos, como os metais. O método de filtração por membrana adotado depende do tamanho da partícula a ser filtrada, sendo as técnicas mais conhecidas a ultra filtração, nano filtração e osmose reversa (KURNIAWAN et al., 2006). Todas apresentam uma elevada eficiência na remoção de metais e entre elas, a osmose reversa e a nano filtração apresentam maior custo, devido ao elevado custo das membranas utilizadas no processo (MUNGRAY; KULKARNI; MUNGRAY, 2012).

Outro método que pode ser aplicado é a eletrodialise, que consiste em uma metodologia de membrana que atua devido a uma variação no potencial elétrico, ocasionando uma troca iônica, por meio de corrente elétrica que é responsável pela separação de cátions e ânions. Essa técnica é utilizada para remoção de diversos metais como cobre, cromo, chumbo, zinco, níquel e prata. A eletrodialise se caracteriza por ser um processo que utiliza pequena quantidade de produtos químicos e possui elevada recuperação de água (GHERASIM; KŘIVČÍK; MIKULÁŠEK, 2014). No entanto, apresenta elevado custo operacional e alto consumo de energia (KURNIAWAN et al., 2006).

As tecnologias de adsorção em carvão ativado, troca iônica e de membrana são métodos que necessitam de maiores recursos financeiros, principalmente, quando a geração de água

residual é elevada e a concentração de contaminantes é baixa, não sendo viáveis para o tratamento em grande escala (HADIANI et al., 2018).

Por outro lado, os métodos de tratamento bióticos vêm ganhando maior destaque, pois apresentam menor custo e menor geração de lodo residual. Existem muitos casos, onde o tratamento biológico realizado em efluentes contendo metais ocorre em biorreatores, onde as reações ocorrem com intuito de remover os contaminantes metálicos, a partir da bioprecipitação, biossorção em materiais orgânicos ou materiais biológicos, entre outros (PAGNANELLI; CRUZ VIGGI; TORO, 2010).

A bioprecipitação mais relatada na literatura para o tratamento de águas residuárias contendo metais ocorre por meio da utilização de bactérias redutoras de sulfato (BRS). A técnica consiste na redução do sulfato presente no meio a sulfeto, que reage com os íons metálicos que são precipitados na forma de sulfetos metálicos (FANG et al., 2011).

A metodologia de biossorção de metais baseia-se na ligação ou interação dos íons metálicos a grupos funcionais presentes na superfície do biossorvente. Existem diversos materiais biológicos que podem ser utilizados como biossorventes, sendo eles de origem microbiana, vegetal ou animal. Comparativamente às outras técnicas disponíveis, a biossorção apresenta-se com uma proposta promissora em função do baixo custo e alta eficiência (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

3.3 BIOSSORÇÃO

A palavra sorção pode ser derivada do processo de absorção ou adsorção. A técnica de absorção consiste na incorporação de um componente em um estado físico diferente da superfície a qual a substância é capturada. Já na adsorção o processo se dá por meio da adesão de uma substância na superfície de um componente sólido. A adsorção envolve aspectos de transferência de massa, onde materiais sólidos são capazes de concentrar substâncias que estejam em estado líquido ou gasoso, permitindo assim que ocorra a separação dos componentes desses fluidos. A espécie que se acumula na interface do material sólido é denominada de adsorvato e a superfície sólida onde o adsorvato se acumula é denominado de adsorvente (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013; NASCIMENTO et al., 2014).

A adsorção pode ser classificada de acordo a natureza das forças envolvidas no processo, sendo a adsorção física caracterizada por uma interação relativamente fraca (forças de Van der

Waals) entre o adsorvato e a superfície do adsorvente e a adsorção química caracterizada pela troca ou partilha de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente. A adsorção química ocorre de maneira altamente específica. Já a adsorção física ocorre de maneira inespecífica (NASCIMENTO et al., 2014).

A biossorção é uma técnica originada a partir dos princípios da adsorção e se baseia na utilização de adsorventes de origem biológica, caracterizando-se como um processo de baixo custo operacional, baixa geração de lodo e alta eficiência, o que possibilita o tratamento de efluentes diluídos (SOUZA, 2019). O processo de biossorção de metais ocorre de maneira rápida através da ligação dos íons metálicos aos grupos funcionais presentes na superfície do biossorvente. Os principais parâmetros que influenciam o sistema são pH, temperatura, tamanho das partículas do biossorvente e o estado de equilíbrio do meio (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

O processo de biossorção apresenta inúmeras vantagens em relação aos métodos convencionais por utilizar materiais renováveis naturalmente abundantes e de baixo custo, possuir capacidade para tratar grandes volumes com uma rápida cinética, elevada seletividade em termos de remoção e recuperação de metais, capacidade de lidar com vários metais e resíduos mistos, baixo investimento e baixo custo operacional (ABBAS et al., 2014).

De acordo com Volesky (2003), um projeto atualizado e detalhado sobre o processo de sorção é capaz de prever o desempenho do sistema. Para isso é necessário obter dados básicos sobre o processo de equilíbrio, informações sobre o sorvato, conhecimento em relação ao mecanismo de captação do sorvato, informações sobre a transferência de massa do sorvente e conhecimento sobre o fluxo do mecanismo de adsorção.

A biossorção de íons metálicos pode ser classificada de acordo com a localização do metal no final do tratamento. Por exemplo, na biossorção intracelular os metais são adsorvidos no interior da membrana celular do biossorvente. A biossorção na superfície celular ocorre quando os íons metálicos se ligam a superfície celular do biossorvente por meio de uma interação físico-química. E por último, tem-se a precipitação extracelular, essa ocorre quando a captação do metal é assimilada entre a superfície celular e o meio aquoso (FREITAS; SILVA; VIEIRA, 2019).

De maneira geral, o biossorvente escolhido no sistema deve apresentar baixo custo e ser capaz de realizar o processo de biossorção com alta eficiência e velocidade. Existe uma série de materiais biológicos que podem ser utilizados para remoção de íons metálicos, assim como outros poluentes. Os biossorventes podem ser classificados de acordo sua origem, como microbiana, vegetal e animal. E são os grupos funcionais constituintes do biossorvente

responsáveis pela adesão dos contaminantes e metais (HADIANI et al., 2018; HE; CHEN, 2014; MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

Diante disso, diversos estudos relatam como a técnica de biossorção vem sendo aplicada para tratamento de águas residuárias contendo metais utilizando diferentes tipos de biomassa, como fungos, algas e lodos biológicos. Um exemplo é a mistura de biocarvão com lodo de esgoto para redução na concentração de metais como Cd, Pb e Zn e outros compostos poluentes (BOGUSZ; OLESZCZUK; DOBROWOLSKI, 2017).

O biossorvente utilizado no processo deve ser um material biológico de baixo custo que apresente biossorção rápida e eficiente, além disso, deve atender grandes volumes de água e baixas concentrações de metais. Um estudo analisou a eficiência de uma biomassa composta pelo microrganismo *Saccharomyces cerevisiae* gerada a partir de processos alimentícios e de fermentação, para remoção de chumbo (II) e cádmio (II) em baixas concentrações, 65,0 e 62,6 µg/L, respectivamente. As remoções médias foram de 70,3% para o chumbo e de 76,2% para o cádmio (HADIANI et al., 2018).

Outro exemplo, foi a utilização do bagaço de cana como biossorvente, devido a sua abundância, custo, efetividade e biodegradabilidade. O bagaço de cana à base de celulose pode ser modificado estruturalmente com intuito de aumentar a capacidade de adsorção dos metais Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , os autores do estudo identificaram que a adsorção dos íon ocorreu devido aspectos de coordenação, troca iônica e associação eletrostática (WANG et al., 2017).

Os biossorventes também podem ser divididos em duas categorias: biomassa ativa e biomassa inativa. A biomassa inativa é quimicamente mais estável que a biomassa ativa, em contrapartida, a última possui mais pontos de ligação para aderência do metal, ou seja, um maior poder de interação, uma vez que quando as células da biomassa são inativadas, elas podem perder grupos funcionais durante o processo de inativação (CHANG; LAW; CHANG, 1997). Porém, quando se utiliza uma biomassa ativa, o sistema está suscetível a problemas como a toxicidade causada pelos metais e, além disso, exige um maior controle nas condições do meio devido a sobrevivência dos microrganismos (UTGIKAR et al., 2000).

Segundo Ahluwalia; Goyal (2007), a biomassa metabolicamente inativa é capaz de aderir mais facilmente aos íons metálicos devido sua composição química e a eliminação da necessidade de manter as condições do meio para o desenvolvimento e crescimento dos microrganismos.

A biomassa inativa, também conhecida por biomassa morta, tem mostrado ser mais eficiente na remoção de metais que a biomassa viva. A primeira pode ser utilizada tanto no aspecto granular ou em formato de pó. Contudo, sabe-se que a biomassa em pó pode trazer

algumas desvantagens devido a maior dificuldade em separar os componentes após o tratamento, maior perda de massa e as partículas menores podem dificultar o uso da biomassa para sistemas contínuos (FREITAS; SILVA; VIEIRA, 2019). Por outro lado, a maior área superficial da biomassa em pó pode resultar numa melhor eficiência do processo.

De acordo Salman et. al. (2014), quando utiliza-se a biomassa ativa, o processo de biossorção ocorre em duas etapas, inicialmente, os íons metálicos aderem-se a superfície do biossorvente através de uma interação com os grupos funcionais presentes na superfície celular e, posteriormente, os metais vão para o interior do biossorvente atravessando a membrana celular. Já na biossorção com biomassa inativa, o processo ocorre de modo passivo e de forma independente ao metabolismo dos microrganismos. A ligação do metal a superfície do biossorvente ocorre por meio de uma complexação, troca iônica ou adsorção física.

Diversos métodos vêm sendo pesquisados com intuito de aumentar a capacidade de biossorção. Eles modificam as propriedades do biossorvente por meio do tratamento físico-químico que atua na superfície celular do mesmo, com o objetivo principal de aumentar o número de sítios de ligação entre os íons metálicos e o biossorvente (ZERAATKAR et al., 2016). Os principais métodos físicos de modificação da superfície são: congelamento, esmagamento, fervura/aquecimento e secagem. As modificações por tratamento químico incluem: polimerização, modificação do local de ligação, lavagem. Os métodos físicos tendem a ser mais simples e econômicos quando comparados com os métodos químicos, no entanto, esses são mais eficientes na otimização da capacidade de biossorção (FREITAS; SILVA; VIEIRA, 2019).

3.4 VARIÁVEIS QUE INTERFEREM NO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO

O processo de adsorção pode ser influenciado por diversos fatores, como as propriedades do biossorvente: área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros e as características químicas dos grupos funcionais presentes na superfície. Além disso, as propriedades do adsorvato também interferem no sistema, como a polaridade da sua superfície (SOUZA, 2019).

Na adsorção de íons metálicos, entre as principais variáveis que podem interferir no processo estão a natureza do biossorvente e as propriedades químicas do meio de adsorção. Fatores como concentração da biomassa, concentração de metais, pH da solução, temperatura,

presença de outros compostos orgânicos e inorgânicos também podem influenciar diretamente na eficiência da bioadsorção (HADIANI et al., 2018).

Utgikar et al. (2000), afirma que entre as variáveis que influenciam o processo de adsorção de metais em um sistema de lodos ativados, os processos físico-químicos, como pH e idade do lodo são os mais determinantes para garantir a eficiência do sistema.

Alguns autores dividem os principais fatores que influenciam o sistema de bioadsorção em três categorias. Primeiro as propriedades físicas e químicas dos íons metálicos, como peso molecular, raio iônico, estado de oxidação, em segundo, as propriedades do bioadsorvente, como a estrutura da superfície celular da biomassa, e, em terceiro, os parâmetros do processo, como pH, temperatura, concentração do bioadsorvente e do sorvato (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

Diversos estudos analisam como os parâmetros do processo podem definir a eficiência do sistema, entre eles, tem-se que o pH é um dos fatores mais importantes no processo de bioadsorção, já que ele interfere na disponibilidade dos sítios de ligação e na atividade dos grupos funcionais presentes na superfície do bioadsorvente. Ele afeta o sistema modificando os sítios ativos do adsorvente, sendo necessário atuar numa faixa ótima que favoreça o processo de adsorção. O pH interfere na capacidade de bioadsorção de íons metálicos, pois ele é um dos principais fatores que influenciam a protonação dos locais de ligação e o grau de ionização dos metais (ASLAN; TOPCU, 2015; HADIANI et al., 2018; SOUZA, 2019).

A temperatura do meio também interfere no processo de bioadsorção, uma vez que ela está diretamente relacionada com a energia cinética da reação, a mobilidade das moléculas, a taxa de difusão intrapartícula, a solubilidade do sistema e com o potencial químico do adsorvato. No caso da bioadsorção de metais, o aumento de temperatura pode otimizar a colisão de íons metálicos com o bioadsorvente e assim aumentar o tamanho dos poros do bioadsorvente melhorando a capacidade de adsorção (ASLAN; TOPCU, 2015; SOUZA, 2019)

Outra característica importante no estudo da bioadsorção é a composição da parede celular dos bioadsorventes, como aqueles constituídos por componentes orgânicos ou outros grupos funcionais que atuam como ligantes na remoção de contaminantes, assim como íons metálicos. Os grupos funcionais mais importantes no processo de bioadsorção são sulfato, amina, fosfato, hidroxila e carboxila (HE; CHEN, 2014).

A concentração de íons metálicos também pode interferir na eficiência do processo de bioadsorção. Baixas concentrações de metais podem ocasionar uma baixa relação entre a concentração de soluto e área superficial disponível, o que deixa o processo inviável. Já em

concentrações mais altas, os sítios ativos de ligação tornam-se escassos, limitando a eficiência do sistema (DAS, 2010).

3.5 PROPRIEDADES DE BIOSSORÇÃO DOS BIOSSORVENTES

O processo de captação de metais por bioissorventes ocorre por meio de interações específicas entre os sítios de ligação presentes na superfície celular e os íons metálicos. Os sítios ativos são caracterizados pela presença de grupos funcionais os quais são responsáveis pela interação, os mesmos podem dissociar-se, gerando uma carga superficial negativa na superfície do bioissorvente, atraindo as espécies metálicas (cátions) e permitindo assim a interação entre eles (TRIPATHI; RAWAT RANJAN, 2015).

Shi et al. (2015), por meio de uma análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR – Fourier-transform infrared spectroscopy) a qual foi realizada em grânulos brutos de um lodo granular anaeróbico derivado de um Reator de Leito de Lodo Anaeróbico Ascendente (UASB – Upflow Anaerobic Sludge Blanket), notou-se que os grupos amina e hidroxila foram os principais responsáveis pelo processo de bioissorção de metal.

Pereira (2008), afirma que bioissorventes a base de fibras vegetais, como bagaço de cana e serragem de madeira, são materiais que podem ser utilizados no processo de bioissorção por apresentarem baixo custo, abundância e capacidade de reaproveitamento. Esses resíduos são constituídos em maiores concentrações por componentes como celulose, hemicelulose e lignina. Além disso, apresentam grupos funcionais como, grupos carboxílicos, carbonilas e hidroxilas. Por apresentarem elevado teor de celulose, as fibras lignocelulósicas podem ser facilmente modificadas quimicamente, onde novos grupos funcionais podem ser ativados concedendo novas propriedades à fibra.

As bactérias, de maneira geral, são organismos abundantes e versáteis e, por isso, muito utilizadas como bioissorventes em sistemas de bioissorção de metais. Elas se destacam nessa função por apresentarem camadas de polissacarídeos e pela presença de alguns grupos funcionais como amino, carboxil, fosfato e sulfato. Já os fungos e as leveduras possuem paredes celulares que formam estruturas complexas e macromoleculares, as quais são compostas por vários tipos de sítios ionizáveis devido a presença de grupos como fosfato e carboxila, proteínas, ligantes contendo nitrogênio e quitina ou quitosana (ABBAS et al., 2014).

As algas também são consideradas bioSORVENTES promissoras, pois apresentam elevada capacidade de sorção e estão disponíveis em grandes quantidades nos mares e oceanos. Os locais de ligação das algas com os metais são preenchidos devido a presença de grupos, como carboxil, amina, imidazol, fosfato, sulfato e hidroxila e também devido as proteínas e açúcares. Nesse caso, a alga *Spirogyra sp.* destaca-se pela proximidade com as plantas terrestres e seus principais componentes são a celulose e a pectina (ABBAS et al., 2014; MELČÁKOVÁ; RŮŽOVIČ, 2010).

Para a planta *Reynoutria japonica*, os principais grupos funcionais identificados por meio de uma caracterização da superfície foram álcoois, fenóis, éteres, ésteres e ácidos (KOUTNÍK; VRÁBLOVÁ; BEDNÁREK, 2020).

O potencial de bioSORÇÃO pela biomassa de alface d'água (*Pistia stratiotes*) está relacionado à presença dos grupos funcionais, como carboxila, proteínas e lignina, responsáveis pela interação do bioSORVENTE com os íons metálicos (RODRIGUES et al., 2017).

Yang et al. (2010), por meio de uma análise FTIR de um lodo residual derivado de um sistema de lodo ativados, identificou que o grupo amida é o principal responsável pela ligação do metal a superfície do bioSORVENTE, pois após o processo de bioSORÇÃO, os resultados do espectro FTIR mostraram uma diminuição na intensidade de banda do grupo amida indicando assim seu efetivo papel na bioSORÇÃO do íon Zn^{2+} . Além disso, o grupo hidróxido também esteve envolvido no processo de ligação entre o zinco e o bioSORVENTE.

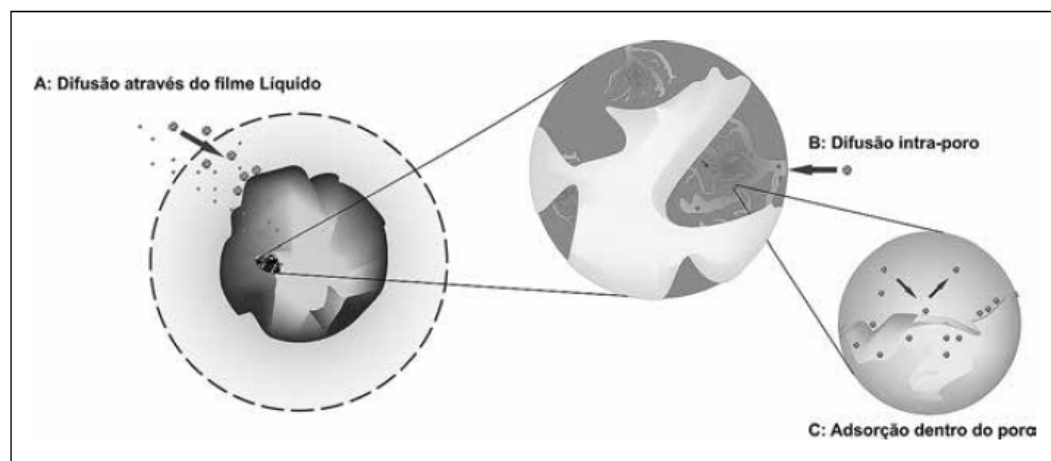
3.6 CINÉTICA DO PROCESSO DE BIORSORÇÃO

A cinética de adsorção é definida como a taxa de remoção de soluto, a qual controla o tempo de residência do adsorvato na interface entre a fase sólida e líquida. O estudo cinético fornece informações sobre o tipo de mecanismo de adsorção e quais são as etapas de controle da velocidade do sistema. Através da modelagem cinética, é possível associar os modelos teóricos com o comportamento experimental através dos parâmetros calculados. Dessa forma, o sistema pode ser otimizado e projetado de forma mais eficiente. Alguns dos modelos cinéticos utilizados para caracterizar o mecanismo de bioSORÇÃO são: Langmuir, pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, Elovich, Crank, Boyd, Bangham, Weber e Morris, volume de poros e difusão superficial (FEBRIANTO et al., 2009; LARGITTE; PASQUIER, 2016).

O processo de adsorção ocorre em três etapas consecutivas: o transporte do adsorvato da solução para superfície externa do adsorvente por difusão da camada limite de líquido, a difusão do adsorvato da superfície externa para a superfície dos poros do adsorvente e a adsorção do adsorvato nos sítios ativos no interior dos poros. Geralmente, a última etapa ocorre de forma mais acelerada que as outras etapas, por isso, os processos de adsorção sólido-líquido tendem a ser controlados pela difusão da camada limite (transferência de massa externa), pela difusão intrapartícula (transferência de massa através dos poros do adsorvente) ou por uma combinação de ambos (FEBRIANTO et al., 2009).

A cinética de adsorção pode ser interpretada como a taxa de remoção do adsorvato em relação ao tempo, isto é, o processo resulta na transferência de massa das partículas do adsorvato presentes no meio aquoso para o interior do adsorvente. A cinética do processo de adsorção pode ocorrer de diferentes maneiras, por transferência de massa externa, a qual ocorre devido a transferência de moléculas do meio aquoso para superfície externa do adsorvente, formando uma fina camada, a qual envolve a partícula do adsorvente. Por difusão no poro ou difusão intrapartícula, a qual ocorre devido à difusão dos compostos presentes no meio fluido para dentro dos poros do adsorvente. E por difusão na superfície, a qual consiste na difusão das substâncias que estão totalmente adsorvidas pela superfície do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). A Figura 1 esquematiza como essas etapas ocorrem durante o processo de adsorção.

Figura 1 - Representação esquemática das etapas no processo de biossorção



Fonte: NASCIMENTO et al. (2014, p. 52).

Portanto, a modelagem cinética do processo de biossorção é realizada com intuito de fornecer informações sobre o sistema como, a etapa de controle do processo e o possível mecanismo de ligação dos metais com o biossorvente. Existem inúmeros modelos matemáticos

disponíveis na literatura, onde são capazes de avaliar e inferir sobre a cinética de bioadsorção (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

A determinação dos parâmetros cinéticos auxilia na otimização do desempenho do mecanismo de adsorção, revela a interação entre as propriedades superficiais com o contaminante, determina a capacidade de sorção do adsorvente e atua no projeto de sistemas de adsorção (LARGITTE; PASQUIER, 2016).

3.7 EQUACIONAMENTO CINÉTICO

Os modelos cinéticos utilizados com intuito de identificar o mecanismo responsável pelo processo de adsorção podem ser classificados em duas categorias: modelos de reação e modelos de difusão (AL-DEGS et al., 2006). Entre os modelos de reação têm-se: modelo de pseudo primeira ordem, de pseudo segunda ordem e modelo de Elovich. Contudo, algumas vezes os dados experimentais não são bem representados por eles e por isso outros modelos são aplicados como, o modelo de Weber e Morris (modelo de difusão). Os modelos de difusão assumem que a difusão intrapartícula é a etapa limitante da taxa de bioadsorção e os modelos de reação consideram que a etapa limitante da taxa de bioadsorção ocorre devido aspectos de quimissorção (LIU; LIU, 2008). Os quatro modelos descritos acima foram avaliados nesse projeto.

3.7.1 Modelo Pseudo Primeira Ordem

A expressão do modelo pseudo 1ª ordem desenvolvida por Lagergren é dada pela Equação 1, a qual é utilizada quando a taxa de adsorção aos sítios de ligação é proporcional ao número de sítios não ocupados no bioadsorvente. Essa expressão é bastante utilizada para sistemas de adsorção em superfícies sólidas imersas em uma solução líquida contendo o soluto (NASCIMENTO et al., 2014; SILVA, 2019).

$$\frac{dq_1}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde: k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira ordem (min^{-1});
 q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de biomassa de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg/g).

Ao integrar a Equação 1 e aplicar as seguintes condições de contorno, $q_t = 0$ e $t = 0$, têm-se a Equação 2:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

Nesse caso, a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira ordem pode ser obtida através do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

3.7.2 Modelo Pseudo Segunda Ordem

A Equação 3 descreve o modelo pseudo segunda ordem. Ele é utilizado quando a taxa de ocupação dos sítios do adsorvente é proporcional ao quadrado do número de locais não ocupados (KUMAR; GAUR, 2011; NASCIMENTO et al., 2014):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Onde: k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem (g/mg.min), q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de biomassa de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg/g).

Ao integrar a Equação 3 do mesmo modo à Equação 1, resulta-se na Equação 4:

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (4)$$

E ao linearizar a Equação 4, tem-se a Equação 5:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

A constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem e a quantidade adsorvida por grama de biomassa de adsorvente no equilíbrio podem ser encontradas pela curva (t/q_t) versus t , por meio do intercepto e da inclinação da curva construída.

A constante obtida pelo modelo de pseudo segunda ordem baseia-se no fato de que a quimissorção é a etapa limitante do processo de biossorção, com isso, o sistema depende da capacidade de adsorção do biossorvente, a qual é relacionada com a quantidade de sítios ativos disponíveis (SILVA, 2019).

3.7.3 Modelo de Weber e Morris

O modelo de Weber e Morris, também conhecido como modelo de difusão intrapartícula, uma vez que o mecanismo limitador da taxa de adsorção é a etapa da difusão das moléculas no fluido para o interior dos poros, afirma que a adsorção varia quase proporcionalmente com a metade da potência de tempo ($t^{0.5}$). A Equação 6 descreve o modelo de Weber e Morris (NASCIMENTO et al., 2014):

$$q_t = K_d \times t^{0.5} + C \quad (6)$$

Onde: q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg/g) no tempo t (min); K_d é o coeficiente de difusão intrapartícula (mg/g.min); C é uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg/g).

Através da curva q_t versus $t^{0.5}$ é possível obter o valor de K_d e C , por meio da inclinação da reta e da intersecção da curva, respectivamente. A obtenção desses valores pode auxiliar na interpretação do processo, como na espessura da camada limite, pois, acredita-se que o valor de C seja diretamente proporcional ao efeito da camada limite no sistema de adsorção. Através da construção desse modelo, pode-se inferir que se durante os estágios iniciais do processo de adsorção, o coeficiente linear for igual a zero, pode-se afirmar que a difusão intraporo controla o processo de adsorção. Todavia, se o coeficiente linear for diferente de zero, pode-se afirmar que o processo de adsorção é controlado por uma difusão intrafilme e, nesse caso, a espessura dessa camada limite pode ser relacionada ao valor do coeficiente linear (NASCIMENTO et al., 2014).

3.7.4 Modelo de Elovich

O modelo cinético de Elovich, inicialmente, foi construído para descrever o processo de adsorção química de um gás na superfície de um material sólido, contudo, esse modelo vem sendo aplicado para descrever, também, o processo de adsorção de várias substâncias em meio líquido. A Equação 7 descreve o modelo cinético de Elovich (NASCIMENTO et al., 2014):

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \times e^{-\beta q_t} \quad (7)$$

E a Equação não linear derivada da Equação 7 está descrita pela Equação 8:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (8)$$

Onde: α é a taxa de adsorção inicial (mg/g.min); β é a constante de adsorção (mg/g); q_t é a quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de adsorvente (mg/g) no tempo t (min).

Integrando a Equação 8 e aplicando as seguintes condições de contorno, $q_t = 0$ e $t = 0$, têm-se a Equação 9 na sua forma linear:

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (9)$$

Através da Equação 9 é possível construir uma curva q versus $\ln(t)$, onde pode-se obter os valores dos parâmetros α e β .

A equação de Elovich descreve o mecanismo de adsorção química, ou seja, a interação entre o adsorvente e o adsorvato é apresentada por uma reação química (WU; TSENG; JUANG, 2009).

3.8 APLICAÇÕES DO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO DE ZINCO

Nos últimos anos, diversos estudos foram publicados sobre o processo de bioadsorção de zinco, os quais foram realizados em diferentes condições e parâmetros. A seguir estão descritos alguns desses trabalhos encontrados na literatura e que estão voltados para o processo de bioadsorção de zinco.

3.8.1 Artigo 1 (Pereira, 2008)

O primeiro estudo desenvolvido por Pereira (2008) avaliou a remoção de íons de zinco (II) de uma solução aquosa contendo o metal e de um efluente real derivado de processos de galvanoplastia. O trabalho avaliou a capacidade de alguns bioadsorventes, como a serragem de madeira e o bagaço de cana modificados quimicamente com dianidreto de ácido etilendiamino tetra-acético (EDTA – Ethylenediamine tetraacetic acid) ou e com anidrido succínico.

Os bioadsorventes foram identificados como BMAs2: bagaço de cana modificado quimicamente com anidrido succínico; SMAs2: serragem de madeira modificado quimicamente com anidrido succínico; BMDe: bagaço de cana modificado quimicamente com dianidreto de EDTA; SMDe: serragem de madeira modificado quimicamente com dianidreto de EDTA.

Inicialmente, o teste foi realizado em uma solução aquosa de zinco (II) com uma concentração de 200 mg Zn^{2+} /L. O tempo avaliado foi de 10 a 60 minutos e para cada amostra avaliou-se o desempenho do sistema operando com uma concentração de bioadsorvente de 1g/L.

Não houve ajuste de pH para o experimento cinético realizado em batelada para a solução aquosa de zinco, o mesmo variou para cada bioadsorvente, sendo $5,8 \pm 0,1$ para o BMAs2; $5,9 \pm 0,1$ para o SMAs2; $3,9 \pm 0,2$ para o BMDe e $5,3$ para o SMDe, o qual sofreu variações de até uma unidade a menos para maiores tempos de contato. As amostras foram mantidas sob agitação e a concentração do íon Zn^{2+} foi determinada por titulação complexiométrica.

Os ensaios de adsorção para o efluente real também foram realizados em batelada variando a coleta de amostras entre 10 e 60 minutos. A concentração de zinco no efluente real foi de 43,24 mg Zn^{2+} /L. O experimento foi realizado adicionando-se 1g/L de bioadsorvente ao

efluente. Além disso, o pH inicial da solução (pH 12) foi ajustado para 6,0 utilizando HNO₃. As amostras foram mantidas sob agitação e a concentração do íon Zn²⁺ no efluente foi determinada utilizando o aparelho de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES – Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry).

Para o estudo em solução aquosa, os biossorventes que apresentaram melhores resultados em termos de porcentagem de remoção de zinco foram o SMAs2 e o BMAs2, apresentando valores máximos de remoção de íons Zn²⁺ de 70,8% e 47,6%, respectivamente. Para o efluente real, o SMAs2 e o BMAs2 também alcançaram os melhores resultados, sendo 94,1% e 95,9% os resultados máximos de remoção, respectivamente.

3.8.2 Artigo 2 (Palumbo et al., 2013)

O segundo trabalho de Palumbo et al. (2013), avaliou como o pH e a matéria orgânica natural dissolvida no meio influenciariam o processo de biossorção de zinco (II) de um efluente de biorrefinaria de etanol. Além disso, o sistema foi analisado sob duas fontes diferentes de biomassa, a bactéria *Novosphingobium nitrogenifigens* Y88 T (Nn) e a levedura *Candida tropicalis* (Ct).

Para obtenção dos dados cinéticos, o experimento foi realizado em batelada utilizando os dois organismos diferentes, onde avaliou-se a captação de íons Zn²⁺ ao longo do tempo, entre 0 h a 96 h. A concentração inicial de metal na solução de zinco foi de 13 mg/L. As amostras foram preenchidas com 50 mL da solução contendo matéria orgânica natural, com concentração de 837 mg/L de carbono orgânico dissolvido (COD), derivada de uma biorrefinaria de etanol, acrescidos de 0,5 mL da solução contendo zinco (II) e 0,5 mL do inóculo, sendo o pH inicial do conjunto igual a 5,4. As amostras foram mantidas em agitação (100 rpm) e temperatura (36 ±1 °C) constante. A concentração final de íons Zn²⁺ na solução foi medida por Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS – Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry).

Por meio dos resultados obtidos, notou-se que a levedura (Ct) apresentou uma porcentagem de remoção máxima de zinco de 47,2% e a bactéria (Nn) de 51,7%.

3.8.3 Artigo 3 (Melčáková; Růžovič, 2010)

O terceiro estudo publicado por Melčáková; Růžovič (2010), analisou o desempenho de duas culturas, a alga verde filamentosa *Spirogyra sp.* e a planta *Reynoutria japonica* no processo de biossorção de uma solução aquosa de zinco. As espécies foram cultivadas e, posteriormente, preparadas para o processo de adsorção. A planta *Reynoutria japonica* foi utilizada de três formas diferentes: raiz, caule e folhas, para análise do seu desempenho.

As análises foram realizadas variando o tempo de coleta de amostras entre 10 a 360 minutos. A concentração inicial da solução de zinco para os testes de biossorção foi de 10 mg/L. A concentração do biossorvente em solução foi de 0,5 g/L para a alga verde e de 1 g/L para as partes da planta. O pH inicial do meio foi 6,0 e os frascos contendo as amostras foram colocados em agitação (120 rpm) e mantidos a temperatura ambiente (25 °C). O experimento foi realizado em duplicata e a medida da concentração final foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica.

Nesse estudo os autores avaliaram o desempenho de quatro biossorventes, sendo o caule da planta *Reynoutria japonica* a que obteve o melhor resultado, alcançando uma remoção máxima de íons Zn^{2+} de 80%, seguindo pela folha (78%) e raiz (57%). Por último avaliou-se o desempenho da alga *Spirogyra sp.* a qual obteve uma quantidade máxima de remoção de zinco de 17,5%.

3.8.4 Artigo 4 (Rodrigues et al., 2017)

O quarto estudo desenvolvido por Rodrigues et al. (2017), avaliou o potencial do uso da biomassa seca de alface d'água (*Pistia stratiotes*) para biossorção de zinco e, nesse caso, analisou-se o desempenho da biomassa variando a concentração inicial de metal no meio. A alface d'água foi coletada em uma represa de propriedade particular no município de Piraí – Rio de Janeiro. Após coleta da biomassa, a mesma passou por um processo de lavagem, secagem e moagem, com intuito de aumentar a área exposta à solução de metais.

As análises foram amostradas em intervalos de 1 h a 72 h. Cada amostra foi preenchida com a solução aquosa de zinco, a qual apresentou valor de pH igual a 5,5 e com a biomassa seca a uma concentração de 20 g/L. As concentrações iniciais de zinco avaliadas foram 2,1; 21;

51,9; 61,9; 104,5 mg/L. As amostras foram mantidas em agitação durante o processo de biossorção e a concentração final de íons Zn^{2+} na solução foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica.

Nesse estudo os autores analisaram o desempenho de um mesmo biossorvente, a biomassa seca de alface d'água (*Pistia stratiotes*), para diferentes concentrações de zinco, nesse caso, a eficiência do sistema de biossorção, em termos de porcentagem de remoção de íons zinco foram 79,3%, 86,1%, 85,9%, 80,3%, 70,8% para as seguintes concentrações 2,1; 21; 51,9; 61,9; 104,5 mg/L, respectivamente.

3.8.5 Artigo 5 (Norton; Baskaran; Mckenzie, 2004)

O quinto trabalho publicado por Norton; Baskaran; Mckenzie (2004), avaliou o potencial da aplicação de biossólidos para remoção de íons Zn^{2+} de soluções aquosas. O biossorvente foi coletado de um sistema de lodos ativados de uma Estação de Tratamento de Água Residuárias. O lodo, inicialmente úmido, foi aquecido a uma temperatura de 103 °C até atingir peso constante e as soluções de zinco foram preparadas a partir de um sal de zinco.

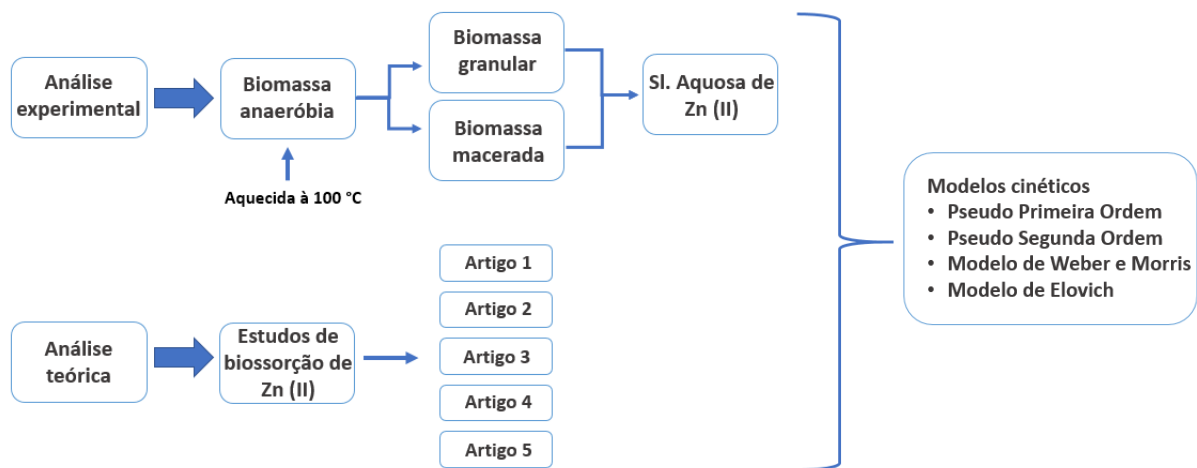
Os experimentos foram realizados variando a concentração zinco no meio e as amostragens foram realizadas entre os tempos de 0,25 a 24 h. A concentração inicial de zinco na solução foi avaliada nos seguintes valores: 5; 19,6 e 98,1 mg/L. Dessa forma, a solução contaminada contendo zinco (200 mL) sem nenhum ajuste de pH foi colocada em contato com o biossólido a uma concentração de 2 g/L. As amostras foram agitadas (200 rpm) e mantidas a 20 ± 2 °C até o final de cada processo. A concentração residual de zinco presente no meio foi medida por espectrofotometria de absorção atômica.

A capacidade de adsorção do biossólido foi avaliada em diferentes concentrações de íons Zn^{2+} , sendo para concentração de 5 mg/L, a porcentagem de remoção máxima foi de 91,5%, para 19,6 mg/L foi de 86,7% e para 98,1 mg/L foi de 84%.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho consistiu em duas fases principais. A primeira baseou-se em um estudo experimental composto por experimentos de bioadsorção, os quais foram realizados no Laboratório de Biotecnologia da Universidade Federal de Alfenas. A segunda fase foi um estudo teórico baseado em análises da literatura de outros sistemas de bioadsorção de zinco por meio do levantamento de dados de outros trabalhos publicados, onde não houve aplicação da análise cinética ao sistema. A Figura 2 descreve o fluxograma das principais etapas do projeto.

Figura 2 - Fluxograma das principais etapas da metodologia desse trabalho



Fonte: Da Autora.

A análise experimental consistiu em um estudo do desempenho cinético de uma biomassa derivada de um sistema de tratamento de efluente, a qual foi avaliada na sua forma granular e em pó, em seguida avaliou-se a remoção de zinco em diferentes tempos, onde foi possível identificar o tempo de equilíbrio do sistema e aplicar a modelagem cinética.

Para realização de um estudo cinético mais amplo de um processo de bioadsorção de zinco, a análise teórica avaliou diferentes trabalhos publicados na literatura que operaram em diferentes condições. Dessa forma, foi possível aplicar uma modelagem cinética dos seguintes modelos, modelo de pseudo primeira ordem, modelo de pseudo segunda ordem, modelo de Weber e Morris e modelo de Elovich, com intuito de identificar o mecanismo responsável pelo processo de adsorção.

4.1 ETAPA 1 – DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL: ESTUDO CINÉTICO DA BIORSORÇÃO DE ZINCO

Para realização do estudo experimental cinético de biosorção de zinco, avaliou-se o desempenho da biomassa anaeróbia na sua forma granular e em pó para efeito comparativo em relação a capacidade de adsorção de ambas as formas.

Dessa maneira, pôde-se avaliar em termos da quantidade removida de íons Zn^{2+} por massa de biossorbente no decorrer do tempo para cada um dos formatos e, posteriormente, aplicar a modelagem cinética no sistema.

4.1.1 Biossorbente

O biossorbente utilizado foi uma biomassa granular proveniente de um reator UASB utilizado para tratamento de efluentes de abatedouros de aves (Avicultura Dacar, Tietê-SP, Brasil). O material possuía uma concentração de sólidos totais (ST) de 68,74 mg/L, sendo 9,21 mg/L de sólidos totais fixos (STF) e 59,53 mg/L de sólidos totais voláteis (STV), valores determinados por meio do método gravimétrico de acordo estabelecido no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012). Para inativar a biomassa e aumentar seu desempenho de adsorção, aplicou-se um tratamento físico para modificação da superfície celular, onde a biomassa *in natura* foi aquecida à uma temperatura de 100°C por 48 horas e posteriormente avaliada em sua forma granular e em pó.

Após aquecimento da biomassa, utilizou-se uma peneira comum para separação da biomassa granular da biomassa em pó. Para segregação dos formatos a biomassa seca foi peneirada, o material retido na peneira foi utilizado como biomassa granular e as partículas que passaram pela peneira foi separada para realização do processo de maceração, o qual foi realizado com auxílio de um almofariz e pistilo até que a biomassa em pó tivesse um aspecto similar a um pó fino.

4.1.2 Solução de adsorvato

A solução de adsorvato foi preparada a partir do sal, $ZnCl_2$, a uma concentração de zinco de 14,5 mg/L. O pH do meio não foi alterado, apresentando um valor de $5,29 \pm 0,01$, sendo a medição realizada por um pHmetro de bancada digital (Bel Engineering - PHS3BW).

4.1.3 Procedimento experimental

Antes de dar início o procedimento experimental é importante ressaltar que todo material utilizado foi previamente imerso por 24 horas em solução de HNO_3 (10%) para garantir melhor eficiência na análise de concentração de metal e, em seguida, lavado com água destilada.

Foram utilizados frascos de vidro do tipo antibiótico com volume reacional de 100 ml. O mesmo foi preenchido com uma concentração 5g/L de bioissorvente seco (59,5 g SV/L) e, posteriormente, autoclavado juntamente com o material e outras vidrarias utilizadas no decorrer do procedimento experimental.

A inoculação foi realizada em ambiente de assepsia na presença do bico de Bunsen. Os frascos de antibiótico contendo a biomassa foram preenchidos com 80 ml da solução de metal, sendo o experimento realizado em triplicata. Os frascos foram armazenados em uma incubadora *shaker* com agitação orbital e aquecimento - agitação constante (170 rpm) e temperatura controlada (30° C). As análises cinéticas de bioissorção foram realizadas em diferentes tempos de bioissorção, 0h, 2h, 4h, 24h, 48h e 72h.

A Tabela 2 descreve as condições experimentais estabelecidas para realização do processo de bioissorção de zinco e posteriormente a análise da cinética de adsorção.

Tabela 2 - Condições experimentais para o desenvolvimento do processo de bioissorção de zinco

Bioissorvente	Adsorvato	Tempos de análise
Biomassa inativa granular ou em pó: 5 g/L	Solução Zn: 14,5 mg/L; pH = 5,29	0h, 2h, 4h, 24h, 48h e 72h

Fonte: Da Autora.

Para análise da concentração de metal em fase líquida, as amostras foram coletadas em intervalos regulares, os quais foram definidos após ensaios exploratórios preliminares. Para retirada da amostra (18 ml), utilizou-se um conjunto esterilizado de seringa e agulha, a qual foi transferida para um tubo Falcon, onde, adicionou-se 30 μL de uma solução de HNO_3 (10%). Em seguida, as amostras foram congeladas para posterior análise da concentração de metal em solução.

4.1.4 Determinação da concentração de metais: Espectro de absorção atômica

A determinação de metal em solução foi realizada por espectrometria de absorção atômica por chama (Espectrômetro de Absorção Atômica contraAA 800; Analytik Jena), e para que não houvesse nenhum tipo de interferência, as soluções foram centrifugadas e filtradas anteriormente à realização das análises. Além disso, para obtenção dos valores de concentração de zinco na solução, construiu-se a curva de calibração para esse metal, em seguida realizou-se a medição das amostras experimentais. O aparelho utilizado está indicado na Figura 3.

Figura 3 - Equipamento de espectrometria de absorção atômica por chama



Fonte: Da Autora.

4.1.5 Obtenção dos dados experimentais para realização do estudo cinético

O ensaio experimental do estudo cinético foi realizado de acordo com as características descritas, para isso foi necessário calcular a quantidade adsorvida por massa de biomassa no decorrer do tempo, ou seja, a capacidade de remoção de íons de Zn^{2+} do sistema de bioissorção para os tipos de bioissorventes testados. A Equação 10 foi utilizada para obtenção da capacidade de bioissorção.

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

Onde: $q(t)$ é a quantidade adsorvida de zinco por massa de bioissorvente (mg/g), V é o volume da solução (L), C_0 é a concentração inicial dos íons Zn^{2+} na solução (mg/L), $C(t)$ é a concentração dos íons de Zn^{2+} na solução no tempo t (mg/L) e m é a massa do bioissorvente seca (g).

4.2 ETAPA 2 - DESENVOLVIMENTO TEÓRICO: ESTUDO CINÉTICO DA BIOSSORÇÃO DE ZINCO

Para uma maior e mais detalhada discussão acerca do processo de bioissorção de zinco, utilizaram-se dados de estudos publicados na literatura, os quais foram apresentados na revisão bibliográfica do atual trabalho. Os estudos cinéticos de sistemas de bioissorção são utilizados para determinar o tempo necessário para alcançar o equilíbrio de adsorção e avaliar como o sistema responde a diferentes parâmetros como pH, temperatura, concentração do sorvato, concentração de bioissorvente, entre outros. Posteriormente, os modelos cinéticos de adsorção foram aplicados a fim de avaliar a taxa de ligação dos íons de zinco na superfície do bioissorvente, a etapa de controle do processo e o possível mecanismo de ligação. Essas informações podem ser obtidas com base no modelo cinético que melhor representou os dados experimentais. A Tabela 3 descreve as condições experimentais dos estudos de bioissorção de zinco que foram avaliados nesse projeto.

Tabela 3 - Principais parâmetros e características de estudos de biossorção de zinco

(continua)

	Adsorvato/Concentração Zn (II)	Biossorvente	Temperatura	pH	Referência
Artigo 1	Solução aquosa de Zn (II): 200 mg Zn ²⁺ /L e Efluente real de galvanoplastia: 43,24 mg Zn ²⁺ /L	Biossorvente derivado de serragem de madeira (<i>Manilkara sp.</i>) e de bagaço de cana modificados quimicamente com dianidreto de EDTA e com anidrido succínico. (BMAs2 ¹ ; SMAs ² ; BMDe ³ e SMDe ⁴)	-	Solução aquosa de Zn (II) - Não houve ajuste de pH: BMAs2: 5,8 SMAs2: 5,9 BMDe: 3,9 SMDe: 5,3 e Efluente real: pH ajustado para 6,0	(PEREIRA, 2008)
Artigo 2	Efluente modelo de refinaria de biocombustível: 13 mg Zn ²⁺ /L	Levedura: <i>Candida tropicalis</i> (Ct) e Bactéria: <i>Novosphingobium nitrogenifigens</i> Y88 T (Nn)	36 °C	5,4	(PALUMBO et al., 2013)
Artigo 3	Solução aquosa de Zn (II): 10 mg Zn ²⁺ /L	Algas verdes filamentosas: <i>Spirogyra sp.</i> e partes da planta: <i>Reynoutria japônica</i>	25 °C	6,0	(MELČÁKOVÁ; RŮŽOVIČ, 2010)
Artigo 4	Solução aquosa de Zn (II): 2,1 mg Zn ²⁺ /L; 21 mg Zn ²⁺ /L; 51,9 mg Zn ²⁺ /L; 61,9 mg Zn ²⁺ /L; 104,5 mg Zn ²⁺ /L.	Biomassa seca de alface de água: <i>Pistia stratiotes</i>	-	5,5	(RODRIGUES et al., 2017)

Tabela 3 - Principais parâmetros e características dos estudos de bioadsorção de zinco

(conclusão)

	Adsorvato/Concentração Zn (II)	Biossorvente	Temperatura	pH	Referência
Artigo 5	Solução aquosa de Zn (II): 5 mg Zn ²⁺ /L; 19,6 mg Zn ²⁺ /L; 98,1 mg Zn ²⁺ /L.	Biossorvente derivado de resíduos de um sistema de lodo ativados da Estação de Tratamento de água Residuárias	20 °C	-	(NORTON; BASKARAN; MCKENZIE, 2004)

Fonte: Da Autora.

BMAs²¹: bagaço de cana modificado quimicamente com anidrido succínico;

SMAs²: serragem de madeira modificado quimicamente com anidrido succínico;

BMDe³: bagaço de cana modificado quimicamente com dianidreto de EDTA e

SMDe⁴: serragem de madeira modificado quimicamente com dianidreto de EDTA.

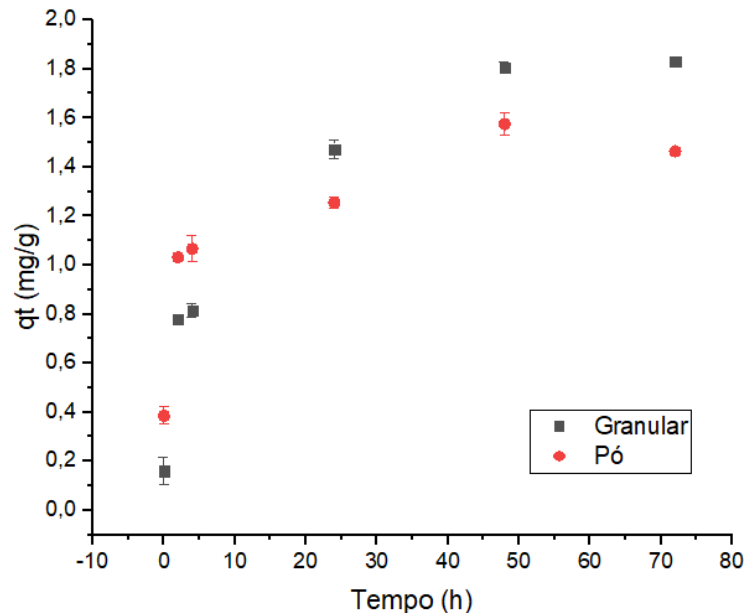
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 REMOÇÃO DO ÍON Zn^{2+}

O equilíbrio de adsorção é atingido quando a concentração de soluto na fase aquosa torna-se constante, ou, quando a quantidade de soluto removido já não é significativa ao processo. Para esse caso, considerou-se que o equilíbrio foi alcançado no tempo de 48 horas de biossorção para biomassa granular e para biomassa em pó.

A partir dos dados coletados no experimento, foi construída uma curva q_t versus t , que retrata a quantidade adsorvida dos íons Zn^{2+} de uma solução aquosa, pela biomassa anaeróbia na sua forma granular e em pó (Figura 4).

Figura 4 - Capacidade de adsorção do zinco em função do tempo para biomassa granular e para biomassa em pó



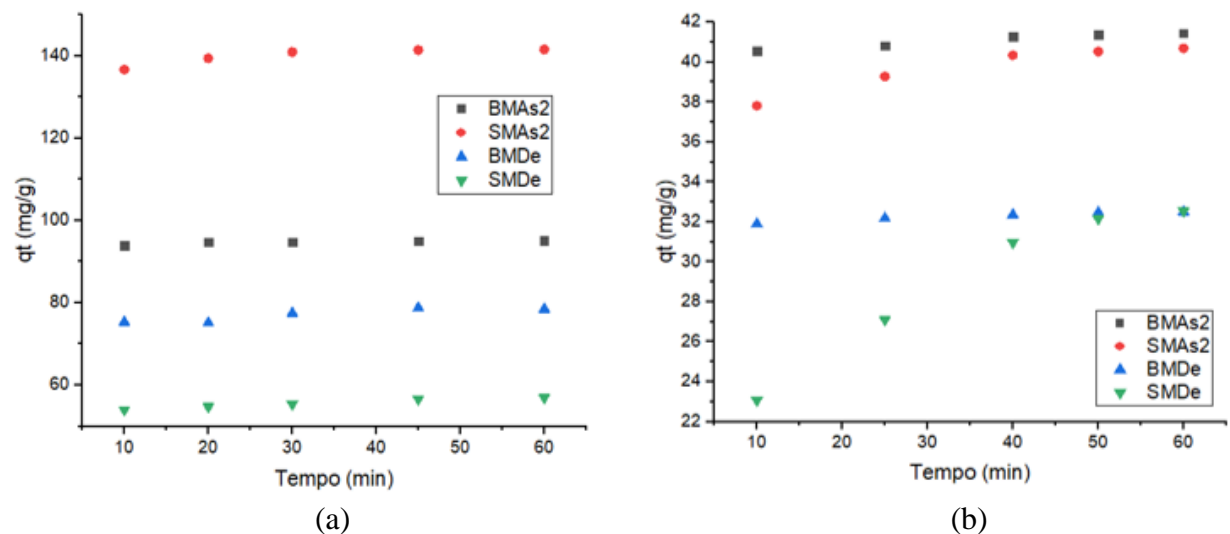
Fonte: Da Autora.

Nota-se através do gráfico que o processo de biossorção ocorreu em fases definidas, que podem ser caracterizadas pelas etapas da cinética de adsorção, onde inicialmente ocorre o transporte dos íons metálicos da solução aquosa para superfície externa do biossorvente, em seguida, a difusão dos íons da superfície externa do biossorvente para superfície dos poros do

biossorvente e por último a adsorção do zinco nos sítios ativos no interior dos poros. Alcançando o equilíbrio do sistema em aproximadamente 48 horas, nesse tempo, a capacidade de adsorção da biomassa granular foi de 1,806 mg/g e da biomassa em pó foi de 1,575 mg/g. Além disso, identificou-se que os resultados de biossorção obtidos pela biomassa granular foram mais elevados do que aqueles obtidos pela biomassa em pó, contrapondo o que seria esperado, uma vez que a biomassa em pó possui maior área superficial. Contudo, acredita-se que o processo de maceração obstruiu parte dos poros do biossorvente, diminuindo a eficiência do sistema. Em termos de porcentagem de remoção de zinco a biomassa granular alcançou uma remoção máxima de 72,9% e a biomassa macerada de 62,7%.

Para o Artigo 1 (PEREIRA, 2008), a curva q_t versus t representada pela Figura 5 descreve a quantidade de íons Zn^{2+} que foi adsorvida na solução aquosa (Figura 5-a) e no efluente real (Figura 5-b).

Figura 5 - Capacidade de adsorção do zinco em função do tempo para os biossorventes BMA2, SMAs2, BMDe e SMDe



Fonte: Adaptado de PEREIRA (2008).

Legenda: (a) Capacidade de adsorção do zinco para solução aquosa.

(b) Capacidade de adsorção do zinco para o efluente real.

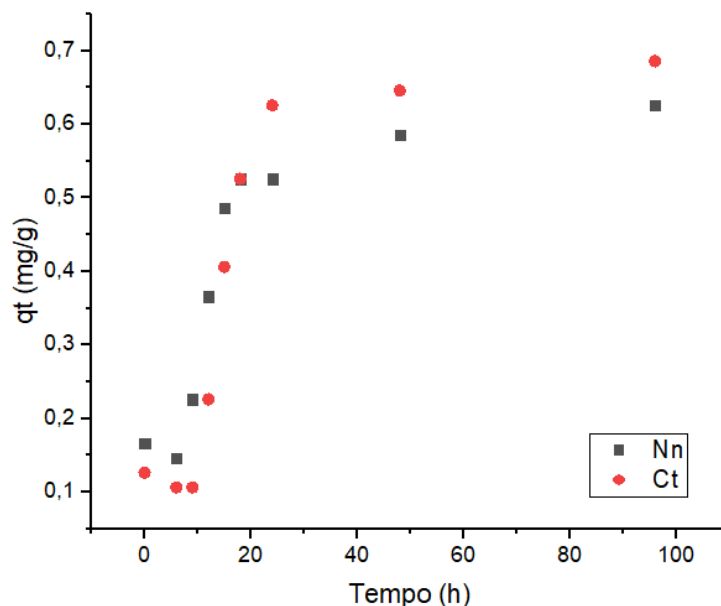
O autor Pereira, (2008) aponta que para solução aquosa o equilíbrio foi alcançado nos tempos iniciais do processo de adsorção, sendo de 20 minutos para o material BMA2 e de 30 minutos para os outros materiais testados (SMAs2, BMDe e SMDe). Sendo a quantidade de íons zinco removidos por massa de biossorvente no equilíbrio igual a 94,73 mg/g, 140,89 mg/g, 77,49 mg/g e 55,37 mg/g para o BMA2, SMAs2, BMDe e SMDe, respectivamente. Para o efluente real o autor descreveu que em menos de 10 minutos o equilíbrio foi alcançado para os biossorventes BMA2 e BMDe. Para o SMAs2 foi alcançado entre 30 a 40 minutos e para o

SMDe, o equilíbrio se deu em 50 minutos de biossorção. Nesse caso a capacidade de adsorção alcançada no equilíbrio para os biossorbentes, BMAs2, SMAs2, BMDe e SMDe foram de 40,55 mg/g, 40,33 mg/g, 31,89 mg/g e 32,16 mg/g, respectivamente.

Observa-se que os biossorbentes modificados quimicamente com anidrido succínico apresentaram melhores resultados de capacidade de adsorção tanto para solução aquosa de zinco quanto para o efluente real. As porcentagens máximas de remoção para os biossorbentes modificados com anidrido succínico para solução aquosa de zinco foram de 47,6% e 70,8%, e para o efluente real de 95,9% e 94,1%, para o BMAs2 e SMAs2, respectivamente.

No Artigo 2 (PALUMBO et al., 2013), a construção da curva q_t versus t foi obtida para diferentes tipos de biossorbentes, uma cultura de levedura *Candida tropicalis* (Ct) e uma cultura de bactéria *Novosphingobium nitrogenifigens* (Nn). A Figura 6 mostra a quantidade de íons de Zn^{2+} que foram adsorvidos de um efluente de refinaria de biocombustível lignocelulósico no decorrer do tempo.

Figura 6 - Capacidade de adsorção do zinco em função do tempo para os biossorbentes *Candida tropicalis* e *Novosphingobium nitrogenifigens*



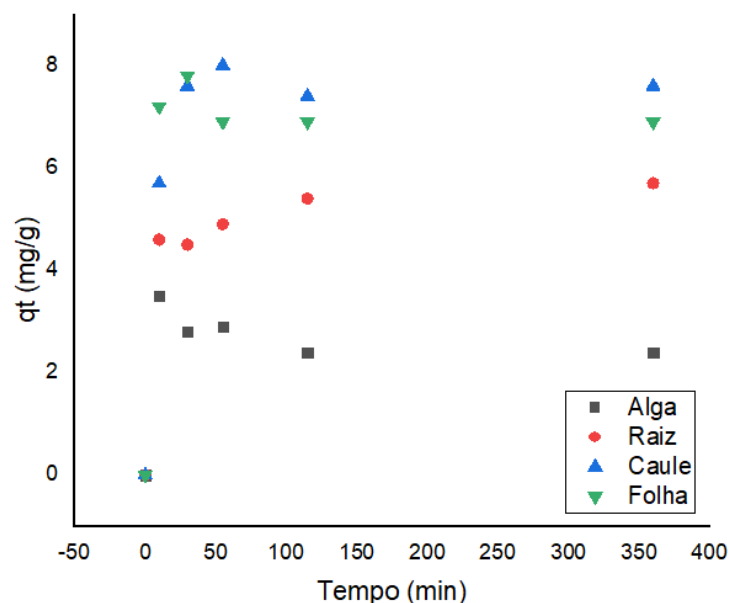
Fonte: Adaptado de PALUMBO et al. (2013).

De acordo os autores do estudo, sabe-se que após o período de 24 horas, não houve uma alteração significativa na concentração de zinco em solução, por isso, considerou esse tempo como o ponto de equilíbrio do sistema. Eles apontam que os microrganismos alcançaram uma faixa de remoção de íons Zn^{2+} entre 34% a 40% em 24 horas, e depois disso não houve uma mudança significativa na taxa de remoção. Além disso, os microrganismos atingiram no

equilíbrio do sistema uma capacidade de biossorção por massa de biossorvente de 0,69 mg/g para levedura (Ct) e de 0,63 mg/g para a bactéria (Nn) (PALUMBO et al., 2013).

A curva de biossorção do Artigo 3 (MELČÁKOVÁ; RŮŽOVIČ, 2010), analisou a capacidade de adsorção de íons de zinco presentes em uma solução aquosa no decorrer do tempo por algas verdes filamentosas (*Spirogyra sp.*) e por partes de uma planta (*Reynoutria japonica* – folhas, caule e raiz). A curva q_t versus t está descrita na Figura 7.

Figura 7 - Capacidade de adsorção do zinco em função do tempo para a alga *Spirogyra sp.* e para as folhas, caule e raiz da planta *Reynoutria japonica*



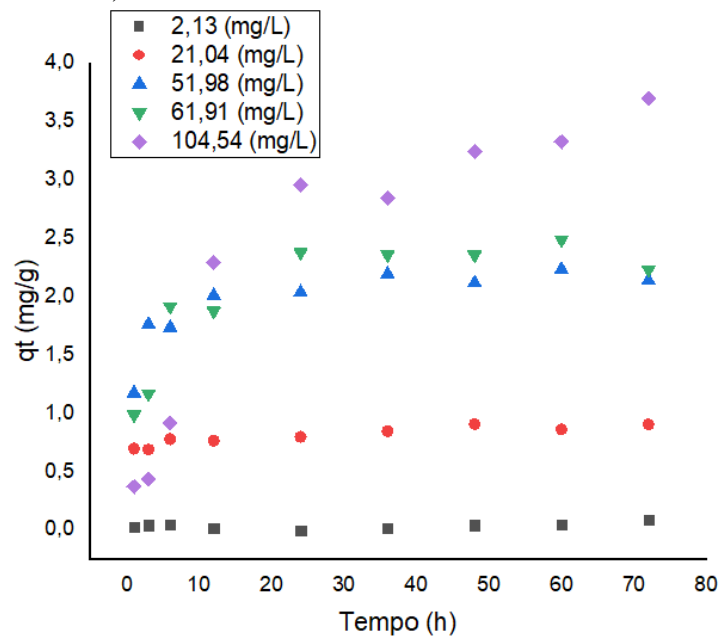
Fonte: Adaptado de MELČÁKOVÁ; RŮŽOVIČ (2010).

Nesse estudo, os autores afirmam que os experimentos de biossorção de zinco atingiram o equilíbrio após aproximadamente 10 minutos, onde observou-se que inicialmente a remoção do íon Zn^{2+} foi realizada gradativamente de acordo com número de locais de superfície vazios disponíveis. Posteriormente o processo desacelerou, alcançando o equilíbrio. De acordo a Figura 7 nota-se que a quantidade adsorvida de íons Zn^{2+} por massa de biossorvente no equilíbrio foi maior para as folhas (7,2 mg/g) da *Reynoutria japonica*, seguido pelo caule (5,7 mg/g) e posteriormente pela raiz (4,6 mg/g). A alga *Spirogyra sp.* apresentou uma capacidade de adsorção no equilíbrio de 3,5 mg/g (MELČÁKOVÁ; RŮŽOVIČ, 2010). Avaliando a remoção máxima dos íons metálicos, a alga alcançou uma remoção de 17,5%, e a planta alcançou, 57% para a raiz, 80% para o caule e 78% para as folhas.

A partir dos dados coletados no Artigo 4 (RODRIGUES et al., 2017), também projetou-se a curva q_t versus t representada pela Figura 8, a qual descreve a capacidade de biossorção da

biomassa seca de alface de água (*Pistia stratiotes*) em diferentes concentrações iniciais de uma solução aquosa de zinco no decorrer do tempo. Os autores constataram que a partir de 36 horas de biossorção, a concentração de íons de zinco no meio aquoso começou a estabilizar, e posteriormente a esse tempo, foi observado, a dessorção de íons em algumas das amostras.

Figura 8 - Capacidade de adsorção do zinco em função do tempo para biomassa seca de alface de água (*Pistia stratiotes*)



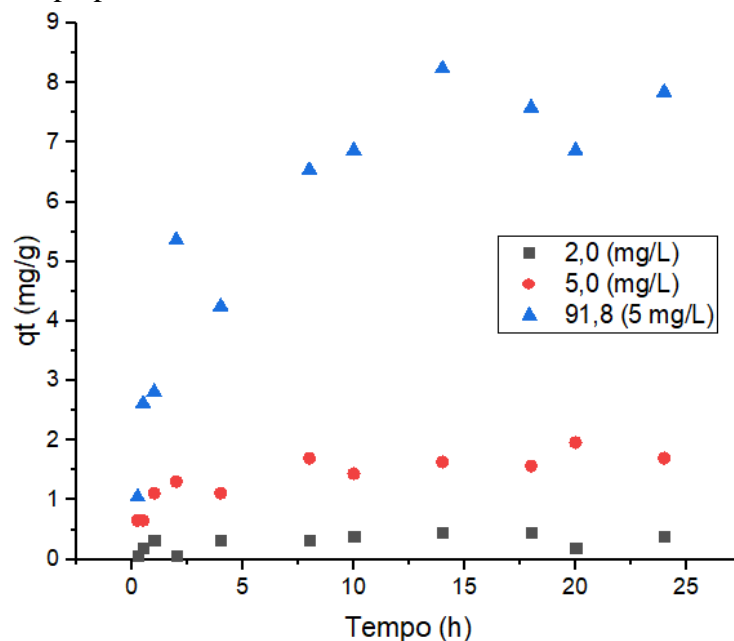
Fonte: Adaptado de RODRIGUES et al. (2017).

Em termos de capacidade de adsorção, as amostras com maiores concentrações de zinco apresentaram uma maior quantidade de zinco adsorvida por massa de biossorvente (RODRIGUES et al., 2017). De acordo com Malamis; Katsou (2013), concentrações iniciais de metal mais elevadas atingem maiores quantidades de metal adsorvido por unidade de biossorvente. Ou seja, quando o sistema é operado com baixas concentrações iniciais de metais, a proporção entre os íons metálicos e a quantidade de biossorvente é baixa, porém, em maiores concentrações iniciais de metal, os cátions estão mais disponíveis para serem adsorvidos e, dessa forma, maior a quantidade de metal adsorvido por massa de adsorvente. Além disso, para as concentrações iniciais de metal mais elevadas, a força motriz responsável por superar a resistência a transferência de massa entre os íons na solução e a superfície do adsorvente é maior.

Observou-se que as porcentagens de remoção obtidas pela biomassa seca de alface d'água variou entre 70,8% a 86,1% para as diferentes concentrações iniciais de zinco avaliadas no sistema de biossorção.

Por meio dos dados coletados no Artigo 5 (NORTON; BASKARAN; MCKENZIE, 2004), construiu-se a curva de q_t versus t (Figura 9) que descreve a quantidade adsorvida de íons Zn^{2+} pelos biossólidos secos em uma solução aquosa de zinco. O gráfico mostra diferentes curvas de capacidade de adsorção para diferentes concentrações de zinco no decorrer do tempo.

Figura 9 - Capacidade de adsorção do zinco em função do tempo para biossólidos secos



Fonte: Adaptado de NORTON; BASKARAN; MCKENZIE (2004).

Nesse estudo o autor trabalhou com diferentes concentrações iniciais de zinco, dessa forma, percebeu-se que o equilíbrio foi alcançado próximo ao tempo de 5 horas, para as menores concentrações iniciais de metal (2 mg/L e 5 mg/L). A solução com maior concentração (98,1 mg/L) apresentou uma taxa de adsorção mais lenta, devido a maior quantidade de metal, atingindo o equilíbrio após 24 horas do processo de biossorção. Contudo, apesar de ter atingido o equilíbrio do processo posteriormente às outras concentrações, a solução com 98,1 mg Zn^{2+} /L apresentou uma maior quantidade de íons adsorvidos por massa de biossorvente, sendo a capacidade de adsorção alcançada no equilíbrio igual a 7,85 mg/g, enquanto que para as concentrações de 2 e 5 mg/L a capacidade de adsorção o equilíbrio foi de 0,33 mg/g e 1,7 mg/g, respectivamente (NORTON; BASKARAN; MCKENZIE, 2004). As porcentagens máximas de

remoção alcançada por cada uma das condições avaliadas em ordem crescente da concentração inicial de zinco foram 91,5%, 86,7% e 84%.

A Tabela 4 resume os valores obtidos para capacidade máxima de bioadsorção e o tempo de equilíbrio para cada um dos bioadsorventes avaliados. Através da análise dos resultados têm-se que os rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente, no Artigo 1, a alga da espécie *Spirogyra sp.* e partes da planta *Reynoutria japonica*, relatado no Artigo 3, foram os bioadsorventes que apresentaram os menores tempo de adsorção, atingindo o equilíbrio rapidamente quando comparados aos outros bioadsorventes.

Tabela 4 - Remoção máxima e tempo de equilíbrio para os bioadsorventes avaliados

Estudo	Bioadsorvente	Remoção máxima (%)	Tempo equilíbrio	Referência
Experimental	Biomassa seca derivada de um reator UASB	Biomassa granular: 72,9%	48 h	Atual trabalho
		Biomassa em pó: 62,7%	48 h	
Artigo 1	Bagaço de cana modificado quimicamente	Solução aquosa de Zn (II): 47,6%	20 min	PEREIRA, 2008
		Efluente Real: 95,9%	10 min	
	Serragem de madeira modificado quimicamente	Solução aquosa de Zn (II): 70,8%	30 min	
		Efluente Real: 94,1%	40 min	
Artigo 2	Levedura (<i>Candida tropicalis</i>)	51,73%	24 h	PALUMBO et al., 2013
	Bactéria (<i>Novosphingobium nitrogenifigens Y88 T</i>)	47,21%	24 h	
Artigo 3	Alga (<i>Spirogyra sp.</i>)	17,5%	10 min	MELČÁKOVÁ; RŮŽOVIČ, 2010
	Partes de uma planta (<i>Reynoutria japonica</i>)	Raiz: 57%	10 min	
		Caule: 80%	10 min	
		Folhas: 78%	10 min	
Artigo 4	Biomassa seca de alface d'água (<i>Pistia stratiotes</i>)	86,1%	36 h	RODRIGUES et al., 2017
Artigo 5	Biomassa derivada de um sistema de lodo ativado	91,5%	24 h	NORTON; BASKARAN; MCKENZIE, 2004

Fonte: Da Autora.

A eficiência do processo de bioadsorção pode estar relacionada com diferentes fatores, avaliando a porcentagem de remoção dos sistemas de bioadsorção de zinco, tem-se que os bioadsorventes que mais destacaram foram o bagaço de cana e a serragem de madeira modificados quimicamente, o caule da planta *Reynoutria japonica*, a biomassa seca de alface d'água e os bioadsorvíveis. As propriedades físico-químicas do adsorvente interferem no processo, características como área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros e presença de grupos funcionais são fatores determinantes para adsorção (NASCIMENTO et al., 2014). Além das propriedades do bioadsorvente, outras variáveis podem ser responsáveis pelo desempenho do sistema como a concentração de íons metálicos e as condições do meio.

Em relação ao tempo de bioadsorção, sabe-se que a taxa de remoção de íons metálicos se dá em maior escala no início do processo de bioadsorção, devido a maior área superficial disponível para adsorção. Dessa forma, à medida que os sítios de ligação vão sendo preenchidos e, conseqüentemente, esgotados, o processo é controlado pela taxa em que os metais são transportados do exterior da superfície celular para o interior do adsorvente. Além da concentração de íons metálicos no meio, sabe-se que existem outros fatores que podem influenciar o tempo de contato, como o pH, que pode afetar a afinidade do íon metálico com a superfície do bioadsorvente (YU et al., 2000).

Genç et al. (2003) afirmam que existem diferentes parâmetros responsáveis pela determinação do tempo de equilíbrio de bioadsorção, entre eles, a taxa de agitação do sistema, propriedades estruturais do bioadsorvente e dos íons metálicos em estudo, concentração do bioadsorvente e do adsorvato e a presença e outros íons metálicos que possam competir pelos sítios ativos de bioadsorção.

Alguns autores justificam que a rápida adsorção de metais por alguns bioadsorventes ocorrem devido o processo ser dominado, principalmente, por adsorção química ao invés da adsorção física. A rápida velocidade e a elevada capacidade de sorção são justificadas devido aos aspectos de quimissorção ou uma forte complexação (CHEN et al., 2011; FAN et al., 2008; LI et al., 2009).

5.2 ANÁLISE CINÉTICA PARA O ÍON Zn^{2+}

A modelagem cinética pôde ser realizada com base nas equações descritas referente a cada modelo cinético avaliado. Por meio desse equacionamento, os valores dos parâmetros de cada modelo e os coeficientes de regressão linear foram calculados por meio do software Excel, podendo, assim, inferir sobre o modelo cinético que melhor representou os dados experimentais.

A avaliação da representatividade dos modelos cinéticos em relação aos dados experimentais foi analisada de acordo o valor do coeficiente de regressão linear (R^2), onde elevados valores de R^2 podem representar os sistemas de bioadsorção devido ao bom ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético em análise.

5.2.1 Modelo de pseudo primeira ordem

Através do modelo de Lagergren, foi possível desenvolver a modelagem cinética de pseudo primeira ordem para os sistemas de bioadsorção de zinco. As equações utilizadas para desenvolvimento do modelo estão descritas nas Equações 1 e 2.

Contudo, nesse trabalho, a aplicação do modelo de pseudo primeira ordem mostrou-se inaplicável para alguns exemplos, pois a capacidade de adsorção em determinados tempos (q_t) é maior que a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e), tornando o modelo inviável para representação de alguns dados experimentais.

A Tabela 5 descreve os valores dos parâmetros obtidos pelos dados experimentais para o modelo de pseudo primeira ordem.

Tabela 5 - Valores dos parâmetros obtidos pelo modelo cinético de pseudo primeira ordem

Dados	Parâmetros	Biomassa Granular		Biomassa em Pó	
Autorais	qe exp (mg/g)	1,806		1,575	
	qe cal (mg/g)	1,347		0,709	
	k ₁ (min ⁻¹)	0,059		0,027	
	R ²	0,950		0,871	
		Bactéria: <i>Novosphingobium nitrogenifigens Y88 T (Nn)</i>		Levedura: <i>Candida tropicalis</i> (Ct)	
Artigo 2	qe exp (mg/g)	0,526		0,626	
	qe cal (mg/g)	0,586		0,753	
	k ₁ (min ⁻¹)	0,133		0,084	
	R ²	0,659		0,669	
		Concentração de Zn²⁺ (mg/L)			
		21,04	51,98	61,91	104,54
Artigo 4	qe exp (mg/g)	0,846	2,192	2,358	2,848
	qe cal (mg/g)	0,140	0,513	0,788	3,471
	k ₁ (min ⁻¹)	0,047	0,038	0,054	0,142
	R ²	0,728	0,860	0,458	0,915
		Concentração de Zn²⁺ (mg/L)			
		2,0	5,0	98,1	
Artigo 5	qe exp (mg/g)	0,327	1,700	7,846	
	qe cal (mg/g)	0,211	0,821	4,854	
	k ₁ (min ⁻¹)	0,023	0,129	0,125	
	R ²	0,303	0,815	0,791	

Fonte: Da Autora.

Para os modelos pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem a representatividade do modelo foi avaliada por meio do valor do coeficiente de regressão linear (R²) e pela semelhança entre o valor experimental da quantidade adsorvida de metal no equilíbrio (q_e exp) e o valor calculado da quantidade adsorvida de metal por massa de adsorvente no equilíbrio (q_e cal).

Para o modelo de pseudo primeira ordem, dois sistemas de bioissorção de zinco apresentaram uma boa representatividade. O sistema experimental de bioissorção utilizando a

biomassa granular apresentou um $R^2 = 0,950$. Além disso, o valor experimental ($q_e \text{ exp} = 1,806 \text{ mg/g}$) e o valor calculado ($q_e \text{ cal} = 1,347 \text{ mg/g}$) da quantidade adsorvida de Zn^{2+} foram próximos entre si. No Artigo 4, o sistema com maior concentração de zinco, $104,54 \text{ mg/L}$, obteve um R^2 igual a $0,915$, sendo o $q_e \text{ exp} = 2,848$ e o $q_e \text{ cal} = 3,471$, portanto considerou-se que para esses sistemas os dados foram bem ajustados ao modelo de pseudo primeira ordem.

Para Ho; Ng; Mckay (2000), os sistemas onde os dados são bem ajustados ao modelo de pseudo de 1ª ordem indicam que a cinética de sorção pode ser limitada por um fenômeno químico, ou seja, a resistência à transferência de massa ocorre através de reações químicas e/ou a taxa de sorção também pode ser determinada pela difusão do filme líquido (camada limite), sendo a mesma considerada como o etapa limitante do sistema.

Al-Degs et al., (2006) avaliaram o desempenho de um sorvente natural composto de minerais primários no processo de remoção de Zn (II) . Os dados obtidos mostraram uma boa correlação com o modelo de pseudo primeira ordem. Além desse estudo, Vilar; Botelho; Boaventura, (2007) compararam a eficiência de um sistema de biossorção de zinco aplicando diferentes biossorbentes, como resíduos de algas, a própria alga *Gelidium* e um material compósito. Como resultado, os autores revelaram que os dados experimentais também se ajustaram bem ao modelo de pseudo primeira ordem.

5.2.2 Modelo de pseudo segunda ordem

O modelo de pseudo segunda ordem desenvolvido com base nas Equações 3, 4 e 5. Os resultados obtidos pelos parâmetros do modelo estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores dos parâmetros obtidos pelo modelo cinético de pseudo segunda ordem (continua)

Dados	Parâmetros	Biomassa Granular	Biomassa em Pó
Autorais	$q_e \text{ exp (mg/g)}$	1,806	1,575
	$q_e \text{ cal (mg/g)}$	1,900	1,510
	$k_2 \text{ (g/mg.min)}$	0,155	0,510
	R^2	0,993	0,994

Tabela 6 - Valores dos parâmetros obtidos pelo modelo cinético de pseudo segunda ordem (conclusão)

Dados	Parâmetros	BMA _{s2}	SMA _{s2}	BMD _e	SMDe	
Artigo 1 (Solução aquosa de Zn²⁺)	qe exp (mg/g)	94,730	140,890	77,490	55,370	
	qe cal (mg/g)	95,395	142,613	79,691	57,781	
	k ₂ (g/mg.min)	0,066	0,017	0,015	0,018	
	R ²	1,000	1,000	1,000	1,000	
Artigo 1 (Efluente real)	qe exp (mg/g)	40,550	40,334	31,894	32,158	
	qe cal (mg/g)	41,679	41,411	32,641	36,135	
	k ₂ (g/mg.min)	0,063	0,022	0,103	0,004	
	R ²	1,000	1,000	1,000	0,998	
		Bactéria: <i>Novosphingobium nitrogenifigens Y88 T (Nn)</i>		Levedura: <i>Candida tropicalis (Ct)</i>		
Artigo 2	qe exp (mg/g)		0,526		0,626	
	qe cal (mg/g)		0,700		0,926	
	k ₂ (g/mg.min)		0,137		0,039	
	R ²		0,950		0,666	
		Alga verde: <i>Spirogyra sp.</i>	Planta: <i>Reynoutria japonica</i>			
Artigo 3	qe exp (mg/g)	3,500	4,600	5,700	7,200	
	qe cal (mg/g)	2,364	5,802	7,617	6,872	
	k ₂ (g/mg.min)	- 0,084	0,024	0,132	- 0,118	
	R ²	1,000	1,000	1,000	1,000	
Concentração de Zn²⁺ (mg/L)						
		2,13	21,04	51,98	61,91	104,54
Artigo 4	qe exp (mg/g)	0,019	0,846	2,192	2,358	2,848
	qe cal (mg/g)	0,061	0,904	2,204	2,412	4,531
	k ₂ (g/mg.min)	0,961	0,761	0,405	0,234	0,012
	R ²	0,455	0,998	0,999	0,993	0,952
Concentração de Zn²⁺ (mg/L)						
		2,0		5,0		98,1
Artigo 5	qe exp (mg/g)	0,327		1,700		7,846
	qe cal (mg/g)	0,351		1,802		8,184
	k ₂ (g/mg.min)	1,966		0,504		0,069
	R ²	0,685		0,980		0,982

Fonte: Da Autora.

De acordo os resultados apresentados na Tabela 6, nota-se que a maioria dos dados experimentais analisados se ajustaram ao modelo de pseudo 2^a ordem, levando em consideração

o valor do coeficiente de regressão linear. Além disso, para esses casos, o valor experimental ($q_e \text{ exp}$) e o valor calculado ($q_e \text{ cal}$) da quantidade adsorvida de metal por massa de adsorvente no equilíbrio foram próximos entre si.

Houve apenas três casos onde o valor do R^2 não foi representativo, sendo nas condições experimentais apresentadas pelo Artigo 2, para a levedura *Candida tropicalis* (Ct), pelo Artigo 4, na concentração de 2,13 mg/L e pelo Artigo 5, na concentração 2,0 mg/L.

Os experimentos em que o modelo de pseudo segunda ordem é bem representado pelos dados experimentais, sugere que o mecanismo responsável pela ligação entre os íons metálicos e o bioadsorvente se dá por meio de uma sorção química onde a interação é caracterizada por uma troca de íons ou por uma ligação covalente. Contudo, o modelo não estabelece a verdadeira natureza do mecanismo limitante (MALAMIS; KATSOU, 2013). Segundo Calero; Blázquez; Martín-Lara (2011), o modelo de pseudo segunda ordem supõe que o processo de captação dos íons metálicos ocorre por meio de um compartilhamento (forças de valência) ou troca de elétrons entre os íons metálicos e o bioadsorvente.

Diversos trabalhos publicados na literatura comprovaram a representação do modelo de pseudo segunda ordem aos dados experimentais de sistemas de adsorção. Vázquez et al., (2012) avaliaram o desempenho da casca da castanha (*Castanea sativa*), a qual foi submetida a um pré-tratamento alcalino, como bioadsorvente para remoção de alguns metais, entre eles, o zinco. Salih e Ghosh, (2018) utilizaram grânulos de terra diatomácea revestidos com quitosana para remoção de zinco de uma solução aquosa, o comportamento do sistema de adsorção seguiu adequadamente o modelo de pseudo segunda ordem.

As equações de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem são as mais utilizadas para descrever os estudos de adsorção. Contudo, percebe-se que o modelo de pseudo segunda ordem descreve melhor a maioria dos sistemas. De acordo Tan e Hameed, (2017) o modelo de pseudo segunda ordem possui uma maior aplicabilidade devido fatores matemáticos, pois durante a linearização do modelo de pseudo segunda ordem, os erros aleatórios sob o valor calculado da quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio ($q_e \text{ cal}$) é menor. Entretanto, os autores afirmam que o modelo não possui um mecanismo definido, consistindo em uma fórmula bastante flexível a qual se adapta a diferentes sistemas, isso poderia prejudicar a análise cinética, uma vez que ele se ajusta a maioria dos sistemas de adsorção.

5.2.3 Modelo de Weber e Morris

A cinética do modelo de Weber e Morris foi realizada a partir da equação 6. A Tabela 7 descreve os valores obtidos pelos parâmetros do modelo.

O parâmetro K_d representa a constante de velocidade de difusão intrapartícula e o parâmetro C está relacionado com a espessura da camada limite que se forma na superfície da partícula do adsorvente, sendo que quanto maior o valor de C , maior o efeito limitante da camada.

Tabela 7 - Valores dos parâmetros obtidos pelo modelo cinético de Weber e Morris (continua)

Dados	Parâmetros	Biomassa Granular		Biomassa em Pó	
Autorais	K_d (mg/g.min)	0,193		0,112	
	C (mg/g)	0,380		0,687	
	R^2	0,941		0,784	
		BMA_{s2}	SMA_{s2}	BMDe	SMDe
Artigo 1 (Solução aquosa de Zn^{2+})	K_d (mg/g.min)	0,251	1,041	0,862	0,682
	C (mg/g)	93,350	134,223	72,281	51,784
	R^2	0,845	0,847	0,824	0,981
Artigo 1 (Efluente real)	K_d (mg/g.min)	0,209	0,649	0,136	2,191
	C (mg/g)	39,868	35,920	31,483	16,324
	R^2	0,973	0,966	0,990	0,979
		Bactéria: <i>Novosphingobium nitrogenifigens</i> Y88 T (Nn)		Levedura: <i>Candida tropicalis</i> (Ct)	
Artigo 2	K_d (mg/g.min)	0,056		0,074	
	C (mg/g)	0,164		0,065	
	R^2	0,716		0,702	
		Alga verde: <i>Spirogyra</i> sp.	Planta: <i>Reynoutria japonica</i>		
Artigo 3	K_d (mg/g.min)	0,056	Raiz	Caule	Folha
	C (mg/g)	1,905	0,227	0,297	0,223
	R^2	0,095	2,452	3,783	4,248
			0,516	0,414	0,256

Tabela 7 - Valores dos parâmetros obtidos pelo modelo cinético de Weber e Morris (conclusão)

Dados	Parâmetros	Concentração de Zn ²⁺ (mg/L)				
		2,13	21,04	51,98	61,91	104,54
Artigo 4	K _d (mg/g.min)	0,004	0,028	0,103	0,173	0,458
	C (mg/g)	0,019	0,671	1,443	1,151	0,058
	R ²	0,170	0,905	0,707	0,733	0,909
		Concentração de Zn ²⁺ (mg/L)				
		2,0	5,0	98,1		
Artigo 5	K _d (mg/g.min)	0,056	0,240	1,396		
	C (mg/g)	0,144	0,717	1,780		
	R ²	0,400	0,799	0,840		

Fonte: Da Autora.

De acordo a Tabela 7, verifica-se que o modelo de Weber e Morris representou os dados do estudo experimental para o lodo granular. No Artigo 1, para solução aquosa de zinco, apenas o biossorvente SMDe (serragem de madeira modificado quimicamente com dianidreto de EDTA) ajustou-se ao modelo de Weber e Morris, contudo os dados obtidos pelo efluente real ajustaram-se ao modelo para todos os materiais utilizados como biossorvente (BMAs2, SMAs2, BMDe, SMDe). No Artigo 4, notou-se que para as concentrações de 21,04 mg/L e 104,54 mg/L, os coeficientes de regressão linear também apresentaram valores que podem ser considerados como um bom ajuste dos dados ao modelo.

O modelo de Weber e Morris é caracterizado em alguns casos pela cinética controlada inteiramente pela difusão intrapartícula quando a reta ($t^{0,5}$ versus q_t) passa pela origem, porém, a maioria dos sistemas representados pelo modelo revelam ser controlados por múltiplos mecanismos, cuja etapa inicial consiste na adsorção na superfície do adsorvente. Posteriormente, a difusão intrapartícula torna-se o mecanismo de controle do processo e na terceira etapa o sistema tende a se aproximar do equilíbrio (TAN; HAMEED, 2017).

Pavasant et al., (2006) avaliaram o mecanismo de sorção de Zn (II) e outros metais por uma macroalga verde seca (*Caulerpa lentillifera*), os autores revelaram que a cinética seguiu o modelo de Weber e Morris, sendo controlada pelos processos de transferência de massa externa e pela difusão intrapartícula.

5.2.4 Modelo de Elovich

Para avaliar a cinética desenvolvida pela equação de Elovich utilizou-se a Equação 10 para obtenção dos parâmetros α e β . O parâmetro α está relacionado com a taxa em que a sorção ocorre e o β está com o tamanho da superfície de ligação e com a energia de ativação para quimissorção. Os parâmetros do modelo obtidos para cada sistema estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores dos parâmetros obtidos pelo modelo cinético de Elovich

(continua)

Dados	Parâmetros	Biomassa Granular		Biomassa em Pó		
Autorais	α (mg/g.min)	1,374		75,994		
	β (mg/g)	3,076		7,010		
	R ²	0,976		0,873		
		BMA _{s2}	SMA _{s2}	BMD _e	SMD _e	
Artigo 1 (Solução aquosa de Zn ²⁺)	α (mg/g.min)	4,679x10 ⁵⁹	5,900x10 ²⁰	1,597x10 ¹⁴	5,773x10 ¹²	
	β (mg/g)	1,490	0,358	0,457	0,579	
	R ²	0,921	0,929	0,807	0,957	
Artigo 1 (Efluente real)	α (mg/g.min)	1,370x10 ³²	1,160x10 ⁹	4,786x10 ³⁸	33,327	
	β (mg/g)	1,900	0,599	2,899	0,179	
	R ²	0,954	0,989	0,994	0,983	
		Bactéria: <i>Novosphingobium nitrogenifigens</i> Y88 T (Nn)		Levedura: <i>Candida tropicalis</i> (Ct)		
Artigo 2	α (mg/g.min)		0,113		0,070	
	β (mg/g)		5,841		4,148	
	R ²		0,793		0,806	
		Alga verde: <i>Spirogyra</i> sp.	Planta: <i>Reynoutria japonica</i>			
Artigo 3	α (mg/g.min)	-5,490x10 ⁻⁷	8,965x10 ³	1,271x10 ⁵	-2,065x10 ⁻²³	
	β (mg/g)	-3,272	2,831	2,294	-6,484	
	R ²	0,835	0,856	0,431	0,285	
		Concentração de Zn ²⁺ (mg/L)				
		2,13	21,04	51,98	61,91	104,54
Artigo 4	α (mg/g.min)	1,493	2,443x10 ⁴	127,602	6,538	0,773
	β (mg/g)	238,862	19,616	4,714	2,858	1,168
	R ²	0,067	0,874	0,884	0,885	0,936

Tabela 8 - Valores dos parâmetros obtidos pelo modelo cinético de Elovich

(conclusão)

Dados	Parâmetros	Concentração de Zn ²⁺ (mg/L)		
		2,0	5,0	98,1
Artigo 5	α (mg/g.min)	1,708	12,492	13,993
	β (mg/g)	16,482	3,979	0,681
	R ²	0,466	0,868	0,923

Fonte: Da Autora.

Para cinética de Elovich, entre os trabalhos avaliados, tem-se que o estudo experimental, o qual utilizou a biomassa anaeróbia em seu formato granular obteve um coeficiente de regressão linear elevado ($R^2 = 0,976$). Além disso, o Artigo 1 obteve valores elevados de R^2 para solução aquosa de zinco (II) utilizando os bioissorventes BMAs2, SMAs, SMDe e para o efluente real todos os materiais ajustaram-se ao modelo de Elovich. Para o Artigo 4 e 5, as concentrações mais elevadas 104,54 mg/L e 98,1 mg/L, respectivamente, também apresentam uma boa correlação ao modelo de Elovich.

Quando os dados experimentais apresentam um bom ajuste com o modelo de Elovich, pode-se afirmar que o processo de sorção é controlado pela quimissorção. Dessa forma, pode-se afirmar que a ligação entre o íon Zn²⁺ e o bioissorvente ocorre por meio de uma ligação química (ELKADY; IBRAHIM; EL-LATIF, 2011).

6 CONCLUSÕES

Esse trabalho avaliou de forma abrangente o estudo cinético de diferentes pesquisas voltadas para o processo de bioadsorção de zinco, em cada estudo avaliou-se a capacidade de adsorção de íons de zinco (II) no decorrer do tempo para, posteriormente, aplicar a modelagem cinética.

Avaliando o sistema experimental de bioadsorção de íons Zn^{2+} , desenvolvido na primeira etapa do trabalho, pela biomassa granular e em pó, a técnica mostrou-se aplicável, visto que, o processo de adsorção foi realizado com eficiência alcançando remoções máximas de 72,9% (biomassa granular) e de 62,7% (biomassa macerada).

Comparando os bioadsorventes avaliados por meio de estudos de bioadsorção de zinco em relação à cinética do processo de bioadsorção, têm-se que os rejeitos de fibras vegetais modificados quimicamente, a alga da espécie *Spirogyra sp.* e partes da planta *Reynoutria japonica* alcançaram bons resultados em termos de velocidade de adsorção, alcançando o equilíbrio rapidamente, isso deve-se principalmente às propriedades do bioadsorvente, como a composição, estrutura e área da superfície celular da biomassa.

A partir da avaliação dos modelos cinéticos pode-se concluir por meio do coeficiente de regressão linear (R^2) que o modelo de pseudo 2ª ordem apresentou uma elevada capacidade de ajuste em relação aos dados experimentais avaliados por diferentes trabalhos de bioadsorção de zinco. Nota-se que o modelo apresentou elevados valores de R^2 para 21 condições de um total de 24 casos analisados. Em seguida, o modelo de Elovich representou bem os dados experimentais para 10 condições avaliadas, o modelo de Weber e Morris para 8 condições e o modelo de pseudo 1ª ordem apenas para 2 condições.

Dessa forma, pode-se considerar que em alguns casos para um mesmo sistema a taxa de adsorção pode ser controlada por mais de um tipo de mecanismo, ou seja, o sistema de bioadsorção pode ser controlado também por outro mecanismo subjacente, visto que para uma mesma condição, os dados de bioadsorção foram bem representados por mais de um tipo de modelo cinético.

Contudo, percebe-se que para os estudos avaliados de bioadsorção de zinco, os modelos cinéticos baseados em reações químicas, onde a etapa de limitação da taxa de bioadsorção é a quimissorção ou sorção química, a qual envolve troca ou compartilhamento de elétrons entre o bioadsorvente e os íons Zn^{2+} , correlacionaram-se de forma mais adequada aos dados de sorção no decorrer do tempo.

Portanto, o uso de técnicas de bioissorção para remoção de zinco tem-se destacado nos dias atuais, além disso, estudos abrangentes que envolvam o domínio da técnica, como a análise cinética, podem auxiliar no desenvolvimento de projetos e respostas mais eficientes ao tratamento, diminuindo assim a concentração do metal na natureza e conseqüentemente seus efeitos negativos. Além disso, o método de bioissorção destaca-se em relação às outras técnicas devido à regeneração do bioissorvente e possibilidade de recuperação do metal.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, S. H. . et al. Biosorption of heavy metals: A Review. **Journal of Chemical Science and Technology**, v. 3, n. 4, p. 74–102, 2014.
- AHLUWALIA, S. S.; GOYAL, D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2243–2257, 2007.
- AL-DEGS, Y. S. et al. Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies. **Water Research**, v. 40, n. 14, p. 2645–2658, 2006.
- ASGHER, M. Biosorption of reactive dyes: A review. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 223, n. 5, p. 2417–2435, 2012.
- ASLAN, S.; TOPCU, U. S. Adsorption of Nickel and Copper from Water by Waste Nitrification Organisms. **Akademik Platform**, p. 1955–1963, 2015.
- BOGUSZ, A.; OLESZCZUK, P.; DOBROWOLSKI, R. Adsorption and desorption of heavy metals by the sewage sludge and biochar-amended soil. **Environmental Geochemistry and Health**, 2017.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, DF: Ministério da Saúde, 2011.
- BURAKOV, A. E. et al. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 702–712, 2018.
- CALERO, M.; BLÁZQUEZ, G.; MARTÍN-LARA, M. A. Kinetic modeling of the biosorption of lead(II) from aqueous solutions by solid waste resulting from the olive oil production. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, n. 7, p. 3053–3060, 2011.
- CETESB. **Ficha de Informação Toxicológica - Zinco**. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2017.
- CHANG, J. S.; LAW, R.; CHANG, C. C. Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas aeruginosa* PU21. **Water Research**, v. 31, n. 7, p. 1651–1658, 1997.
- CHEN, Y. G. et al. Effect of contact time, pH, and ionic strength on Cd(II) adsorption from aqueous solution onto bentonite from Gaomiaozhi, China. **Environmental Earth Sciences**, v. 64, n. 2, p. 329–336, 2011.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, DF: CONAMA, 2005.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). **Resolução nº 396, de 3 de abril de 2008**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Brasília, DF: CONAMA, 2008.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Brasília, DF: CONAMA, 2011.

DAS, N. Recovery of precious metals through biosorption - A review. **Hydrometallurgy**, v. 103, n. 1–4, p. 180–189, 2010.

ELKADY, M. F.; IBRAHIM, A. M.; EL-LATIF, M. M. A. Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads. **Desalination**, v. 278, n. 1–3, p. 412–423, 2011.

FAN, Q. H. et al. Comparison of Ni²⁺ sorption to bare and ACT-graft attapulgites: Effect of pH, temperature and foreign ions. **Surface Science**, v. 602, n. 3, p. 778–785, 2008.

FANG, D. et al. A combination of bioleaching and bioprecipitation for deep removal of contaminating metals from dredged sediment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 1, p. 226–233, 2011.

FEBRIANTO, J. et al. 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.

FREITAS, G. R. DE; SILVA, M. G. C. DA; VIEIRA, M. G. A. Biosorption technology for removal of toxic metals: a review of commercial biosorbents and patents. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 19, p. 19097–19118, 2019.

GENÇ, Ö. et al. Uranium recovery by immobilized and dried powdered biomass: Characterization and comparison. **International Journal of Mineral Processing**, v. 68, n. 1–4, p. 93–107, 2003.

GHERASIM, C. V.; KŘIVČÍK, J.; MIKULÁŠEK, P. Investigation of batch electro dialysis process for removal of lead ions from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 324–334, 2014.

HADIANI, M. R. et al. Biosorption of low concentration levels of Lead (II) and Cadmium (II) from aqueous solution by *Saccharomyces cerevisiae*: Response surface methodology. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 15, n. May, p. 25–34, 2018.

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.

HO, Y. S.; NG, J. C. Y.; MCKAY, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review. **Separation and Purification Methods**, v. 29, n. 2, p. 189–232, 2000.

KOUTNÍK, I.; VRÁBLOVÁ, M.; BEDNÁREK, J. *Reynoutria japonica*, an invasive herb as a source of activated carbon for the removal of xenobiotics from water. **Bioresource Technology**, v. 309, n. January, p. 123315, 2020.

KUMAR, D.; GAUR, J. P. Chemical reaction- and particle diffusion-based kinetic modeling of metal biosorption by a *Phormidium* sp.-dominated cyanobacterial mat. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 633–640, 2011.

KURNIAWAN, T. A. et al. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, n. 1–2, p. 83–98, 2006.

- LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495–504, 2016.
- LI, J. et al. Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature on the adsorption of Cu(II) from aqueous solution to GMZ bentonite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 349, n. 1–3, p. 195–201, 2009.
- LIU, Y.; LIU, Y. J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, v. 61, n. 3, p. 229–242, 2008.
- 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.
- MELČÁKOVÁ, I.; RŮŽOVIČ, T. Biosorption of Zinc From Aqueous Solution Using Algae and Plant Biomass. **Nova Biotechnologica**, v. 1, p. 33–43, 2010.
- MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K.; WITEK-KROWIAK, A. State of the art for the biosorption process - A review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 170, n. 6, p. 1389–1416, 2013.
- MUNGRAY, A. A.; KULKARNI, S. V.; MUNGRAY, A. K. Removal of heavy metals from wastewater using micellar enhanced ultrafiltration technique: A review. **Central European Journal of Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 27–46, 2012.
- NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- NORTON, L.; BASKARAN, K.; MCKENZIE, T. Biosorption of zinc from aqueous solutions using biosolids. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 03, p. 629–635, 2004.
- PAGNANELLI, F.; CRUZ VIGGI, C.; TORO, L. Isolation and quantification of cadmium removal mechanisms in batch reactors inoculated by sulphate reducing bacteria: Biosorption versus bioprecipitation. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 9, p. 2981–2987, 2010.
- PALUMBO, A. J. et al. Influence of pH and natural organic matter on zinc biosorption in a model lignocellulosic biofuel biorefinery effluent. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 169–175, 2013.
- PAVASANT, P. et al. Biosorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 18, p. 2321–2329, 2006.
- PEREIRA, F. V. **Remoção de íons zinco (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificados quimicamente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2008.
- REHMAN, K. et al. Prevalence of exposure of heavy metals and their impact on health consequences. **Journal of Cellular Biochemistry**, v. 119, n. 1, p. 157–184, 2018.
- RODRIGUES, A. C. D. et al. Biosorption of Toxic Metals by Water Lettuce (*Pistia stratiotes*) Biomass. **Water Air Soil Pollut**, p. 228–156, 2017.
- SALIH, S. S.; GHOSH, T. K. Adsorption of Zn(II) ions by chitosan coated diatomaceous earth. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 602–610, 2018.

- SEDLAKOVA-KADUKOVA, J. et al. Bioaccumulation and biosorption of zinc by a novel *Streptomyces* K11 strain isolated from highly alkaline aluminium brown mud disposal site. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 167, n. June 2018, p. 204–211, 2019.
- SEN, T. K.; GOMEZ, D. Adsorption of zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution on natural bentonite. **Desalination**, v. 267, n. 2–3, p. 286–294, 2011.
- SHI, L. et al. Application of anaerobic granular sludge for competitive biosorption of methylene blue and Pb(II): Fluorescence and response surface methodology. **Bioresource Technology**, v. 194, p. 297–304, 2015.
- SILVA, A. J. F. DA. **Adsorção dos íons de cobre usando pó da palha da carnaúba e bentonita: estudo cinético, termodinâmico e de equilíbrio**. Tese (Doutorado Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2019.
- SOUZA, F. H. M. **Estudo do potencial de biossorção do corante Rodamina B por células inativas de *Aspergillus oryzae***. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2019.
- TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25–48, 2017.
- TRIPATHI, A.; RAWAT RANJAN, M. Heavy Metal Removal from Wastewater Using Low Cost Adsorbents. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, v. 06, n. 06, 2015.
- UTGIKAR, V. et al. Treatment of acid mine drainage: I. Equilibrium biosorption of zinc and copper on non-viable activated sludge. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 46, n. 1, p. 19–28, 2000.
- VÁZQUEZ, G. et al. Alkaline pre-treatment of waste chestnut shell from a food industry to enhance cadmium, copper, lead and zinc ions removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 147–155, 2012.
- VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Chromium and zinc uptake by algae *Gelidium* and agar extraction algal waste: Kinetics and equilibrium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 3, p. 643–649, 2007.
- VOLESKY, B. Biosorption process simulation tools. **Hydrometallurgy**, v. 71, n. 1–2, p. 179–190, 2003.
- WANG, F. et al. Single and binary adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions using sugarcane cellulose-based adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 482–490, 2017.
- WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2–3, p. 366–373, 2009.
- YANG, C. et al. Biosorption of zinc(II) from aqueous solution by dried activated sludge. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 5, p. 675–680, 2010.
- YU, B. et al. The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption - Removal of copper. **Journal of Hazardous Materials**, v. 80, n. 1–3, p. 33–42, 2000.
- ZERAATKAR, A. K. et al. Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 817–831, 2016.