

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**

**GABRIELA ESPIRITO SANTOS**

**ESTUDO CINÉTICO COMPARATIVO DA BIODSORÇÃO DE COBRE  
POR DIFERENTES BIODSORVENTES**

Poços de Caldas/MG

2021

**GABRIELA ESPIRITO SANTOS**

**ESTUDO CINÉTICO COMPARATIVO DA BIODSORÇÃO DE COBRE  
POR DIFERENTES BIODSORVENTES**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para 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<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Giselle Patrícia Sancinetti.

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

Santos, Gabriela Espirito.

S237e Estudo cinético comparativo da bio sorção de cobre por diferentes biossorventes / Gabriela Espirito Santos. -- Poços de Caldas/MG, 2021.

77 f. –

Orientador(a): Giselle Patrícia Sancinetti.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2021.

Bibliografia.

1. Águas residuárias. 2. Cobre. 3. Tratamento anaeróbio. I. Sancinetti, Giselle Patrícia. II. Título.

CDD – 628.1

**GABRIELA ESPIRITO SANTOS**

**ESTUDO CINÉTICO COMPARATIVO DA BIORSORÇÃO DE COBRE POR DIFERENTES BIORSORVENTES**

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Tratamento de Efluentes.

Aprovada em: 09 de setembro de 2021

Profa. Dra. Giselle Patrícia Sancinetti  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Cinthia de Castro Oliveira  
Instituição: Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Dr. Sergio Andres Villalba Morales  
Instituição: Universidade Federal do Tocantins



Documento assinado eletronicamente por **Giselle Patrícia Sancinetti, Professor do Magistério Superior**, em 10/09/2021, às 10:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sergio Andres Villalba Morales, Usuário Externo**, em 10/09/2021, às 11:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **CINTHIA DE CASTRO OLIVEIRA, Usuário Externo**, em 13/09/2021, às 13:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0590901** e o código CRC **A6033619**.

Dedico aos meus pais Miguel e Maria Inês por todo amor, paciência e apoio na realização deste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado força, determinação, sabedoria e inteligência durante todo o meu mestrado, por nos momentos difíceis sempre estar ao meu lado me abençoando e me iluminando o caminho.

Aos meus pais Miguel e Maria Inês por todo o amor, carinho, pelos conselhos, por todos os ensinamentos, pela paciência, por toda a dedicação e por sonharem comigo os meus sonhos. Que Deus os abençoe imensamente.

À minha orientadora Giselle, por toda orientação, paciência, preocupação, por todo carinho e apoio. Obrigada por me ouvir nos momentos difíceis, me compreender e me aconselhar. Não só durante o mestrado, mais também durante a graduação, você foi fundamental para o meu desenvolvimento profissional e científico. Que Deus possa te abençoar cada vez mais Gi, lhe dando ainda mais sucesso.

À professora Renata por todo o apoio, incentivo e dedicação. Meu sincero agradecimento por ter ajudado na realização deste trabalho. Você é uma inspiração para mim.

À minha amiga Ana Beatriz (Bia) que conheci durante o mestrado e foi muito importante para a concretização desta pesquisa, obrigada Bia por me escutar, sanar minhas dúvidas, me ajudar em todas as etapas, por tornar meus dias no laboratório da Universidade mais calmos e divertidos. Obrigada de coração.

À minha amiga Flávia por compartilhar seus conhecimentos comigo, por me ajudar, me apoiar e me incentivar durante toda a minha trajetória acadêmica.

Ao professor Sergio por compartilhar seus conhecimentos, pela ajuda e suporte durante toda a pesquisa. Ao professor Gian que disponibilizou o equipamento de absorção atômica e desta forma, tornou possível a realização dos ensaios cinéticos. À Juliana e ao Adriano por me acompanharem durante a realização dos ensaios, pela paciência, orientação e disponibilidade. Aos demais professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia Ambiental por me ensinarem e contribuírem para que eu pudesse ser uma profissional melhor. A todos os técnicos pelo suporte e conhecimentos compartilhados.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) pelo suporte financeiro através da bolsa de mestrado – Código de Financiamento 001.

## RESUMO

As diferentes indústrias existentes são importantes para o desenvolvimento da sociedade, uma vez que fabricam diversos produtos necessários a sobrevivência humana, porém estas indústrias usam uma grande quantidade de água, gerando-se efluentes que podem estar contaminados, por exemplo, com metais, que se despejados em corpos hídricos em quantidades elevadas, acarretam em problemas para fauna, flora e saúde humana. Entre os diversos metais existentes, destaca-se o cobre, o terceiro metal mais utilizado no mundo. Águas residuárias com alto teor deste metal, impedem o crescimento e a reprodução de organismos e microrganismos e além disso, a alta ingestão de cobre pelos seres humanos, leva a toxicidade, causa vômitos, cólicas, convulsões e até mesmo a morte. Desta forma, efluentes contendo íons cobre precisam ser tratados antes do descarte, respeitando as leis ambientais vigentes. Assim este trabalho analisou a bioadsorção de cobre por diferentes bioadsorventes, visando uma nova alternativa no tratamento de efluentes industriais. Foram realizados ensaios de bioadsorção e estudo cinético de cobre em biomassa anaeróbia proveniente de reator UASB, inativada, na sua forma granular e macerada. A análise FTIR desta biomassa apresentou como grupos funcionais: álcool, alceno, água, éter e amina. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Também foram analisados processos de adsorção de cobre em outros bioadsorventes e adsorventes, reportados na literatura, sendo os bioadsorventes: fungo *Saccharomyces cerevisiae*, fungo *Aspergillus niger*, resíduos de levedura de cerveja, fungo *Penicillium cyclopium* e resíduos de laranja azeda e os adsorventes: sílica gel, alumina, carvão ativado e zeólita. Para os trabalhos com diferentes bioadsorventes aplicou-se os modelos cinéticos e para os adsorventes somente analisou-se os resultados já prontos dos estudos cinéticos. Para os ensaios com diferentes bioadsorventes, o modelo que melhor se adequou foi o de pseudo-segunda ordem e para o trabalho que utilizou alga verde *Scenedesmus abundans*, o modelo cinético de Elovich foi o que apresentou melhores resultados e já para os adsorventes todos se ajustaram ao modelo de pseudo-segunda ordem. E por fim, o bioadsorvente granular e macerado proveniente de reator UASB quando comparado aos outros bioadsorventes, tem mesma ordem de grandeza de velocidade de reação ( $k_2$ ) que o fungo *Penicillium cyclopium*<sup>1</sup> e quando comparado com os adsorventes, mesma ordem de grandeza de ( $k_2$ ) da zeólita e carvão ativado.

**Palavras-chave:** Efluente. Metal. Bioadsorção. UASB. Pseudo-segunda ordem.

## ABSTRACT

The different existing industries are important for the development of society, as they manufacture various products necessary for human survival, but these industries use a large amount of water, generating effluents that can be contaminated, for example, with metals, which discharged into water bodies in high quantities, cause problems for fauna, flora and human health. Among the various existing metals, copper stands out, the third most used metal in the world. Wastewater with a high content of this metal prevents the growth and reproduction of organisms and microorganisms and, in addition, the high intake of copper by humans, leads to toxicity, vomits, cramps, convulsions and even death. Thus, effluents containing copper ions must be treated before disposal, respecting current environmental laws. Thus, this work analyzed the copper biosorption by different biosorbents, aiming at a new alternative in the treatment of industrial effluents. Biosorption tests and kinetic study of copper in anaerobic biomass from a UASB reactor, inactivated, in its granular and macerated form were carried out. The FTIR analysis of this biomass presented as functional groups: alcohol, alkane, water, ether and amine. The pseudo-second order kinetic model was the one that best fit the experimental data. Copper adsorption processes in other biosorbents and adsorbents reported in the literature were also analyzed. The biosorbents were: *Saccharomyces cerevisiae* fungus, *Aspergillus niger* fungus, brewer's yeast residues, *Penicillium cyclopium* fungus and sour orange residues and the adsorbents: silica gel, alumina, activated carbon and zeolite. For works with different biosorbents, the kinetic models were applied and for the adsorbents, only the ready-made results of the kinetic studies were analyzed. For the tests with different biosorbents, the model that best suited was the pseudo-second order and for the work that used green algae *Scenedesmus abundans*, the Elovich kinetic model was the one that showed the best results and for the adsorbents, all fit to the pseudo-second order model. And finally, the granular and macerated biosorbent from a UASB reactor, when compared to other biosorbents, has the same order of magnitude of reaction speed ( $k_2$ ) as the fungus *Penicillium cyclopium*<sup>1</sup> and when compared to the adsorbents, the same order of magnitude of ( $k_2$ ) of zeolite and activated carbon.

**Keywords:** Effluent. Metal. Biosorption. UASB. Pseudo-second order.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Biomassa <i>in natura</i> .....	31
Figura 2 – Biossorvente granular.....	31
Figura 3 – Biossorvente macerado. ....	32
Figura 4 – Etapas do ensaio de bioissorção. ....	35
Figura 5 – Preparo das amostras de 24,48 e 72 horas para determinação da quantidade de cobre .....	37
Figura 6 – Preparo das amostras de 0, 2 e 4 horas para determinação da quantidade de cobre .....	37
Figura 7 – Análise FTIR do biossorvente na forma de grânulos.....	40
Figura A1– Curva de calibração para solução de cobre .....	71
Figura B1– Capacidade de bioissorção de cobre por biossorvente granular e macerada.....	74
Figura B2– Capacidade de bioissorção de cobre por <i>Saccharomyces cerevisiae</i> .....	75
Figura B3– Capacidade de bioissorção de cobre por <i>Aspergillus niger</i> .....	75
Figura B4– Capacidade de bioissorção de cobre por levedura de cerveja .....	76
Figura B5– Capacidade de bioissorção de cobre por <i>Penicillium cyclopium</i> .....	76
Figura B6– Capacidade de bioissorção de cobre por <i>Scenedesmus abundens</i> .....	77
Figura B7– Capacidade de bioissorção de cobre por resíduos de laranja .....	77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Padrões e valores orientados para o cobre de acordo com as legislações. ....	17
Tabela 2 – Dados obtidos na análise de sólidos. ....	33
Tabela 3 – Principais parâmetros dos sistemas de bioadsorção de cobre dos estudos avaliados. ....	39
Tabela 4 – Capacidade de adsorção dos íons $\text{Cu}^{2+}$ para o processo de bioadsorção. ....	41
Tabela 5 – Valores dos parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos para o bioadsorvente na sua forma granular e macerada. ....	43
Tabela 6 – Capacidade de adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ por <i>Saccharomyces cerevisiae</i> . ....	44
Tabela 7 – Valores dos parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos para a bioadsorção de cobre por <i>Saccharomyces cerevisiae</i> . ....	45
Tabela 8 – Capacidade de adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ por <i>Aspergillus niger</i> . ....	46
Tabela 9 – Valores dos parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos nas temperaturas de análise de 20, 25 e 35° C. ....	47
Tabela 10 – Capacidade de adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ por levedura de cerveja. ....	48
Tabela 11 – Valores dos parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos para a bioadsorção de cobre por levedura de cerveja. ....	49
Tabela 12 – Capacidade de adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ por <i>Penicillium cyclopium</i> ....	50
Tabela 13 – Valores dos parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos para concentrações de bioadsorvente de 0,9915 e 3,9660 g/L ....	51
Tabela 14 – Capacidade de adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ por alga. ....	52
Tabela 15 – Valores dos parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos para a bioadsorção de cobre por alga. ....	53
Tabela 16 – Capacidade de adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ por laranja. ....	54
Tabela 17 – Valores dos parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos para diferentes tamanhos de partícula de bioadsorvente de 0,71–1mm e 0,15–0,35mm. ....	55
Tabela 18 – Comparação entre o ensaio realizado e os trabalhos com diferentes bioadsorventes. ....	57
Tabela 19 – Condições experimentais para cinética de bioadsorção de cobre com diferentes adsorventes. ....	59
Tabela A1 – Dados obtidos experimentalmente para o bioadsorvente na forma granular. ....	72
Tabela A2 – Dados obtidos experimentalmente para o bioadsorvente na forma macerada. ....	73

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>cal.</b>	- Calculado
<b>CONAMA</b>	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>CETESB</b>	- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
<b>exp.</b>	- Experimental
<b>FTIR</b>	- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
<b>LABMAT</b>	- Laboratório de Materiais
<b>rpm</b>	- Rotações por minuto
<b>ST</b>	- Sólidos totais
<b>STF</b>	- Sólidos totais fixos
<b>STV</b>	- Sólidos totais voláteis
<b>UASB</b>	- <i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
<b>UNIFAL</b>	- Universidade Federal de Alfenas
<b>VM</b>	- Valor máximo de cobre dissolvido
<b>VMP</b>	- Valor máximo permitido de cobre dissolvido

## LISTA DE SÍMBOLOS

$C_0$	- Concentração inicial do metal em solução	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$
$C_t$	- Concentração do metal no tempo t	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$
$C$	- Intercepto do modelo de difusão intrapartícula	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right]$
$k_1$	- Constante de velocidade de reação de pseudo-primeira ordem	$\left[ \frac{1}{\text{min}} \right]$
$k_2$	- Constante de velocidade de reação de pseudo-segunda ordem	$\left[ \frac{\text{g}}{\text{mg min}} \right]$
$k_d$	- Constante de difusão intrapartícula	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{g min}} \right]$
$m$	- Massa de biossorvente	[g]
$M_1$	- Massa da cápsula	[g]
$M_2$	- Massa da cápsula com o lodo ativado	[g]
$M_3$	- Massa do conjunto (cápsula e lodo) calcinada	[g]
$R^2$	- Coeficiente de correlação linear	[adimensional]
$q_e$	- Quantidade adsorvida no equilíbrio	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right]$
$q_t$	- Capacidade de adsorção	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right]$
$q_1$	- Capacidade teórica de biossorção no equilíbrio do modelo de pseudo-primeira ordem	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right]$
$q_2$	- Capacidade teórica de biossorção no equilíbrio do modelo de pseudo-segunda ordem	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right]$
$T$	- Temperatura	[K]
$t$	- Tempo	[min]
$V$	- Volume da solução	[L]
$V_1$	- Volume de lodo anaeróbico	[L]
$\alpha$	- Taxa de adsorção inicial	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{g min}} \right]$
$\beta$	- Constante de dessorção	$\left[ \frac{\text{g}}{\text{mg}} \right]$

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>16</b>
3.1	EFLUENTES INDUSTRIAIS .....	16
3.2	PRESENÇA DE COBRE NOS EFLUENTES .....	16
3.3	A ADSORÇÃO E A REMOÇÃO DE METAIS.....	17
3.4	BIOSSORÇÃO.....	19
<b>3.4.1</b>	<b>Fatores que influenciam na biossorção</b> .....	<b>20</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Biossorventes</b> .....	<b>21</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Grupos funcionais dos biossorventes</b> .....	<b>22</b>
3.5	BIOSSORÇÃO DE COBRE .....	23
3.6	ADSORÇÃO DE COBRE .....	25
3.7	ESTUDO CINÉTICO.....	27
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>30</b>
4.1	MATERIAIS .....	30
4.2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	30
<b>4.2.1</b>	<b>Preparo do biossorvente</b> .....	<b>30</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Identificação de grupos funcionais no biossorvente</b> .....	<b>32</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Determinação da massa do biossorvente para ensaio de biossorção</b> .....	<b>32</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Preparo da solução de cobre</b> .....	<b>34</b>
<b>4.2.5</b>	<b>Ensaio de Biossorção</b> .....	<b>34</b>
<b>4.2.6</b>	<b>Análise da quantidade de cobre</b> .....	<b>36</b>
4.3	ANÁLISE DE ARTIGOS .....	37
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>40</b>
5.1	ANÁLISE FTIR .....	40
5.2	ESTUDO CINÉTICO DO ENSAIO DE BIOSSORÇÃO DE COBRE POR BIOMASSA GRANULAR E MACERADA.....	41
5.3	ESTUDO CINÉTICO DA BIOSSORÇÃO DE COBRE POR <i>SACCHAROMYCES CEREVISIAE</i> .....	44
5.4	ESTUDO CINÉTICO DA BIOSSORÇÃO DE COBRE POR <i>ASPERGILLUS NIGER</i>	

.....	46
5.5 ESTUDO CINÉTICO DA BIOSSORÇÃO DE COBRE POR LEVEDURA DE CERVEJA .....	48
5.6 ESTUDO CINÉTICO DA BIOSSORÇÃO DE COBRE POR <i>PENICILLIUM CYCLOPIUM</i> . .....	50
5.7 ESTUDO CINÉTICO DA BIOSSORÇÃO DE COBRE POR ALGA.....	52
5.8 ESTUDO CINÉTICO DA BIOSSORÇÃO DE COBRE POR LARANJA.....	54
5.9 ANÁLISE COMPARATIVA DOS TRABALHOS AJUSTADOS AO MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM.....	57
5.10 COMPARAÇÃO ENTRE BIOSSORVENTES E ADSORVENTES .....	58
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>61</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>63</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>64</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>71</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A poluição das águas causa grande preocupação há décadas. Diversas atividades antrópicas contribuem para a contaminação dos recursos hídricos disponíveis, dentre elas destacam-se os processos oriundos da mineração, galvanoplastia, indústria de fertilizantes, de pesticida e de papel (FERNANDO *et al.*, 2018). Estas indústrias são as principais responsáveis por aumentar a concentração de metais no solo e na água, acarretando em problemas ambientais (BURAKOV *et al.*, 2018).

Entre os metais presentes nos efluentes, tem-se o cobre que é um elemento químico abundante na natureza e tem sua importância nutricional na dieta de alguns seres vivos. A ingestão diária de cobre fica entre 0,9 e 2,2 mg em adultos e em crianças entre 0,6 e 0,8 mg. Uma dieta com baixa quantidade deste metal pode levar a anemia, diarreias e distúrbios nervosos, porém a ingestão elevada causa: náusea, vômito e pode levar até a morte (PEREIRA, 2017). Desta forma, torna-se necessário tratar o efluente gerado contendo cobre, para que este atenda aos limites máximos permitidos na água de 1,0 mg/L de acordo com Conama 430/2011 (CONAMA, 2011).

Existem diversos métodos para tratamento das águas residuárias contendo íons metálicos, tais como: precipitação química, troca iônica, ultra e nano filtração e osmose reversa. Essas técnicas apresentam custos elevados e necessitam de uma tecnologia específica para cada tipo de efluente, o que tem inviabilizado a aplicação destas. Como método alternativo, a adsorção tem como vantagens ser eficiente e um processo de fácil operação (WANG *et al.*, 2017).

A adsorção ocorre pela aderência física ou química do adsorbato à superfície do material adsorvente (ASGHER, 2012). O uso de materiais biológicos como adsorventes vem ganhando força, uma vez que estes possuem menor custo quando comparados aos adsorventes mais utilizados como carvão ativado, sílica, etc. Quando se utiliza um sistema biológico a adsorção é denominada biossorção e o adsorvente é chamado de biossorvente (CRINI; BADOT, 2008).

Devido a vantagens como: baixos custos operacionais, minimização do volume de lodos químicos e alta eficiência, a biossorção se torna um método interessante para a remoção de contaminantes de efluentes com corantes, metais, pesticidas, entre outros (CRINI; BADOT, 2008). No entanto, a biossorção tem sido aplicada somente na etapa final do tratamento, funcionando como complemento aos processos existentes (DEMIRBAS, 2009). Contudo tem se buscado investigar diferentes biossorventes que sejam eficazes e com baixo custo, viabilizando este método para o tratamento de águas residuárias, sendo estes biossorventes:

bactérias, cianobactérias, fungos, algas, leveduras, plantas aquáticas e resíduos agrícolas (BARROS; CARVALHO; RIBEIRO, 2017; HADIANI *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2017).

Devido as inúmeras vantagens do método de bioissorção e a busca por bioissorventes alternativos, comparando este processo com um tratamento convencional de efluentes que gera lodo excedente e necessita de disposição final adequada, verifica-se um potencial de uso da biomassa anaeróbia estudada neste trabalho como bioissorvente. Deste modo haverá contribuição para melhorar ainda mais a eficiência das estações de tratamento. Sendo assim, o estudo da cinética da bioissorção de metais, mais especificamente, íons cobre por bioissorvente anaeróbio, mostra-se importante para o entendimento deste processo de bioissorção.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Analisar a cinética de bioadsorção do metal cobre por diferentes bioadsorventes.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- a) Determinar a cinética de bioadsorção do metal cobre por células inativas provenientes de biomassa anaeróbia, nas formas granular e macerada;
- b) Realizar tratamento de dados de artigos da literatura em relação a cinética de bioadsorção do metal cobre por diferentes bioadsorventes;
- c) Comparar os resultados de cinética de bioadsorventes em relação a adsorventes convencionais.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 EFLUENTES INDUSTRIAIS

As indústrias possuem grande importância, pois são elas que fabricam mercadorias, alimentos e produtos essenciais para a população, além de gerarem emprego e renda. Contudo, nas etapas de síntese de alguns produtos utiliza-se uma grande quantidade de água, gerando efluentes que podem estar contaminados. Logo, estes efluentes precisam ser tratados a fim de evitar danos ambientais (MORAES; FREIRE; DURÁN, 2000).

Os efluentes industriais gerados precisam seguir rigorosamente as resoluções vigentes no Brasil regulamentadas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) a fim de evitar que o meio aquático seja afetado negativamente. Resoluções como CONAMA nº 357/2005, dispõem sobre a classificação dos corpos d'água e as diretrizes ambientais para o seu enquadramento e CONAMA nº 430/2011 estabelecem os padrões de lançamento de efluentes.

#### 3.2 PRESENÇA DE COBRE NOS EFLUENTES

Entre muitos metais comumente presentes em efluentes hídricos, destaca-se o cobre (SALLES *et al.*, 2018), que é um elemento abundante na natureza e em seu estado puro é um metal usado para produzir moedas, fios elétricos, tubulações, encanamentos e com outros metais utilizados para fabricação de ligas e chapas metálicas. Já os compostos de cobre são incorporados na agricultura, no tratamento de água para controle de algas e para preservar madeira, couro, tecido e como aditivo em alimentos (CETESB, 2012). Devido a sua ampla utilização, acaba por se tornar parte de vários efluentes de processos como: mineração, galvanoplastia, indústria de fertilizantes, de pesticida e de papel (FU; WANG, 2011).

O cobre em valores acima do permitido por legislações ambientais contamina o meio, causando problemas de saúde aos humanos, é tóxico ao fígado, cérebro, pele, miocárdio e pâncreas e se for ingerido em excesso, pode resultar em vômito, cólicas, convulsões e até a morte (PENG *et al.*, 2010), de forma que quantidades inadequadas de cobre o tornam prejudicial. Devido a isso, estabeleceu-se um controle do teor de cobre por órgãos ambientais que estabelecem limites de concentração que não prejudiquem o meio ambiente e a saúde dos humanos. A Tabela 1 mostra os valores de concentração indicados pelas legislações no Brasil.

Tabela 1 – Padrões e valores orientados para o cobre de acordo com as legislações

MEIO	CONCENTRAÇÃO	OBSERVAÇÃO	REFERÊNCIA
Água Potável	2,0 mg/L	VMP (Padrão de potabilidade)	(CONAMA, 2011)
Água subterrânea	2 mg/L	VMP (consumo humano)	(CONAMA, 2008)
	0,6 mg/L	VMP (dessedentação de animais)	
	0,2 mg/L	VMP (irrigação)	
	1,0 mg/L	VMP (recreação)	
Água doce	0,009 mg/L	VM (classes 1 e 2)	(CONAMA, 2005)
	0,013 mg/L	VM (classe 3)	
Água salina	0,005 mg/L	VM (classe 1)	(CONAMA, 2005)
	0,0078 mg/L	VM (classe 2)	
Água salobra	0,005 mg/L	VM (classe 1)	(CONAMA, 2005)
	0,0078 mg/L	VM (classe 2)	
Efluente <sup>1</sup>	1,0 mg/L	VM (Padrão de lançamento)	(CONAMA, 2011)

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

Legenda: 1 – Cobre dissolvido;

VMP = Valor Máximo Permitido;

VM = Valor Máximo.

Assim, o tratamento de efluentes contendo cobre se torna essencial, antes de ser descartado, para proteção ao meio ambiente e saúde de toda população.

### 3.3 A ADSORÇÃO E A REMOÇÃO DE METAIS

Para o tratamento de efluentes com íons metálicos alguns métodos como: precipitação química, troca iônica, ultra e nano filtração e osmose reversa são empregados. Porém estes possuem desvantagens tais como: problemas técnicos, custos de operação ou de materiais utilizados que tornam o processo de remoção destes metais economicamente inviável. Desta maneira, têm-se estudado processos alternativos, eficientes e de baixo custo. Dentre esses, destaca-se a adsorção (BALBINO, 2017).

O método de adsorção vem sendo empregado na remoção de metais devido sua versatilidade, baixo custo inicial, projeto simples, facilidade de operação e tolerância a substâncias tóxicas (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Além disso, os adsorventes utilizados podem ser recuperados, e, na maioria dos casos, consegue-se obter uma água residual tratada e de alta qualidade (FU; WANG, 2011).

O processo de adsorção ocorre pela adesão do adsorbato na superfície de um adsorvente, removendo as moléculas de adsorbato sem que as mesmas sejam quebradas. O que determina a sua efetividade é a concentração de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato e a taxa em que a transferência de massa ocorre durante o processo (BARROS; CARVALHO; RIBEIRO, 2017).

Para o processo de adsorção sólido-líquido, a transferência do soluto entre ambas as fases pode ser expressa por 3 etapas relevantes (ALLEN; MCKAY; KHADER, 1989):

- 1) Transporte do soluto da fase líquida para a superfície externa do adsorvente;
- 2) Difusão no interior dos poros do adsorvente (mecanismo de difusão intrapartícula);
- 3) Adsorção do soluto nos sítios ativos do adsorvente.

Existem dois tipos de adsorção: a adsorção física (fisissorção) e química (quimissorção). A adsorção física ocorre por interações fracas conhecidas como forças de Van der Waals, na qual acontece a ligação do adsorbato à superfície do adsorvente. Já na química há uma reação de compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, forma-se uma nova ligação química com força maior do que na adsorção física, necessitando de maior energia para ser rompida.

A quimissorção é muito específica e nem todos os adsorventes possuem superfícies capazes de incorporar o adsorbato, ou seja, as vezes pode acontecer de nem todas as moléculas presentes no fluido serem adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo. Já a fisissorção é diferente, pois esta é inespecífica (ADAMSON; GAST, 1997).

O tipo de adsorvente utilizado também influencia no processo de adsorção. Entre os adsorventes mais utilizados comercialmente encontram-se o carvão ativado, zeólita, sílica gel e alumina ativada, devido às suas elevadas áreas superficiais, (COELHO *et al.*, 2014) sendo o carvão ativado o mais empregado devido as suas características: elevada área superficial e grande estrutura porosa. Entretanto seu custo é alto, o que tem motivado a busca por adsorventes mais baratos, tais como: materiais biológicos e subprodutos agrícolas (JORGE; TAVARES; SANTOS, 2015). Diante disso, têm-se estudado o processo denominado de biossorção.

### 3.4 BIOSSORÇÃO

Em 1951, foi publicado o primeiro artigo sobre bioissorção que se tornou um método promissor devido ao seu baixo custo e alta eficiência na remoção de compostos poluentes (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK–KROWIAK, 2013). Estudos vem sendo realizados para incorporar o método de bioissorção no tratamento de águas e efluentes com o objetivo da remoção de compostos como corantes, metais, pesticidas, entre outros (BARROS; CARVALHO; RIBEIRO,2017).

O método de bioissorção consiste na adsorção que utiliza um adsorvente natural ou biológico. Esse possui vantagens quando comparado com os métodos convencionais, tais como: baixo custo, alta eficiência, alta disponibilidade de material, baixo consumo de produtos químicos, não exigência adicional de nutrientes e capacidade de regeneração do bioissorvente. (KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998).

O mecanismo desse método envolve uma fase sólida (bioissorvente) e uma fase líquida (solvente) que contêm o contaminante que será adsorvido. O processo se inicia com a transferência do composto adsorvido para a superfície da célula do adsorvente, de forma reversível e rápida. Isso ocorre devido à alta afinidade química do adsorvente com o adsorbato (BARROS; CARVALHO; RIBEIRO,2017).

De acordo com Vegliò e Beolchini (1997), a bioissorção pode ser classificada em três categorias de acordo com a localização do adsorbato, após ser removido da solução pelo adsorvente, sendo: bioissorção intracelular, bioissorção na superfície celular e precipitação extracelular (FREITAS; SILVA; VIEIRA, 2019).

Na bioissorção intracelular, ocorre o transporte de metais através da membrana do bioissorvente, sendo assim um processo que depende do metabolismo microbiano. No caso da bioissorção na superfície celular, ocorre interação físico-química que liga os íons metálicos aos grupos funcionais presentes na superfície da célula, não dependendo significativamente do metabolismo do organismo, sendo uma etapa rápida, comum e reversível. Já na bioissorção ou precipitação extracelular o metal presente na solução é captado na superfície. Este tipo de bioissorção pode ou não depender do metabolismo microbiano. A dependência ocorre quando os microrganismos na presença de metais tóxicos produzem compostos que ajudam na precipitação dos metais (FREITAS; SILVA; VIEIRA, 2019).

### 3.4.1 Fatores que influenciam na bioadsorção

Há vários fatores que influenciam no comportamento e desempenho da bioadsorção, tais como, as características físicas e químicas do bioadsorvente e do adsorbato, por exemplo, composição, estrutura, tipos de grupos funcionais que estão presentes na molécula e tamanho da partícula. Além disso, outros fatores de influência são o tipo de processo de bioadsorção e as condições para o seu funcionamento, por exemplo, pH, temperatura e velocidade de agitação (BARROS; CARVALHO; RIBEIRO,2017).

Em relação à área superficial de contato do bioadsorvente, esta é maior para bioadsorventes microporosos. Desta forma, quanto menor a granulometria do adsorvente e mais poroso, maior será a disponibilidade de sítios ativos para a bioadsorção de moléculas de adsorbato. Para moléculas maiores de bioadsorvente, a resistência da difusão é maior, sendo que parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção. Portanto quanto menor for a partícula de adsorvente, maior será a adsorção, uma vez que o acesso aos sítios ativos é facilitado (CARDOSO,2012).

Já em relação à concentração inicial de adsorbato, o seu aumento faz com que haja uma força maior para superar a barreira da transferência de massa, aumentando assim a adsorção (BARROS; CARVALHO; RIBEIRO,2017).

A temperatura afeta a constante de velocidade de adsorção, uma vez que a temperatura é diretamente proporcional à energia cinética, à mobilidade das moléculas de adsorbato e à taxa de difusão intrapartícula do adsorbato. Ainda, a solubilidade e o potencial químico do adsorbato são afetados, sendo assim, uma mudança na temperatura leva a alterações na capacidade de bioadsorção, ou seja, temperaturas elevadas podem danificar o bioadsorvente por este ser orgânico (SABA; CHRISTY; JABEEN, 2016).

O pH da solução também interfere no processo de adsorção, pois altera os sítios ativos do bioadsorvente. Valores extremos de pH, podem danificar a estrutura do bioadsorvente, portanto para cada processo estudado tem-se uma faixa ótima de pH que favorece a adsorção (ASGHER, 2012).

Por fim, o último fator a ser considerado é a velocidade de agitação, uma vez que quando a agitação é elevada, as barreiras da transferência de massa são quebradas, ou seja, ocorre maior movimentação das partículas do bioadsorvente e moléculas de adsorbato na solução, aumentando o processo de adsorção (MCKAY *et al.*, 1980). Todavia, se a agitação for elevada acima de um determinado ponto crítico a eficiência na transferência de massa cai, diminuindo a adsorção. Essa diminuição pode ser explicada pela quebra do bioadsorvente (BARROS; CARVALHO;

RIBEIRO,2017). Outro fator a ser considerado é o tempo de contato, na qual não adianta aumentar a velocidade de agitação, que não ocorrerá um acréscimo na adsorção, ou seja, o processo ocorre até que o equilíbrio entre o bioissorvente e adsorbato seja atingido, alcançado este tempo a adsorção se estabiliza (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Devido aos diversos fatores que influenciam na bioissorção, é possível realizar tratamentos no bioissorvente. Estes tratamentos podem ser físicos ou químicos, levando a ativação ou desativação de grupos funcionais na superfície do biomaterial. Pode-se também alterar pH, temperatura, concentração do adsorbato, desta forma, aumentando a capacidade de bioissorção (ASGHER, 2012).

### 3.4.2 Bioissorventes

Os bioissorventes são materiais orgânicos de origem vegetal ou animal. Podem ser classificados como: natural, produzido (cultivados com a finalidade comercial) ou residual (subprodutos de atividades agroindustriais) (ARAÚJO, 2011).

Pesquisas têm mostrado o potencial dos adsorventes naturais como resíduos agrícolas e de origem biológica, como bactérias, cianobactérias, fungos, algas, leveduras e plantas aquáticas. Esses adsorventes são conhecidos como bioissorventes e possuem como principais vantagens: elevada disponibilidade e baixo custo (BORBA, 2010). Alguns biomateriais tais como: casca de coco, casca de plantas, folhas, serragem, bagaço de cana e turfa, também têm sido estudados (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

No processo de bioissorção tem-se que a biomassa (bioissorvente) pode estar ativa, ou seja, desenvolvendo atividade metabólica ou inativa, sem atividade metabólica. Quando ativas os sistemas de remoção de adsorbato se tornam mais complexos, tendo-se rotas metabólicas de bioacumulação. Já quando se tem biomassa inativa ocorrem processos físicos e químicos entre o bioissorvente e o adsorbato e não é necessário disponibilizar nutrientes para o desenvolvimento dos microrganismos (HE; CHEN, 2014).

Diversos bioissorventes estão sendo testados para tratar águas residuais contendo íons metálicos, como exemplos tem-se: remoção de íons cobre e chumbo por diferentes espécies do fungo *Aspergillus* (GAZEM; NAZARETH, 2013), adsorção de íons de zinco por bactéria *Streptomyces K11* (KADUKOVA *et al.*, 2019), bioissorção de chumbo II por casca de urucum (*bixa orellana*) (FONTANA *et al.*, 2016) e sorção de ouro (III) por *Aspergillus terreus SRD49* (SHAH *et al.*, 2017).

### 3.4.3 Grupos funcionais dos bio sorventes

Para que ocorra a remoção de metais dos efluentes acontece um mecanismo de interação entre os sítios ativos presentes na superfície dos bio sorventes e os íons metálicos. Os sítios de ligação possuem grupos funcionais e são estes que fazem com que haja a interação, os mesmos podem dissociar-se, gerando uma carga superficial negativa na superfície do bio sorvente, atraindo as espécies metálicas (cátions) e permitindo assim a interação entre eles (TRIPATHI; RAWAT RANJAN, 2015).

Peng *et al.* (2010) e Han *et al.* (2006) por meio de uma análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR – *Fourier-transform infrared spectroscopy*) em células do fungo *Saccharomyces cerevisiae* encontraram grupos carboxila, fosfato e amino.

Dursun (2006) relatou que grupos funcionais como: carboxila, fosfato e amino são os responsáveis pela bio sorção do metal cobre por *Aspergillus niger*. O que ocorreu no mecanismo de interação entre os íons metálicos e o bio sorvente foi que neste estudo, em pH ácido, a carga superficial total nas células tornou-se positiva e os cátions e prótons dos metais competiam por lugares para ligação na parede celular, levou-se desta forma, a uma menor porcentagem de remoção de cobre. Já em valores muito baixos de pH, ocorrem ligações entre  $H_3O^+$  e a parede celular, ocorrendo assim forças repulsivas, diminuindo a ligação por íons metálicos. Quando o pH se encontrava acima do ponto isoelétrico (carga elétrica igual a zero), se tinha uma carga negativa na superfície da célula do bio sorvente e os grupos funcionais promoviam a reação com íons metálicos, ocorrendo assim uma maior bio sorção.

Ianis, Teskova, Vasileva (2006) descreveram que a bio sorção do metal cobre *Penicillium cyclopium* é um processo físico-químico na qual ocorre uma interação entre o metal e os grupos funcionais presentes na superfície da célula do bio sorvente. Os principais grupos funcionais presentes nas paredes celulares são compostos de polissacarídeo, proteínas e lipídios com altas quantidades de grupos de ligação, como carboxila, sulfato, grupos fosfato e amino.

Sundar *et al.* (2019) realizaram análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) na alga verde *Scenedesmus abundans* e descobriram que grupos funcionais como: água, álcoois, alcanos, grupos amina, compostos lipídios e ácidos graxos estão presentes neste tipo de bio sorvente.

Khormaei *et al* (2007) utilizaram a espectroscopia FTIR para identificar os grupos químicos presentes no bio sorvente. Foram encontradas, na laranja, frações de pectina, celulose, hemicelulose, lipídio, nitrogênio e aproximadamente 3% de teor de cinzas. Identificou-se que



os polissacarídeos e as funções carboxílicas do ácido galacturônico são os responsáveis por se ligarem fortemente aos cátions metálicos em solução aquosa.

### 3.5 BIOSSORÇÃO DE COBRE

Peng *et al.* (2010) investigaram a eficiência da biossorção de Cu (II) proveniente de uma solução aquosa de  $(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O})$  pela imobilização de *Saccharomyces cerevisiae* (células ativas) na superfície de nanopartículas magnéticas revestidas com quitosana a partir de solução aquosa, algumas variáveis como: concentração do metal, pH e tempo de equilíbrio foram avaliados. A concentração do metal variou de 40 a 300 mg/L, pH de 2 a 7 e o tempo de 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120 e 150 min. De acordo com os ensaios realizados, a maior porcentagem de biossorção ocorreu para uma concentração de metal de 60 mg/L e isso foi justificado devido ao efeito de toxicidade do Cu (II) na inibição da atividade biológica do biossorvente. Já em relação ao pH o resultado mais favorável foi em pH 4,5, isso porque neste valor de pH ocorre o aumento da densidade de carga negativa nas superfícies do biossorvente oferecendo mais sítios ativos de biossorção do metal. Por fim, ocorreu uma rápida adsorção de Cu (II) nos primeiros 10 min e o tempo de equilíbrio foi atingido em 1 h. Os resultados da pesquisa mostraram que a levedura *Saccharomyces cerevisiae* consegue remover até 96,8% do Cu (II) obtendo assim uma alta capacidade de biossorção.

As condições experimentais para determinar a capacidade de biossorção foram: concentração inicial de cobre de 300 mg/L, tempo de análise de 5 a 180 minutos, o pH foi ajustado para 4,5, a temperatura mantida em 28°C e a concentração do biossorvente foi de 1,5g/L. A concentração final de cobre foi medida por espectrofotometria de absorção atômica.

Dursun (2006) avaliou a eficácia do *Aspergillus niger* na biossorção de cobre (II) e chumbo (II) em diferentes condições: pH, temperatura e concentração inicial de íons metálicos. O pH variou de 2 a 6, a temperatura em 20, 25 e 35°C e a concentração do metal em 25, 50, 100 e 250 mg/L. Atingiu-se o valor máximo de biossorção, em uma solução contendo 250 mg de cobre/L, pH 5 e temperatura de 35°C. A maior capacidade de biossorção para a maior concentração de metal inicial é explicada porque uma maior concentração, fornece uma maior força motriz para superar as resistências de transferência de massa entre o biossorvente e o meio de biossorção. Em temperaturas mais altas ocorre aumento no número de sítios ativos disponíveis. E o pH 5,0 permite que grupos funcionais presentes na superfície do biossorvente se liguem mais facilmente aos sítios ativos do adsorbato.

Para determinar a capacidade de biossorção utilizou-se solução aquosa de  $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)$

na concentração inicial de cobre de 100 mg/L, o pH foi de 5,0, temperatura de 20, 25 e 35°C e concentração de biossorvente de 1 g/L. Os tempos analisados foram de 0 até 119 minutos. A quantidade final de cobre foi medida através de espectrofotometria de absorção atômica.

Han *et al* (2006) analisaram a biossorção de Cu (II) e Pb (II) por resíduos de levedura de cerveja em diferentes condições adsorptivas: tempo de contato, pH, concentração de biossorvente e temperatura. O pH variou de 0,8 a 6,0, sendo a maior capacidade de biossorção em pH 5,0, neste valor mais ligantes dos grupos funcionais do biossorvente serão expostos, ou seja, carregando cargas negativas, ocorrendo desta forma, a atração de íons metálicos com cargas positivas. A concentração do biossorvente testada foi de 3 a 15 g/L, observando que com o aumento da concentração, aumentava-se a área superficial do adsorvente devido a disponibilidade de mais sítios ativos, porém em valores maiores de 8g/L ocorreu saturação dos sítios ativos do biossorvente. As temperaturas analisadas foram: 20, 25, 30, 40 e 50 °C, sendo que com o aumento da temperatura, a quantidade adsorptiva de íons cobre pela levedura de cerveja foi aumentando.

Os testes de biossorção para a capacidade de cobre adsorvida pela levedura foram feitos variando o tempo de coleta das amostras entre 0 e 60 minutos, a concentração inicial do metal Cu (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> era de 20,16 mg/L e a concentração da biomassa de 8 g/L, o pH foi ajustado para 5,0 e a temperatura mantida em 20°C. A concentração final de cobre em solução foi analisada por espectrofotometria de absorção atômica.

Ianis, Teskova e Vasileva (2006) analisaram a biossorção de íons cobre pelo fungo *Penicillium cyclopium* (células ativas) para concentrações de cobre de 50–250 mg/L, pH de 3,5–5,5 e concentração de biomassa de 0,9915 g/L e 3,9660 g/L. A redução da concentração da biomassa aumenta a relação metal/biossorvente, devido a uma maior interação eletrostática entre os grupos funcionais presentes nas células do biossorvente e o metal, aumentando assim a biossorção, portanto para uma concentração de 0,9915 g/L maior a capacidade de adsorção. Os valores de adsorção de cobre aumentam com o aumento das concentrações de cobre até atingir a saturação da biomassa, após 100 mg/L de cobre ocorre a saturação dos sítios ativos do fungo. E o pH ideal foi de 4,0, uma vez que em pH menores ocorreu queda na biossorção. As condições experimentais para o processo de capacidade de biossorção foram: tempo de 0 a 60 minutos, a concentração inicial de cobre 100 mg/L, concentrações de fungo de 0,9915 g/L e 3,9660 g/L, o pH era de 4,0, a temperatura não foi descrita e a concentração final de íons cobre era realizada por espectrofotometria de absorção atômica.

No estudo de Terry e Stone (2002) usou-se *Scenedesmus abundans*, uma alga verde (células ativas e inativas), para promover a remoção biológica de cádmio e cobre. Experimentos

de bioadsorção de cádmio e cobre foram realizados com alga ativa e inativa com 34,4 mg /L para concentrações de metal de 0, 5, 10, 15 e 20 mg/L. Como resultado observaram que *Scenedesmus abundans* ativas removeram uma maior quantidade de ambos os metais do que as *Scenedesmus abundans* inativas e isso é explicado por um maior poder de interação entre bioadsorvente e adsorbato, uma vez que quando as células da biomassa são inativadas, elas podem perder grupos funcionais durante o processo de inativação (CHANG; LAW; CHANG, 1997).

Os ensaios de bioadsorção foram realizados com o metal cobre e solução de alga e água somente, não ocorrendo suplementação nutricional para a alga, garantindo desta forma que o metal foi removido pelo processo de adsorção e não por metabolismo celular de *Scenedesmus abundans*.

As análises foram realizadas para a capacidade de bioadsorção de cobre pela alga, variando o tempo de 0 a 48 horas, a concentração inicial de cobre foi de 10 mg/L, a de alga utilizada como biomassa de 34,4 mg /L na sua forma ativa, o pH foi mantido na faixa de 7,8–8,0 e a temperatura em 20°C. A concentração final de cobre foi medida por espectrofotometria de absorção atômica.

Khormaei *et al.* (2007) investigaram a bioadsorção de cobre por resíduos de laranja azeda. Avaliaram o pH entre 2 e 6, sendo os pHs com maior bioadsorção entre 4,5 e 5,5 e isso é explicado, pois em pHs abaixo destes valores a carga superficial do bioadsorvente é positiva e a adsorção de cátions não é favorecida. Analisou-se também o efeito da temperatura de 20 a 50°C, sendo que o aumento da temperatura diminuiu a bioadsorção. Por fim, o tamanho da partícula de bioadsorvente também foi avaliado, os experimentos foram conduzidos com dois tamanhos de partícula diferentes (0,71–1 mm e 0,15–0,35 mm), para tamanhos maiores foi observado diminuição da capacidade de bioadsorção.

A concentração de metal cobre no processo para avaliar a capacidade de bioadsorção por resíduos de laranja foi de 150 mg/L, a de biomassa foi de 10 g/L, o pH foi de 4,6 e a temperatura de 25° C. A concentração final de cobre em solução foi obtida pelo método espectrofotométrico (complexo colorido de Cu (II) com solução de cuprizona, lido a 600 nm). Foram analisadas duas condições de tempo para retirada de amostras, quando o tamanho de partícula de biomassa variava de 0,71 a 1, o tempo variou de 0 a 120 minutos, já para tamanho de partícula de 0,15 a 0,35, o tempo analisado foi de 0 a 60 minutos.

### 3.6 ADSORÇÃO DE COBRE

Hongjie *et al* (2006) estudaram sílica em gel com AMPS (2-acrilamido-2-ácido

metilpropanossulfônico) como adsorvente para remoção de íons cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ). Os experimentos de adsorção foram realizados sob temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ), o pH foi examinado na faixa de 2,0–6,0 e a concentração de cobre foi de 63 mg/L. A maior adsorção ocorreu em pH igual a 6,0 devido aos grupos funcionais orgânicos presentes como: amida, carboxila e sulfônicos que estão na sua forma ionizada, sendo os responsáveis pela ligação do metal com a sílica em gel. Através dos estudos cinéticos observou-se que a adsorção de cobre é rápida, na qual nos primeiros 15 minutos do processo atingiu-se 90% de remoção do metal, alcançando o equilíbrio em 30 minutos de experimento e isso é justificado pela estrutura do adsorvente que facilita o transporte dos íons metálicos para os seus sítios ativos.

Zou *et al* (2006) analisaram a adsorção de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  por zeólita revestida com óxido de manganês (MOCZ). As variáveis investigadas foram: tamanho da partícula do adsorvente na faixa de 16–20, 20–40, 40–60 e 100–120 mesh, concentração de cobre (19,26; 31,60; 58,90 e 111,83 mg/L), e temperatura ( $30$  e  $45^\circ\text{C}$ ). Para uma maior concentração do metal, maior foi a capacidade de adsorção devido a uma maior força motriz para superar as barreiras da transferência de massa. A maior capacidade de adsorção foi para a menor faixa de tamanho de partícula, uma vez que maior é a acessibilidade aos poros do adsorvente, aumentando a superfície de contato. E por fim na temperatura de  $45^\circ\text{C}$  houve uma maior adsorção.

Fouladgar, Beheshti e Sabzyan (2015) realizaram a adsorção de cobre (25–200 mg/L) por alumina (2 g/L), na qual tempo de contato, temperatura e pH foram avaliados. A remoção máxima de cobre foi em pH 5,0, tempo de contato de 4 horas de análise e para a temperatura de  $40^\circ\text{C}$ . Resultados mostram que alumina é um adsorvente eficaz na adsorção de cobre de soluções aquosas, atingindo uma porcentagem de remoção de 70%.

Lalhmunsiana *et al* (2013) estudaram a remoção de íons cobre por diferentes origens de carvão ativado (carvão ativado obtido através de casca de arroz– AC–R, carvão ativado de resíduo de noz de areca– AC–N, carvão ativado de óxido de manganês e casca de arroz– MIAC–R e carvão ativado de óxido de manganês e noz de areca– MIAC–N). A faixa de pH (2,0– 10), concentração de cobre de 1–14 mg/L e tempo de contato de 0 min a 24 horas foram variáveis do processo. Em pH próximo de 2,0 ocorre uma competição entre os íons metálicos e o hidrogênio pelos sítios ativos do adsorvente, diminuindo a capacidade de adsorção, em pH 4,0 ocorre maior adsorção e em pH acima deste valor ocorre precipitação do metal. A remoção de cobre ocorreu nos primeiros minutos de análise e em 480 minutos atingiu-se o equilíbrio. Com o aumento da concentração inicial de cobre de 1 até 14 mg/L ocorreu aumento na capacidade de adsorção de cobre pelos carvões ativados.

Para um estudo efetivo da biossorção é muito importante a obtenção dos dados da

cinética de adsorção. A cinética oferece informações sobre as etapas de transferência de massa e sobre a reação química que ocorre no processo (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2015).

### 3.7 ESTUDO CINÉTICO

O estudo cinético descreve a velocidade de remoção do soluto pelo adsorvente e depende das características físico-químicas do adsorbato, do adsorvente e da solução. Esse estudo relaciona o efeito do tempo nas interações entre o adsorvente e o adsorbato. Além disso, determina a eficiência do processo, fornece características sobre a velocidade das reações e sobre os fatores que influenciam a taxa de reação e define as interações que ocorrem na interface adsorbato-biossorvente (DOTTO, 2012). Parâmetros experimentais como: pH, temperatura, concentração do adsorbato e concentração do biossorvente interferem na cinética de adsorção, portanto para uma biossorção efetiva, estes parâmetros devem ser analisados (CARDOSO, 2012). Apesar dos modelos cinéticos serem descritos para o processo de adsorção, estes também podem ser utilizados para avaliar a biossorção.

Os modelos cinéticos mais utilizados para avaliar os processos de adsorção são: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula (SILVA *et al.*, 2014).

Para se aplicar estes modelos é necessário se conhecer a capacidade de adsorção ( $q_t$ ) no tempo  $t$  que é dada pela Equação 1.

$$q_t = \frac{V (C_0 - C_t)}{m} \quad (1)$$

em que  $m$  é a massa de biossorvente (g),  $C_0$  é a concentração inicial do metal na solução (mg/L),  $C_t$  é a concentração do metal no tempo  $t$  (mg/L) e  $V$  é o volume da solução (L).

O modelo de pseudo-primeira ordem foi desenvolvido para um processo de adsorção de um sistema sólido-líquido, sendo o modelo mais utilizado para determinação da taxa de adsorção de um sistema em uma solução líquida (AKSU, 2001).

Este modelo foi criado por Lagergren em 1898, baseado na lei de resfriamento de Newton (DOTTO, 2012). Lagergren descreveu a cinética de adsorção de ácido oxálico e ácido malônico em carvão, na qual acredita-se que este modelo seja o mais antigo proposto e a taxa de primeira ordem de Lagergren foi denominada de pseudo-primeira ordem (QIU *et al.*, 2009).

Este tem como principal característica a adsorção pela ocupação de um sítio ativo do adsorvente e tem como desvantagem não possuir um bom ajuste aos resultados experimentais

em toda faixa de tempo (AKSU, 2001) melhores ajustes ocorrem em tempos abaixo de 20 minutos do início do processo de bioadsorção (POLICARPO, 2015).

Sua forma linearizada é dada a partir da Equação 2 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

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

em que  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g) e  $k_1$  é a constante de velocidade da reação ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_t$  é a capacidade de adsorção (mg/g) e  $t$  é o tempo (min).

A equação cinética de pseudo–segunda ordem foi criada por Blanchard, Maunaye e Martins em 1984 e a partir desta data tem sido utilizada para análise de adsorção de diferentes adsorventes e adsorbatos (MENDES, 2016). Ho e Mckay (1999) adicionaram o conceito de quimissorção na análise e observaram que em diversos estudos realizados o modelo de pseudo–segunda ordem se adequa melhor aos dados que o modelo de pseudo–primeira ordem, pois o modelo de pseudo–segunda ordem se aplica a todo o tempo do processo de adsorção (POLICARPO, 2015).

Como característica do modelo de pseudo–segunda ordem, o adsorbato ocupa dois sítios ativos do adsorvente e a força motriz de adsorção é a diferença entre a concentração da fase sólida, em qualquer tempo do processo, e a concentração da fase sólida no equilíbrio, sendo a taxa de adsorção global proporcional ao quadrado da força motriz. Além disso, este considera que a cinética de adsorção é principalmente controlada pela difusão externa, indicando que a resistência a transferência de massa ocorre na camada externa do adsorvente (MAJUNDAR *et al.*, 2010). Esse possui na mesma equação a transferência de massa interna e externa. Sua forma linearizada está representada pela Equação 3 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

em que  $k_2$  é a constante de velocidade de reação de pseudo–segunda ordem (g/mg. min).

A equação de Elovich foi proposta no ano de 1934 por Roginsky e Zeldowitch para descrever a cinética de adsorção de monóxido de carbono em dióxido de manganês (IV). Posteriormente esta equação foi descoberta por Elovich e seus colegas que a tornaram conhecida (BONETTO, 2016).

O modelo de Elovich em sua forma não linear e linear é expresso pelas Equações 4 e 5, respectivamente. Esse modelo tem sido utilizado em processos em que no decorrer do tempo a

taxa de bioadsorção decresce, tendo-se uma cinética de adsorção lenta e quando se tem um adsorvente com superfície heterogênea (CARDOSO, 2012). Se aplica de forma eficaz em toda a faixa de adsorção lenta, apresentando erros somente no final do processo, no qual a bioadsorção se torna extremamente lenta (MENDES, 2016).

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (4)$$

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (5)$$

em que  $\alpha$  é a taxa de adsorção inicial (mg/g.min) e  $\beta$  é uma constante de dessorção (mg/g) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O modelo de difusão intrapartícula foi proposto por Weber e Morris em 1963. Tanto o modelo de pseudo-primeira ordem quanto o de pseudo-segunda ordem tem como característica que a cinética de adsorção acontece por difusão externa e a resistência a transferência de massa ocorre na camada de difusão, próxima a superfície do adsorvente, já o modelo de Weber e Morris considera que a transferência de massa intrapartícula limita a difusão (STOFELA, 2014). O mecanismo de difusão intrapartícula é a etapa limitante da velocidade da adsorção, ou seja, é a etapa lenta da reação (ALLEN; MCKAY; KHADER, 1989). Para o modelo de difusão intrapartícula, o adsorbato passa pelos poros do adsorvente, e é representado pela Equação 6 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$qt = kd * t^{0,5} + C \quad (6)$$

em que  $qt$  é a quantidade de adsorbato adsorvida na fase sólida (mg/g) em um tempo  $t$  (min),  $kd$  é a constante de difusão intrapartícula ( $mg g^{-1} min^{(-1/2)}$ ) e  $C$  é uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg/g).

Diante da importância do tema: tratamento de águas residuárias contendo metais, foi feito um estudo cinético e análise sobre a bioadsorção do íon metálico cobre pelo bioadsorvente oriundo de um reator anaeróbio do tratamento de efluente de abatedouro de aves. Outros trabalhos onde não foram aplicados e avaliados os modelos cinéticos também foram estudados.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Nos testes de bioissorção utilizou-se como bioissorvente biomassa granular proveniente de reator anaeróbio de manta de lodo, *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB) usado para tratar o efluente de uma indústria de abatedouros de aves (Dakar S/A), localizada na cidade de Tietê-SP.

A solução do metal cobre utilizado como adsorbato foi preparada com  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . A solução padrão usada para construção da curva de calibração de cobre foi feita com  $\text{CuSO}_4$ .

### 4.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 4.2.1 Preparo do bioissorvente

Para retirar o excesso de água presente no lodo biológico, bioissorvente, realizou-se um peneiramento em peneira de uso doméstico comercial. Após isso, transferiu-se o material para formas de alumínio e com o auxílio de uma espátula distribuiu-se o mesmo de maneira uniforme.

O lodo foi seco em estufa por 48 horas na temperatura de  $100^\circ\text{C}$ . A Figura 1 mostra o bioissorvente *in natura* antes de passar pelo processo de secagem em estufa.

Após a secagem, o bioissorvente foi retirado das formas. Para se obter o bioissorvente em sua forma granular e macerada, transferiu-se o material das formas para uma peneira comercial, sendo que o material que ficava retido na peneira foi denominado granular e o que passava pela mesma foi considerado macerado. O bioissorvente macerado ainda passou por um gral com pistilo, para redução do tamanho das partículas. Por fim ambos os bioissorventes foram colocados em dessecador para evitar absorver umidade. Nas Figuras 2 e 3 tem-se o bioissorvente em sua forma granular e macerada, respectivamente.



Figura 1 – Biomassa *in natura*



Fonte: Da autora.

Figura 2 – Biossorvente granular



Fonte: Da autora.

Figura 3 – Biossorvente macerado



Fonte: Da autora.

#### 4.2.2 Identificação de grupos funcionais no biossorvente

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar os grupos funcionais presentes no biossorvente em sua forma granular, proveniente de lodo biológico. A técnica consiste em colocar um grânulo em uma placa do equipamento, fecha-se esta placa com uma rosca, aciona-se o software no computador na qual este lança o espectro sobre a amostra do grânulo e desta forma mostra quais os grupos que estão na amostra. A análise foi feita em um outro trabalho em andamento. A análise foi realizada no LABMAT, no Instituto de Ciência e Tecnologia da UNIFAL–MG, campus Poços de Caldas. Os espectros foram obtidos em espectrômetro da Agilent Technologies, (Agilent modelo Cary 630 FTIR Spectrometer), em modo de reflectância total atenuada (ATR) com varreduras entre 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.3 Determinação da massa do biossorvente para ensaio de biossorção

A massa de biossorvente a ser utilizada no processo de biossorção foi obtida através da determinação de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos e voláteis (STF e STV), conforme os métodos descritos pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – 2540 Solids* (2017). Os procedimentos foram feitos em duplicata.

A prática consistiu na calcinação de uma cápsula de porcelana em mufla a 550°C até massa constante (neste caso, cerca de 15 minutos). A massa da cápsula,  $M_1$ , em gramas, foi determinada em balança analítica. O valor médio de  $M_1$  foi de 114,86 g.

Foi transferido 50 mL de lodo anaeróbio,  $V_1$ , em mililitros, para cápsula de massa conhecida ( $M_1$ ). A amostra foi seca em estufa à 100°C, por 24 horas. A massa da cápsula com o lodo,  $M_2$ , foi determinada obtendo um valor médio de 118,30 g.

O cálculo dos sólidos totais foi obtido por meio da Equação 7.

$$\frac{\text{g de sólidos totais}}{L} = \frac{(M_2 - M_1) \times 1000}{V_1} \quad (7)$$

Após a determinação da concentração de sólidos totais, cápsula com a amostra foi calcinada em forno tipo mufla a 550°C por 15 minutos, determinando assim a massa do conjunto ( $M_3$ ) de 115,32 g.

O cálculo dos sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis é dado pelas Equações 8 e 9.

$$\frac{\text{g de sólidos totais fixos}}{L} = \frac{(M_3 - M_1) \times 1000}{V_1} \quad (8)$$

$$\frac{\text{g de sólidos totais voláteis}}{L} = \frac{(M_2 - M_3) \times 1000}{V_1} \quad (9)$$

Na Tabela 2 tem-se os resultados da análise de sólidos.

Tabela 2 – Dados obtidos na análise de sólidos

<b>Sólidos Totais (ST)</b> (g/L)	<b>Sólidos totais fixos (STF)</b> (g/L)	<b>Sólidos totais voláteis (STV)</b> (g/L)
68,74	9,21	59,53

Fonte: Da autora.

Para obter a massa de biossorvente utilizada na análise de biossorção, utilizou-se de uma relação entre SVT e ST, dado pela Equação 10.

$$\frac{SVT}{ST} = \frac{\text{massa SVT experimental}}{\text{massa ST experimental}} \quad (10)$$

$$\frac{SVT}{ST} = \frac{59,53}{68,74} = 0,866 \text{ g/L}$$

A relação representa que para 1g/L de ST há 0,866g/L de SVT. A partir desse valor foi possível obter o novo valor de ST, adotando um valor de 5g SVT/L como base para os ensaios de bioadsorção.

$$ST \text{ calculado} = \frac{5 \text{ g SVT} * 1 \text{ g ST}}{0,866 \text{ g SVT}} = 5,774 \text{ g ST/L}$$

Em seguida, foi possível determinar a massa de bioadsorvente por frasco, para um volume de 80 mL de solução de cobre por frasco de antibiótico para a realização do ensaio de bioadsorção.

$$\text{Massa de bioadsorvente por frasco} = \frac{5,744 \text{ g/L ST} * 80 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = 0,462 \text{ g}$$

#### 4.2.4 Preparo da solução de cobre

Para se preparar uma solução de  $\text{Cu}^{2+}$  de 10 mg/L, utilizou-se do cloreto de cobre (II) dihidratado ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) e água destilada. A quantidade de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  para preparar uma solução de concentração 10mg/L de  $\text{Cu}^{2+}$  foi calculada através da massa de cobre contida no reagente utilizado. Essa concentração de 10 mg/L foi definida para aproximar do efluente da concentração encontrada em drenagem ácida de mina.

Após o preparo da solução o pH desta era medido seguindo os métodos descritos pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – APHA 4500–  $\text{H}^+$ . O pH da solução não era alterado, ou seja, era mantido o pH da solução preparada.

#### 4.2.5 Ensaios de Bioadsorção

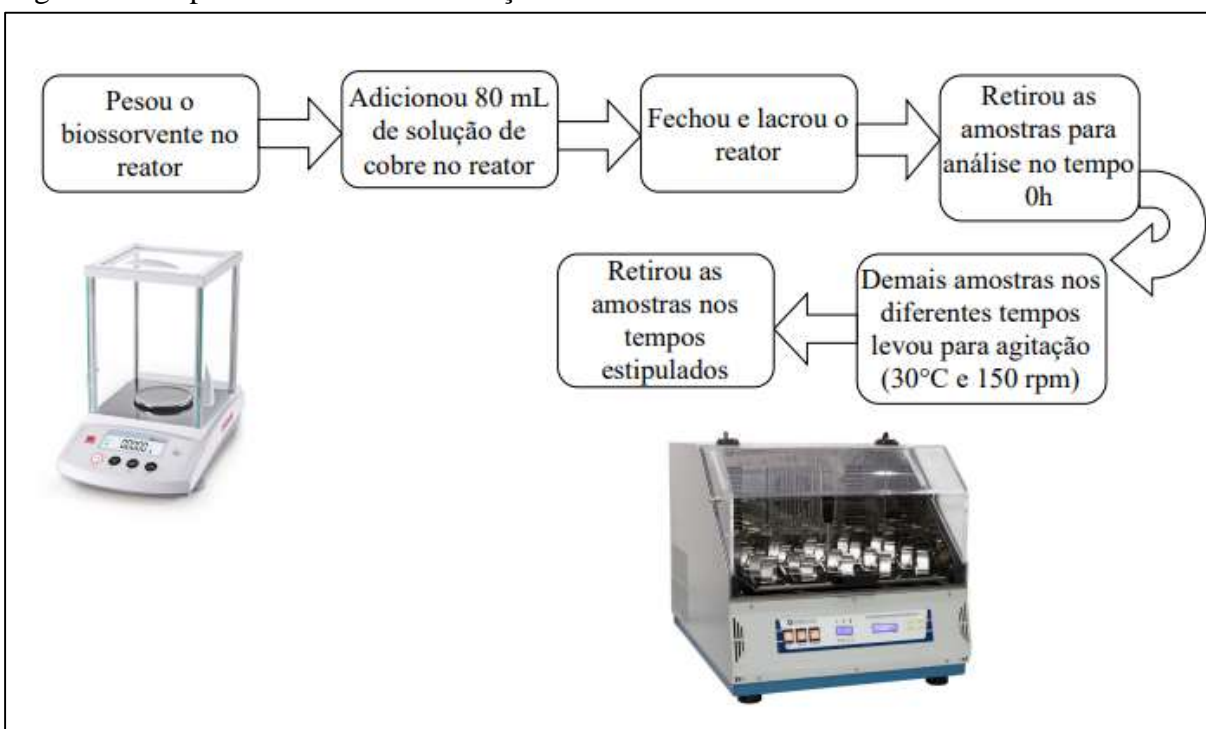
Os materiais utilizados no ensaio de bioadsorção foram previamente esterilizados em autoclave a 121°C por 30 minutos conforme sugerido por Mogensen *et al.* (2003). Antes de começar os ensaios de bioadsorção a bancada foi limpa com álcool 70% para manter superfície

estéril e os procedimentos feitos perto da chama do bico de Bunsen.

Para determinar a cinética de adsorção do cobre ao bioissorvente os tempos de bioissorção analisados foram de: 0h, 2h, 4h, 24h, 48h e 72h.

As etapas realizadas no ensaio de bioissorção estão dispostas na figura 4, que representa o fluxograma do processo. Os ensaios foram realizados tanto para o bioissorvente em sua forma granular quanto macerada.

Figura 4 – Etapas do ensaio de bioissorção



Fonte: Da autora.

Inicialmente preparou-se a solução de cobre e mediu-se o pH da solução que foi de 4,66. Empregando como reatores para operação em batelada frascos de antibiótico (100 mL), 80 mL da solução de cobre foi adicionada ao reator, contendo o bioissorvente seco. Os reatores foram fechados com tampa de butila e lacre de metal.

Para cada tempo de bioissorção: 0, 2, 4, 24, 48 e 72 horas havia 3 reatores. Dos 3 reatores que representou as amostras no tempo 0h de bioissorção, ou seja, no exato momento que o adsorbato entrou em contato com o bioissorvente, já foi retirado de cada reator aproximadamente 18 mL de amostra que foi colocado em tubos Falcon com adição de 30  $\mu$ L de ácido nítrico 10% em cada tubo. Os tubos foram congelados, até a realização da análise de cobre, e o que sobrou dos reatores foi descartado.

Os demais reatores com as amostras retiradas nos outros tempos foram colocados em

condição mesofílica (30°C) com agitação (150 rpm) em shaker de bancada. As amostras foram retiradas quando atingidos os tempos estipulados e os procedimentos realizados foram os mesmos descritos para o tempo 0h.

Uma alíquota da solução de cobre foi também armazenada em tubos Falcon, para posterior confirmação da concentração inicial de  $\text{Cu}^{2+}$  na solução.

#### 4.2.6 Análise da quantidade de cobre

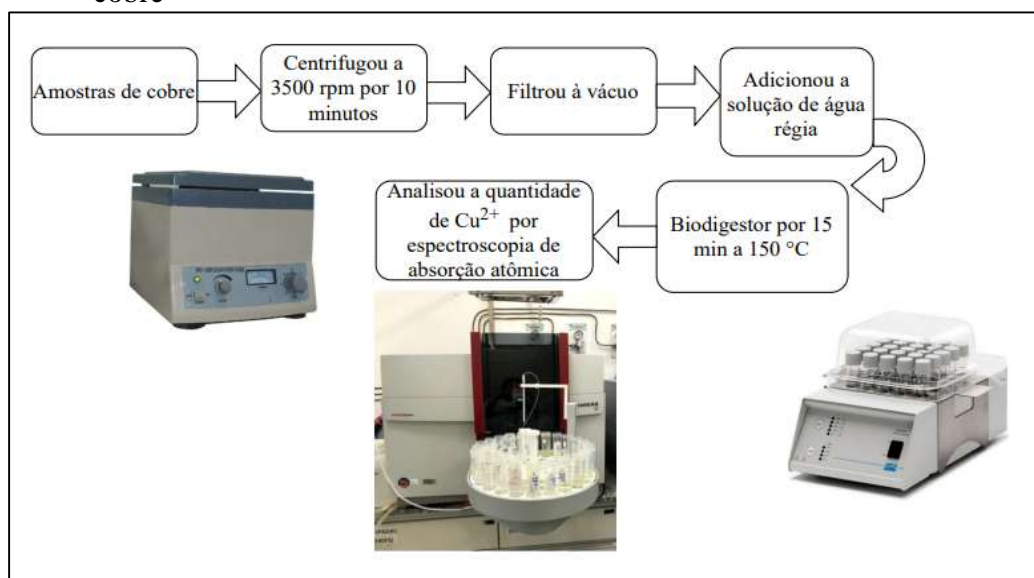
Para cada amostra obtida, obedecendo-se os tempos no processo de bioadsorção, foi feita análise da quantidade de  $\text{Cu}^{2+}$  presente.

Primeiramente as alíquotas dos ensaios de bioadsorção de cobre foram centrifugadas a 3500 rpm por 10 minutos e filtradas à vácuo para clarificação. Amostras que ficaram no shaker em agitação por 24, 48 e 72 horas, ainda recebeu solução de água régia ( $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ ) e foram levadas ao biodigestor por 15 minutos em temperatura de 150 °C, pois para os tempos maiores de análise, ou seja, 24,48 e 72 horas, havia um maior contato entre bioadsorvente e adsorbato e isso levava a amostras de coloração mais escuras, devido a maior adsorção de cobre. Para uma amostra de 7,5 mL, utilizou-se de 0,9 mL de  $\text{HCl}$  e 0,9 mL  $\text{HNO}_3$  este procedimento foi adaptado de Melo e Silva (2008). Para os demais tempos as amostras não receberam a solução de água régia e nem passavam pelo biodigestor, ou seja, estavam prontas já para a análise de absorção atômica.

Para a construção da curva de calibração do cobre, preparou-se uma solução de  $\text{Cu}^{2+}$  de 100 mg/L utilizando do sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ). E a partir desta solução foram realizadas diluições para obter concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 2,5; 4,0; 5,5; 8,0 e 12 mg/L. A Figura A1 no Apêndice A mostra a curva de calibração obtida para esta análise.

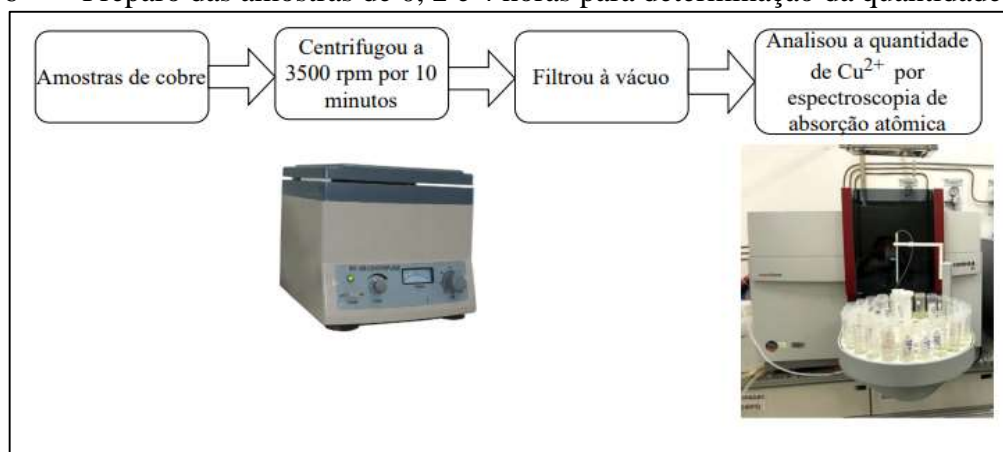
A concentração de cobre nas amostras foi determinada utilizando a curva de calibração e por espectrometria de absorção atômica com fonte contínua de alta resolução (modelo 300, marca Analytik Jena– HR CS–AAS). A Figura 5 mostra o procedimento experimental realizado para preparo da amostra para a análise do cobre nos tempos de análise de 24, 48 e 72 horas. E a Figura 6 para os demais tempos de análise.

Figura 5 – Preparo das amostras de 24,48 e 72 horas para determinação da quantidade de cobre



Fonte: Da autora.

Figura 6 – Preparo das amostras de 0, 2 e 4 horas para determinação da quantidade de cobre



Fonte: Da autora.

Desta forma, para o estudo cinético da biomassa inativa em sua forma granular e macerada foram aplicadas as condições do processo: pH igual a 4,66, temperatura 30°C e concentração de solução aquosa de (CuCl<sub>2</sub>. 2H<sub>2</sub>O) de 10 mg/L.

#### 4.3 ANÁLISE DE ARTIGOS

Após realizar os experimentos de bioissorção de Cu (II) por biomassa anaeróbia inativa granular e macerada, analisou-se 6 trabalhos com dados publicados na literatura que também

aplicaram o método de biossorção para incorporar cobre através de diferentes biossorbentes, nos quais não haviam realizado o estudo cinético. Os dados e informações dos trabalhos foram apresentados na revisão bibliográfica desta dissertação. Os estudos cinéticos de biossorção determinam o tempo necessário para alcançar o equilíbrio de adsorção e analisam como o sistema atua em diferentes condições de pH, temperatura, concentração de adsorbato, concentração de biossorvente, entre outros. A Tabela 3 descreve as condições experimentais dos estudos de biossorção de cobre que foram avaliados nesse trabalho.



Tabela 3 – Principais parâmetros dos sistemas de biossorção de cobre dos estudos avaliados

Adsorbato Cu(II) (mg/L)	Biossorvente (g/L)	Temperatura (°C)	pH	Referência
(CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O) 300 mg/L	Fungo <i>Saccharomyces cerevisiae</i> – 1,5 g/L	28	4,5	PENG <i>et al.</i> , 2010
(Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )– 100 mg/L	Fungo <i>Aspergillus niger</i> – 1,0 g/L	20, 25 e 35	5,0	DURSUN, 2006
Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 20,16 mg/L	Resíduos de levedura de cerveja – 8 g/L	20	5,0	HAN <i>et al.</i> , 2006
CuSO <sub>4</sub> . 5H <sub>2</sub> O 100 mg/L	Fungo <i>Penicillium cyclopium</i> – 0,9915 g/L e 3,9660 g/L	–	4,0	IANIS; TESKOVA; VASILEVA, 2006
CuCl <sub>2</sub> 10 mg/L	Alga <i>Scenedesmus abundens</i> – 34,4 g/L	20	7,8– 8,0	TERRY; STONE, 2002
CuSO <sub>4</sub> 150 mg/L	Resíduos de laranja– 10 g/L	25	4,6	KHORMAEI <i>et al.</i> , 2007

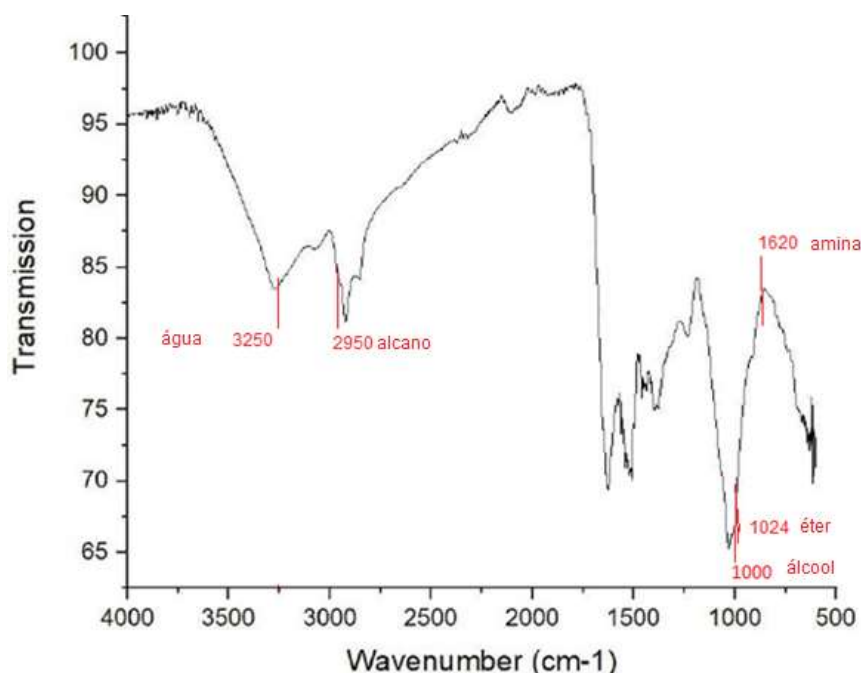
Fonte: Da autora.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISE FTIR

A Figura 7 mostra os espectros de FTIR da biomassa granular. Como pode ser visto nos espectros de FTIR, muitos grupos funcionais foram apresentados na superfície da biomassa.

Figura 7 – Análise FTIR do biossorvente na forma de grânulos



Fonte: Da autora.

A Figura 7 mostra que no comprimento de onda próximo a  $3250\text{ cm}^{-1}$  existem dois tipos de ligações que podem ocorrer, sendo estas O–H, e C–H. Já no comprimento de onda de aproximadamente  $1600\text{ cm}^{-1}$ , podem ocorrer ligações CC (dupla) e CO (Dupla). No valor próximo a  $1000\text{ cm}^{-1}$  podem ocorrer ligações do tipo C–O, C–C e C–N. Em aproximadamente  $3250\text{ cm}^{-1}$  = água,  $2950\text{ cm}^{-1}$  = Grupo metil,  $1648\text{ cm}^{-1}$  = CC (tripla),  $1620\text{ cm}^{-1}$  = N–H,  $1000\text{ cm}^{-1}$  = álcool primário C–O e  $1024\text{ cm}^{-1}$  = C–O–C.

Comparando os grupos funcionais presentes no biossorvente deste trabalho com os grupos funcionais dos biossorventes dos artigos analisados (descritos no item 3.4.3) tem-se que o artigo que utilizou alga como biossorvente se aproxima mais do utilizado neste trabalho, tendo os mesmos grupos: água, álcoois, alcanos e amina. Nenhum dos artigos analisados tinham biomassa na forma de grânulo proveniente de tratamento de efluente. O grupo funcional éter

foi encontrado somente no bioissorvente granular, não sendo encontrado nos demais bioissorventes analisados.

## 5.2 ESTUDO CINÉTICO DO ENSAIO DE BIOSSORÇÃO DE COBRE POR BIOMASSA GRANULAR E MACERADA

A partir dos dados obtidos no processo de bioissorção de íons cobre por biomassa anaeróbia inativa em sua forma granular e macerada, que se encontram nas Tabelas A1 e A2 do Apêndice A, realizou-se um estudo cinético do processo.

Através dos dados e da Equação 1 foi possível determinar a quantidade adsorvida de Cu (II) para cada uma das formas de bioissorvente nos tempos estipulados, dispostos na Tabela 4 e na Figura B1 do Apêndice B.

Tabela 4 – Capacidade de adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  para o processo de bioissorção

Bioissorvente	Quantidade adsorvida dos íons Cu(II)(mg/g)					
	Tempo (Horas)					
	0	2	4	24	48	72
<b>Granular</b>	0,19	0,73	0,89	1,56	1,52	1,59
<b>Macerado</b>	0,41	0,78	0,88	1,22	1,47	1,40

Fonte: Da autora.

Ao comparar os dois tipos de biomassa, as capacidades de adsorção foram próximas e a diferença entre elas pode ser justificada por erros experimentais, tais como na pesagem do bioissorvente, preparo de solução, aferição de volume de adsorbato, entre outros. De acordo com Nascimento *et al.* (2014) uma biomassa macerada, no formato pó possui uma maior área externa do que uma biomassa no formato granular, sendo assim era esperado uma maior adsorção ao se utilizar este tipo de bioissorvente, uma vez que se tem maior superfície externa por unidade de massa sólida disponível, favorecendo a adsorção. Como os resultados deste trabalho a biomassa macerada apresentou menor quantidade adsorvida de Cu, pode ser que o processo de maceração tenha ocasionado a obstrução de poros devido ao material ainda após a secagem apresentar umidade, possivelmente entrou-se líquido nas células do material, diminuindo assim a área superficial externa, limitando o processo de adsorção.

Para estudo cinético do ensaio realizado considerou-se o tempo de 24 h de equilíbrio para o bioissorvente granular e 48 h para o bioissorvente macerado, ao observar os resultados dispostos na Tabela 4. Ao comparar este tempo de equilíbrio com os trabalhos da literatura (DURSUN, 2006; HAN *et al.*, 2006; IANIS; TESKOVA; VASILEVA, 2006; KHORMAEI *et al.*, 2007; PENG *et al.*, 2010; TERRY; STONE, 2002) nota-se um maior tempo do ensaio com a biomassa granular de 24 horas e macerada de 48 horas, em relação aos outros bioissorventes (1 hora) e para o trabalho com bioissorvente laranja, o tempo de equilíbrio foi de 20 minutos para tamanho de partícula de adsorbente de 0,15–0,35 mm e para tamanho de partícula de 0,7–1,0 mm o tempo foi de 80 minutos.

A relação entre massa de bioissorvente por concentração de adsorbato do presente trabalho foi de 0,046 g/mg. L<sup>-1</sup>, dos trabalhos analisados foram: 5.10<sup>-4</sup> g/mg. L<sup>-1</sup>, 1.10<sup>-3</sup>g/mg.L<sup>-1</sup>, 4.10<sup>-3</sup> g/mg.L<sup>-1</sup>, 9,9.10<sup>-4</sup>g/mg.L<sup>-1</sup> e 3,9.10<sup>-3</sup>g/mg.L<sup>-1</sup>, 6,88.10<sup>-4</sup> g/mg.L<sup>-1</sup> e 0,033g/mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Observa-se que a maior relação de massa de bioissorvente por concentração de adsorbato é do presente trabalho, o que significa que o tempo para alcançar o equilíbrio deveria ter sido mais rápido, porém ocorreu o oposto, essa cinética lenta pode ser justificada devido a limitações difusionais no processo.

Xuejiang *et al.* (2006) e Gulnaz, Saygideger e Kusvuran (2005) utilizaram como bioissorvente lodo ativado seco a 60°C provenientes de uma estação de tratamento de efluentes e concentração de 100 mg/L de cobre, obtendo tempos de equilíbrio de 6 horas e 1 hora, respectivamente. Tempos de equilíbrio menores em relação a biomassa granular e macerada, o que pode inferir que a inativação da biomassa pode ter interferido no processo, mesmo utilizando bioissorvente de tratamento de efluentes como Xuejiang *et al.* (2006) e Guinaz, Saygideger e Kusvuran (2005).

Para avaliar o mecanismo e a dinâmica do processo de bioissorção de cobre (II) por biomassa inativa, ajustou-se os dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo–primeira ordem, pseudo–segunda ordem, Weber e Morris (difusão intrapartícula) e Elovich.

A Tabela 5 apresenta os parâmetros cinéticos e o coeficiente de correlação linear para os modelos propostos, para o bioissorvente na forma granular e macerada.

Tabela 5 – Valores dos parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos para o biossorvente na sua forma granular e macerada

Modelo	Parâmetros	Granular	Macerada
<b>Dados experimentais</b>	$q_e$ exp (mg/g)	1,56	1,47
<b>Pseudo 1ª Ordem</b>	$k_1$ ( $h^{-1}$ )	0,06	0,05
	$q_1$ cal (mg/g)	1,27	0,85
	$R^2$	0,75	0,93
<b>Pseudo 2ª Ordem</b>	$k_2$ (g/mg.h)	<b>0,35</b>	<b>0,41</b>
	$q_2$ cal (mg/g)	<b>1,61</b>	<b>1,44</b>
	$R^2$	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>
<b>Weber e Morris</b>	$K_d$ (mg/g.h)	0,16	0,12
	$C$ (mg/g)	0,46	0,56
	$R^2$	0,85	0,91
<b>Elovich</b>	$\alpha$ (mg/g.h)	2,45	5,10
	$\beta$ (g/mg)	3,93	5,18
	$R^2$	0,94	0,97

Fonte: Da autora.

Analisando os coeficientes de correlação linear para todos os modelos aplicados, nota-se que tanto para a biomassa em sua forma granular como macerada, o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem, com  $R^2 > 0,99$  para ambos os casos.

Para comparar o valor de capacidade de biossorção experimental,  $q_e$  (exp), e a capacidade de biossorção calculada, obtida pelo modelo de pseudo-segunda ordem,  $q_2$  (cal), calculou-se a porcentagem de diferença entre  $q_2$  (cal) e  $q_e$  (exp), para as duas formas de biossorvente, obtendo 3,2% para a biomassa granular e 2,1% para a macerada, ou seja, foram obtidas variações inferiores a 5%, confirmando que este modelo representa os dados experimentais.

A constante de velocidade de reação de pseudo-segunda ordem ( $k_2$ ) obtida para o biossorvente em sua forma granular foi de 0,35 g/mg.h e para a forma macerada de 0,41 g/mg.h. Xuejiang *et al.* (2006) que também utilizou como biossorvente, biomassa proveniente de lodo seco, porém derivada de processo de lodo ativado e não de reator UASB, teve que seus dados

se adequaram ao modelo de pseudo– segunda ordem, na qual apresentou velocidade de reação de 1,32 g/mg.h. As condições operacionais no estudo cinético de Xuejiang *et al.* (2006) foram: pH da solução de metal igual a 4,0, concentração de cobre de 100 mg/L e temperatura de 30°C. As condições experimentais do estudo de Xuejiang *et al.*(2006) foram semelhantes quanto ao pH e temperatura do ensaio realizado neste trabalho com bioissorvente granular e macerado, com pH da solução de metal igual a 4,66, concentração do adsorbato de 10 mg/L e temperatura de 30°C. Desta forma, comparando os dois estudos há uma diferença significativa entre os valores das velocidades de reação obtidos, o que talvez possa ser explicado pela diferença entre o bioissorvente ser proveniente de lodo ativados e outro de reator UASB e também pela concentração do adsorbato que no caso de Xuejiang *et al.* (2006) foi maior.

### 5.3 ESTUDO CINÉTICO DA BIOSSORÇÃO DE COBRE POR *Saccharomyces cerevisiae*

A partir dos dados dispostos no trabalho que descreveu a bioissorção de cobre por fungo *Saccharomyces cerevisiae* foi possível realizar o estudo cinético do processo. A Tabela 6 e a Figura B2 do Apêndice B apresentam a quantidade adsorvida de cobre em função dos tempos analisados.

Tabela 6 – Capacidade de adsorção de Cu<sup>2+</sup> por *Saccharomyces cerevisiae*

Quantidade adsorvida dos íons Cu (II) (mg/g)										
Tempo (min)										
Conc. inicial de Cu <sup>2+</sup> (mg/L)	5	10	15	20	30	60	90	120	150	180
300	127	128	128	129	129	131	132	133	132	132

Fonte: Adaptado PENG *et al.*, (2010, p.680).

Observa-se que o fungo *Saccharomyces cerevisiae* apresentou alta capacidade de adsorção de cobre durante os 20 minutos iniciais e o equilíbrio foi atingido em 1 hora, acredita-se que essa rápida taxa de adsorção se deve aos grupos funcionais presentes no fungo, tais como: carboxila, fosfato e amino (PENG *et al.*, 2010).

Os modelos cinéticos de pseudo–primeira ordem, pseudo–segunda ordem, Weber e Morris (difusão intrapartícula) e Elovich foram aplicados para avaliar a bioissorção de cobre pelo fungo.

A Tabela 7 apresenta os parâmetros cinéticos e o coeficiente de correlação linear para

os modelos propostos.

Tabela 7 – Valores dos parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos para a bioissorção de cobre por *Saccharomyces cerevisiae*

Modelo	Parâmetros	Concentração inicial Cu – 300 mg/L
<b>Dados experimentais</b>	$q_e$ exp (mg/g)	131
<b>Pseudo 1ª Ordem</b>	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,03
	$q_1$ cal (mg/g)	4,25
	$R^2$	0,83
<b>Pseudo 2ª Ordem</b>	$k_2$ (g/mg.min)	<b>0,02</b>
	$q_2$ cal (mg/g)	<b>133,33</b>
	$R^2$	<b>1,00</b>
<b>Weber e Morris</b>	$K_d$ (mg/g.min)	0,49
	C (mg/g)	126,45
	$R^2$	0,89
<b>Elovich</b>	$\alpha$ (mg/g.min)	$3,97 \cdot 10^{32}$
	$\beta$ (g/mg)	0,60
	$R^2$	0,93

Fonte: Da autora.

O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo–segunda ordem, com um  $R^2= 1$ . Ao comparar o valor de capacidade de bioissorção experimental,  $q_e$  (exp), e a capacidade de bioissorção calculada, obtida pelo modelo de pseudo–segunda ordem,  $q_2$  (cal), calculou–se a porcentagem entre  $q_2$  (cal) e  $q_e$  (exp), obtendo valor de 1,52%, ou seja, foi encontrado valor baixo, confirmando que este modelo está de acordo com os dados experimentais, obtendo um valor da velocidade de reação ( $k_2$ ) de 0,02 g/mg.min. O modelo de pseudo–segunda ordem também descreveu o processo de bioissorção de cobre pelo fungo *Aspergillus niger* apresentado por (KAPOOR, VIRARAGHAVAN, CULLIMORE, 1999) com um coeficiente de correlação linear de 0,97.

#### 5.4 ESTUDO CINÉTICO DA BIOSSORÇÃO DE COBRE POR *Aspergillus niger*

Através dos dados fornecidos no trabalho que descreveu a bioadsorção de cobre por *Aspergillus niger* foi possível elaborar a Tabela 8 e a Figura B3 do Apêndice B. É possível observar a quantidade adsorvida de cobre no decorrer dos tempos analisados, para as três condições de temperatura do estudo.

Tabela 8 – Capacidade de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  por *Aspergillus niger*

Quantidade de Cu (II) removido por bioadsorvente (mg/g)									
Temperaturas (°C)	Tempo (min)								
	0	3,75	9,4	13	18	24	28	57	119
20	0	13,75	13,90	14,00	15,60	16,25	17,00	17,30	17,30
25	0	15,00	16,00	17,30	17,20	17,50	18,60	18,75	18,75
35	0	18,75	18,80	18,90	19,00	20,10	21,00	21,10	21,10

Fonte: Adaptado DURSUN, (2006, p.191).

Ao analisar a Tabela 8 nota-se que a maior capacidade de adsorção de cobre ocorreu na temperatura de 35° C, ou seja, na maior temperatura estudada. Isso pode ser explicado devido ao fato de que em maiores temperaturas ocorre aumento da energia cinética das moléculas, aumentando a taxa da transferência de massa, favorecendo a difusão (DURSUN, 2006).

A capacidade de bioadsorção foi significativa nos 10 minutos iniciais do processo, removendo uma maior quantidade de íons cobre da solução, alcançando o equilíbrio do processo em aproximadamente 60 minutos para todas as temperaturas analisadas (DURSUN, 2006).

Para avaliar o mecanismo e a dinâmica do processo de bioadsorção de cobre (II) pelo fungo *Aspergillus niger*, ajustou-se os dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Weber e Morris (difusão intrapartícula) e Elovich.

A Tabela 9 apresenta os parâmetros cinéticos e o coeficiente de correlação linear para os modelos propostos, para as 3 temperaturas analisadas.



Tabela 9 – Valores dos parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos nas temperaturas de análise de 20, 25 e 35° C

<b>Modelo</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>20°C</b>	<b>25°C</b>	<b>35°C</b>
<b>Dados experimentais</b>	$q_e$ exp (mg/g)	17,30	18,75	21,10
<b>Pseudo 1ª Ordem</b>	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,11	0,13	0,13
	$q_1$ cal (mg/g)	11,15	10,83	10,92
	$R^2$	0,88	0,82	0,75
<b>Pseudo 2ª Ordem</b>	$k_2$ (g/mg.min)	<b>0,03</b>	<b>0,04</b>	<b>0,05</b>
	$q_2$ cal (mg/g)	<b>17,54</b>	<b>19,01</b>	<b>21,27</b>
	$R^2$	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>
<b>Weber e Morris</b>	$K_d$ (mg/g.min)	1,21	1,27	1,36
	$C$ (mg/g)	8,31	9,62	11,37
	$R^2$	0,51	0,46	0,42
<b>Elovich</b>	$\alpha$ (mg/g.min)	9435,95	145.694,09	199.089.158,40
	$\beta$ (g/mg)	0,76	0,85	1,12
	$R^2$	0,81	0,86	0,75

Fonte: Da autora.

Ao analisar a Tabela 9 observa-se que o modelo cinético que melhor se adequou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem para todas as temperaturas, obtendo um coeficiente de correlação linear  $R^2 > 0,99$ . Há convergência entre a capacidade de bioadsorção experimental,  $q_e$  (exp), e a capacidade de bioadsorção calculada pelo modelo pseudo-segunda ordem,  $q_2$  (cal), para todas as temperaturas, confirmando a adequação deste modelo cinético aos dados experimentais. Calculou-se a porcentagem entre  $q_2$  (cal) e  $q_e$  (exp), para as três temperaturas do estudo, obtendo valores de 1,16; 1,39 e 0,84% para as temperaturas de 20, 25 e 35°C, respectivamente.

As velocidades de reação ( $k_2$ ) obtidas foram de 0,03, 0,04 e 0,05 g/mg.min para as

temperaturas de 20, 25 e 30°C respectivamente, mostrando que quanto maior a temperatura de análise, maior a velocidade de reação, pois o aumento da temperatura provavelmente aumentou a velocidade da difusão interna e externa. Mukhopadhyay, Noronha e Suraishkumar (2007), descreveram o processo de bioadsorção de cobre pelo fungo *Aspergillus niger*, encontrando para o modelo cinético de pseudo–segunda ordem um valor de velocidade de reação de 0,01 g/mg.min em pH igual a 5,0 e temperatura de 33°C, condições estas semelhantes ao estudo de Dursun (2006).

## 5.5 ESTUDO CINÉTICO DA BIOSSORÇÃO DE COBRE POR LEVEDURA DE CERVEJA

Através dos dados apresentados no estudo que descreveu a bioadsorção de cobre por levedura de cerveja foi possível obter a Tabela 10 e a Figura B4 do Apêndice B, nos quais pode-se observar a quantidade adsorvida de cobre no decorrer dos tempos analisados.

Tabela 10 – Capacidade de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  por levedura de cerveja

<b>Quantidade de Cu (II) removido por bioadsorvente (mg/g)</b>						
<b>Conc. inicial de <math>\text{Cu}^{2+}</math> (mg/L)</b>	<b>Tempo (min)</b>					
	<b>0</b>	<b>2,5</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>60</b>
<b>20,16</b>	0	1,28	1,36	1,36	1,36	1,36

Fonte: Adaptado HAN *et al.*, (2006, p.1571).

A capacidade de bioadsorção de cobre por levedura de cerveja aconteceu de forma rápida durante os dez minutos iniciais do processo e o tempo de equilíbrio foi considerado de 60 minutos (HAN *et al.*, 2006).

Os modelos cinéticos foram aplicados, desta forma obtendo-se a Tabela 11 que apresenta os parâmetros cinéticos e o coeficiente de correlação linear para os modelos propostos.

Tabela 11 – Valores dos parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos para a bioadsorção de cobre por levedura de cerveja

Modelo	Parâmetros	Concentração inicial Cu – 20,16 mg/L
<b>Dados experimentais</b>	$q_e$ exp (mg/g)	1,36
<b>Pseudo 1ª Ordem</b>	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,29
	$q_1$ cal (mg/g)	11,47
	$R^2$	0,46
<b>Pseudo 2ª Ordem</b>	$k_2$ (g/mg.min)	<b>0,18</b>
	$q_2$ cal(mg/g)	<b>1,36</b>
	$R^2$	<b>1,00</b>
<b>Weber e Morris</b>	$K_d$ (mg/g.min)	0,12
	$C$ (mg/g)	0,72
	$R^2$	0,37
<b>Elovich</b>	$\alpha$ (mg/g.min)	$1,53 \cdot 10^{27}$
	$\beta$ (g/mg)	51,28
	$R^2$	0,45

Fonte: Da autora.

Ao analisar a Tabela 11 observa-se que o modelo cinético que melhor se adequou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem, obtendo um coeficiente de correlação linear  $R^2 = 1$ . Há convergência entre a capacidade de bioadsorção experimental,  $q_e$  (exp), e a capacidade de bioadsorção calculada pelo modelo pseudo-segunda ordem,  $q_2$  (cal), pois ao calcular a relação entre  $q_2$  (cal) e  $q_e$  (exp), obteve-se um valor pequeno de 0,13%, confirmando a adequação deste modelo cinético aos dados experimentais. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem também descreve a bioadsorção de cobre pelo fungo *Rhizopus oryzae* apresentado por Bhainsa e Souza (2008) com uma velocidade de reação ( $k_2$ ) de  $8,1 \cdot 10^{-3}$  g/mg.min valor este menor quando comparado ao trabalho avaliado que apresentou uma velocidade de reação de 0,18 g/mg.min. No trabalho que o fungo utilizado foi o *Saccharomyces cerevisiae*, a concentração de adsorbato foi de 20,16 mg/L, pH igual a 5 e temperatura de 20° C e no estudo de Bhainsa e Souza (2008) o fungo utilizado foi o *Rhizopus oryzae*, a

concentração de cobre de 50 mg/L, pH entre 4 e 5 e temperatura de 20°C, ou seja, neste caso tem-se semelhanças quanto ao pH e temperatura, porém os bioissorventes apesar de fungos são diferentes e as concentrações das soluções de cobre também são distintas, o que pode justificar os valores das velocidades de reação obtidas não serem tão próximos.

## 5.6 ESTUDO CINÉTICO DA BIOSSORÇÃO DE COBRE POR *Penicillium cyclopium*

Na Tabela 12 e na Figura B5 do Apêndice B, obtidas com os dados do trabalho de bioissorção de cobre por fungo *Penicillium cyclopium* e com a utilização da Equação 1 foi possível observar a quantidade adsorvida de cobre no decorrer dos tempos analisados para as duas concentrações de fungo *Penicillium cyclopium* estudadas.

Tabela 12 – Capacidade de adsorção de Cu<sup>2+</sup> por *Penicillium cyclopium*

Quantidade de Cu (II) removido por bioissorvente (mg/g)						
Concentração de biomassa (g/L)	Tempo (min)					
	0	5	10	15	30	60
0,9915	0	42,36	48,41	50,43	52,45	57,49
3,9660	0	14,88	17,15	18,15	19,16	20,42

Fonte: Da autora.

Observa-se uma rápida adsorção de íons cobre pela biomassa nos primeiros cinco minutos em ambas as concentrações de bioissorvente analisadas, ao atingir 25 minutos essa bioissorção começa a se estabilizar, atingindo tendência de equilíbrio em 60 minutos.

Comparando as concentrações de biomassa, para maiores concentrações de bioissorvente, menor se torna a capacidade de bioissorção, pois para concentrações muito altas pode ocorrer limitações difusionais. A taxa da transferência de massa cai e começa a limitar a velocidade global da reação (IANIS; TESKOVA; VASILEVA, 2006).

Os modelos cinéticos foram aplicados, desta forma obtendo-se a Tabela 13 que apresenta os parâmetros cinéticos e o coeficiente de correlação linear para os modelos propostos.

Tabela 13 – Valores dos parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos para concentrações de bioissorvente de 0,9915 e 3,9660 g/L

Modelo	Parâmetros	0,9915 g/L	3,9660 g/L
<b>Dados experimentais</b>	$q_e$ exp (mg/g)	57,49	20,42
<b>Pseudo 1ª Ordem</b>	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,07	0,00
	$q_1$ cal (mg/g)	28,46	46,25
	$R^2$	0,72	0,43
<b>Pseudo 2ª Ordem</b>	$k_2$ (g/mg.min)	<b>0,006</b>	<b>0,02</b>
	$q_2$ cal (mg/g)	<b>59,52</b>	<b>21,14</b>
	$R^2$	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>
<b>Weber e Morris</b>	$K_d$ (mg/g.min)	6,56	2,37
	C (mg/g)	17,24	6,08
	$R^2$	0,69	0,70
<b>Elovich</b>	$\alpha$ (mg/g.min)	2402,85	540,47
	$\beta$ (g/mg)	0,18	0,46
	$R^2$	0,97	0,97

Fonte: Da autora.

Analisando a Tabela 13 tem-se que o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais para ambas as concentrações de bioissorvente analisadas foi o de pseudo-segunda ordem, com um valor de  $R^2 > 0,99$ . Há convergência entre a capacidade de bioissorção experimental,  $q_e$  (exp), e a capacidade de bioissorção calculada pelo modelo de pseudo-segunda ordem,  $q_2$  (cal), confirmando a adequação deste modelo cinético aos dados experimentais e isso pode ser confirmando pelo cálculo da porcentagem entre  $q_2$  (cal) e  $q_e$  (exp) para as duas concentrações de bioissorvente que foram de 3,54% e 3,52% para a concentração de 0,9915g/L e 3,9660 g/L, respectivamente.

Li, *et al.* (2009) descreveram o processo de bioissorção de íons cobre por três espécies de fungo: *Cladosporium cladosporioides*, *Gliomastix murorum* e *Bjerkandera sp* apresentando dados cinéticos que são descritos pelo modelo de pseudo-segunda ordem, com velocidades de reação de  $8,28 \cdot 10^{-3}$ ,  $6,05 \cdot 10^{-3}$  e  $3,26 \cdot 10^{-3}$  g/mg.h para os fungos *Cladosporium cladosporioides*, *Gliomastix murorum* e *Bjerkandera sp* respectivamente. Li, *et al.* (2009)

realizaram o estudo cinético com concentração dos bio sorventes de 2 g/L, pH igual a 6,0, temperatura de 25° C e concentração inicial de cobre de 100 mg/L. Para o ensaio de Ianis, Teskova, Vasileva (2006) os valores de ( $k_2$ ) foram de 0,39 e 1,17g/mg.h, para as concentrações de bio sorvente de 0,0915 e 3,9960 g/L respectivamente, nas condições operacionais de concentração inicial de cobre de 100 mg/L e pH igual a 4,0. A diferença entre as velocidades de reação obtidas por Li, *et al* (2009) de  $8,28 \cdot 10^{-3}$ ;  $6,05 \cdot 10^{-3}$  e  $3,26 \cdot 10^{-3}$  g/mg.h e de Ianis, Teskova, Vasileva (2006) de 0,39 e 1,17g/mg.h, se deve talvez aos fungos que foram diferentes e ao pH e a concentração dos bio sorventes que foram distintas.

### 5.7 ESTUDO CINÉTICO DA BIOSORÇÃO DE COBRE POR ALGA

A partir dos dados do trabalho de bio sorção de cobre por alga e da Equação 1 obteve-se a Tabela 14 e a Figura B6 do Apêndice B, nos quais é possível observar a quantidade adsorvida de cobre no decorrer dos tempos analisados.

Tabela 14 – Capacidade de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  por alga

		Quantidade de Cu (II) removido por bio sorvente (mg/g)								
		Tempo (h)								
Concentração Inicial de Cobre 10 mg/L	0	0	40,69	78,49	125	151,16	177,33	191,86	200,58	223,84
		18	21	24	27	30	33	36	42	48
		235,47	247,09	267,44	276,16	281,98	284,88	287,79	287,79	287,79

Fonte: Da autora.

Analisando a Tabela 14 nota-se uma rápida capacidade de bio sorção de cobre pela alga nas primeiras horas de análise entre 1–4 horas e que no tempo de 36 horas o equilíbrio foi alcançado.

Para avaliar o mecanismo e a dinâmica do processo de bio sorção de cobre (II) por alga verde, ajustou-se os dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Weber e Morris (difusão intrapartícula) e Elovich.

A Tabela 15 apresenta os parâmetros cinéticos e o coeficiente de correlação linear para os modelos propostos.

Tabela 15 – Valores dos parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos para a biossorção de cobre por alga

<b>Modelo</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>Concentração inicial Cu – 10 mg/L</b>
<b>Dados experimentais</b>	$q_e$ exp (mg/g)	287,79
	$k_1$ ( $h^{-1}$ )	0,38
<b>Pseudo 1ª Ordem</b>	$q_1$ cal (mg/g)	3791,81
	$R^2$	0,70
<b>Pseudo 2ª Ordem</b>	$k_2$ (g/mg.h)	0,0004
	$q_2$ cal (mg/g)	333,33
	$R^2$	0,99
<b>Weber e Morris</b>	$K_d$ (mg/g.h)	44,31
	C (mg/g)	30,85
	$R^2$	0,94
<b>Elovich</b>	$\alpha$ (mg/g.h)	<b>112,03</b>
	$\beta$ (g/mg)	<b>0,01</b>
	$R^2$	<b>1,00</b>

Fonte: Da autora.

Analisando os coeficientes de correlação linear para todos os modelos aplicados, nota-se que o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Elovich, com um  $R^2 = 0,99$ . Comparando este estudo com outros trabalhos (BARQUILHA *et al.*, 2019; DENG *et al.*, 2006; KARTHIKEYAN; BALASUBRAMANIAN; IYER, 2007; MATA *et al.*, 2008) que utilizaram alga como biossorvente e cobre como adsorbato todos apresentaram cinética de pseudo-segunda ordem. A diferença entre os trabalhos e o artigo analisado está no valor do pH, onde os pHs variam de 4,5–5,5, já no artigo analisado o pH variou entre 7,8–8,0. As algas possuem na sua parede celular grupos ionizáveis, o que faz com que mudanças no pH

da solução levem a interferências no processo de bioadsorção, conseqüentemente interferindo também no tipo de cinética (KARTHIKEYAN; BALASUBRAMANIAN; IYER, 2007).

## 5.8 ESTUDO CINÉTICO DA BIOSSORÇÃO DE COBRE POR LARANJA

A partir dos dados do trabalho de bioadsorção de cobre por laranja e da Equação 1 obteve-se a Tabela 16 e a Figura B7 do Apêndice B, sendo possível observar a quantidade adsorvida de cobre no decorrer dos tempos analisados para tamanhos de partícula entre 0,71– 1 e 0,15– 0,35mm.

Tabela 16 – Capacidade de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  por laranja

Tamanho de partícula (mm)	Quantidade adsorvida dos íons Cu (II) (mg/g)									
	Tempo (min)									
	0	2,5	5	10	15	28	40	60	87	120
<b>0,71 – 1,00</b>	0	4,68	7,81	10,2	11,25	12,5	12,81	13,13	13,21	13,21
<b>0,15 – 0,35</b>	0	11,87	12,81	13,21	13,44	13,59	–	13,59	–	–

Fonte: Da autora.

A Tabela 16 mostra que para ambos os tamanhos de partícula de bioadsorvente, a bioadsorção de íons cobre por resíduos de laranja ocorreu de forma rápida já nos primeiros minutos de análise. Os tempos de equilíbrio foram diferentes para cada tamanho de partícula, para tamanho entre 0,15–0,35mm o equilíbrio foi estabelecido em 20 minutos, já para tamanho entre 0,7–1,0 mm o tempo foi de 80 minutos. Essa diferença nos tempos de equilíbrio pode ser explicada devido a velocidade de agitação ter sido alta, ou seja, 300 rpm de rotação, de modo a superar a resistência a difusão do filme, o que pode inferir que a difusão intrapartícula tenha sido responsável para diferença no tempo de equilíbrio (KHORMAEI *et al.*, 2007).

No artigo foi analisado o modelo de pseudo–segunda ordem, não sendo avaliados os demais, portanto a fim de fazer uma análise mais completa sobre a cinética de bioadsorção de íons cobre por resíduos de laranja azeda, aplicou-se os modelos de pseudo– primeira ordem, Weber e Morris e Elovich e novamente o modelo de pseudo–segunda ordem.

Na Tabela 17 tem-se os parâmetros cinéticos e o coeficiente de correlação linear para



os modelos propostos.

Tabela 17 – Valores dos parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos para diferentes tamanhos de partícula de biossorvente de 0,71–1mm e 0,15–0,35mm

<b>Modelo</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>0,71 – 1mm</b>	<b>0,15 – 0,35mm</b>
<b>Dados experimentais</b>	$q_e$ exp (mg/g)	13,21	13,59
<b>Pseudo 1ª Ordem</b>	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,07	0,26
	$q_1$ cal (mg/g)	8,62	5,57
	$R^2$	0,97	0,86
<b>Pseudo 2ª Ordem</b>	$k_2$ (g/mg.min)	<b>0,02</b>	<b>0,23</b>
	$q_2$ cal (mg/g)	<b>13,69</b>	<b>13,68</b>
	$R^2$	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>
<b>Weber e Morris</b>	$K_d$ (mg/g.min)	1,05	1,29
	$C$ (mg/g)	4,56	6,79
	$R^2$	0,69	0,44
<b>Elovich</b>	$\alpha$ (mg/g.min)	17,11	3.623.922.597
	$\beta$ (g/mg)	0,47	1,92
	$R^2$	0,88	0,81

Fonte: Da autora.

Analisando a Tabela 17 conclui-se que o modelo cinético que melhor se adequou aos dados foi o de pseudo-segunda ordem, com um  $R^2 = 0,9996$  para tamanho de partícula de biossorvente entre 0,71–1,0 mm e para tamanho de partícula de 0,15–0,35mm de  $R^2=1$ . Ao comparar o valor de capacidade de biossorção experimental,  $q_e$  (exp), e a capacidade de biossorção calculada, obtida pelo modelo de pseudo-segunda ordem,  $q_2$  (cal), tem-se valores aproximados de  $q_e$  (exp) e  $q_2$  (cal), confirmando que este modelo está de acordo com os dados experimentais. Calculou-se o erro entre o  $q_e$  (exp) e  $q_2$  (cal), para ambos os tamanhos de partículas, para a partícula de 0,71–1,0 mm obteve-se 3,68% e para a partícula de 0,15–0,35mm 0,63%.

Os valores de velocidade de reação foram de 0,02 e 0,23 g/mg.min para tamanho de partícula de biossorvente de 0,71–1,0 mm e 0,15–0,35 mm, respectivamente. No trabalho de biossorção de cobre por laranja analisado foi descrito somente os valores de  $k_2$  que foram de 0,0228 g/mg.min para a partícula de 0,71–1,0mm e 0,252 g/mg.min para a partícula de 0,15–0,35mm.

Observa-se que para valores menores de partícula a velocidade de reação aumenta e isso pode ser explicado pelo aumento da superfície de contato entre o biossorvente e o adsorbato que aumenta a capacidade de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Outros estudos que utilizaram laranja como biossorvente para a biossorção de cobre também tiveram seus dados descritos pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Amin, Alazba, Shafiq (2019) aplicaram o modelo cinético de pseudo-segunda ordem nas concentrações de cobre de 25,50 e 75 mg/L, em pH 5,5 e temperatura de 30° C apresentando valores de 0,9459, 0,0381, 0,0029 g/mg.min para as velocidades de reação nas três diferentes concentrações de cobre descritas. Feng, Guo, Liang (2009) também aplicaram modelo de pseudo-segunda ordem na biossorção de cobre por casca de laranja na concentração inicial de cobre de 50 mg/L, pH 5,3 e temperatura de 25° C obtendo um valor de velocidade de reação de 2,01 g/mg.min.

Portanto ao se realizar o estudo cinético do experimento de biossorção de íons cobre por biossorvente em sua forma granular e macerada obteve-se que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem. Para os demais artigos analisados quando a biomassa utilizada era algum tipo de fungo ou resíduos de laranja o mesmo modelo foi o mais adequado, já quando alga foi usada, o modelo cinético de Elovich foi o que apresentou melhores resultados.

No modelo de pseudo-segunda ordem o cobre ocupa dois sítios ativos do biossorvente e além disso, o que controla o processo de adsorção foi a difusão externa, indicando que a resistência a transferência de massa ocorreu na camada externa do adsorbente e por ser caracterizado como um modelo cinético baseado em reação química, pode-se inferir que a etapa de limitação da taxa de biossorção ocorre devido a aspectos de quimissorção (MAJUNDAR *et al.*, 2010).

Já no modelo de Elovich, predominante quando alga foi o biossorvente, tem-se uma cinética de adsorção lenta numa superfície do adsorbente heterogênea (CARDOSO, 2012). Desta forma, verificou-se através do estudo cinético que a cinética do processo de biossorção depende de alguns fatores, tais como: concentração inicial do adsorbato, tipo de biossorvente utilizado, pH da solução e temperatura do sistema. Portanto, o tipo de modelo cinético que melhor se ajusta aos dados experimentais, depende das condições operacionais do processo de

biossorção, das características de cada biossorvente e do tipo de adsorbato utilizado.

## 5.9 ANÁLISE COMPARATIVA DOS TRABALHOS AJUSTADOS AO MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM

De modo a estabelecer uma relação entre os estudos, realizou-se uma comparação das condições experimentais no processo de biossorção e os valores obtidos para a velocidade de reação ( $k_2$ ) para os trabalhos na qual os dados se adequaram ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Tabela 18 – Comparação entre o ensaio realizado e os trabalhos com diferentes biossorventes

Biossorventes	pH	Temperatura (°C)	Concentração de adsorbato (mg/L)	Concentração de biossorvente (g/L)	$k_2$ (g/mg.min)
Biomassa Granular	4,66	30	10	5	0,005
Biomassa Macerada	4,66	30	10	5	0,006
Fungo <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	4,50	28	300	1,5	0,01
Fungo <i>Aspergillus niger</i>	5,00	20 25 35	100 100 100	1,0 1,0 1,0	0,03 0,04 0,05
Resíduos de levedura de cerveja	5,00	20	20,16	8	0,18
Fungo <i>Penicillium cyclopium</i> <sup>1</sup>	4,00	–	100	0,9915	0,006
Fungo <i>Penicillium cyclopium</i> <sup>2</sup>	4,00	–	100	3,9660	0,02
Resíduo de laranja azeda <sup>3</sup>	4,60	25	150	10	0,02
Resíduo de laranja azeda <sup>4</sup>	4,60	25	150	10	0,23

Fonte: Da autora.

Legenda: 1 –  $k_2$  para concentração de biossorvente de 0,9915 g/L;

2 –  $k_2$  para concentração de biossorvente de 3,9660 g/L;

3 –  $k_2$  para tamanho de partícula de 0,71–1 mm;

4 –  $k_2$  para tamanho de partícula de 0,15–0,35 mm.

Comparando as velocidades de reação ( $k_2$ ) da biomassa granular e macerada com o

fungo *Penicillium cyclopium*<sup>1</sup> percebe-se que os três ( $k_2$ ) possuem a mesma ordem de grandeza fazendo uma média entre o bioissorvente granular e macerado e estabelecendo uma relação com o fungo *Penicillium cyclopium*<sup>1</sup> tem-se que os bioissorventes na forma granular e macerada possuem uma velocidade de reação mais acelerada, ou seja, a reação se processa em uma relação de 0,97 g/mg.min, mais rápida em relação ao fungo *Penicillium cyclopium*<sup>1</sup>, o valor de 0,97 g/mg.min obtido foi calculado fazendo-se uma média entre os valores dos  $k_2$ s do granular e macerado e depois dividiu-se este valor de  $k_2$  da média pelo valor de  $k_2$  do *Penicillium cyclopium*<sup>1</sup>. Analisando esses três tipos de bioissorventes, estes possuem semelhanças quanto as condições experimentais em que foram realizados os estudos cinéticos, em todos os pHs se encontram próximos de 4,0, desta forma, o pH pode ter influenciado nos valores de ( $k_2$ ).

Observa-se que os valores de velocidade de reação para os fungos: *Saccharomyces cerevisiae*, *Aspergillus niger* e *Penicillium cyclopium*<sup>2</sup> e resíduos de laranja azeda<sup>3</sup> apresentam ( $k_2$ ) semelhantes, em todos os bioissorventes citados, foram feitos seus experimentos cinéticos em pHs próximos de 4,0 e as temperaturas utilizadas eram próximas de 20°C, além disso, comparando os fungos *Saccharomyces cerevisiae* e *Aspergillus niger* tem-se que estes possuem concentrações de bioissorventes parecidas e em relação aos fungos *Aspergillus niger* e *Penicillium cyclopium*<sup>2</sup> e aos resíduos de laranja azeda<sup>3</sup> as concentrações do adsorbato que são semelhantes.

Para os resíduos de levedura de cerveja e resíduos de laranja azeda<sup>4</sup> os valores das velocidades de reação são da mesma ordem de grandeza e neste caso as semelhanças são nos pHs, temperaturas e as concentrações de bioissorvente que são aproximadas.

Portanto, pode-se inferir que fatores como pH, temperatura, tipo e concentração de bioissorvente, concentração de adsorbato e grupos funcionais presentes nos bioissorventes influenciam na cinética de adsorção e nos valores obtidos.

## 5.10 COMPARAÇÃO ENTRE BIOSSORVENTES E ADSORVENTES

Afim de comparar os bioissorventes dos artigos analisados que se adequaram ao modelo de pseudo-segunda ordem com adsorventes convencionais, foram analisados os parâmetros experimentais de quatro artigos com diferentes adsorventes, dispostos na Tabela 19.

Tabela 19 – Condições experimentais para cinética de bioadsorção de cobre com diferentes adsorventes

Adsorvente	pH	T (°C)	Concentração de adsorbato (mg/L)	Concentração de adsorvente (g/L)	k <sub>2</sub> (g/mg.min)	Referência
Sílica gel	5	25	200	1	0,02	HONGJIE <i>et al.</i> , 2006
			6,4		0,03	
			10,64		0,07	
Zeólita	4	15	19,84	2	0,009	ZOU <i>et al.</i> , 2006
			37,67		0,008	
			40		0,02	
Alumina	5	25	50	0,15	0,02	FOULADGAR BEHESHTI; SABZYAN, 2015
			60		0,02	
AC-R					0,004	LALHMUNS IAMA <i>et al.</i> , 2013
AC-N	4	25	10	2,5	0,006	
MIAC-R					0,004	
MIAC-N					0,008	

Fonte: Da autora.

Analisando a Tabela 19 tem-se que os quatro ensaios descritos seguem o modelo de pseudo-segunda ordem.

O pH igual a 4,0 e a temperatura de 25°C faz com que os valores de k<sub>2</sub> (g/mg.min) são da mesma ordem de grandeza, tanto para os trabalhos com sílica em gel, quanto alumina. Já para as pesquisas com zeólita e com carvão ativado os valores de velocidade de reação são semelhantes e estas análises possuem em comum o valor do pH igual a 4,0 e a concentração do adsorvente de 2,0 mg/L para zeólita e 2,5 mg/L para carvão ativado.

Ao comparar a Tabela 18 com a Tabela 19 tem-se que os fungos *Saccharomyces cerevisiae*, *Aspergillus niger* e *Penicillium cyclopium* e resíduos de laranja (tamanho de partícula de 0,71–1 mm) possuem velocidades de reação da mesma ordem de grandeza que os adsorventes convencionais: sílica gel e alumina. Em todos os trabalhos tem-se pHs (4,0–5,0) e temperaturas próximas (20–25°C).

A biomassa granular e macerada quando comparada aos outros bioadsorventes tem mesma ordem de grandeza de k<sub>2</sub> que o fungo *Penicillium cyclopium*<sup>1</sup> e em relação aos adsorventes convencionais mesma ordem de grandeza que os k<sub>2</sub>s de zeólita e carvão ativado. Desta forma, tem-se que bioadsorvente em sua forma granular e macerada possui uma menor

velocidade de reação, mostrando que o processo de biossorção ocorre de forma mais lenta, quando comparado a outros tipos de biossorventes e adsorventes.

Ao pensar em um processo convencional para o tratamento de efluentes, tem-se segundo Von Sperling e Chernicharo (2005) uma média de geração de lodo de  $1,5 \times 10^{-5}$  toneladasSS/ habitante.dia. O custo para o tratamento deste lodo, ou seja, considerando disposição final em aterro sanitário, por exemplo, é em média de R\$ 207,00 por tonelada de lodo, de acordo com Andreoli *et al.* (2006). Como este valor de gasto com lodo é do ano de 2006, faz-se necessária uma correção para o ano de 2021. Considerando inflação pelo índice IGP-M – Índ. Geral de Preços do Mercado, com juros compostos de 3,16% ao mês, tem-se um valor atualizado (CÁLCULO EXATO, 2021).

Valor Atualizado = valor\* fator

Valor Atualizado= R\$207,00 \*3,1683 = R\$ 655,84.

Considerando uma população de 100.000 habitantes e 30 dias, realizando-se o seguinte cálculo, tem-se a quantidade em toneladas de lodo gerado:

$$1,5 \times 10^{-5} \frac{\text{toneladas}}{\text{habitante} \times \text{dia}} \times 100.000 \text{ habitantes} \times 30 \text{ dias} = 45 \text{ toneladas}$$

Considerando que para 1 tonelada de lodo o gasto equivalente para tratamento é de R\$ 655,84, tendo-se 45 toneladas, tem-se um custo mensal aproximado de R\$ 29.500,00. Desta forma, tem-se que o biossorvente estudado neste trabalho na forma granular e macerada, se torna promissor o seu uso no tratamento de efluentes, porém ainda assim deverá se analisar também os gastos com o seu destino final.

Além disso, a biomassa utilizada nesta pesquisa se torna atrativa comercialmente ao ser comparada com adsorventes convencionais, pois pode ser negociada a baixo custo ou mesmo ser doada por empresas que precisam fazer sua disposição final. O preço de zeólita, um adsorvente convencional, custa em média R\$ 545,00 a quantidade de 25 kg (AMERICANAS, 2021), já o carvão ativado de 25 kg custa em média R\$ 360,00 (LOJA ERA AMBIENTAL, 2021), alumina custa R\$18,00, 1 kg (WR CERÂMICA, 2021) e 15 kg de sílica em gel 98,5% é comercializada a R\$ 37,60 (GUANGDONG, 2021).

Portanto o processo de biossorção estudado no presente trabalho, permite reaproveitar o lodo proveniente do tratamento de efluentes com proposição de um destino mais nobre do que a disposição final.

## 6 CONCLUSÕES

O biossorvente granular e macerado possui potencial para ser utilizado no tratamento de efluentes contendo metais, uma vez que este não possui nenhum custo como os adsorventes convencionais, além de não ter a geração de lodo excedente, o que contribui para diminuir gastos com o tratamento e a disposição final deste resíduo.

Ao analisar o ensaio realizado com biomassa granular e macerada, os diferentes biossorventes e os adsorventes convencionais para sorção de cobre, tem-se que fatores como: pH, temperatura, concentração de adsorbato e concentração de biossorvente ou adsorvente, interferem no processo de cinética, portanto estes fatores devem ser analisados de forma cuidadosa para que se tenha uma remoção efetiva de metal.

Em relação ao tempo de equilíbrio de biossorção para o biossorvente granular e macerado, tem-se que foi maior em relação aos trabalhos analisados com diferentes biossorventes: fungo *Saccharomyces cerevisiae*, fungo *Aspergillus niger*, resíduos de levedura de cerveja, fungo *Penicillium cyclopium* e resíduos de laranja azeda e alga. Uma possível justificativa para isso foi que possivelmente ocorreram limitações difusionais no processo.

O biossorvente inativo, testado neste trabalho, na sua forma granular apresentou quase a mesma capacidade de adsorção dos íons cobre que na sua forma macerada, ou seja, 1,56 mg/g para o granular e 1,47 mg/g para o macerado. Acredita-se que ao se macerar tenha ocorrido a obstrução dos poros e danificado as microestruturas do material, dificultando o processo de biossorção, uma vez que era esperado que a capacidade de adsorção fosse maior para a biomassa macerada. A realização de uma análise de fisissorção de nitrogênio que não foi possível ser feita neste trabalho poderia confirmar esta hipótese.

Ao realizar o estudo cinético, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem, para ambos os tipos de biomassa, mostrando que a biossorção foi principalmente controlada pela difusão externa, indicando que a resistência a transferência de massa ocorreu na camada externa do biossorvente, dessa forma, por ser caracterizado como um modelo cinético baseado em reação química, pode-se inferir que a etapa de limitação da taxa de biossorção ocorre devido a aspectos de quimissorção. Através do estudo cinético também se obteve que as capacidades de biossorção teóricas foram próximas as obtidas experimentalmente para os dois biossorventes analisados.

Ao se realizar o estudo cinético de trabalhos da literatura sobre a biossorção do cobre, com biossorventes: fungo *Saccharomyces cerevisiae*, fungo *Aspergillus niger*, resíduos de levedura de cerveja, fungo *Penicillium cyclopium* e resíduos de laranja azeda, os modelos o que

melhor se adequou foi o de pseudo–segunda ordem. Para o estudo que utilizou alga verde *Scenedesmus abundans*, o modelo cinético de Elovich foi o que apresentou melhores resultados. Esses resultados indicam, portanto, que para a maioria dos biossorventes analisados, a cinética de biossorção foi limitada pela transferência de massa externa. Ao analisar trabalhos com adsorventes convencionais como: sílica gel, zeólita, alumina e carvão ativado estes também se adequam seus dados cinéticos ao modelo de pseudo– segunda ordem.

Desta forma, os métodos de adsorção e principalmente biossorção para remoção de cobre dos efluentes tem ganhado importância devido as suas vantagens em relação a outros métodos convencionais para incorporação de metais. No caso da biossorção essa se destaca devido a possibilidade de se regenerar o biossorvente e recuperar o metal. É necessário se estudar a técnica e realizar os ensaios cinéticos, na qual estes ensaios podem facilitar o desenvolvimento de projetos para tratamento desses efluentes, de forma mais eficiente, diminuindo assim a concentração do metal no meio ambiente e conseqüentemente seus efeitos negativos.



## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Para dar continuidade ao estudo realizado, recomenda-se as seguintes etapas:

- a) Analisar o potencial de bioadsorção do cobre por bioadsorvente granular e macerado, variando-se a concentração inicial do metal, o pH da solução e a temperatura do sistema;
- b) Realizar análises para caracterizar melhor o bioadsorvente granular e macerado;
- c) Aplicar as isotermas de adsorção para fazer o estudo de equilíbrio da bioadsorção de cobre por biomassa na sua forma granular e macerada;
- d) Realizar o estudo de dessorção.

## REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 6. ed. New York: Wiley, 1997.
- AMERICANAS. Zeólita Zz para Remoção de Metais 25 Kg. [2021].Disponível em: <https://www.amERICANAS.com.br/produto/1667252839?opn=YSMESP#info-section>. Acesso em: 20 jul. 2021.
- AMIN, M.T; ALAZBA, A. A; SHAFIQ, M. Application of the biochar derived from orange peel for effective biosorption of copper and cadmium in batch studies: isotherm models and kinetic studies. **Arab J Geosci**, v. 12, p. 46, 2019.
- ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G.Z. Composts as Biosorbents for Decontamination of Various Pollutants: a Review. **Water, Air & Soil Pollution**, v.226, p.1–16, 2015.
- ANDREOLI, C. V. **Alternativas de uso de resíduos do saneamento**. Rio de Janeiro: Abes, 2006. 417 p.
- ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHADER, K. Y. H. Intraparticle diffusion of a basic dye adsorption onto sphagnum peat. **Environmental Pollution**, v.56, p. 39–50, 1989.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the examination for water and wastewater**. 17. ed. New York: APHA, 2012.
- ARAÚJO, R. R. L. **Modelagem do processo de biossorção de chumbo utilizado a macrófita aquática *eichhornia crassipes***. 2011. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2011.
- ASGHER, M. Biosorption of reactive dyes: a review. **Water, Air & Soil Pollut**, v.223, p.2417–2435, 2012.
- AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. Bulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v. 21, p.285–294, 2001.
- BALBINO, T. A. C. **Remoção de metais pesados de águas empregando organocompósito magnético de hidrotalcita modificada com ácido húmico**. 2017. 97f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2017.
- BARBOSA, N. R. **Estudo da biossorção de Fe<sup>+2</sup> em lodo anaeróbio granular e macerado**. 2019. 48f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2019.
- BHAINSA, K.C; SOUZA, S.F.D. Removal of copper ions by the filamentous fungus, *Rhizopus oryzae* from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3829–3835, 2008.

BARQUILHA, C.E.R. *et al.* Biosorption of nickel (II) and copper(II) ions from synthetic and real effluents by alginate-based biosorbent produced from seaweed *Sargassum* sp. **Environ Sci Pollut Res**, v. 26, p. 11100–11112, 2019.

BARROS, D.C.; CARVALHO, G.; RIBEIRO, M.A. Processo de biossorção para remoção de metais pesados por meio de resíduos agroindustriais: uma revisão. **Revista de biotecnologia & ciência**, v.6, n.1, p. 1–15, 2017.

BONETTO, L.R. **Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã**. 2016. 151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, 2016.

BORBA, T. **Estudo da aplicação de biossorventes no tratamento de rejeitos radioativos líquidos contendo Amerício-241**. 2010. 79f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Tecnologia Nuclear) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2010.

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.

CÁLCULO EXATO. Atualização de um valor por um índice financeiro com juros. [2021]. Disponível em: <https://calculoexato.com.br/result.aspx?codMenu=FinanAtualizaIndiceJuros&cce=001>. Acesso em: 20 jul. 2021.

CARDOSO, N. **Adsorção de Corantes Têxteis utilizando Biossorventes Alternativos**. 2012. 120f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2012.

CETESB. **Ficha de Informação Toxicológica – Cobre**. 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.

COELHO, G, F. *et al.* Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences.**, v. 3, p. 291–317, 2014.

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.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. **Progress in Polymer Science.**, v.33, p.399–447, 2008.

CUNHA, M. P. *et al.* Long-term performance of a UASB reactor treating acid mine drainage: effects of sulfate loading rate, hydraulic retention time, and COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratio. **Biodegradation**, v. 30, n. 1, p. 47–58, 2019.

DE FREITAS, G. R.; DA SILVA, M. G. C.; 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.

DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v.167, p.1–9, 2009.

DENG, L. *et al.* Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solutions by nonliving green algae *Cladophora fascicularis*: Equilibrium, kinetics and environmental effects. **Adsorption**, v. 12, p.267–277, 2006.

DOTTO, G. **Biossorção de corantes alimentícios utilizando nanopartículas de Spirulina platensis**. 2012. 144f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS, 2012.

DURSUN, A.Y. comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 28, p. 187–195, 2006.

FENG, N.C; GUO, X.Y; LIANG, S. Kinetic and thermodynamic studies on biosorption of Cu(II) by chemically modified orange peel. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.19, p. 1365–1370, 2009.

FERNANDO, W. A. M. *et al.* Challenges and opportunities in the removal of sulphate ions in contaminated mine water: A review. **Minerals Engineering**, v. 117, p. 74–90, 2018.

FONTANA, K.B. *et al.* Biossorção de Pb(II) por casca de urucum (*bixa orellana*) em soluções aquosas: estudo cinético, equilíbrio e termodinâmico. **Química Nova**, v. 39, n.º. 9, p.1078–1084, 2016.

FOULADGAR, M; BEHESHTI, M; SABZYAN, H. Single and binary adsorption of nickel and copper from aqueous solutions by  $\gamma$ -alumina nanoparticles: Equilibrium and kinetic modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 211, p. 1060–1073, 2015.

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

GAZEM, M.A.H.; NAZARETH, S. Sorption of lead and copper from an aqueous phase system by marine-derived *Aspergillus* species. **Springer-Verlag and the University of Milan**, v. 63, p. 503–511, 2013.

GONÇALVES, P. **Síntese de materiais à base de TiO<sub>2</sub>, ZnO e SiO<sub>2</sub>: Tratamento de áreas degradadas e efluentes**. 2017. 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2017.

GONÇALVES, P. *et al.* Evaluation of the Mn(II) adsorption potential of SiO<sub>2</sub> obtained by different wet chemical methods. **International Journal Appl Ceram Technol**, v. 16, p. 1501–1509, 2019.

GUANGDONG.Silica Gel. [2021]. Disponível em:  
<https://www.xintaokeji.com/products/Silica-gel.html>. Acesso em: 20 jul. 2021.

GULNAZ, O; SAYGIDEGER, S; KUSVURAN, E. Study of Cu(II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetics study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 120, p. 193–200, 2005.

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.

HAN, R. *et al.* Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 1569–1576, 2006.

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.

HOMAIDAN, A, A. *et al.* Biosorption of copper ions from aqueous solutions by *Spirulina platensis* biomass. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, p. 57–62, 2013.

HONGJIE, W. *et al.* Preparation of organically functionalized silica gel as adsorbent for copper ion adsorption. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, p. 1473–1479, 2009.

IANIS, M; TSEKOVA, K; VASILEVA, S. Copper biosorption by *penicillium cyclopium*: equilibrium and modelling study. **Biotechnol. & Biotechnol**, p. 195–201, 2014.

JORGE, I. R; TAVARES, F. P; SANTOS, K. Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 37,2015, São Carlos. **Anais [...]**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2015. 10p.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T; CULLIMORE, D. R. Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 95–104, 1999.

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

KADUKOVA, J.S. *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, p. 204–211, 2019.

KHORMAEI, M. *et al.* Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 269–274, 2007.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Biosorption of Cu from ferruginous wastewater by algal biomass. **Water Research**, v. 32, p.2760–2768, 1998.

LALHMUNSIAMA *et al.* Manganese oxide immobilized activated carbons in the remediation of aqueous wastes contaminated with copper (II) and lead (II). **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 128–137, 2013.

LI, X. *et al.* Equilibrium and kinetic studies of copper(II) removal by three species of dead fungal biomasses. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 469–474, 2009.

LIU, X.; LIU, M.; ZHANG, L. Co-adsorption and sequential adsorption of the co-existence four heavy metal ions and three fluoroquinolones on the functionalized ferromagnetic 3D NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> porous hollow microsphere. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 511, p. 135–144, 2018.

LOJA ERA AMBIENTAL. Carvão ativado. [2021]. Disponível em: <https://www.lojaeraambiental.com.br/meio-filtrante/carvao-ativado-6x10-mesh-saco-25kg>. Acesso em: 20 jul. 2021.

MAJUNDAR, S. S. *et al.* A study on lead adsorption by *Mucor rouxii* biomass. **Desalination**, v.251, p.96–102, 2010.

MATA, Y.N. *et al.* Characterization of the biosorption of cadmium, lead and copper with the brown alga *Fucus vesiculosus*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 316–323, 2008.

MUKHOPADHYAY, M; NORONHA, S.B; SURAIISKUMAR, G.K. Kinetic modeling for the biosorption of copper by pretreated *Aspergillus niger* biomass. **Bioresource Technology**, v. 98, p.1781–1787, 2007.

MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. The removal of colour from effluent using various adsorbents – III. Silica: rate processes. **Water Research**, v. 14, p.15–20, 1980.

MELO, L.C.A; SILVA, C.A. Influência de métodos de digestão e massa de amostra na recuperação de nutrientes em resíduos orgânicos. **Química Nova**, v.31, p. 556–561, 2008

MENDES, E. **Modelagem Cinética da Adsorção e da Dessorção de íons zinco por micropartículas de vidro ricas em sódio no desenvolvimento de aluminossilicatos antimicrobianos atóxicos**. 2016. 122f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2016.

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.

MOGENSEN, A. S., HAAGENSEN, F., AHRING, B. K. Anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonate. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 22, n. 4, p. 706–711, 2003.

MORAES, S. G. D; FREIRE, R.S; DURÁN, N. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. **Chemosphere**, v. 40, p.369–373,2000.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. 2010.79f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2010.

NASCIMENTO, J. M. *et al.* Biosorption Cu (II) by the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. **Biotechnology Reports**, v. 21,p. 1–7, 2018.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza, Imprensa Universitária, 2014.

NETO, E. S. C.*et al.* Acid Mine Drainage Treatment and Sulfate–Reducing Process. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 02, p. 543–552, 2018.

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.

PENG, Q. *et al.* Biosorption of copper(II) by immobilizing *Saccharomyces cerevisiae* on the surface of chitosan–coated magnetic nanoparticles from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 676–682, 2010.

PEREIRA, J. **Biossorção de cobre em solução aquosa utilizando os pós das folhas do cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) e da carnaúba (*Copernicia prunifera*)**. 2017. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2017.

POLICARPO, L. M. **Estudo de equilíbrio e cinética da biossorção de cobre (II) por *Rhizopus microsporus***. 2015. 96f. Dissertação (Mestrado em Ciência) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

QIU, H. *et al.* Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang**, v. 10, p. 716–724, 2009.

ROBINSON–LORA, A. M; BRENNAN, R. A. Efficient metal removal and neutralization of acid mine drainage by crab–shell chitin under batch and continuous–flow conditions. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5063–5071, 2009.

SABA, B.; CHRISTY, A. D.; JABEEN, M. Kinetic and enzymatic decolorization of industrial dyes utilizing plant–based biosorbents: a review. **Environmental Engineering Science**, v.33, n.9, p.601–614, 2016.

SALLES, F.J. *et al.* The environmental impact of informal and home productive arrangement in the jewelry and fashion jewelry chain on sanitary sewer system. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 35, p. 10701–10713, 2018.

SHAH, K.R. *et al.* Mechanistic aspects of Au(III) sorption by *Aspergillus terreus* SRD49. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.80 p. 46–51, 2017.

SILVA, J. *et al.* Biossorção de metais pesados: uma revisão. **Revista saúde & ciência**, v. 3, n.3, p.137–149, São Paulo, 2014.

STOFELA, S. K. F. **Remoção de compostos BTX em argila organofílica por adsorção em fase líquida**. 2014. 195f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, 2014.

SUNDAR, P. *et al.* Hydrothermal liquefaction of *Scenedesmus abundans* biomass spent for sorption of petroleum residues from wastewater and studies on recycling of post hydrothermal liquefaction wastewater. **Journal Bioresource Technology**, v. 283, p. 36–44, 2019.

TERRY, P. A; STONE, W. Biosorption of cadmium and copper contaminated water by *Scenedesmus abundans*. **Chemosphere**, v. 47, p. 249–255, 2002.

TRIPATHI, A.; RAWAT RANJAN, M. Heavy Metal Removal from Wastewater Using Low Cost Adsorbents. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, v. 06, n. 06, 2015.

VIEIRA, B. F. *et al.* Biological treatment of acid mine drainage in batch reactors: Evaluation of initial pH and metal precipitation. **Mine Closure Solutions**, p. 1–9, 2014.

VON SPERLING, M. CHERNICHARO, C. A. L. **Biological Wastewater Treatment in Warm Climate Regions**. Londres: IWA Publishing, 2005.

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.

WR CERÂMICA. Alumina calcinada. [2021]. Disponível em: <https://www.wrceramica.com.br/p-4467847-ALUMINA-CALCINADA> KG#:~:text=ALUMINA%20CALCINADA%20KG%20por%20R%2418%2C00. Acesso em: 20 jul. 2021.

XUEJIANG, W. *et al.* Biosorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions by dried activated sludge. **Minerals Engineering**, v. 19, p. 968–971, 2006.

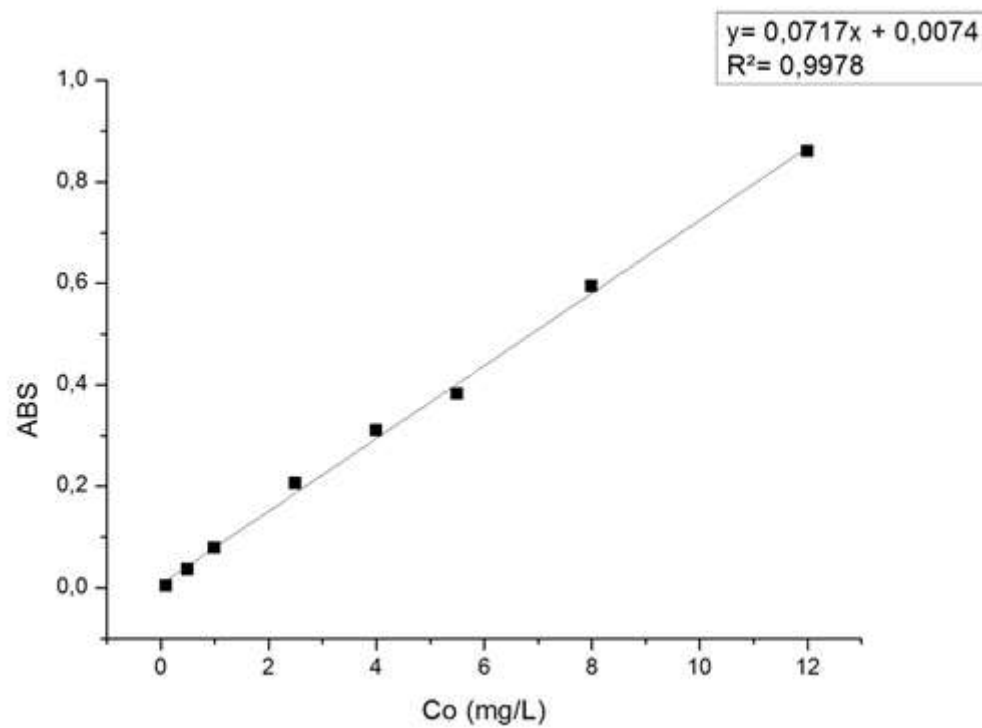
ZHANG, W. *et al.* Metal immobilization by sludge-derived biochar: roles of mineral oxides and carbonized organic compartment. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 39, n. 2, p. 379–389, 2017.

ZOU, W. *et al.* Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode. **Journal Science Direct**, v. 279, p. 238–246, 2006.



**APÊNDICE A – ANÁLISE DE BIOSSORÇÃO DE COBRE POR BIOSSORVENTE  
GRANULAR E MACERADO**

Figura A1 – Curva de calibração para solução de cobre



Fonte: Da autora.

Tabela A1 – Dados obtidos experimentalmente para o biossorvente na forma granular

<b>Tempo</b>	<b>Amostra</b>	<b>Absorbância</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Concentração Média (mg/L)</b>
<b>–</b>	<b>Conc. Inicial</b>	0,735	10,159	10,159
<b>t=0h</b>	1	0,711	9,824	8,908
	2	0,685	9,456	
	3	0,682	9,420	
<b>t=2h</b>	1	0,419	5,740	5,763
	2	0,415	5,691	
	3	0,427	5,859	
<b>t=4h</b>	1	0,473	4,873	4,850
	2	0,481	4,954	
	3	0,459	4,724	
<b>t=24h</b>	1	0,116	1,019	0,977
	2	0,109	0,950	
	3	0,110	0,962	
<b>t=48h</b>	1	1,224	1,221	1,222
	2	0,125	1,239	
	3	0,122	1,207	
<b>t=72h</b>	1	0,067	0,831	0,833
	2	0,066	0,820	
	3	0,068	0,848	

Fonte: Da autora.

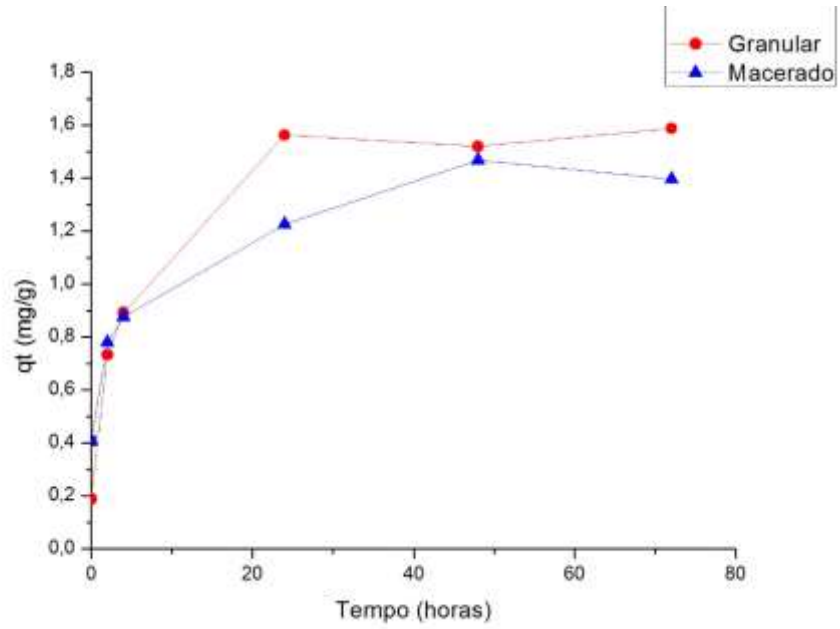
Tabela A2 – Dados obtidos experimentalmente para o bioissorvente na forma macerada

<b>Tempo</b>	<b>Amostra</b>	<b>Absorbância</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Concentração Média (mg/L)</b>
–	<b>Conc. Inicial</b>	0,735	10,159	10,159
<b>t=0h</b>	1	0,656	9,059	7,652
	2	0,643	8,867	
	3	0,618	8,517	
<b>t=2h</b>	1	0,395	5,413	5,498
	2	0,412	5,646	
	3	0,397	5,436	
<b>t=4h</b>	1	0,359	4,913	4,937
	2	0,359	4,914	
	3	0,364	4,98	
<b>t=24h</b>	1	0,217	2,931	2,923
	2	0,219	2,96	
	3	0,213	2,879	
<b>t=48h</b>	1	0,116	1,517	1,521
	2	0,115	1,507	
	3	0,117	1,539	
<b>t=72h</b>	1	0,146	0,1937	1,942
	2	0,142	0,1886	
	3	0,151	2,003	

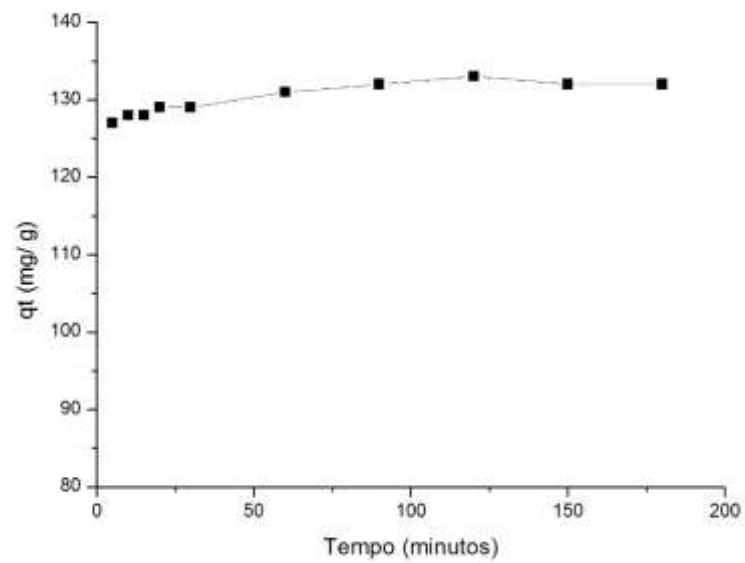
Fonte: Da autora.

**APÊNDICE B – CAPACIDADE DE BIOSSORÇÃO NO DECORRER DO TEMPO**

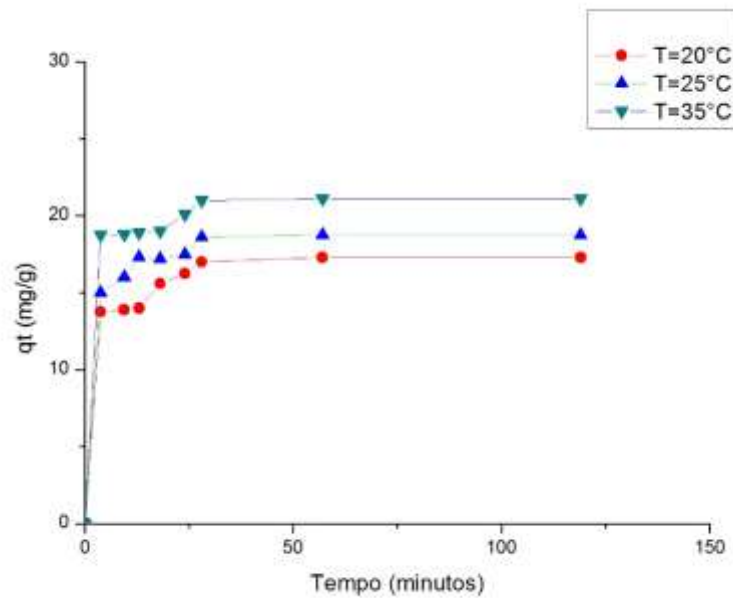
Figura B1 – Capacidade de bioissorção de cobre por bioissorvente granular e macerado



Fonte: Da autora.

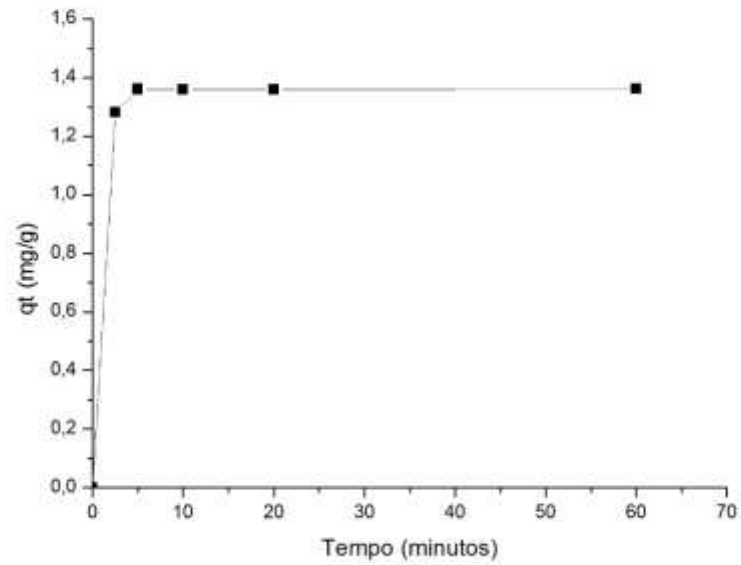
Figura B2 – Capacidade de bio sorção de cobre por *Saccharomyces cerevisiae*

Fonte: Da autora.

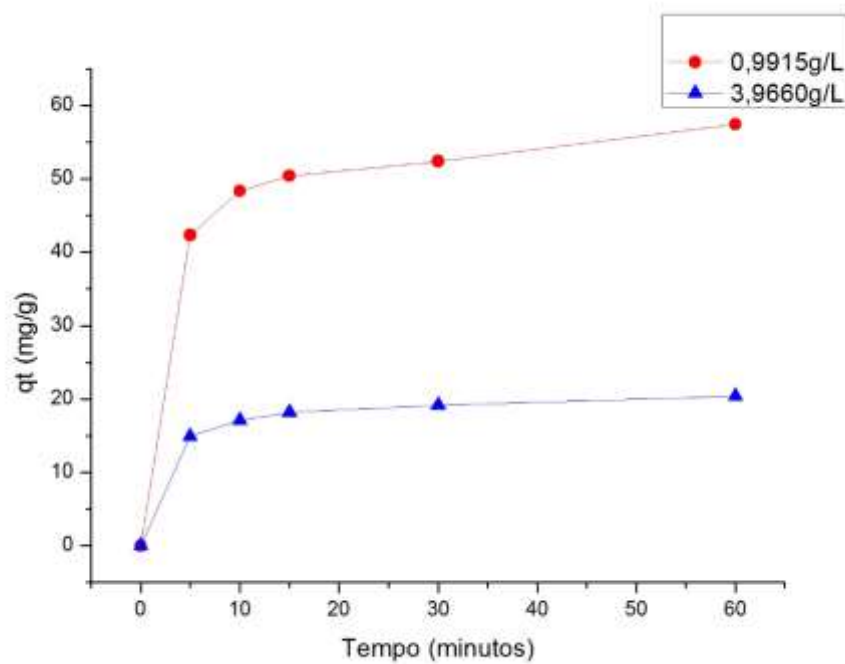
Figura B3 – Capacidade de bio sorção de cobre por *Aspergillus niger*

Fonte: Da autora.

Figura B4 – Capacidade de bioissorção de cobre por levedura de cerveja

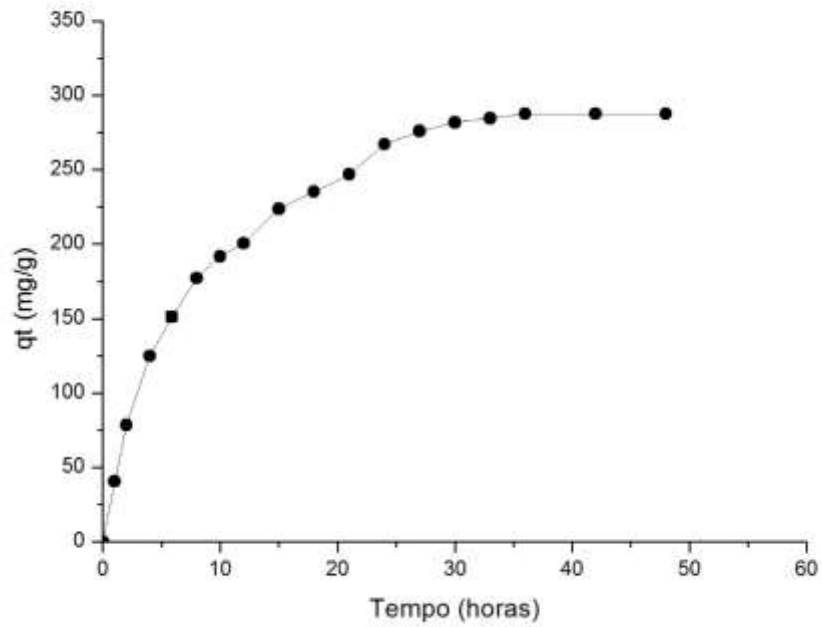


Fonte: Da autora.

Figura B5 – Capacidade de bioissorção de cobre por *Penicillium cyclopium*

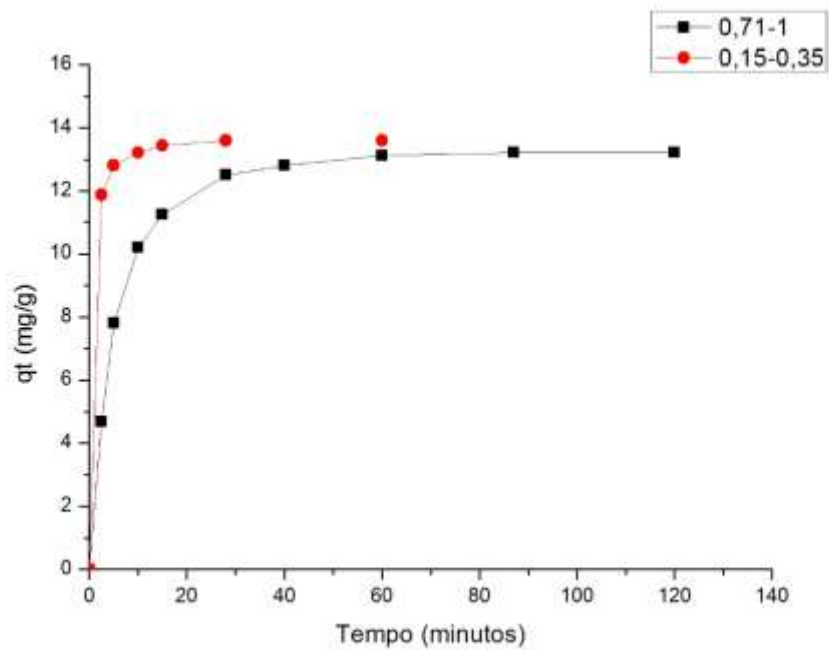
Fonte: Da autora.

Figura B6 – Capacidade de bioissorção de cobre por *Scenedesmus abundens*



Fonte: Da autora.

Figura B7 – Capacidade de bioissorção de cobre por resíduos de laranja



Fonte: Da autora.