



**FURG**

**Tese de Doutorado**

**REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM FASE AQUOSA  
UTILIZANDO BIOADSORVENTES À BASE DE  
QUITOSANA E *SPIRULINA* sp.**

---

**Rafael Gerhardt**

**PPGQTA**

**Rio Grande, RS - Brasil**

**2024**

**REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM FASE AQUOSA  
UTILIZANDO BIOADSORVENTES À BASE DE QUITOSANA E  
*SPIRULINA* sp.**

**por**

**RAFAEL GERHARDT**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para obtenção do título de DOUTOR EM QUÍMICA.

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2024

## Ficha Catalográfica

G368r Gerhardt, Rafael.  
Remoção de contaminantes em fase aquosa utilizando bioadsorventes à base de quitosana e *spirulina* sp / Rafael Gerhardt. – 2024.  
145 f.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Rio Grande/RS, 2024.

Orientador: Dr. Luiz Antônio de Almeida Pinto.

1. Bioissorção 2. Blenda 3. Corantes 4. Filmes 5. Íons metálicos  
I. Pinto, Luiz Antônio de Almeida II. Título.

CDU 54:504

Catálogo na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344

**Universidade Federal do Rio Grande - FURG  
Escola de Química e Alimentos  
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e  
Ambiental**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Defesa de Tese

**Remoção de contaminantes em fase aquosa utilizando bioadsorventes à  
base de quitosana e Spirulina sp.**

Elaborada por

**Rafael Gerhardt**

Como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor(a) em Química

**Comissão Examinadora**

Documento assinado digitalmente  
 LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO  
Data: 30/01/2024 11:34:19-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto (FURG)  
(Presidente-Orientador)**

Documento assinado digitalmente  
 GUILHERME LUIZ DOTTO  
Data: 31/01/2024 12:52:52-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto (UFSM)**

Documento assinado digitalmente  
 SILVIA FARIA DA ROCHA  
Data: 01/02/2024 14:44:56-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sílvia Faria da Rocha (IFPR)**

Documento assinado digitalmente  
 CARLA WEBER SCHEEREN  
Data: 01/02/2024 15:21:58-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carla Weber Scheeren (FURG)**

Documento assinado digitalmente  
 TITO ROBERTO SANT'ANNA CADAVAL JUNIOR  
Data: 03/02/2024 08:17:43-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Júnior (FURG)**

Rio Grande, 29 de janeiro de 2024.

## **AGRADECIMENTOS**

---

---

### **A Deus**

O Grande Engenheiro do Universo, pela vida, pelo consolo nas horas mais difíceis, pelas oportunidades, pela saúde, força e coragem. Por todas as bênçãos recebidas.

### **Aos meus pais, Astor e Sirlei**

Meu porto seguro. Deram-me a vida e me ensinaram que o conhecimento é a única coisa que ninguém pode nos tirar. Ensinaram-me o respeito, responsabilidade, humildade, honestidade e determinação. Pai, exemplo de homem, amigo e herói. Mãe, mulher lutadora, decidida e protetora. Do fundo do meu coração, muito obrigado pelo apoio, por todo o carinho e atenção recebidos e pelo auxílio financeiro. Amo muito cada um de vocês, do fundo do meu coração.

### **Aos meus amigos e familiares**

Muito bom ter pessoas especiais como vocês na minha vida. Cada um de vocês faz parte desta caminhada, sejam amigos que a escola me deu e que conheci na universidade, sejam meus amigos que são meus irmãos e irmãs. Muito obrigado pelas belíssimas amizades com cada um de vocês e pelo carinho recebido. Sintam-se todos abraçados e homenageados.

### **Ao Adriano, meu grande companheiro**

Pela grande amizade e confiança depositada em mim, pela paciência e por todo carinho e apoio recebido. Conseguiu transformar a agitada rotina e as dificuldades enfrentadas em fonte de orgulho e determinação.

### **Ao meu Professor Orientador Luiz Antonio de Almeida Pinto**

Um grande mestre. Agradeço de coração pela acolhida como orientador, por todo o conhecimento adquirido tanto no laboratório quanto em sala de aula nessa jornada até o momento. És um profissional no qual eu me inspiro, onde a ética profissional é valorizada. Obrigado por me receber de braços abertos.

**Ao meu coorientador Professor Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Jr.**

Por todo o auxílio proporcionado ao longo dessa caminhada e pela amizade construída. Por me incentivar, se preocupar comigo e estar sempre disposto a me ajudar a crescer como profissional. Muito obrigado por tudo.

**Ao Laboratório de Eletro Espectro Analítica – LEEA**

Pelas análises de voltametria, em especial à Professora Dr. Daiane Dias.

**Ao CEME–SUL e CIA/ FURG**

Pelas análises de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios–X, TGA e DSC.

**Aos colegas do PPGQTA**

Pelas amizades conquistadas e pelo chimarrão em sala de aula. Sentirei muitas saudades de vocês, e desejo sucesso a cada um. Agradeço especialmente à colega Márcia pela brilhante amizade.

**Aos colegas do Laboratório de Tecnologia Industrial**

Pela ajuda, amizade, companheirismo, aprendizado e convivência. Obrigado por me receberem de braços abertos. Todos vocês foram muito importantes para a realização deste trabalho. Um agradecimento especial para a colega Bruna Farias.

**Aos técnicos Luiz e Dani**

Pelo carinho, confiança, conselhos, pelo chimarrão de todo dia, pelas cucas e pelas boas risadas e conversas. Muito obrigado a vocês que sempre estavam disponíveis quando eu precisava. Sempre terá um pedacinho de vocês dentro de mim.

**Aos Professores do PPPGQTA**

Por todos os conhecimentos e aprendizados adquiridos.

**À Universidade Federal do Rio Grande – FURG**

Pela estrutura física e pela formação profissional.

**À CAPES E CNPQ**

Pelo auxílio financeiro.

## SUMÁRIO

---

---

LISTA DE FIGURAS .....	x
LISTA DE TABELAS .....	xiii
LISTA DE QUADROS .....	xv
RESUMO .....	xvi
ABSTRACT .....	xvii
1. INTRODUÇÃO .....	18
2. OBJETIVOS .....	21
2.1 OBJETIVO GERAL .....	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
3. REVISÃO DA LITERATURA .....	22
3.1 METAIS CONTAMINANTES .....	22
3.1.1 Cromo (Cr) .....	22
3.1.2 Chumbo (Pb) .....	24
3.2 CORANTES .....	27
3.2.1 Corantes têxteis .....	29
3.2.2 Corantes alimentícios .....	31
3.3 TECNOLOGIAS UTILIZADAS NA REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS E CORANTES .....	34
3.4 BIOSSORÇÃO .....	35
3.4.1 Cinética de bioissorção .....	37
3.4.2 Isotermas de bioissorção .....	39
3.4.2.1 Isoterma de Langmuir .....	41
3.4.2.2 Isoterma de Freundlich .....	42
3.4.3 Termodinâmica de bioissorção .....	42
3.5 BIOADSORVENTES .....	43

3.5.1 Quitosana .....	44
3.5.1.1 Fontes e processos de obtenção .....	46
3.5.1.2 Propriedades e aplicações .....	48
3.5.1.3 Caracterização da quitosana.....	49
3.5.2 <i>Spirulina</i> sp. ....	51
3.5.3 Filmes e blendas bioadsorventes.....	52
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	56
4.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA.....	56
4.2 PROCESSO DE OBTENÇÃO DA <i>SPIRULINA</i> sp. ....	59
4.3 PREPARO DOS BIOADSORVENTES.....	60
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOADSORVENTES .....	61
4.4.1 Propriedades mecânicas .....	61
4.4.2 Análise térmica de calorimetria diferencial (DSC).....	61
4.4.3 Análise termogravimétrica (TGA).....	62
4.4.4 Análise de difração de raios-X (DRX) .....	62
4.4.5 Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	63
4.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	63
4.5 EXPERIMENTOS DE BIOSORÇÃO.....	63
4.5.1 Biossorção dos íons metálicos .....	63
4.5.1.1 Efeito do pH.....	64
4.5.1.2 Cinética de adsorção.....	65
4.5.1.3 Isotermas de adsorção .....	66
4.5.1.4 Parâmetros termodinâmicos.....	67
4.5.1.5 Análise termodinâmica estatística .....	67
4.5.2 Biossorção dos corantes.....	68
4.5.2.1 Efeito do pH.....	68
4.5.2.2 Cinética de adsorção.....	69
4.5.2.3 Isotermas de adsorção .....	69
4.5.2.4 Parâmetros termodinâmicos.....	70
4.5.2.5 Análise termodinâmica estatística .....	70

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	72
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA .....	72
5.1.1 Caracterização da quitosana em pó .....	72
5.1.2 Caracterização do pó de <i>Spirulina</i> sp. ....	73
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES E BLENDAS .....	74
5.2.1 Propriedades mecânicas .....	74
5.2.2 Análise térmica de calorimetria de varredura diferencial (DSC) .....	74
5.2.3 Análise termogravimétrica (TGA) .....	76
5.2.4 Difração de raios-X (DRX) .....	78
5.2.5 Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	79
5.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	81
5.3 BIOSSORÇÃO .....	83
5.3.1 Biossorção dos íons metálicos .....	83
5.3.1.1 Efeito do pH.....	83
5.3.1.2 Cinética de adsorção.....	87
5.3.1.3 Isotermas de adsorção .....	90
5.3.1.4 Parâmetros termodinâmicos.....	93
5.3.1.5 Análise termodinâmica estatística .....	93
5.3.2 Biossorção de corantes .....	98
5.3.2.1 Efeito do pH.....	98
5.3.2.2 Cinética de adsorção.....	100
5.3.2.3 Isotermas de adsorção.....	105
5.3.2.4 Parâmetros termodinâmicos.....	111
5.3.2.5 Análise termodinâmica estatística do corante azul de metileno .	111
6. CONCLUSÕES.....	118
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	120

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 1</b> – Especificação do Cr .....	23
<b>Figura 2</b> – Especificação do Pb .....	25
<b>Figura 3</b> – Estrutura química do corante azul de metileno .....	31
<b>Figura 4</b> – Estrutura química do corante amarelo tartrazina.....	33
<b>Figura 5</b> – Esquema representativo da bioissorção .....	36
<b>Figura 6</b> – Isotermas características de adsorção .....	40
<b>Figura 7</b> – Estruturas químicas: (a) quitina e (b) quitosana .....	45
<b>Figura 8</b> – Comportamento da quitosana em meio ácido.....	45
<b>Figura 9</b> – Representação esquemática de organismos e conteúdo de quitina em relação ao exoesqueleto (base seca) .....	46
<b>Figura 10</b> – Fluxograma de extração da quitina .....	47
<b>Figura 11</b> – Fluxograma de obtenção da quitosana .....	48
<b>Figura 12</b> – Imagem microscópica da <i>Spirulina</i> sp.....	51
<b>Figura 13</b> – Fluxograma de extração de quitina a partir de resíduos de camarão.....	56
<b>Figura 14</b> – Fluxograma de produção da quitosana a partir da quitina .....	58
<b>Figura 15</b> – Tanques de cultivo de microalgas em biorreatores abertos em Santa Vitória do Palmar – RS .....	59
<b>Figura 16</b> – Imagem do pó de quitosana .....	73
<b>Figura 17</b> – Imagem do pó de <i>Spirulina</i> sp.....	73
<b>Figura 18</b> – Curvas de DSC dos bioadsorventes: (a) blenda de quitosana/ <i>Spirulina</i> sp., (b) filme de <i>Spirulina</i> sp., (c) filme de quitosana .....	75
<b>Figura 19</b> – Curvas de TGA dos bioadsorventes.....	77
<b>Figura 20</b> – Difrátogramas de DRX dos bioadsorventes: (a) filme de quitosana, (b) filme de <i>Spirulina</i> sp., (c) blenda de quitosana/ <i>Spirulina</i> sp.....	78

<b>Figura 21</b> – FTIR dos bioadsorventes: (a) filme de quitosana. (b) filme de <i>Spirulina</i> sp., (c) blenda de quitosana/ <i>Spirulina</i> sp. ....	80
<b>Figura 22</b> – MEV dos bioadsorventes: (a) filme de quitosana (500x), (b) filme de quitosana (1000x), (c) filme de <i>Spirulina</i> sp. (500x), (d) filme de <i>Spirulina</i> sp. (1000x), (e) blenda (500x), (f) blenda (1000x) .....	82
<b>Figura 23</b> – Efeito do pH na bioadsorção do íon Cr(VI): (a) percentual de remoção, (b) capacidade de bioadsorção .....	84
<b>Figura 24</b> – Efeito do pH na bioadsorção do íon Pb(II): (a) percentual de remoção, (b) capacidade de bioadsorção .....	85
<b>Figura 25</b> – Curvas cinéticas da bioadsorção pela blenda: (a) Cr(VI), (b) Pb(II) .....	88
<b>Figura 26</b> – Isotermas de adsorção do íon Pb(II) pelo filme de quitosana.....	91
<b>Figura 27</b> – Isotermas de adsorção do íon Pb(II) pela blenda de quitosana/ <i>Spirulina</i> sp. ....	91
<b>Figura 28</b> – Ajuste do modelo termodinâmico estatístico estatístico homogêneo aos dados de adsorção do íon Pb(II) utilizando filme de quitosana e filme blenda de quitosana/ <i>Spirulina</i> sp.....	96
<b>Figura 29</b> – Estudo do efeito pH na bioadsorção dos corantes (a) amarelo tartrazina e (b) azul de metileno .....	99
<b>Figura 30</b> – Estudo cinético da bioadsorção do corante amarelo tartrazina .....	101
<b>Figura 31</b> – Estudo cinético da bioadsorção do corante azul de metileno.....	102
<b>Figura 32</b> - Isotermas de equilíbrio para a bioadsorção do corante amarelo tartrazina utilizando filme de quitosana.....	107
<b>Figura 33</b> – Isotermas de equilíbrio para a bioadsorção do corante amarelo tartrazina utilizando blenda de quitosana/ <i>Spirulina</i> sp.....	107
<b>Figura 34</b> – Isotermas de equilíbrio para a bioadsorção do corante azul de metileno utilizando filme de <i>Spirulina</i> sp.....	108
<b>Figura 35</b> – Isotermas de equilíbrio para a bioadsorção do corante azul de metileno utilizando blenda de quitosana/ <i>Spirulina</i> sp.....	108

<b>Figura 36</b> – Ajuste do modelo termodinâmico estatístico aos dados de adsorção do corante azul de metileno utilizando filme de <i>Spirulina</i> sp. e filme blenda de quitosana/ <i>Spirulina</i> sp.....	115
--	-----

## LISTA DE TABELAS

---

---

<b>Tabela 1</b> – Caracterização da quitosana obtida de resíduos de camarão. ....	72
<b>Tabela 2</b> – Propriedades mecânicas dos filmes e da blenda bioadsorventes.....	74
<b>Tabela 3</b> – Parâmetros cinéticos para a bioissorção dos íons Cr(VI) e Pb(II) utilizando a blenda de quitosana/Spirulina sp. ....	89
<b>Tabela 4</b> – Parâmetros de equilíbrio para a bioissorção do íon Pb(II) utilizando filme de quitosana. ....	92
<b>Tabela 5</b> – Parâmetros de equilíbrio para a bioissorção do íon Pb(II) pela blenda de quitosana/Spirulina sp.....	93
<b>Tabela 6</b> – Parâmetros termodinâmicos para a bioissorção do íon Pb(II) pelo filme de quitosana. ....	94
<b>Tabela 7</b> – Parâmetros termodinâmicos para a bioissorção do íon Pb(II) pela blenda de quitosana/Spirulina sp.....	94
<b>Tabela 8</b> – Parâmetros do modelo termodinâmico estatístico homogêneo para a bioissorção do íon Pb(II) pelos bioadsorventes filme de quitosana e blenda de quitosana/Spirulina sp.....	95
<b>Tabela 9</b> – Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para a bioissorção do corante amarelo tartrazina .....	104
<b>Tabela 10</b> – Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para a bioissorção do corante azul de metileno .....	105
<b>Tabela 11</b> – Parâmetros de equilíbrio para a bioissorção do corante amarelo tartrazina pelo filme de quitosana. ....	109
<b>Tabela 12</b> – Parâmetros de equilíbrio para a bioissorção do corante amarelo tartrazina pela blenda de quitosana/Spirulina sp. ....	109
<b>Tabela 13</b> – Parâmetros de equilíbrio para a bioissorção do corante azul de metileno pelo filme de Spirulina sp.....	110

<b>Tabela 14</b> – Parâmetros de equilíbrio para a bioissorção do corante azul de metileno pela blenda de quitosana/Spirulina sp. ....	111
<b>Tabela 15</b> – Parâmetros termodinâmicos para a bioissorção do corante amarelo tartrazina pelo filme de quitosana .....	112
<b>Tabela 16</b> – Parâmetros termodinâmicos para a bioissorção do corante amarelo tartrazina pela blenda .....	112
<b>Tabela 17</b> – Parâmetros termodinâmicos para a bioissorção do corante azul de metileno pelo filme de Spirulina sp. ....	112
<b>Tabela 18</b> – Parâmetros termodinâmicos para a bioissorção do corante azul de metileno pela blenda.....	113
<b>Tabela 19</b> – Parâmetros do modelo termodinâmico estatístico para a bioissorção do corante azul de metileno pelos bioadsorventes filme de Spirulina sp. e blenda de quitosana/Spirulina sp.....	114

## LISTA DE QUADROS

---

---

<b>Quadro 1</b> – Principais diferenças entre bioissorção física e bioissorção química .....	37
--	----

## RESUMO

---

---

**Título: REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM FASE AQUOSA UTILIZANDO BIOADSORVENTES À BASE DE QUITOSANA E *SPIRULINA* sp.**

Autor: Rafael Gerhardt

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio de Almeida Pinto

O aumento populacional dos últimos anos, aliado ao desenvolvimento e crescimento das indústrias dos mais diversos setores, influenciou diretamente no acréscimo da geração de efluentes e resíduos, tanto doméstico quanto industriais. Atrelado a este aumento da quantidade de resíduos, está a quantidade crescente de contaminantes presentes e as altas concentrações dos mesmos. Com isso, aumentam as necessidades de técnicas eficientes de remoção destes contaminantes, visto que seus efeitos são nocivos tanto ao meio ambiente e à fauna, quanto ao organismo humano, podendo levar à morte. Entre as possíveis técnicas, a adsorção é promissora, sendo uma operação simples e tecnicamente viável para os mais diversos contaminantes, principalmente, quando são utilizados como adsorventes materiais provenientes de fontes renováveis. Dois bioadsorventes considerados promissores, que foram utilizados neste trabalho, são a quitosana produzida a partir da reação de desacetilação da quitina, extraída de resíduos de camarão (*Penaeus Brasiliensis*), e a *Spirulina* sp. obtida através do cultivo da microalga no município de Santa Vitória do Palmar – RS. No entanto, a utilização destes materiais na forma de pó dificulta a separação de fases após o processo. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi preparar filmes e blenda bioadsorventes a partir de quitosana e *Spirulina* sp., e aplicá-los na remoção dos íons Cr(VI) e Pb(II) e dos corantes amarelo tartrazina e azul de metileno, de soluções aquosas. Com relação aos íons, o filme de *Spirulina* sp. foi o mais eficiente para ambos os íons, sendo os pH 2 e 10 os mais apropriados para Cr(VI) ( $42,7 \text{ mg g}^{-1}$ ) e Pb(II) ( $35,6 \text{ mg g}^{-1}$ ), respectivamente. Entretanto, o filme não manteve sua integridade física em ambientes ácidos, e a blenda resultou em capacidades de bioadsorção semelhantes, mantendo sua estrutura física após o processo. Quanto aos corantes, o filme de *Spirulina* sp. obteve as melhores capacidades de bioadsorção para o corante azul de metileno ( $348,4 \text{ mg g}^{-1}$ ), enquanto o filme de quitosana foi melhor para o corante amarelo tartrazina ( $207,6 \text{ mg g}^{-1}$ ). A blenda obteve valores próximos das máximas capacidades de bioadsorção obtidas para ambos os bioadsorventes. Concluiu-se que a blenda de quitosana/*Spirulina* sp. foi eficiente na remoção dos íons e dos corantes, podendo bioadsorver diferentes tipos de íons e corantes em diferentes condições, sugerindo a blenda como um promissor bioadsorvente de contaminantes.

Palavras-chave: bioadsorção; blenda; corantes; filmes; íons metálicos.

## ABSTRACT

---

---

**Title: REMOVAL OF CONTAMINANTS IN THE AQUEOUS PHASE USING BIOADSORBENTS BASED ON CHITOSAN AND *SPIRULINA* sp.**

Author: Rafael Gerhardt

Advisor: Prof. Dr. Luiz Antônio de Almeida Pinto

The population increase in recent years, combined with the development and growth of industries in the most diverse sectors, directly influenced the increase in the generation of effluents and waste, both domestic and industrial. Moreover, there is an increasing amount of contaminants present in high concentrations. As a result, the demand for efficient techniques to remove these contaminants is increasing due to their harmful effects on the environment and fauna and human health, which can lead to death. Among the possible techniques, adsorption is promising, which is a simple and technically viable operation for the most diverse contaminants, especially when adsorbents from renewable sources materials are used. Two bioadsorbents considered promising, which were used in this work, are chitosan produced from the deacetylation reaction of chitin, extracted from shrimp waste (*Penaeus Brasiliensis*), and *Spirulina* sp. obtained through the cultivation of microalgae in the municipality of Santa Vitória do Palmar – RS. However, the use of these materials in powder form makes phase separation difficult after the process. In this context, the aim of this work was to prepare bioadsorbent films and blend from chitosan and *Spirulina* sp., and apply to remove Cr(VI) and Pb(II) ions and tartrazine yellow and methylene blue dyes from aqueous solutions. Regarding ions, the film of *Spirulina* sp. was the most efficient for both ions, with pH 2 and 10 being the most appropriate for Cr(VI) (42.7 mg g<sup>-1</sup>) and Pb(II) (35.6 mg g<sup>-1</sup>), respectively. However, the film did not maintain its physical integrity in acidic environments, and the blend resulted in similar biosorption capacities, maintaining its physical structure after the process. As for dyes, *Spirulina* sp. resulted in the best biosorption capacity for the methylene blue dye (348.4 mg g<sup>-1</sup>), while the chitosan film was the best for the tartrazine yellow dye (207.6 mg g<sup>-1</sup>). The blend resulted in values close to the maximum biosorption capacities obtained for both bioadsorbents. Therefore, the blend of chitosan/*Spirulina* sp. was efficient in removing ions and dyes, being able to bioadsorb different types of ions and dyes under different conditions, suggesting the blend as a promising bioadsorbent for contaminants.

Keywords: biosorption; blend; dyes; films; metal ions.

# 1. INTRODUÇÃO

---

---

O avanço econômico e social, a saúde humana e o êxito do ecossistema global dependem do fornecimento confiável de água de alta qualidade (RAZZAK et al., 2022). Considerando que a água é fundamental para todos os seres vivos, a crescente aceleração da urbanização e do desenvolvimento aumentaram consideravelmente seu consumo (RAZZAK et al., 2022). Além disso, a água é utilizada em vários processos residenciais e industriais, desde indústrias petroquímicas, químicas e galvanoplásticas, até indústrias alimentícias e têxteis, introduzindo vários contaminantes tóxicos e substâncias residuais na água, muitas vezes gerando resíduos perigosos. (ANSER et al., 2020; EZE et al., 2018; TCHOUNWOU et al., 2012).

A água contaminada apresenta diversas impurezas inorgânicas (ROSENBERG, 2015), orgânicas (KANT, 2012) e biológicas (PANDEY et al., 2007). Cerca de 80% das doenças, principalmente nos países em desenvolvimento, são resultado de água infectada (LIN et al., 2022). Além disso, cerca de 3,4 milhões de pessoas morrem anualmente por consequência desta água, sendo uma grande preocupação dos países em desenvolvimento (OMS, 2019).

Além da poluição ambiental decorrente da emissão de produtos voláteis de reações industriais, grandes quantidades de resíduos industriais perigosos são lançadas na água, dependendo das atividades industriais. Os resíduos industriais geralmente possuem metais tóxicos e óxidos metálicos, e têm a tendência de se acumularem nos tecidos vivos na parte do ciclo alimentar, sendo uma séria ameaça para a vida aquosa e perturbação ecológica (JAN et al., 2015). Apesar destes metais não serem biologicamente degradados, eles permanecem nos tecidos vivos por muito tempo e afetam drasticamente a vida humana (CHOWDHURY et al., 2016). Portanto, torna-se indispensável o tratamento destes efluentes com o objetivo de eliminar os metais tóxicos, especialmente arsênio, chumbo, zinco, cobre, níquel, cádmio, mercúrio, cromo, manganês, entre outros (CHOWDHURY et al., 2016).

De forma análoga, os contaminantes orgânicos, principalmente os corantes sintéticos, são compostos orgânicos complexos e geralmente contém ligações azo que possuem características altamente cancerígenas, geralmente não biodegradáveis e não reativos a outros produtos químicos (MARIN-MORALES et al., 2013). Os corantes

são os principais componentes da indústria têxtil, agrícola, de papel e celulose, tecnologia de alimentos, corantes capilares, células fotoeletroquímicas, produtos farmacêuticos, corantes e intermediários de corantes, branqueamento *Kraft* e resíduos de indústrias de curtumes. Portanto, estas indústrias contribuem especialmente para a contaminação da água com vários corantes sintéticos e contaminam a água doce (BAIG et al., 2021). Conforme Okafor et al. (2021), a indústria têxtil é a segunda maior poluidora de água do mundo.

O relatório *World Water Development* das Nações Unidas aponta que mais de 80% de todas as águas residuais de diferentes setores são lançadas no meio ambiente sem tratamento adequado (KATAKI et al., 2021). Este despejo em corpos hídricos sem o devido tratamento contamina as águas subterrâneas e também reduz os nutrientes e a fertilidade do solo (TEO et al., 2022).

Este considerável aumento de contaminantes acarretou em ações para garantir um ambiente limpo e livre de poluição para apoiar o crescimento dos seres vivos. Desta forma, ao longo dos anos, inúmeras leis e regulamentos ambientais rigorosos que regem os sistemas de águas residuais e regulamentam os limites máximos de cada contaminante no lançamento em corpos hídricos foram promulgadas (RAZZAK et al., 2013). Entre as leis em vigor, encontram-se a resolução Conama nº 357 (2005), Conama nº 430 (2011) e Consema nº 355 (2017). Além disso, as empresas e os responsáveis técnicos necessitam estar comprometidos com o gerenciamento das águas residuais de forma sustentável (TEO et al., 2022).

Para reduzir a concentração dos contaminantes dos resíduos industriais, diversas técnicas físicas, químicas e biológicas foram desenvolvidas para purificar a água contaminada, como a oxidação/degradação fotovoltaica (WANG et al., 2014), adsorção (INYANG et al., 2015), precipitação química (SANTHOSH et al., 2016), filtração por membrana (MILLER et al., 2017), tratamento eletroquímico (ZAHORULKO et al., 2019), troca iônica (KUMAR et al., 2019), coagulação/floculação (LÓPEZ-MALDONADO et al., 2017) e extração por solvente (PARNIAKOV et al., 2015). Entre as técnicas descritas, a adsorção se destaca para o tratamento de águas contaminadas devido ao seu bom desempenho, relação custo-benefício, redução na produção de lodo, excelente purificação e propriedades de subprodutos sustentáveis (BAIG et al., 2021). O carvão ativado é um dos adsorventes mais populares e usados com maior

frequência, no entanto, este adsorvente se tornou ambientalmente desvantajoso devido ao seu elevado custo de produção e regeneração (FRUMHOFF et al., 2015). Neste sentido, novos materiais vêm sendo testados e utilizados como adsorventes, incluindo bactérias (SARANYA et al., 2018), fungos (BANO et al., 2018), micro e macroalgas (IBRAHIM et al., 2016), resíduos agrícolas e industriais (ŠOŠTARIĆ et al., 2018).

Estudos destacam que, dentre os novos adsorventes, o polissacarídeo quitosana e a microalga *Spirulina* sp. são considerados promissores como bioadsorventes de íons metálicos e corantes, justificado pelos grupamentos funcionais amina e hidroxila presentes na estrutura da quitosana (VAKILI et al., 2017), e a presença de inúmeros grupos funcionais na estrutura da *Spirulina* sp. (ÇELEKLI et al., 2010). Tais bioadsorventes vêm sendo empregados com sucesso na remoção de íons metálicos, conforme Dotto et al. (2012), que prepararam bionanopartículas de *Spirulina* sp. e aplicaram na remoção de Cr(VI) de soluções aquosas, Cadaval et al. (2016), Dotto et al. (2013b) e Moura et al. (2016) que utilizaram a quitosana em diversas formas físicas na remoção de corantes e íons metálicos de soluções aquosas através da adsorção.

Quando estes adsorventes são utilizados em pó, a separação de fases após o processo torna-se difícil, sendo interessante a modificação física destes materiais. Esta modificação é possível com a elaboração de filmes e blenda, permitindo aliar o potencial da quitosana com o da *Spirulina* sp. como bioadsorventes de íons e corantes, além de facilitar o processo de separação de fases após a biossorção e possibilitar a reutilização de tais adsorventes (CADAVAL et al., 2016; CRINI e BADOT, 2008; MOURA et al., 2016).

Além de facilitar o processo de separação, torna-se relevante a utilização de bioadsorventes que tenham a capacidade de remover mais de um tipo de contaminante, e que ainda possuam seletividade para remover cada contaminante em determinada condição, sem a interferência dos outros. Neste sentido, o estudo da biossorção de íons e corantes utilizando os filmes e a blenda de quitosana/*Spirulina* sp. como bioadsorventes se torna relevante devido à escassez de estudos na literatura, além de verificar se a blenda de quitosana/*Spirulina* sp. possui a capacidade de remover mais de um contaminante e apresentar características seletivas.

## 2. OBJETIVOS

---

---

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi elaborar filmes à base de quitosana, de *Spirulina* sp. e de sua blenda, e aplicá-los como bioadsorventes na remoção dos íons Cr(VI) e Pb(II) e dos corantes amarelo tartrazina e azul de metileno de soluções aquosas.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir e caracterizar a quitosana, e caracterizar a biomassa seca de *Spirulina* sp.;
- Produzir e caracterizar os filmes bioadsorventes à base de quitosana, da biomassa seca de *Spirulina* sp. e da blenda de quitosana/*Spirulina* sp.;
- Avaliar o efeito do pH em diferentes condições na bioissorção de íons e corantes;
- Verificar o comportamento cinético da bioissorção dos íons e corantes pelos filmes e blenda bioadsorventes;
- Obter as isotermas de equilíbrio, e determinar os parâmetros termodinâmicos de bioissorção dos íons metálicos e corantes pelos bioadsorventes.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

---

---

#### 3.1 METAIS CONTAMINANTES

A atividade humana e a urbanização próximas a corpos de água são a principal fonte de despejo de metais tóxicos nos corpos hídricos. Indústrias do ramo da mineração, galvanoplastia, curtimento, têxtil, fabricantes de baterias, enxágue de metais, biorreatores e indústria de papel são as principais fontes antropogênicas de metais tóxicos no ambiente (AYODHYA, 2023).

Os metais tóxicos são considerados como “componentes químicos de alta densidade e altamente tóxicos” (SUMALATHA e AYODHYA, 2023). Além disso, são definidos como metais com pesos atômicos entre 63,5 e 200,6 g mol<sup>-1</sup> (GAO et al., 2013), não são biodegradáveis, se acumulam na biosfera e entram nos organismos vivos através da cadeia alimentar deteriorando a saúde humana (LI et al., 2013). A toxicidade destes metais se justifica pela formação de ligações entre os metais e o grupo tiol das proteínas, alterando o ciclo de vida bioquímico ao entrar na célula (STARK et al., 2021).

Cerca de 50 elementos da tabela periódica são classificados como metais, dos quais 15 são muito perigosos devido à sua alta toxicidade e persistência (LIN et al., 2020; QIAO et al., 2020). Os metais tóxicos mais utilizados são zinco (Zn), cobre (Cu), ferro (Fe), estanho (Sn), chumbo (Pb), cádmio (Cd), cromo (Cr), mercúrio (Hg), entre outros (SUMALATHA e AYODHYA, 2023). A toxicidade destes metais e seu impacto nos organismos vivos são determinados pelo seu tipo, concentração e pela forma de exposição a ele (AYODHYA, 2023). Enquanto alguns destes metais são requeridos pelos organismos vivos em quantidades muito pequenas, outros como cádmio, chumbo, arsênio, cromo e mercúrio são considerados compostos perigosos em qualquer concentração (BELLO et al., 2018).

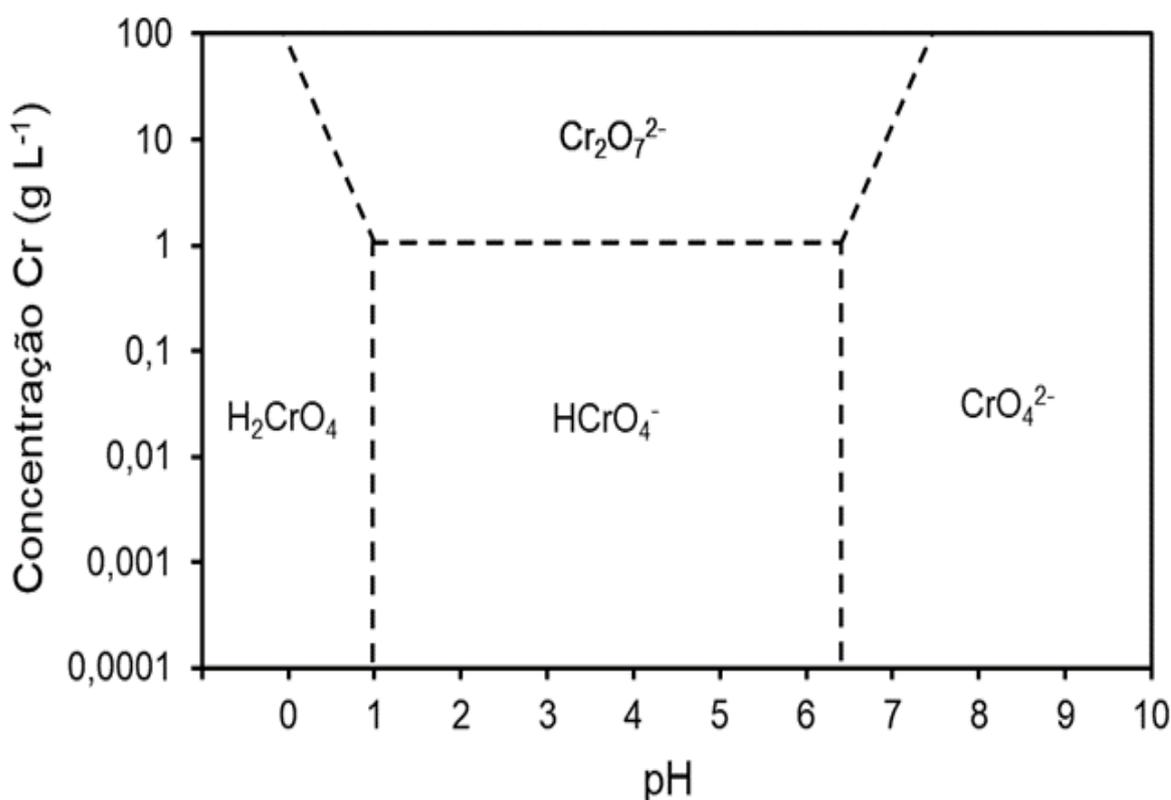
##### 3.1.1 Cromo (Cr)

O cromo é um metal de transição na tabela periódica, localizado no sexto grupo e quarto período. Apresenta cor brilhante, prateado metálico. É um material duro e

muito resistente à corrosão, não se oxidando facilmente em temperatura ambiente. Sua massa atômica é 52 ua e seu número atômico é 24. Apresenta pontos de fusão e ebulição muito elevados, na faixa entre 1890 e 2482 °C (OHLWEILER, 1973).

A hidrólise do cromo produz predominantemente as espécies cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), cromato ácido ( $\text{HCrO}_4^-$ ) e dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), dependendo do pH e da concentração de Cr em solução (MOHAM e PITTMAN, 2006). A Figura 1 apresenta o diagrama de especiação de Cr em meio aquoso em diferentes pH.

**Figura 1 – Especiação do Cr.**



Fonte: Moham e Pittman (2006).

A toxicidade do cromo depende da espécie química, sendo seus efeitos associados à forma química e exposição. O cromo possui diversos estados de oxidação, porém as duas espécies de oxidação mais estáveis na água são Cr(III) e Cr(VI), sendo a segunda forma muito mais tóxica que a primeira, além de ser mais solúvel em meio aquoso e no solo (DUBEY et al., 2016). Todas as formas de cromo podem ser tóxicas em grandes concentrações, sendo a forma hexavalente a mais tóxica devido à grande capacidade do metal em penetrar nas células, pelo fato de existir como ânion cromato tetraédrico em pH fisiológico, semelhante a outros ânions

naturais como sulfato e fosfato (MOHAM e PITTMAN, 2006). A maior fonte poluidora das águas residuais com íons Cr(VI) são as indústrias de tintas e couro, têxtil, mineração e siderurgia (ZAREIPOUR et al., 2019), enquanto os íons Cr(III) estão presentes, principalmente, em resíduos liberados das águas residuais de hospitais e curtumes (EMMANUEL et al., 2009).

A toxicidade aguda por cromo pode ocorrer por via oral, nasal ou dermal, com apenas um único contato. Os compostos de Cr(VI) são altamente cancerígenos, e a presença destes na água e no solo podem causar várias doenças, como câncer do pulmão, doenças do trato respiratório, diarreia, danos nos rins, fígado e estômago. Entretanto, o maior perigo é que esse metal pode atravessar as membranas celulares, atacar o DNA, as proteínas e os lipídios da membrana, rompendo a integridade das células dos organismos vivos (MANEECHAKR et al., 2017).

O aumento da concentração de cromo no meio ambiente também afeta diretamente os animais aquáticos, pelo fato dos íons se acumularem muito mais nas guelras, brônquios e vísceras do que no coração, pele, escamas e músculos. A toxicidade do cromo para os animais aquáticos varia com a temperatura, pH, estado de oxidação e concentração de oxigênio (OMS, 1998). Os efeitos da bioacumulação em longo prazo nem sempre são previsíveis, principalmente no caso de compostos como o cromo, que não se decompõem ou que apresentam baixa degradabilidade, acumulando-se no meio ambiente e na cadeia alimentar, sendo adsorvidos no organismo em concentrações muito maiores do que as do lançamento inicial (JORDÃO et al., 1999).

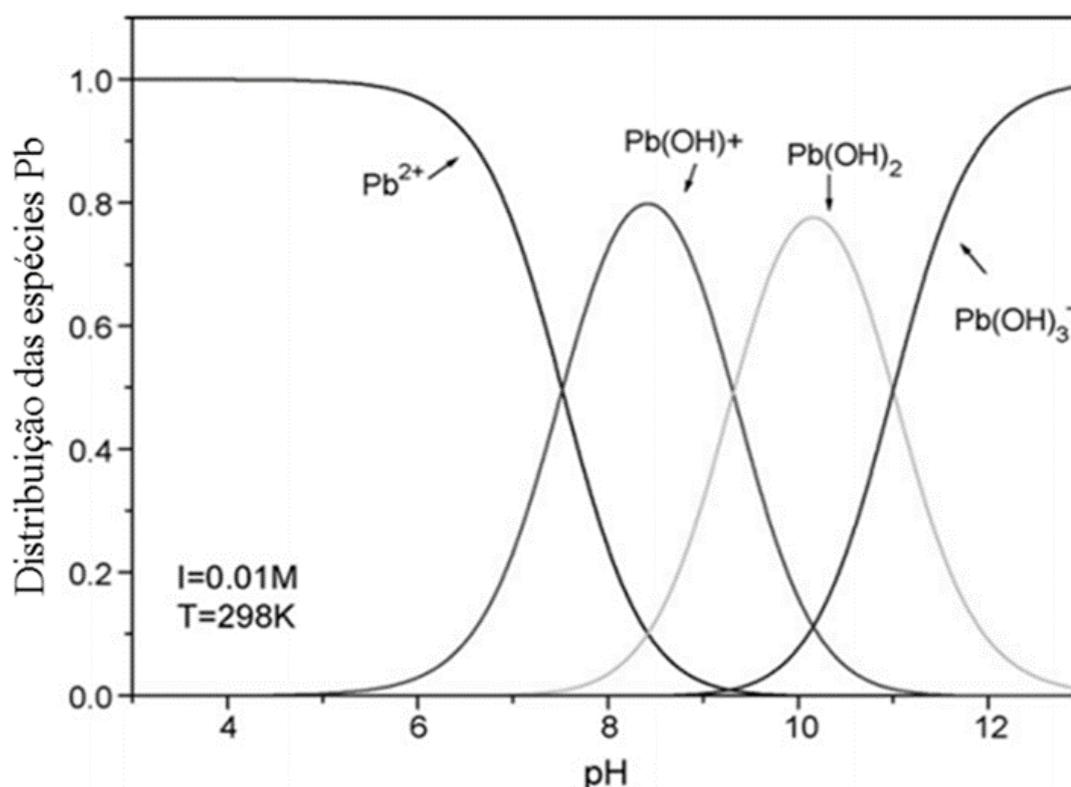
Conforme as legislações ambientais brasileira e estadual, respectivamente, CONAMA nº 430/2011 e CONSEMA nº 355/2017, o limite máximo de cromo hexavalente permitido nos resíduos industriais para o lançamento em corpos hídricos é 0,1 mg L<sup>-1</sup>.

### **3.1.2 Chumbo (Pb)**

O chumbo é um metal muito abundante na crosta terrestre, podendo ser encontrado tanto na forma livre quanto em associação com outros elementos. Na forma metálica, o Pb possui coloração cinza-azulado, podendo ser utilizado isolado ou ligado a outros metais, juntamente com outros compostos químicos formando principalmente

óxidos. É um elemento químico pertencente ao grupo quatorze da tabela periódica, encontrando-se no sexto período. Possui massa atômica de 207,2 ua e número atômico 82. É maleável, resistente e mal condutor de eletricidade, sendo um dos metais mais utilizados no mundo. Apresenta pontos de fusão e ebulição de, respectivamente, 327 e 1749 °C (ATSDR, 2007). Dois estados de oxidação são estáveis, Pb(II) e Pb(IV), mas a forma mais estável do íon é Pb(II). No estado elementar, o chumbo é um metal denso, com densidade de 11,29 g cm<sup>-3</sup>, e o metal quando fundido tende a fluir sob pressão e é, portanto, facilmente cortado e moldado, sendo há anos usado em revestimentos ou em tubos. Em meio aquoso, o chumbo produz diferentes espécies químicas como Pb(II), Pb(OH)<sup>+</sup>, Pb(OH)<sub>2</sub> e Pb(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, dependendo do pH do meio. A Figura 2 apresenta a distribuição das espécies de Pb em diferentes pH, em temperatura ambiente (WENG et al., 2004).

**Figura 2** – Especificação do Pb.



Fonte: Weng (2004).

Estima-se que o chumbo seja utilizado em mais de 200 processos industriais diferentes, como na fabricação de baterias de carros, na produção de óxidos, em produtos eletrônicos, ligas, soldas, munições, vidros e cerâmicas. Cerca de 40% do

chumbo é utilizado como metal, 25% em ligas e 35% em compostos químicos (BRASIL, 2006; CETESB, 2022a). Com outros metais, o chumbo forma ligas, como por exemplo a liga de Pb/Sb (antimônio) usada na produção de placas de bateria, e a liga de Pb/Sn (estanho) frequentemente usada como solda. O chumbo metálico quando combinado com o  $PbO_2$  é usado para fabricar baterias chumbo-ácidas. Muitas tintas contêm óxidos de chumbo, e misturas de Pb são muito usadas para promover a polimerização. Além disso, existem muitos compostos orgânicos de Pb(II), como por exemplo os compostos tetra-alkil e tetra-aryl chumbo (ALLOWAY, 1990).

A sua presença na natureza é decorrente de emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e das emissões provenientes do mar. Em sua forma metálica, o chumbo vêm se tornando mais difícil de encontrar devido à intensa extração do metal pelos humanos. O chumbo é um elemento tóxico não essencial que se acumula no organismo. A sua interação com matéria viva apresenta características comuns a metais potencialmente tóxicos, assim como algumas peculiaridades. Estudos estimam que seja introduzido no organismo humano cerca de 300 a 460  $\mu g$  de chumbo diariamente (CETESB, 2022a).

O chumbo é altamente tóxico e considerado carcinogênico, e sua contaminação pode ocorrer através da inalação de partículas, adsorção cutânea e, principalmente, por ingestão de alimentos e bebidas contaminadas (AHMAD et al., 2012). A intoxicação aguda por chumbo é rara, mas considerada muito perigosa, podendo causar a morte de uma pessoa em 1 ou 2 dias. A intoxicação crônica é mais comum, podendo gerar distúrbios gastrointestinais, neuromusculares e sobre o sistema nervoso central, além de alterar a pressão arterial e afetar negativamente o fígado, sistema renal e a biossíntese da heme (SCHIFER et al., 2005).

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica os compostos inorgânicos de chumbo como prováveis cancerígenos para o ser humano. Portanto, limites e padrões de concentração são impostos a fim de evitar a contaminação por chumbo (CETESB, 2022a). De acordo com os limites estabelecidos nas legislações brasileira e estadual, respectivamente, a concentração máxima permitida de chumbo total no efluente para seu despejo em corpos hídricos é 0,5  $mg L^{-1}$  e 0,2  $mg L^{-1}$  (CONAMA 357/05 e CONSEMA 355/17).

Quando o metal é liberado ao meio ambiente sem o correto tratamento, há a tendência de sua acumulação nos solos e sedimentos, devido ao maior tempo de residência quando comparado com os outros contaminantes. Devido à baixa solubilidade e à baixa degradação microbiológica, o metal e seus derivados permanecerão acessíveis à cadeia alimentar e ao metabolismo humano por muitos anos (AHMAD et al., 2012).

### 3.2 CORANTES

Os corantes são muito utilizados pelas mais diversas indústrias com o objetivo de colorir os produtos, consumindo grandes volumes de água e gerando uma quantidade considerável de águas residuais coloridas (CRINI, 2005). A indústria têxtil pode ser citada como exemplo, por ser considerada umas das maiores geradoras de efluentes líquidos, devido à expressiva quantidade de água utilizada nos processos de tingimento (SARATALE et al., 2011).

Até a metade do século 19, todos os pigmentos utilizados eram naturais, provenientes de vegetais, insetos, moluscos e minerais, sendo os métodos de extração e aplicação secretos. Em 1856, o químico inglês William H. Perkin (1860-1929) descobriu o primeiro corante sintético (malva), derivado do coque. Este foi considerado o primeiro passo para a produção de corantes orgânicos sintéticos em grande escala (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

Os corantes sintéticos são muito usados em vários campos tecnológicos, dentre eles na indústria têxtil, no curtimento de couro, produção de papel, tecnologia alimentar, pesquisas agrícolas, dentre outros, apresentando uma considerável diversidade estrutural (FORGACS et al., 2004). Atualmente, são conhecidos mais de 100.000 tipos de corantes comerciais, com uma produção anual estimada entre 700 milhões e 1 bilhão de toneladas (BENKHAYA et al., 2020; BOURAS et al., 2020).

Quimicamente, os corantes sintéticos são constituídos por três componentes principais: cromóforos, auxocromos e solubilizantes. Os cromóforos são responsáveis por conferir a cor; os auxocromos por intensificar a cor e pela interação com o produto a ser colorido; e os solubilizantes auxiliam na solubilização do corante no solvente (SALLEH et al., 2011). Geralmente, os corantes sintéticos podem ser classificados quanto à sua aplicação (ácidos, básicos, dispersos, diretos, reativos e solventes),

solubilidade (solúveis e insolúveis), classe química (trifenilmetanos, azóicos, antraquinonas, nitro, xantenos, dentre outros) e estrutura química (aniônico, catiônico e não iônico) (GUPTA e SUHAS, 2009).

Os principais grupamentos funcionais dos corantes sintéticos são os seguintes:

a) Grupos crômicos (responsáveis pela cor):

- p-Quinona
- o-Quinina
- Azo
- Azoxi
- Nitro
- Nitroso

b) Gupos auxocromos (intensificam as cores e proporcionam qualidade tintorial):

- Amino:  $-NH_2$
- Amino substituído:  $-NHR$  ou  $-NR_2$
- Hidroxílicos:  $-OH$
- Carboxílicos:  $-COOH$

c) Gupos solubilizantes:

- Grupos sulfônicos (corantes ácidos)
- Aminas quaternárias (corantes catiônicos)

Cerca de 65% das formulações comerciais possuem a presença de corantes azóicos, que se caracterizam por apresentarem um ou mais grupamentos ( $-N=N-$ ) ligados a anéis aromáticos, devido a diversidade e baixo custo (DURÁN et al., 2000).

Conforme Forgacs et al. (2004), a produção em larga escala de corantes sintéticos azo e o uso excessivo dos mesmos podem poluir o meio ambiente e serem fator de risco para a saúde. Os corantes reduzem a transmissão da luz solar através da água, podendo afetar as plantas aquáticas. Além disso, os corantes podem ser tóxicos para a vida aquática, podem ser mutagênicos, cancerígenos e causar danos graves para os seres humanos, como disfunção dos rins, sistema reprodutivo, cérebro e sistema nervoso central (SALLEH et al., 2011). Os riscos toxicológicos dos corantes sintéticos à saúde humana estão diretamente relacionados com o modo e o tempo de

exposição ao contaminante, inalação nasal, sensibilização da pele e das vias respiratórias (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Além dos problemas citados anteriormente, as indústrias que utilizam corantes em seus processos industriais geram elevados volumes de efluentes, causando um impacto ambiental grande no corpo hídrico receptor (WAN MAZNAH et al., 2012). A maioria dos corantes comercialmente utilizados é resistente à biodegradação, à fotodegradação, e à ação de agentes oxidantes, sendo considerado uma das classes de contaminantes mais perigosos e difíceis de serem tratados nos efluentes (WANNGAH et al., 2011).

Devido a todos os problemas ambientais e os malefícios causados pelo uso de corantes sintéticos, a Resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005) estabelece as condições e padrões para a qualidade de água e para o lançamento de efluentes no Brasil. Esta legislação não estabelece limites quantitativos para o lançamento de efluentes contendo corantes, porém descreve que os corantes provenientes de fontes antrópicas precisam obrigatoriamente estar virtualmente ausentes para poderem ser lançados no corpo hídrico. Os órgãos ambientais forçaram as indústrias a possuírem um sistema de tratamento de efluente eficiente para estes contaminantes (MAHMOODI et al., 2010).

### **3.2.1 Corantes têxteis**

Até a metade do século XIX, todos os corantes eram provenientes de fontes naturais como raízes, flores e frutos. Com o surgimento de novas fibras têxteis, necessitou-se desenvolver estruturas moleculares que possibilitassem a coloração adequada destes novos tecidos (GUARATINI e ZANONI, 2000). Atualmente, a quase totalidade das cores utilizadas pela indústria têxtil é sintética à base de combinações aromáticas, com a presença de vários grupos funcionais (BHATNAGAR, 2008).

As indústrias têxteis consomem elevados volumes de água e compostos químicos para fixar os corantes às fibras (ARMAGAN et al., 2004; ROBINSON, 2001). No setor de tingimento, para cada 1 kg de tecido colorido são necessários cerca de 150 L de água. Isso significa que, uma empresa de médio porte que processa diariamente 8000 kg de tecidos, consome 1,6 milhão de litros de água todos os dias, dispersando

cerca de 280.000 toneladas de solução de corantes têxteis como efluentes industriais a cada ano (SOUZA et al., 2021).

Industrialmente, o processo de tingimento é responsável pelo beneficiamento do tecido e pela aceitação comercial dos produtos têxteis. Além da padronização e da beleza da cor, o corante após ser fixado à fibra deve ser resistente a condições ambientais que provocam o desbotamento do tecido, como sol, suor, água, luz, agentes oxidantes, entre outros (GUARATINI e ZANONI, 2000; ROBINSON et al., 2000). O tingimento consiste em etapas escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação, disponibilidade do corante, propriedades de fixação, dentre outras. A forma de fixação da molécula do corante à fibra normalmente é realizada em solução aquosa e pode envolver interações iônicas, ligações de hidrogênio, *van der Waals* e covalentes (GUARATINI e ZANONI, 2000).

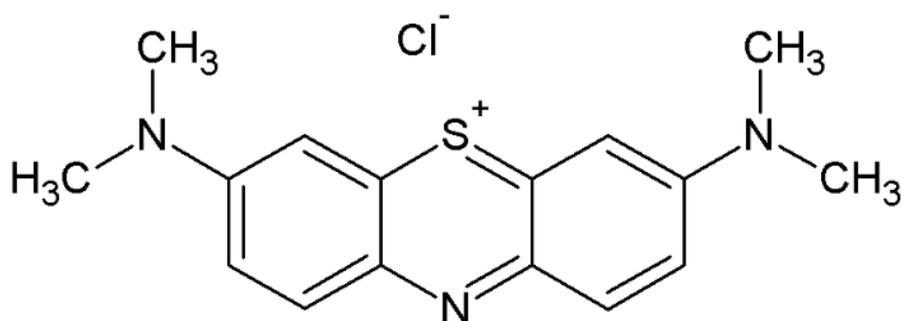
Em função da presença de moléculas do corante que não se fixam à fibra durante o processo de tingimento, os efluentes têxteis são altamente coloridos (ALLEN, 2008; KUNZ, 2002). Por este motivo recebem atenção especial, pois geram consideráveis volumes de efluentes de difícil tratamento (KUNZ, 2002). Os efluentes têxteis se caracterizam por apresentarem grande quantidade de sólidos suspensos, elevada demanda química de oxigênio, sais inorgânicos, surfactantes, detergentes e em alguns casos metais pesados, como cobre, cromo e níquel (AL-DEGS, 2000). Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor dos efluentes é considerado um dos maiores problemas enfrentados pelo setor têxtil, relacionado à alta estabilidade biológica dos corantes, dificultando a degradação em tratamentos convencionais de efluentes industriais (DALLAGO et al., 2005).

O aumento da conscientização e da rigidez das regras ambientais, acarretou estudos acerca do desenvolvimento de uma tecnologia adequada para o tratamento de tais resíduos líquidos. Guaratini e Zanoni (2000) destacam que estes compostos podem permanecer por 50 anos em ambientes aquáticos, colocando em risco a estabilidade destes ecossistemas e a vida no entorno dos mesmos.

O azul de metileno é um corante básico e pertence à classe das fenotiazinas (SCHIAVO et al., 2000). É um corante orgânico, aromático, heterocíclico, solúvel em água ou álcool (LIMA et al., 2006). A Figura 3 apresenta a estrutura química do corante, que apresenta fórmula molecular  $C_{16}H_{18}N_3ClS$  e massa molar de 319,85 g mol<sup>-1</sup>.

1. O azul de metileno possui uma variedade de aplicações, sendo utilizado no tingimento de algodão, lãs e papel, tinturas temporárias para cabelos, dentre outros (LIU et al., 2012). A sua absorção máxima é no comprimento de onda de 670 nm e sua classificação de índice de cor é 52015 (KHAN et al., 2022).

**Figura 3** – Estrutura química do corante azul de metileno.



Fonte: Lima et al. (2006).

Apesar de não ser fortemente venenoso, o azul de metileno pode causar vários efeitos prejudiciais à saúde humana, como períodos rápidos de dificuldade de respiração por inalação, a ingestão pela boca produz uma sensação de queima e provoca náuseas, vômito, diarreia e gastrite. A ingestão de altas doses pode provocar dores no abdômen e tórax, dor de cabeça severa, transpiração abundante, confusão mental e meta-hemoglobinemia (KARACA et al., 2004).

O lançamento de tais efluentes varia à medida que a pesquisa e o desenvolvimento produzem novos reagentes, processos e técnicas, tudo isso aliado à demanda do consumidor e da moda. Estes efluentes gerados são tóxicos à biota aquática, diminuem a quantidade de oxigênio dissolvido e modificam as propriedades e características dos cursos da água (OLIVEIRA, 2006). É devido a todas estas características que o azul de metileno se torna um resíduo difícil de ser tratado, pois possui reatividade alta e possui a capacidade de reagir com qualquer substrato.

### 3.2.2 Corantes alimentícios

Milhares de produtos alimentícios e bebidas são constituídos por corantes devido às diversas vantagens dos desenvolvimentos científicos e tecnológicos para manter as propriedades nutricionais e relacionadas à saúde. Atualmente, estes aditivos

de cor são utilizados em uma vasta variedade de alimentos como produtos lácteos, bebidas, cereais, salgadinhos, sorvetes entre outros, tendo como objetivo principal tornar os alimentos mais atraentes e apetitosos (ROVINA et al., 2016).

Dentre todos os aditivos permitidos, os corantes alimentícios apresentam um papel importante devido à sua aparência física e aceitação do consumidor. Estes corantes são classificados em naturais e sintéticos, sendo os sintéticos os mais utilizados na indústria alimentícia por serem mais estáveis à luz, oxigênio, pH, cor uniforme, contaminação microbiana, forte capacidade de tingimento e baixo custo. Os aditivos de cor sintéticos são pigmentos orgânicos que usam métodos de síntese artificial (ROVINA et al., 2016).

Recentemente, vários corantes sintéticos têm sido relatados como altamente resistentes à degradação e apresentam leve toxicidade para a saúde humana e a animal. O consumo excessivo de tais compostos pode levar a vários problemas graves de saúde, incluindo alergia e reação asmática, dano ao DNA, dano hepatocelular, insuficiência renal, transtorno de déficit de atenção e hiperatividade, potencial imunotoxicológico e toxicidade reprodutiva (XING et al., 2012).

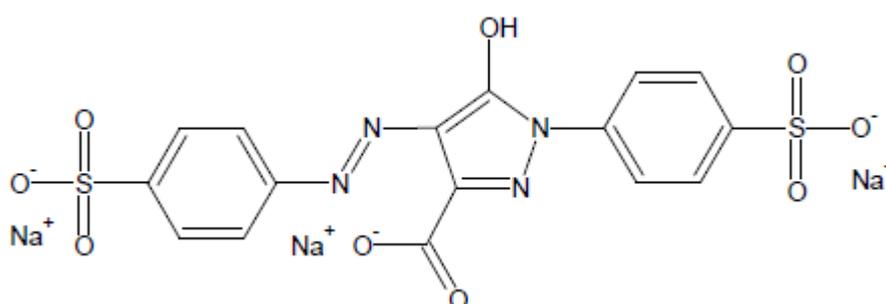
Durante muitos séculos o homem vem colorindo os alimentos para torná-los mais atrativos e saborosos. No passado, muitas destas substâncias, como as especiarias e os condimentos, já tinham a função de colorir os alimentos, porém, ao longo dos anos, foram substituídas por outras substâncias, algumas sintéticas, mas com o mesmo objetivo (PRADO e GODOY, 2003). De acordo com Constant et al. (2002), a aceitação dos produtos alimentícios pelo consumidor está diretamente relacionada à sua coloração, induzindo na sensação global resultante de outras características como o aroma, o sabor e a textura dos alimentos. Existem três razões para o uso de corantes nos alimentos: restituir a aparência original do produto após as etapas de processamento, estocagem e embalagem; tornar o alimento visualmente mais atraente; e intensificar as cores já presentes nos alimentos (MEINICKE, 2008). Apesar dos corantes artificiais apresentarem menor custo e serem mais estáveis, o número de aditivos sintéticos permitidos vem caindo anualmente nos países desenvolvidos, dando lugar aos pigmentos naturais (CONSTANT et al., 2002). Este fato é justificado sob o ponto de vista toxicológico, devido aos efeitos nocivos destes corantes à saúde do homem. Os corantes artificiais estão envolvidos em investigações

científicas devido às reações que alguns consumidores podem apresentar (PRADO e GODOY, 2003).

As Resoluções nº 382 a 388, de 09 de agosto de 1999, da ANVISA (BRASIL, 1999), estabelecem que os corantes artificiais permitidos em alimentos no Brasil são: amarelo crepúsculo, amarelo tartrazina, azul brilhante, azul de indigotina, bordeaux ou amaranto, vermelho de eritrosina, ponceau 4R, vermelho 40, azorrubina, verde rápido e azul patente V.

O amarelo tartrazina é um corante aniônico, sintético, azo e solúvel em água, sendo muito utilizado para colorir alimentos, cosméticos, têxteis e produtos farmacêuticos (MARTINI et al., 2018). Também conhecido como FD&C Yellow nº 5, é um corante sintético que pertence ao grupo funcional dos azo-compostos, e que proporciona a coloração amarelo-limão quando utilizado como corante alimentício. É um composto derivado do creosoto mineral, possuindo elevada solubilidade em água, com absorção máxima em solução aquosa em aproximadamente 425 nm e massa molar de 534,4 g mol<sup>-1</sup> (DOTTO et al., 2012a). A sua aplicação se dá na fabricação de balas, gomas de mascar, laticínios e gelatina, além de poder ser encontrado em cosméticos e medicamentos. Internacionalmente, o tartrazina é reconhecido pelo *color index* 19140 (VIDOTTI e ROLLEMBERG, 2006). A Figura 4 apresenta a estrutura química do corante amarelo tartrazina.

**Figura 4** – Estrutura química do corante amarelo tartrazina.



Fonte: Dotto et al. (2012a).

Entre todos os corantes azo, a tartrazina despertou a maior atenção dos toxicologistas e alergistas. Vários estudos realizados nos Estados Unidos e na Europa a partir da década de 70 relataram casos de reações alérgicas relacionadas a este corante, como asma, bronquite, rinite, náusea, broncoespasmos, urticária, eczema e

dor de cabeça. Mesmo sendo de apenas 3,8 % a incidência de sensibilidade à tartrazina na população americana, o Brasil obrigou as empresas a registrarem a presença desta substância nos rótulos dos produtos, evitando a confusão dos efeitos colaterais com o princípio ativo do medicamento (BRASIL, 2007). Há uma estimativa de que uma em cada dez mil pessoas apresenta reações a este corante, além de que 8 a 20% dos consumidores sensíveis à aspirina são também sensíveis à tartrazina. Apesar da incidência de tantas pessoas alérgicas, este corante é um dos mais utilizados na indústria alimentícia e é permitido em muitos países como Canadá, Estados Unidos e União Europeia (PRADO e GODOY, 2003).

### 3.3 TECNOLOGIAS UTILIZADAS NA REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS E CORANTES

A água, recurso natural precioso, desempenha um papel insubstituível na produção industrial e nas atividades humanas. Entretanto, consideráveis volumes de águas residuais contendo metais pesados, corantes, compostos fenólicos, pesticidas, entre vários outros contaminantes são despejados no meio ambiente (TASSANAPUKDEE et al., 2021). Destes contaminantes, os metais tóxicos e os corantes são os dois tipos mais comuns, contaminando continuamente a água natural e o meio ambiente. A maioria dos corantes sintéticos e metais tóxicos são cancerígenos aos seres vivos na forma em que se apresentam no meio ambiente, representando uma grave ameaça aos seres humanos (SINGHA et al., 2017).

Atualmente, no campo da gestão de águas residuais, diversos especialistas propuseram métodos e tecnologias para a remoção de íons de metais tóxicos e corantes de águas residuais. Dentre estas tecnologias, encontram-se a oxidação (GAN et al., 2019), coagulação/floculação (OVCHINNIKOV et al., 2016), filtração por membrana (XU et al., 2018) e adsorção (WANG et al., 2020). Além destes, para a remoção de metais tóxicos são muito utilizados os métodos de troca iônica (WANG et al., 2018) e co-precipitação química (WANG et al., 2019).

Quanto à remoção de corantes sintéticos e íons de metais tóxicos, o método de adsorção é o mais adequado, tendo como vantagens ser uma operação simples e de relativo baixo custo (TAO et al., 2009), com boa aplicabilidade em aplicações práticas de tratamento de água (ZHANG et al., 2012), é um método popular e eficiente para o

gerenciamento de águas residuais e remediação ambiental (VERMA et al., 2012). O principal adsorvente utilizado é o carvão ativado, entretanto, sua regeneração causa grandes perdas (DEMIRBAS, 2009). Vários estudos vêm sendo realizados a fim de desenvolver adsorventes com melhores custo-benefícios e mais eficazes, como, por exemplo, argila, zeólitas, sílicas, resíduos agrícolas, resíduos industriais e bioadsorventes como quitosana e biomassas (CRINI, 2005).

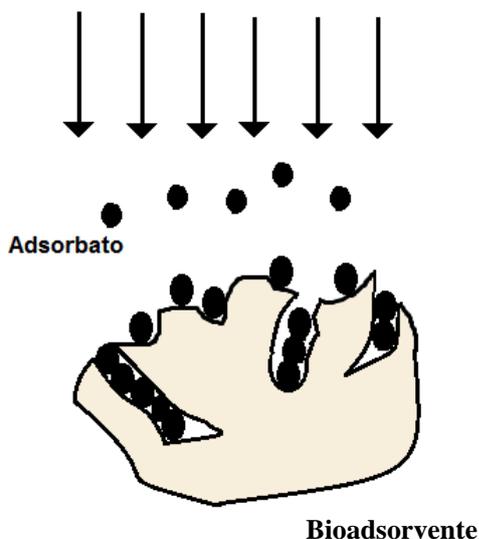
### 3.4 BIOSORÇÃO

A técnica de biossorção é, em síntese, uma adsorção que utiliza como adsorventes produtos de origem biológica, como por exemplo a quitosana e biomassas, como a *Spirulina* sp. Neste processo ocorre a adesão espontânea de moléculas presentes em um fluido, líquido ou gasoso, a uma superfície sólida. A transferência de massa ocorre quando há uma superfície de contato entre um sólido e um fluido, onde a concentração deste é maior na sua superfície do que no fluido (RUTHVEN, 1984). As moléculas presentes no fluido são denominadas de adsorbato, já a superfície sólida na qual ocorre a disposição é chamada de bioadsorvente.

O mecanismo do processo de biossorção pode ser representado por três etapas sucessivas. Na primeira etapa ocorre a transferência de massa externa do adsorbato em solução para a superfície do bioadsorvente, acontecendo em alguns minutos. Na segunda etapa ocorre o fator principal, a difusão do adsorbato para os sítios de biossorção no interior do bioadsorvente, podendo ocorrer por algumas horas. Na terceira etapa acontece a biossorção propriamente dita (MCKAY, 1996). A Figura 5 ilustra uma representação do processo de biossorção, podendo ser constatada a concentração espontânea do adsorbato no bioadsorvente.

A biossorção é afetada por fatores como a área superficial total disponível do bioadsorvente, concentração do adsorbato, condições externas, características físicas e químicas dos compostos, e forças envolvidas na operação. A energia de atração que está envolvida no fenômeno varia com o tipo de forças presentes entre o adsorbato e o bioadsorvente, podendo ser física (fisissorção) ou química (quimissorção) (CRINI e BADOT, 2008).

**Figura 5** – Esquema representativo da bioissorção.



Fonte: Mckay (1996).

Freqüentemente, a avaliação de um sistema sólido/líquido de bioissorção é realizado a partir de testes de bioissorção em batelada e com fluxo contínuo (CRINI e BADOT, 2008). A bioissorção em batelada é um método descontínuo, amplamente utilizado para descrever a capacidade de bioissorção no equilíbrio por meio das isotermas e em função do tempo por meio da cinética de bioissorção. A concentração da solução na interface sólido/líquido é alterada, tanto no equilíbrio quanto no tempo  $t$ , podendo ser calculada a partir do balanço de massa, geralmente expressa em miligramas de adsorbato adsorvido por grama do bioissorvente (GUIBAL, 2004).

Na bioissorção física ocorre a adesão das moléculas do fluido na superfície do bioissorvente sólido, e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido bioissorvente e a fase fluida restante, envolvendo fenômeno de atração por forças de *Van der Waals* (FOUST et al., 1982). A técnica de bioissorção física costuma ser rápida e facilmente reversível, podendo formar várias camadas sobrepostas, na qual a força de bioissorção vai diminuindo de maneira que o número de camadas aumenta.

Já na bioissorção química ocorre a troca de elétrons na formação de ligações químicas entre o bioissorvente e o adsorbato, onde o adsorbato normalmente é separado em fragmentos independentes, formando um radical e átomos ligados ao bioissorvente (RUTHVEN, 1984). A bioissorção química costuma ser irreversível, sendo difícil separar o adsorbato do bioissorvente, apesar da formação de uma única

camada na superfície sólida (FOUST et al., 1982). O Quadro 1 apresenta as principais diferenças entre as bioissorções física e química.

**Quadro 1** – Principais diferenças entre bioissorção física e bioissorção química.

BIOSSORÇÃO FÍSICA	BIOSSORÇÃO QUÍMICA
– causada por forças de <i>Van der Waals</i> ;	– causada normalmente por ligações covalentes ou iônicas;
– não há transferência de elétrons;	– há transferência de elétrons;
– fenômeno geral para qualquer espécie;	– fenômeno específico e seletivo;
– formação de multicamadas;	– formação de somente monocamadas;
– lenta ou rápida;	– instantânea;
– o adsorvente quase não é afetado;	– o adsorvente é modificado na superfície;
– calor de bioissorção geralmente na faixa de 10–40 kcal mol <sup>-1</sup>	– calor de bioissorção na faixa de 40–200 kcal mol <sup>-1</sup>

Fonte: Rutheven (1984).

### 3.4.1 Cinética de bioissorção

A cinética controla a eficiência do processo, fornece informações sobre a velocidade em que as reações ocorrem e sobre os fatores que influenciam a taxa de adsorção. Além disso, o estudo cinético fornece informações sobre as interações que ocorrem na interface adsorbato-adsorvente (CRINI e BADOT, 2008). Nesse sentido, considera-se o estudo cinético muito importante na operação de adsorção. Os modelos cinéticos mais usuais são pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich.

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem, proposto por Lagergren em 1898, baseou-se na Lei de Resfriamento de Newton. Este modelo presume que a adsorção ocorre como consequência de um gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e a solução, expressa de acordo com a Equação 1 (QIU et al., 2009):

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

sendo  $q_t$  e  $q_e$  as capacidades de adsorção no instante  $t$  e no equilíbrio, respectivamente ( $\text{mg g}^{-1}$ ), e  $k_1$  a constante de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

Resolvendo a Equação 1 por variáveis separáveis e considerando que,  $q_t = 0$  em  $t = 0$  e  $q_t = q_t$  em  $t = t$ , e rearranjando, a cinética de pseudoprimeira ordem pode ser representada pela Equação 2 (SKODRAS et al., 2008):

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (2)$$

sendo  $q_1$  o valor da capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) obtido através do modelo de pseudoprimeira ordem.

O modelo cinético de pseudossegunda ordem acopla na mesma equação os efeitos internos e externos de transferência de massa, e geralmente é adequado em processos de quimissorção (SKODRAS et al., 2008). Este modelo pode ser expresso de acordo com a Equação 3 (QIU et al., 2009):

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

sendo  $k_2$  a constante cinética de pseudossegunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

Resolvendo a Equação 3 por variáveis separáveis considerando  $q_t = 0$  em  $t = 0$  e  $q_t = q_t$  em  $t = t$  e, rearranjando, a cinética de pseudossegunda ordem pode ser representada pela Equação 4 (SKODRAS et al., 2008):

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (4)$$

sendo  $q_2$  o valor da capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) obtido através do modelo de pseudossegunda ordem.

Quando os processos de adsorção envolvem quimissorção em superfície sólida, e a velocidade de adsorção decresce com o tempo devido à cobertura da camada superficial, o modelo de Elovich é um dos mais usados, e é representado na Equação 5 (WU et al., 2009):

$$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (5)$$

sendo  $a$  a velocidade inicial devido  $(dq/dt) = a$ , quando  $q_t = 0$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ), e  $b$  a constante de dessorção do modelo de Elovich ( $\text{g mg}^{-1}$ ) que indica a extensão da cobertura da superfície (WU et al., 2009).

### 3.4.2 Isotermas de bioissorção

O estudo do equilíbrio em processos de adsorção fornece informações importantes para avaliar a afinidade ou a capacidade de adsorção de um adsorvente pelo adsorbato, sendo este um dos critérios mais importantes na seleção de um adsorvente satisfatório. Nos processos de adsorção, o equilíbrio é estabelecido quando as concentrações do adsorbato na fase líquida e na fase sólida não se alteram com o passar do tempo. Esse comportamento pode ser estudado através de modelos matemáticos denominados de isotermas de adsorção (RUTHVEN, 1984).

As isotermas de adsorção são curvas que relacionam a capacidade de adsorção,  $q$  (massa adsorvida/massa adsorvente) *versus* a concentração residual do adsorbato em solução no Equilíbrio  $C_e$ , sob determinadas condições experimentais. A capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) pode ser determinada pela Equação 6:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (6)$$

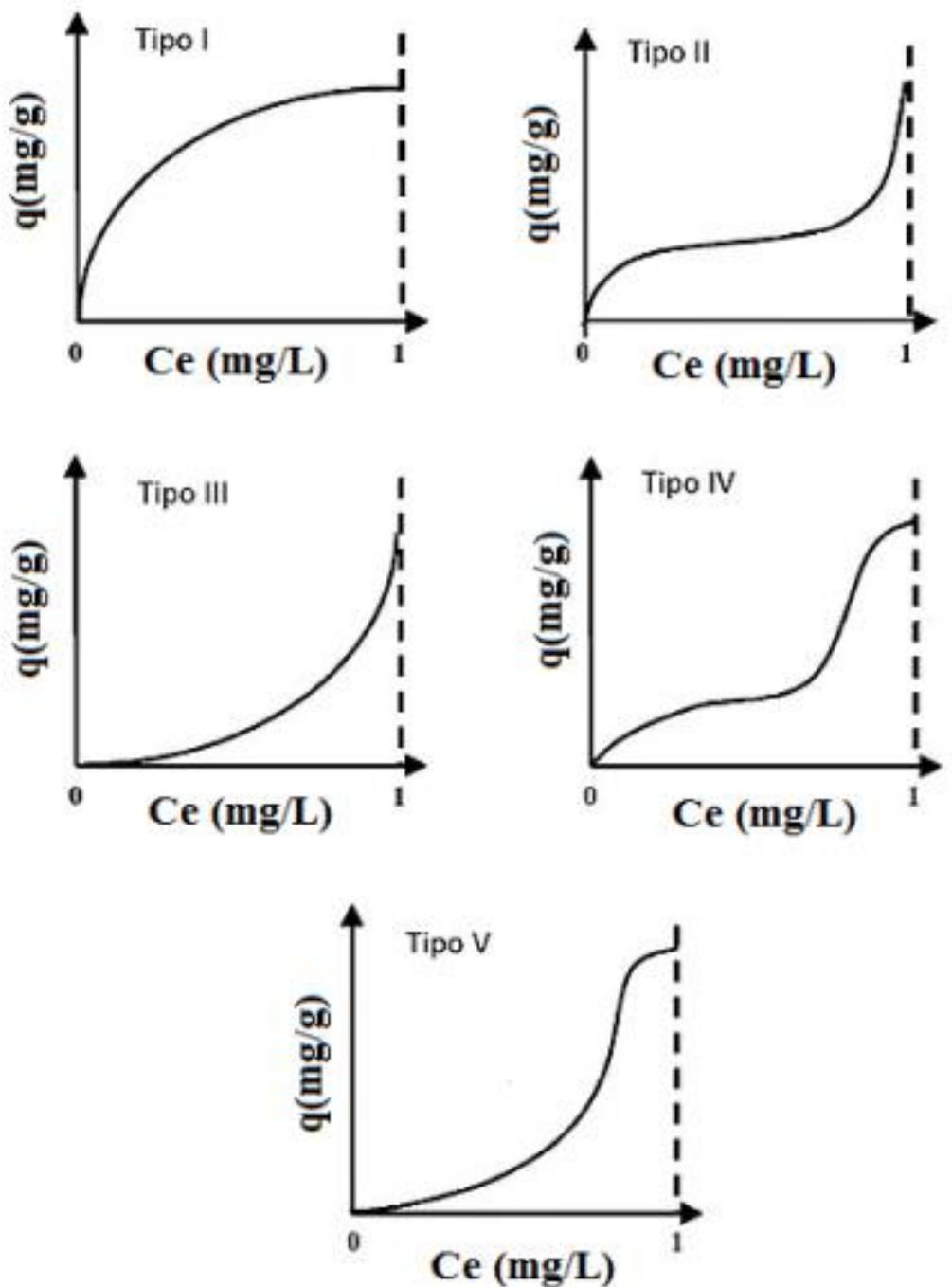
sendo  $C_0$  a concentração inicial de soluto na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração de soluto no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  o volume de solução (L) e  $m$  a massa de adsorvente (g).

Ruthven (1984) apresentaram cinco tipos característicos de isotermas de adsorção, como ilustrados na Figura 6.

As isotermas do tipo I apresentam um platô convexo, estando associado à formação de uma camada monomolecular a adsorventes não porosos ou microporosos, nos quais os tamanhos dos poros não são muito maiores que o diâmetro molecular do adsorbato. Os tipos II e III se referem à adsorção em multicamadas geralmente em adsorventes com poros de tamanhos heterogêneos. As isotermas do tipo IV são relativas à adsorção em duas camadas ou que ocorrem nas paredes de poros muito mais largas do que o diâmetro molecular do adsorbato. As curvas do tipo V descrevem um comportamento muito próximo ao tipo IV, considerando interações

fortes e/ou fracas entre o adsorvente e o adsorbato (RUTHVEN, 1984; BLÁZQUEZ et al., 2010).

**Figura 6** – Isotermas características de adsorção.



Fonte: Ruthven (1984).

Existem inúmeros modelos disponíveis de isotermas para analisar os dados experimentais e para descrever o equilíbrio de adsorção, sendo os mais usuais as isotermas de Henry, Langmuir, Freundlich, BET, Toth, Temkin, Redlich-Peterson, Sips, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey, Henderson e Dubinin-Radushkevich (CRINI e BADOT, 2008). As isotermas mais utilizadas na remoção de íons metálicos e corantes por quitosana e *Spirulina* sp. em meio aquoso são apresentados a seguir.

### 3.4.2.1 Isoterma de Langmuir

Em 1918 foi proposto o modelo de isoterma de Langmuir para a adsorção de gases em superfícies metálicas. Este modelo assume que um adsorvente possui sítios específicos, homogêneos e energeticamente idênticos de adsorção e prevê o recobrimento da monocamada na superfície externa do adsorvente. Desta forma, quando uma molécula atinge determinado sítio, nenhuma adsorção adicional pode ocorrer naquele local. Tendo o adsorvente uma capacidade finita para adsorver determinada substância, a saturação da monocamada (com  $C_e \rightarrow \infty$ ) pode ser representada pela Equação 7 (RUTHVEN, 1984; ZHANG et al., 2010):

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (7)$$

onde  $q_m$  é a máxima capacidade de adsorção na monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $q_e$  é a capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $C_e$  a concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ), respectivamente.

Outra característica essencial do modelo de isoterma de Langmuir pode ser expressa pelo fator de separação ou fator de equilíbrio ( $R_L$ ) de acordo com a Equação 8:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_e} \quad (8)$$

Valores de  $R_L > 1$  indicam que o processo é desfavorável,  $R_L = 1$  indicam uma isoterma linear,  $0 < R_L < 1$  indicam que o processo é favorável, e  $R_L = 0$  indica que o processo é irreversível (ANNADURAI et al., 2008).

### 3.4.2.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica utilizada para sistemas heterogêneos, onde a heterogeneidade é caracterizada pelo fator  $1/n$  (Equação 9) (RUTHVEN, 1984; ZHANG et al. 2010):

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

sendo  $k_F$  a constante de Freundlich  $((\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n})$  e  $1/n$  o fator de heterogeneidade.

### 3.4.3 Termodinâmica de biossorção

A termodinâmica de adsorção é determinada usando os coeficientes de equilíbrio termodinâmico, obtidos em diferentes temperaturas e concentrações, com o objetivo de verificar a intensidade energética do processo de adsorção (DOTTO et al., 2012; RUTHVEN, 1984). As características de adsorção de um material podem ser expressas em parâmetros termodinâmicos como a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), variação de entalpia de adsorção ( $\Delta H$ ) e variação da entropia de adsorção ( $\Delta S$ ). Tais valores indicam se o processo é espontâneo, além de indicar se é endotérmico ou exotérmico e oferecer informações sobre o ordenamento do sistema (ELWAKEEL, 2009). De acordo com a termodinâmica,  $\Delta G$  pode ser calculado pela Equação 10:

$$\Delta G = -RT \ln(k_D) \quad (10)$$

sendo  $T$  a temperatura (K),  $R$  a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $k_D$  a constante de equilíbrio termodinâmico (adimensional), que pode ser obtida a partir da inclinação da parte linear inicial das isotermas de adsorção (LIU, 2009). Geralmente, o valor é obtido a partir dos parâmetros da isoterma de melhor ajuste (CARDOSO et al., 2012; DOTTO et al., 2012b; MILONJIC, 2007) ou através de métodos gráficos (PICCIN et al., 2009).

A partir da energia livre de Gibbs pode-se estabelecer uma relação geral, onde esta corresponde à diferença entre a variação de entalpia de adsorção e a variação de

entropia de adsorção, a uma temperatura constante, conforme está apresentado pela Equação 11:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11)$$

Substituindo a Equação 10 na Equação 11, os parâmetros termodinâmicos  $\Delta H$  e  $\Delta S$  podem ser determinados através do ajuste do gráfico de *Van't Hoff*, ajustando os dados à Equação 12, onde a partir da relação  $\ln k_D$  versus  $1/T$  obtém-se um coeficiente angular ( $\Delta H/RT$ ) e um coeficiente linear ( $\Delta S/R$ ).

$$\ln(k_D) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (12)$$

sendo  $R$  a constante universal dos gases ( $8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $T$  a temperatura (K).

Conforme Ruthven (1984), a entalpia de adsorção para os processos que envolvem quimissorção estão na ordem de  $-40$  a  $-800 \text{ kJ mol}^{-1}$ , enquanto para a adsorção física estes valores se encontram abaixo de  $-10$  a  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### 3.5 BIOADSORVENTES

Considerando o grave problema dos efluentes contendo em sua composição íons metálicos e corantes, inúmeros estudos estão focados em buscar novos adsorventes eficientes, renováveis e de baixo custo para a remoção destes contaminantes (CRINI e BADOT, 2008).

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado, porém seu uso é limitado devido ao seu elevado custo de produção e regeneração (ASGHER e BHATTI, 2012). Visando a substituição do carvão ativado, diversos adsorventes alternativos, dentre eles os bioadsorventes, estão sendo testados para a remoção destes contaminantes de soluções aquosas, tais como levedura, biomassa de resíduos cítricos, *Spirulina Platensis*, cascas de pinhão e quitosana (ASGHER e BHATTI, 2012; DOTTO et al., 2012; PICCIN et al., 2009).

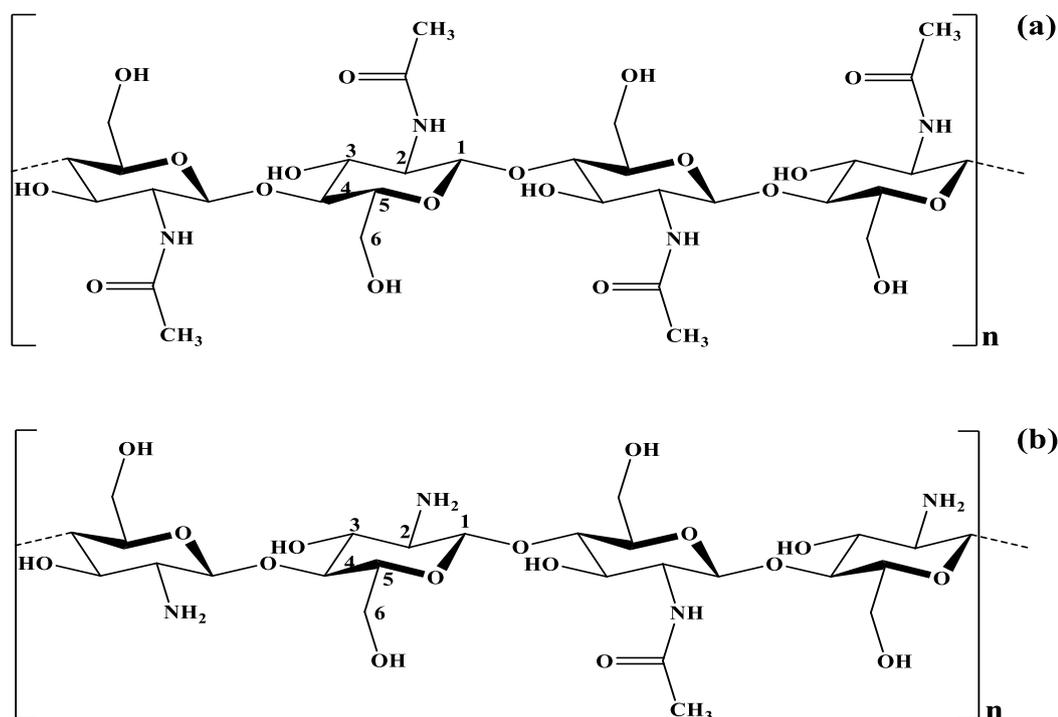
No processamento do camarão, aproximadamente 70% deste é perdido na etapa do descasque, gerando uma grande quantidade de resíduos que requerem condições especiais de tratamento e disposição. Neste sentido, alternativas econômicas adequadas e ambientalmente aceitáveis estão sendo estudadas

objetivando a eliminação destes resíduos e, quando possível, reutilizá-los como matéria prima para gerar produtos com maior valor agregado (HU et al., 2009). Já a *Spirulina* sp. é uma cianobactéria e, considerando seu grande número de grupamentos funcionais, pode ser considerada um bom bioadsorvente.

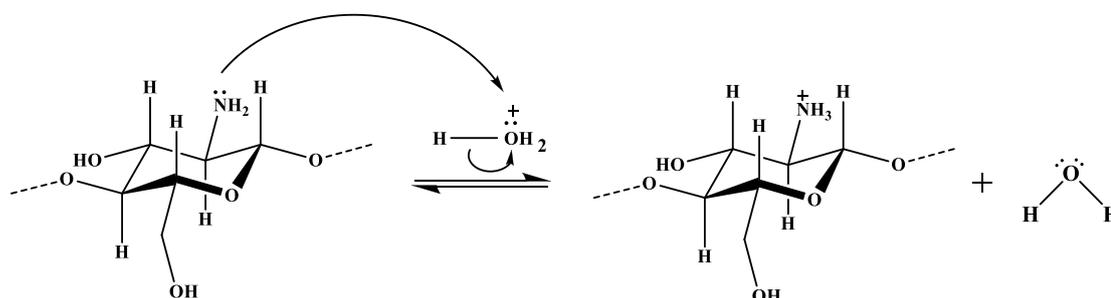
### 3.5.1 Quitosana

A quitosana,  $\beta$ -(1-4)-D-glucosamina, é um polímero obtido a partir da desacetilação da quitina,  $\beta$ -(1-4)-N-acetil-D-glucosamina, encontrada em exoesqueletos de insetos, carapaças de crustáceos e na parede celular de fungos. A quitosana apresenta em sua estrutura dois tipos de monômeros, um contendo um grupamento aceto amido (2-acetamido-2-desoxi-D-glucopiranoose), e outro contendo um grupamento amino (2-amino-2-desoxi-D-glucopiranoose). Diretamente na natureza não se encontra este polissacarídeo, que deve ser obtido por meio da quitina, normalmente através de uma reação de desacetilação, onde as frações N-acetil do polímero são parcialmente rompidas (GUPTA e SUHAS, 2009; POON et al., 2014; WESKA et al., 2007).

Estruturalmente, a diferença entre quitina e a quitosana está na substituição do grupo acetamina na posição 2 (CRINI e BADOT, 2008; RINAUDO, 2006). Essa particularidade influencia diretamente as propriedades de solubilidade destes compostos, sendo a quitina insolúvel e inerte, e a quitosana solúvel em ácidos fracos e reativos (polieletrólito catiônico) (ASSIS e SILVA, 2003). A Figura 7 apresenta as estruturas químicas da quitina e da quitosana.

**Figura 7 – Estruturas químicas: (a) quitina e (b) quitosana**

Quando a quitosana está disposta em meio ácido, ocorre a protonação dos grupos ( $-\text{NH}_3^+$ ) e, dependendo da concentração, pode formar soluções viscosas para obter gelificação com poliânions. A Figura 8 apresenta o esquema da protonação da quitosana.

**Figura 8 – Comportamento da quitosana em meio ácido**

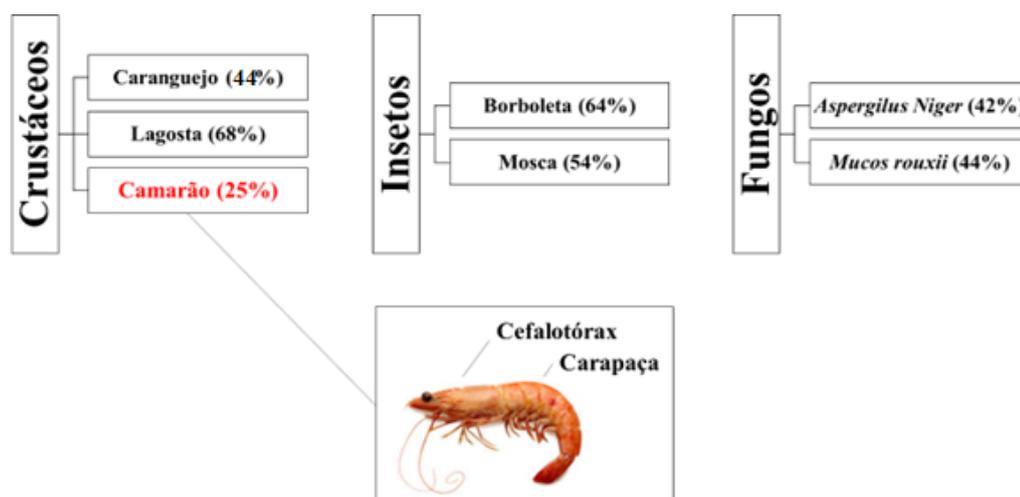
A presença dos grupamentos amino na estrutura da quitosana proporciona ao material a disponibilidade para reações químicas e formação de sais com ácidos (RINAUDO et al., 2006). A protonação destes grupamentos em solução ácida é

responsável pela atração eletrostática de elementos aniônicos. Desta forma, o número de grupamentos amina livres é um parâmetro chave na utilização da quitosana para a adsorção de íons metálicos e corantes (GUIBAL, 2004).

### 3.5.1.1 Fontes e processos de obtenção

A quitosana é um produto obtido através da quitina, normalmente obtida de fontes naturais, tais como resíduos de camarão, caranguejo, lagosta e micélios fúngicos. A quitina também pode ser encontrada em exoesqueletos de insetos (aranha, formiga, barata) e paredes celulares fúngicas (*Chytridiaceae*, *Blastocladiaceae*, *Ascomydes*) (CAMPANA-FILHO et al., 2001; CRINI e BADOT, 2008). A Figura 9 apresenta alguns organismos e seus conteúdos médios de quitina em relação ao exoesqueleto.

**Figura 9** – Representação esquemática de organismos e conteúdo de quitina em relação ao exoesqueleto (base seca).



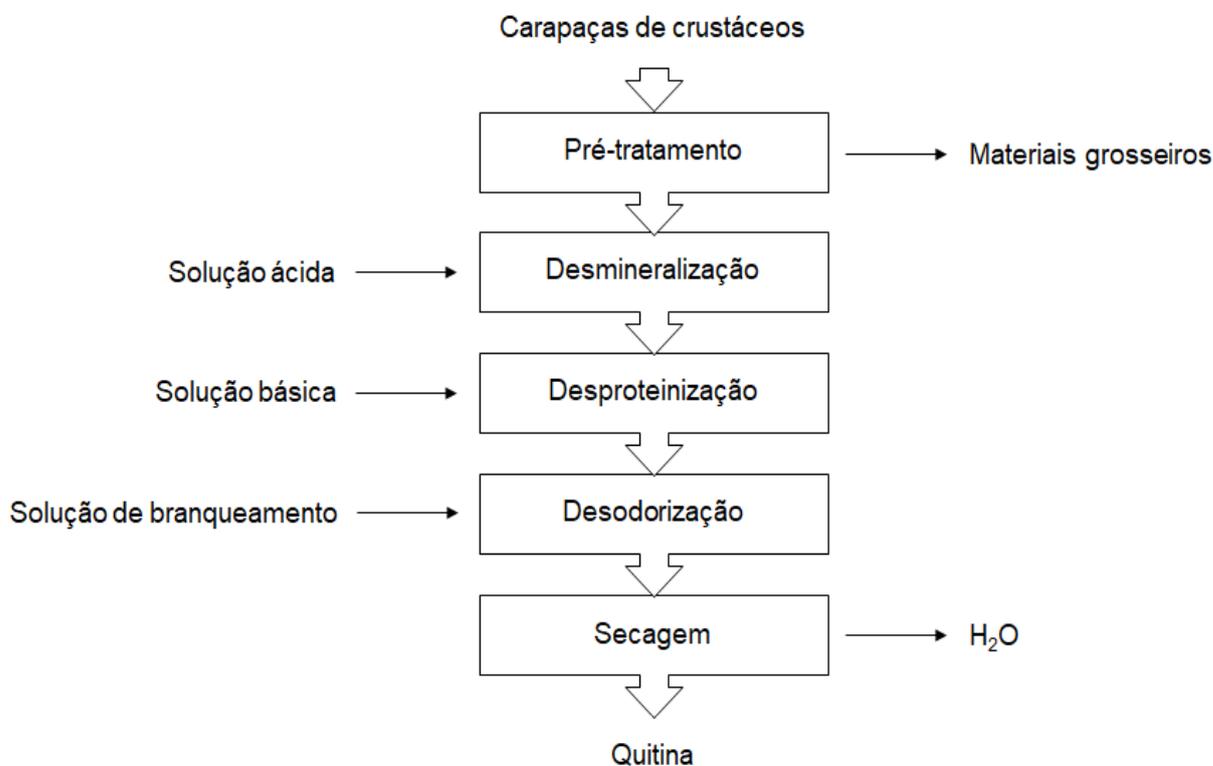
Fonte: Adaptado de Antonino (2007); Campagna-Filho e Signini (2001).

De acordo com Campagna-Filho e Signini (2001) e Rinaudo (2006), a quitina é comumente extraída de resíduos de crustáceos, e tem seu teor variado em função do estado de nutrição, idade, espécie, dentre outros fatores. A quitina, por apresentar baixa toxicidade, é muito utilizada em áreas da medicina, engenharia, bioprocessos e na indústria farmacêutica. O descarte incorreto das biomoléculas presentes nos resíduos de crustáceos pode resultar no surgimento de um agente contaminante, pois

apresentam um processo de biodegradação lento. A quitina é considerada uma fonte poluidora potente nas zonas costeiras devido ao acúmulo de resíduos de crustáceos (KUMAR, 2000). De acordo com Poon et al. (2014) estima-se que cerca de 20 milhões de toneladas destes resíduos são descartados pelas indústrias pesqueiras, o que justifica a necessidade do reaproveitamento deste polímero.

A quitina é geralmente extraída a partir das seguintes sequências químicas: desmineralização, desproteínização e desodorização. Na etapa da desmineralização são utilizadas soluções ácidas para a remoção de minerais presentes nas cascas. Na desproteínização ocorre a remoção de proteínas por meio do tratamento com soluções aquosas básicas sob condições brandas, para evitar a hidrólise dos grupamentos acetamida da quitina e a despolimerização deste polímero. Já na etapa de desodorização usam-se solventes como hipoclorito, acetona e etanol para a remoção dos pigmentos (CAMPANNA FILHO e SIGNINI, 2001; WESKA et al., 2007). A Figura 10 apresenta o fluxograma de extração da quitina.

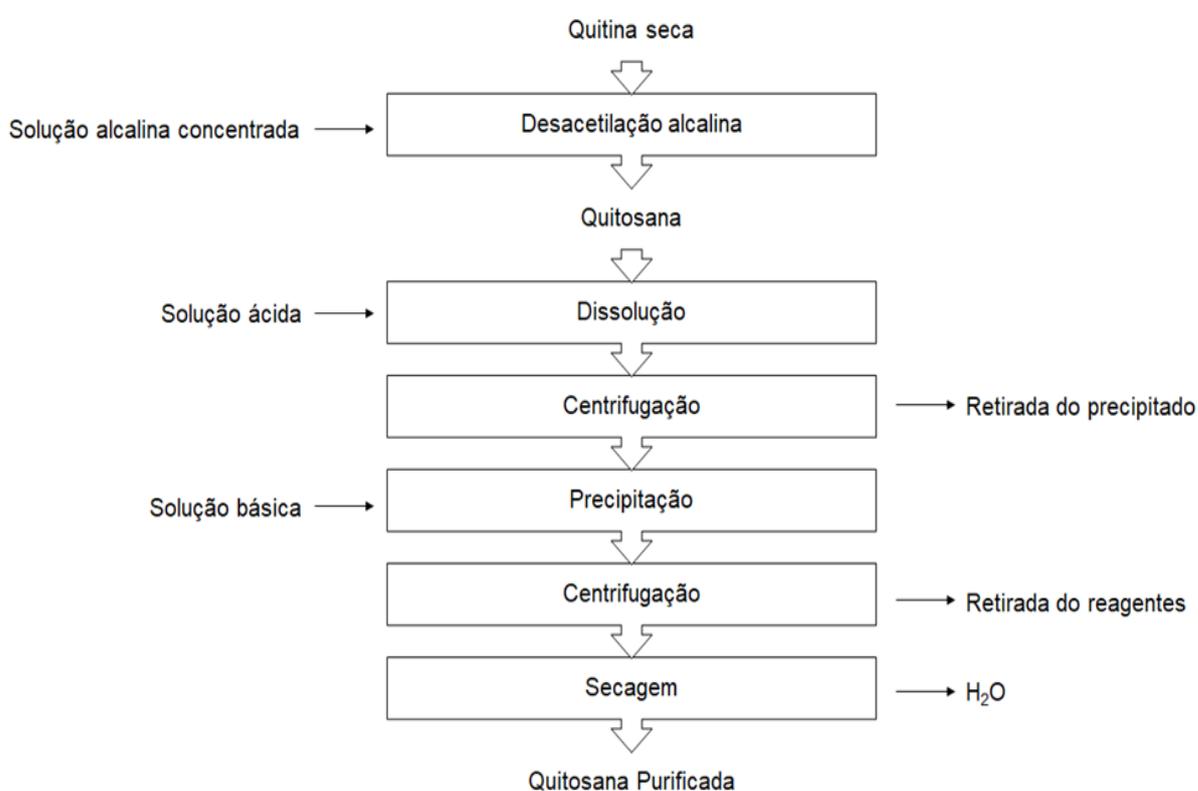
**Figura 10** – Fluxograma de extração da quitina,



Fonte: Moura (2008).

A quitosana é obtida através da desacetilação da quitina. A reação de conversão de quitina em quitosana normalmente é realizada com solução básica concentrada à elevadas temperaturas. Após a conversão, o material geralmente passa por um processo de purificação visando reduzir o conteúdo de impurezas e, conseqüentemente, concentrar a quitosana (WESKA et al., 2007). Após a purificação, a quitosana normalmente é seca para fins de armazenamento e garantia da manutenção de suas propriedades. A Figura 11 ilustra o fluxograma de produção e purificação da quitosana.

**Figura 11** – Fluxograma de obtenção da quitosana



Fonte: Moura (2008).

### 3.5.1.2 Propriedades e aplicações

Em função das propriedades grau de desacetilação, massa molar, viscosidade, biodegradabilidade e bioatividade, a quitosana e seus derivados são aplicados em diversas áreas, como agricultura, medicina, biotecnologia, engenharia, farmacêutica, bebidas e alimentos. Este produto tende a ser usado em produtos de alto valor tecnológico agregado, como cosméticos, membranas semipermeáveis e filmes

poliméricos (AL–WAKEEL et al., 2015; CRINI e BADOT, 2008; PRASHANTH e THARANATHAN, 2007).

Outras propriedades intrínsecas tornam a quitosana um eficiente material bioadsorvente como por exemplo a aderência e, especialmente, seu caráter policatiônico em meio ácido e capacidade de formar pontes de hidrogênio, interação de *Van der Waals* e interações eletrostáticas (GUIBAL, 2004; VAKILI et al., 2014). Além disso, a quitosana permite uma série de modificações químicas, onde diferentes grupos funcionais podem ser introduzidos em sua estrutura, para intensificar sua potencialidade como material e ampliar suas aplicações (SOUSA et al., 2009).

Normalmente, as formas mais usuais da quitosana são em pó, esferas, *scaffolds*, esponjas, membranas, hidrogéis, filmes e blendas (NETTLES et al., 2002), justificado pela adaptação da quitosana em diferentes formas e tamanhos, por ser um biomaterial versátil (CHEUNG et al., 2015).

### 3.5.1.3 Caracterização da quitosana

As propriedades mais importantes da quitosana são a massa molar e grau de desacetilação, pois são estas que determinam suas aplicações. Essas propriedades dependem basicamente da forma de obtenção do polímero, origem, modo de preparação, temperatura, entre outros (DOTTO et al., 2013a).

A massa molar média da quitosana é uma característica importante para o desenvolvimento de materiais e, geralmente, é determinada pelo método viscosimétrico. Este método é o mais utilizado devido a simplicidade e rapidez da técnica, principalmente quando comparado com outros métodos como, por exemplo, a dessorção, ionização a laser e a cromatografia de permeação em gel (MUZZARELLI et al., 2004; RINAUDO, 2006).

A massa molar viscosimétrica média é determinada a partir da viscosidade reduzida utilizando a equação de Huggins (Equação 13), podendo ser convertida em massa molar por meio da equação de Mark–Houwink–Sakurada (Equação 14).

$$\frac{\eta_{SP}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c \quad (13)$$

sendo  $\eta_{SP}/c$  a viscosidade reduzida ( $\text{mL g}^{-1}$ ),  $\eta_{SP}$  a relação entre a viscosidade do polímero em solução e a viscosidade do solvente (adimensional),  $c$  a concentração da solução ( $\text{g mL}^{-1}$ ) e  $k$  a constante de Huggins (adimensional).

$$[\eta]=K(MM)^\alpha \quad (14)$$

sendo  $MM$  a massa molar ( $\text{g mol}^{-1}$ ),  $K = 1,81 \times 10^{-3} \text{ mL g}^{-1}$  e  $\alpha = 0,93$  constantes que dependem do sistema solvente–polímero (ZHANG e NEAU, 2001).

O grau de desacetilação define a quantidade de unidades de D–glucosamina formados a partir da ruptura parcial das ligações de N–acetil, indicando a percentagem de monômeros desacetilados presentes nas suas cadeias. Quando o grau de desacetilação está acima de 70%, considera–se o polímero como quitosana, tornando–se solúvel em meio ácido (GUPTA e SUHAS, 2009; RINAUDO, 2006). Muitas ferramentas analíticas podem ser utilizadas para determinar este parâmetro, entre elas a espectroscopia de infravermelho, reação enzimática, espectrofotometria UV, métodos de titulação, entre outros. A escolha da técnica depende de vários fatores, como processo de purificação, solubilidade da amostra e disponibilidade de equipamentos (RINAUDO, 2006).

Na titulação potenciométrica, a curva de titulação linear é obtida plotando um gráfico de  $f(x)$  em função do volume correspondente de solução de NaOH. Este volume de solução alcalina ao fim da titulação,  $V_e$ , é calculado extrapolando a curva de titulação linear em função do volume da solução de NaOH adicionado. O grau de desacetilação da amostra é calculado utilizando as Equações 15 e 16 (JIANG et al., 2003).

$$GD (\%) = \frac{\phi}{[(W-161\phi)/204+\phi]} \times 100 \quad (15)$$

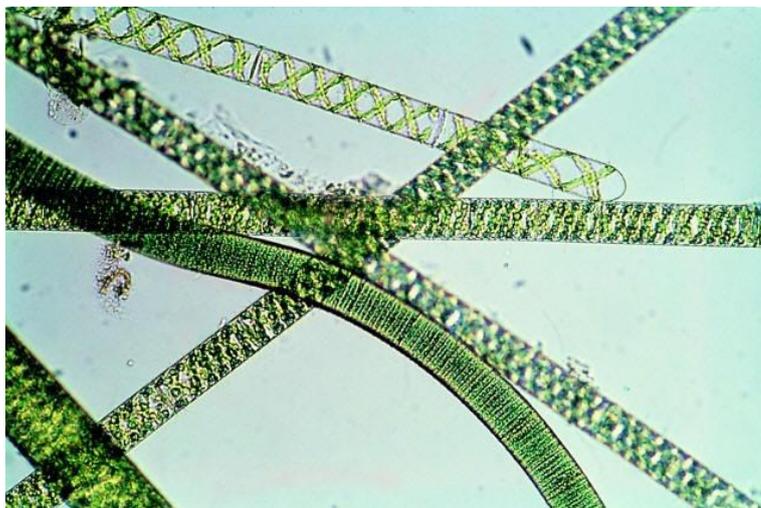
$$\phi = \frac{N_A V_A - N_B V_e}{1000} \quad (16)$$

sendo  $N_A$  a concentração de solução de HCl ( $\text{mEq L}^{-1}$ ),  $V_A$  o volume de solução de HCl (mL),  $N_B$  a concentração de solução de NaOH ( $\text{mEq L}^{-1}$ ),  $V_e$  o volume de solução de NaOH ao final da titulação (mL) e  $W$  a massa de quitosana (g).

### 3.5.2 *Spirulina* sp.

A *Spirulina* sp. é uma cianobactéria chamada de *Arthrospira* sp., ou mais comumente conhecida como alga azul-esverdeada (DESMORIEUX e NADEGE, 2005). A *Spirulina* sp. apresenta característica filamentosa, que forma tricomas cilíndricos multicelulares, com 1 a 12  $\mu\text{m}$ , e se dispõem na forma espiralada, com até 1 mm de comprimento. A forma dos tricomas pode mudar em função de fatores ambientais e físico-químicos de cultivo como, por exemplo, o meio de cultura e a temperatura, além de também variar entre as diferentes cepas de cianobactérias (VONSHAK, 1997). A Figura 12 apresenta a imagem microscópica da *Spirulina* sp.

**Figura 12** – Imagem microscópica da *Spirulina* sp.



Fonte: Fedor (2011).

Ocorrências naturais de *Spirulina* sp. são registrados nos lagos Chad, na África Central, Texcoco no México, Nakaru e Elementeita no Quênia e Aranguadi na Etiópia (HENRIKSON, 1994; VONSHAK, 1997). No Brasil uma cepa da microalga *Spirulina* foi isolada da Lagoa da Mangueira, no Rio Grande do Sul (MORAIS et al., 2008).

A cianobactéria *Spirulina* se destaca das demais devido ao seu elevado conteúdo proteico (60–70% massa, base seca), ácidos graxos poli-insaturados como o ácido  $\gamma$ -linolênico, vitaminas, principalmente do complexo B, minerais e pigmentos, destacando a ficocianina. Devido a extensa variedade de biomoléculas na sua

composição, a biomassa seca dispõe de diversos grupos funcionais em sua estrutura (aminas, carboxilas, hidroxilas, aldeídos, cetonas, fosfatos e sulfatos) (ÇELEKLI et al., 2010), os quais podem ter alto potencial de interação com íons metálicos e corantes nas operações de bioadsorção. Entretanto, conforme descrito por Larrosa et al. (2018b), a presença da parede celular na estrutura da *Spirulina* exige o rompimento da mesma para a liberação destes grupamentos funcionais e também para melhorar as propriedades mecânicas dos filmes à base desta cianobactéria.

Diferentes benefícios podem ser citados para a utilização da biomassa seca de *Spirulina* sp. como bioadsorvente: seu potencial de renovação no meio, sua grande disponibilidade e, principalmente, seu custo relativamente baixo (DOTTO et al., 2011a). A literatura comprova que algumas cianobactérias possuem um grande potencial de aplicação na remoção de contaminantes de soluções aquosas (RAMACHANDRA et al., 2007). Algumas pesquisas observaram que a *Spirulina* sp. é um eficaz bioadsorvente na remoção de íons de metais, como cádmio, chumbo, cromo e níquel (DOTTO et al., 2012; SEKER et al., 2008).

### 3.5.3 Filmes e blendas bioadsorventes

Os filmes e blendas bioadsorventes são formados a partir de polímeros naturais, de origem animal ou vegetal, e que, se lançados no meio ambiente, convertem-se em compostos simples que, se redistribuídos através dos ciclos de carbono, nitrogênio e enxofre, não agredem o biosistema (CHANDRA e RUSTGI, 1998; HU et al., 2009). De acordo com Rhim et al. (2007), os biopolímeros naturais, como polissacarídeos e proteínas, se apresentam como promissores para formação de filmes e blendas, por serem capazes de formar uma matriz contínua.

Estes bioadsorventes são obtidos a partir de uma solução ou dispersão do agente formador de filme, seguido da formação de uma camada fina através de técnicas como, por exemplo, *casting*, extrusão, termoformagem, injeção, sopro, entre outras (GALDEANO et al., 2009; SHELLHAMMER e RHIM, 2005).

A técnica *casting* é a mais utilizada na produção de filmes biodegradáveis, e consiste em uma solução vertida sobre um suporte de área conhecida e deixada em repouso até que o solvente evapore completamente, ocorrendo a formação do filme. Primeiramente, ocorre a solubilização da macromolécula em um solvente (água, etanol,

solução de ácido acético, entre outros), podendo ser acrescentado diversos aditivos (plastificantes, agentes reticulantes, entre outros). Na sequência, a solução filmogênica formada é vertida em um suporte e levada à estufa até a completa evaporação do solvente. A massa de sólidos secos da macromolécula utilizada assim como seu aditivo devem ser constantes, e para isso padroniza-se o volume de solução filmogênica vertido nos suportes, com a finalidade de se obter uma espessura constante dos filmes bioadsorventes após a secagem (DENA VI et al., 2009).

Em termos estruturais ocorre a formação de uma rede tridimensional semirrígida que retém o solvente (KARBOWIAK et al., 2007). Os filmes biopoliméricos são produzidos com a utilização de apenas uma macromolécula, e a blenda, quando considerada um filme biopolimérico, caracteriza-se por ser uma mistura física de dois ou mais biomateriais, sem que haja reação química entre eles (SIONKOWSKA, 2011).

A elaboração de filmes envolve a utilização de diversos componentes, cada qual com sua finalidade específica. Estas formulações são constituídas de pelo menos um agente formador de filme (macromolécula), para que seja obtida uma matriz com força de coesão e tensão adequada (SHELLHAMMER e RHIM, 2005), além de solvente (água, etanol, ácido acético, entre outros) e agente ajustador de pH (soluções alcalinas e ácidas) (DENA VI et al., 2009).

A formação desses biomateriais geralmente envolve associações inter e intramoleculares, ou ligações cruzadas de cadeias de polímeros, formando uma rede tridimensional semirrígida. São dois tipos de forças importantes para a formação de filmes: a força de adesão, indicada pela interação entre as moléculas constituintes do biopolímero e o suporte, que está relacionado à resistência do filme ou cobertura no ponto de contato; e as forças de coesão, indicada pela interação entre as moléculas do biopolímero e está relacionada com a capacidade de formação de superfícies contínuas fortemente ligadas (THARANATHAN, 2003). No entanto, independente da técnica utilizada para a elaboração dos filmes e blendas, para aplicação em operações de biossorção, é necessário que estes apresentem boas propriedades mecânicas para evitar que se deteriorem durante a sua aplicação (CRINI e BADOT, 2008).

O estudo de remoção de corantes e íons metálicos através de filmes e blendas bioadsorventes ainda se encontra escasso na literatura, sendo que alguns são relatados a seguir. Tao et al. (2009) avaliaram o efeito adsorvente de filmes de

quitosana com  $\text{TiO}_2$  na remoção de  $\text{Pb(II)}$  a partir de soluções aquosas. Foram analisados ensaios em função do pH da solução, tempo de bioadsorção, concentração de  $\text{Pb(II)}$  e temperatura. A máxima capacidade de adsorção no estado de equilíbrio foi de  $36,8 \text{ mg}_{\text{Pb}} \text{ g}^{-1}$ . Os parâmetros de influência foram otimizados pelo método de superfície de resposta, e as melhores condições encontradas foram: concentração inicial de chumbo  $50\text{--}55 \text{ mg L}^{-1}$ , pH de 3–4 e temperatura de  $60^\circ\text{C}$ . A eficiência de bioadsorção no estudo foi de 90,6%, indicando que o método é indicado para adsorver  $\text{Pb(II)}$  de soluções aquosas.

Fajardo et al. (2012) elaboraram filmes de quitosana e álcool polivinílico (PVA) em diferentes proporções para o estudo de remoção de  $\text{Pb(II)}$  por bioadsorção. Os autores observaram que a adição de PVA diminuiu a capacidade de reticulação entre os grupos amino da quitosana, contribuindo para a formação de uma rede com aspecto amorfo, alterando a capacidade de bioadsorção de líquido nos filmes. Também ressaltaram que os melhores resultados foram obtidos para filmes com baixa ou nenhuma quantidade de PVA em condições alcalinas. Após a realização dos testes de bioadsorção, os aspectos mecânicos e físicos dos filmes de quitosana/PVA foram preservados, indicando que os mesmos apresentam a possibilidade de reutilização nesta mesma operação.

Dotto et al. (2013b) estudaram a aplicação de filmes à base de quitosana para a remoção dos corantes ácidos vermelho 18 e azul 2 de soluções aquosas. As máximas capacidades de bioadsorção foram obtidas na temperatura de 298 K, sendo os valores de  $194,6 \text{ mg g}^{-1}$  e  $154,8 \text{ mg g}^{-1}$  para o corante vermelho 18 e azul 2, respectivamente. Os autores verificaram que a operação de bioadsorção ocorreu por meio de interações eletrostáticas, de forma espontânea, favorável e exotérmica, conforme os resultados obtidos nos ensaios termodinâmicos. Os pesquisadores também relataram que os filmes de quitosana mantiveram sua integridade física e foram facilmente separados da fase líquida após a operação de bioadsorção.

Diante destas características, os adsorventes apresentados pelos autores citados, parecem ser promissores quando utilizados em processos de bioadsorção, principalmente devido a fatores como: a facilidade na formação dos filmes; a capacidade de interação dos bioadsorventes com os adsorbatos, acarretando em bons índices de remoção; custo reduzido para obtenção dos filmes bioadsorventes

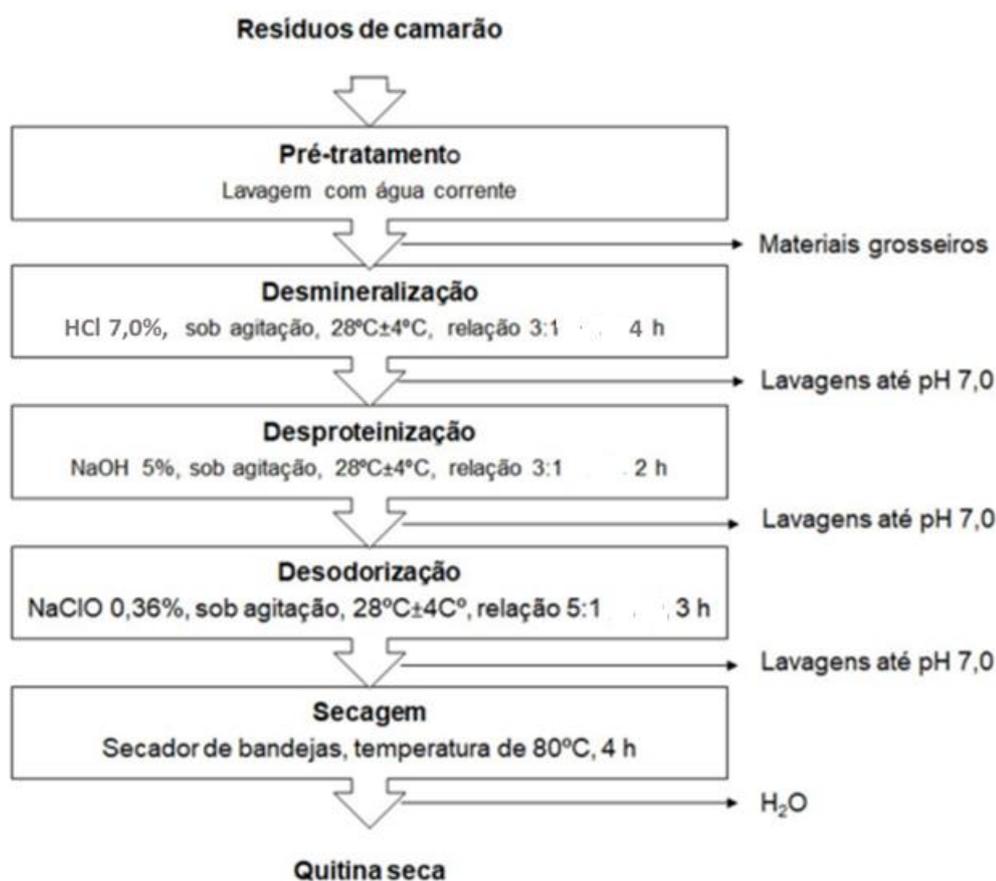
comparados aos adsorventes tradicionais e, principalmente, pela possibilidade de reutilização dos filmes, que são facilmente separados da fase aquosa, proporcionando benefícios em aplicações industriais. Sabendo-se que a *Spirulina* sp. e a quitosana são bons bioadsorventes naturais, mas que necessitam de uma operação de separação posterior à operação de biossorção. A aplicação de blendas destes dois componentes surge como uma opção inovadora para a remoção de íons metálicos e corantes. Os grupamentos presentes na quitosana e na *Spirulina* sp. podem conferir um caráter anfótero ao filme, permitindo a remoção de íons e corantes aniônicos e catiônicos.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA

A quitosana foi produzida a partir de quitina, extraída de resíduos de camarão (*Penaeus Brasiliensis*), obtidos de indústrias pesqueiras da cidade do Rio Grande – RS. Utilizou-se cerca de 7 kg de resíduos industriais, que inicialmente foram lavados com água corrente para a retirada dos materiais grosseiros. Após a limpeza, os resíduos foram submetidos às etapas de desmineralização, desproteíntização, desodorização e secagem de acordo com metodologia adaptada de Moura et al. (2011). A Figura 13 detalha o fluxograma de obtenção da quitina seca, descrevendo as etapas do processo de extração e as condições utilizadas:

**Figura 13** – Fluxograma de extração de quitina a partir de resíduos de camarão.



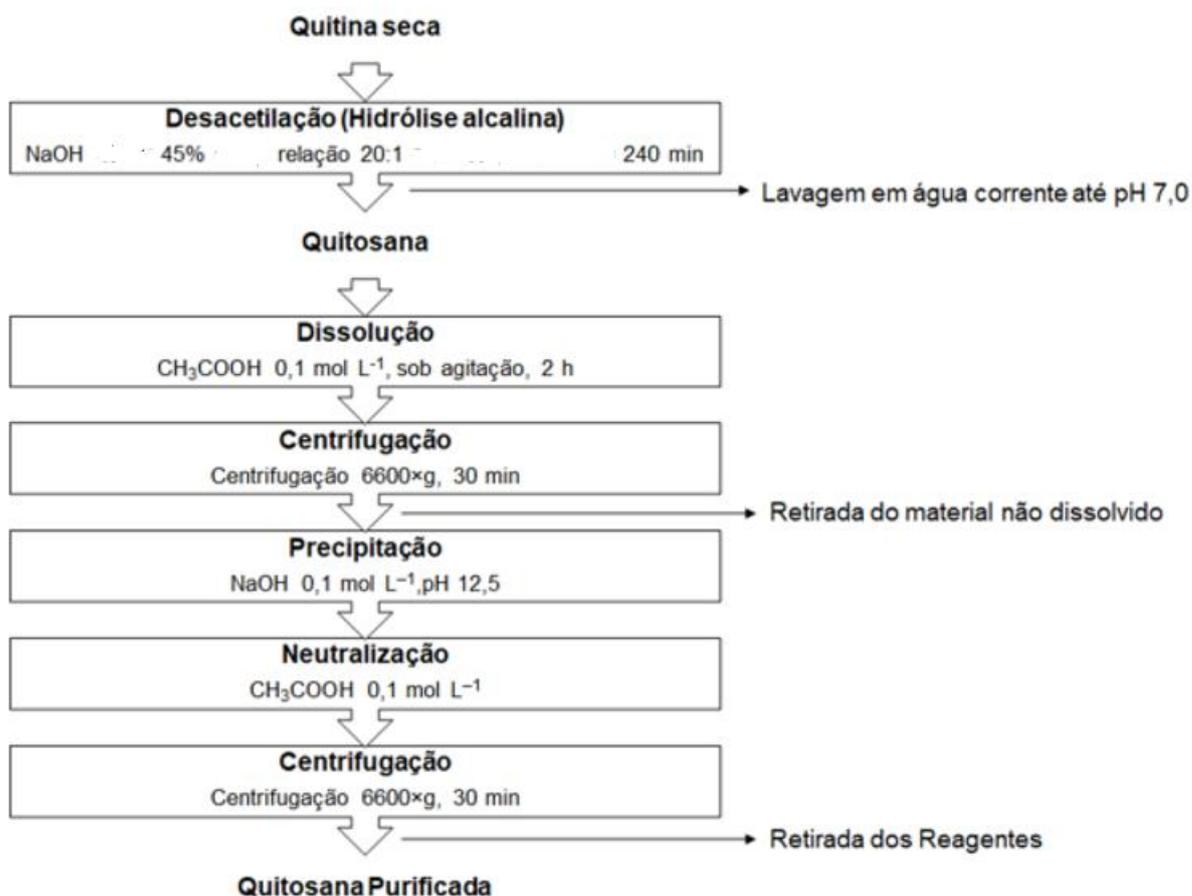
Fonte: Adaptado de Moura (2008)

- a) Desmineralização: redução do teor de cinzas da matéria-prima, utilizando 14 L de solução de ácido clorídrico 7,0% (v v<sup>-1</sup>) sob agitação em temperatura ambiente durante 4 h. Na sequência, foram realizadas oito lavagens com água até atingir pH neutro;
- b) Desproteíntização: adicionou-se 21 L de solução de hidróxido de sódio 5,0% (m v<sup>-1</sup>) ao produto intermediário obtido na etapa de desmineralização, sob agitação em temperatura ambiente por 2 h, visando a remoção do teor de proteínas. Concluído o tempo de agitação, foram realizadas oito lavagens com água até o pH neutro ser atingido;
- c) Desodorização: para a remoção dos odores e da coloração rosada, adicionou-se 35 L de solução de hipoclorito de sódio 0,36% (v v<sup>-1</sup>) ao material proveniente da desproteíntização, sob agitação à temperatura ambiente durante 3 h. Na sequência, foram realizadas seis lavagens com água até pH neutro;
- d) Secagem: ao final da etapa de desodorização, o produto obtido é a quitina, que, na sequência, foi desidratada em secador de bandejas a uma temperatura de 80 °C durante 4 h.

Ao término a operação de secagem, ocorreu a produção de quitosana por meio da hidrólise parcial alcalina da quitina realizada em um reator fechado com revestimento térmico. Para esta reação química utilizou-se solução de NaOH 45% (m v<sup>-1</sup>) a uma temperatura de 135±1°C, com uma relação em massa de solução NaOH:quitina 20:1 (m m<sup>-1</sup>), durante 4 h sob agitação constante, conforme procedimento descrito por Moura et al. (2015).

A quitosana não purificada, obtida por meio da reação de desacetilação, foi purificada na forma neutra através da dissolução em ácido acético 1 % (v v<sup>-1</sup>) por 2 h, sob agitação constante. As soluções foram então centrifugadas (SIGMA 6-15, D-37520, Alemanha) a 6600 x g por 30 min para separar o material não dissolvido. A precipitação total da quitosana ocorreu por meio da adição de hidróxido de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup> até pH 12,5 e, posteriormente, realizada a neutralização com solução de ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> até pH 7,0. A suspensão de quitosana resultante foi centrifugada para a separação do sobrenadante da pasta de quitosana (WESKA et al., 2007). A Figura 14 ilustra as etapas de produção e purificação para obtenção da quitosana.

**Figura 14** – Fluxograma de produção da quitosana a partir da quitina.



Fonte: Moura et al. (2015).

Para fins de conservação, a pasta de quitosana purificada foi seca em um secador do tipo leito de jorro, à temperatura de 95 °C e vazão de alimentação de 0,18 kg<sub>pasta</sub> kg<sup>-1</sup><sub>inerte</sub>h<sup>-1</sup>, conforme metodologia descrita por Dotto et al. (2011b, 2011c), obtendo-se, por fim, a quitosana em pó. A quitosana em pó foi caracterizado através de análises de umidade, grau de desacetilação e massa molar. O método analítico de umidade foi realizado de acordo com as normas A.O.A.C. (1995), através do método gravimétrico (nº 950.46). O grau de desacetilação foi realizado pelo método de titulação potenciométrica linear conforme descrito por Jiang et al. (2003), e a massa molar média pelo método viscosimétrico segundo a metodologia descrita por Zhang e Neau (2001).

#### 4.2 PROCESSO DE OBTENÇÃO DA SPIRULINA SP.

A *Spirulina* sp. foi cedida pelo Laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB) da Escola de Química e Alimentos (EQA), da Universidade Federal do Rio Grande (FURG). A microalga foi cultivada em planta piloto, utilizando água da Lagoa da Mangueira, localizado no município de Santa Vitória do Palmar – RS (MORAIS et al. 2008). Na Figura 15 pode-se verificar os tanques de cultivo onde as microalgas *Spirulina* sp. foram coletadas.

**Figura 15** – Tanques de cultivo de microalgas em biorreatores abertos em Santa Vitória do Palmar – RS.



A *Spirulina* sp. foi posteriormente seca utilizando um secador de bandejas com escoamento paralelo do ar, conforme metodologia proposta por Oliveira et al. (2009), cujas condições de secagem foram temperatura 55 °C, velocidade do ar 2,5 m s<sup>-1</sup> e tempo de 210 min. Utilizou-se uma seringa plástica para formar os *pellets* cilíndricos com diâmetros de 4 mm sobre as bandejas perfuradas. Após seca, a biomassa foi recolhida das bandejas perfuradas e o tamanho de partículas foi padronizado por meio de um moinho de facas (Wiley, Mill Standard, 03, EUA). Por fim, a biomassa padronizada foi classificada por ensaios de peneiras, sendo selecionadas as partículas com granulometria na faixa de 63 a 75 µm (passante na malha 200 *mesh* e retida na malha 250 *mesh*) (CREMASCO, 2012).

Devido à necessidade do rompimento da parede celular da *Spirulina* sp., realizou-se uma segunda moagem em um moinho de bolas durante 4 h, com volume de 0,0043 m<sup>3</sup>, cujo volume ocupado pela amostra e pelas bolas de porcelana era de 21% (LARROSA et al., 2018b). O pó obtido após esta etapa de ruptura celular da *Spirulina* sp. foi caracterizado quanto ao percentual de umidade, em base úmida (b.u.), de acordo com as normas da A.O.A.C. (1995), através do método gravimétrico (n° 950.46).

### 4.3 PREPARO DOS BIOADSORVENTES

Os bioadsorventes foram preparados conforme a técnica *casting* descrita por Sobral e Ocuno (2000). A técnica baseou-se na desidratação de uma solução coloidal, chamada de solução filmogênica. Esta técnica compreende a aplicação da solução filmogênica em um suporte adequado, e seguida por secagem em condições controladas.

Para a realização deste trabalho foram produzidos três bioadsorventes, a partir dos pós de quitosana e *Spirulina* sp., conforme descrito abaixo:

- a) Filme de quitosana: 2 g (b.s.) de pó de quitosana foram dissolvidos em 50 mL de solução de ácido acético 1% (v v<sup>-1</sup>), sob agitação de 400 rpm utilizando agitador magnético (Fisatom, 752a, Brasil), à temperatura ambiente (25 °C) por 4 h (MOURA et al., 2016);
- b) Filme de *Spirulina* sp.: 2 g (b.s.) de pó de *Spirulina* sp. foram adicionados à 50 mL de solução de ácido acético 1% (v v<sup>-1</sup>). Após, a solução foi agitada a 25.000 rpm em agitador mecânico (Bosch GS 927 Professional, Brasil) durante 10 min sob temperatura ambiente (25 °C) (SILVA et al., 2016);
- c) Blenda de quitosana/*Spirulina* sp.: dissolveu-se 1 g (b.s.) de pó de quitosana em 50 mL de solução de ácido acético 1% (v v<sup>-1</sup>) sob agitação de 400 rpm, utilizando agitador magnético (Fisatom, 752a, Brasil), à temperatura ambiente (25 °C) por 4 h. Na sequência, foi adicionado à solução de quitosana 1 g (b.s.) de pó de *Spirulina* sp., e a solução foi agitada à 25.000 rpm durante 10 min em agitador mecânico (Bosch GS 927 Professional, Brasil) (SILVA et al., 2016).

O pH de todas as soluções filmogênicas foi ajustado para 4,0 utilizando solução de ácido acético 1% (v v<sup>-1</sup>). Na sequência, estas soluções foram vertidas em placas

circulares de vidro de  $14,7 \pm 0,2$  cm de diâmetro, em estufa com circulação forçada do ar à  $40$  °C, durante 24 h, para a evaporação do solvente. Após secos, os filmes foram retirados das placas com auxílio de uma pinça e cortados em forma quadrada, com dimensões de  $1$  cm<sup>2</sup>. Os bioadsorventes foram acondicionados em dessecadores com umidade relativa do ar de 55% a  $25 \pm 1$  °C, até serem utilizados (MOURA et al., 2016; SILVA et al., 2016).

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOADSORVENTES

Os bioadsorventes elaborados foram caracterizados por meio das propriedades mecânicas, das análises térmica e termogravimétrica, cristalinidade, grupamentos funcionais e morfologia da superfície.

##### 4.4.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de tensão de ruptura e alongamento foram determinados por ensaios de tração com analisador de textura (TA.XP2i, SMD, Grã-Bretanha), de acordo com o método padrão da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), D-882-02. As amostras dos filmes foram cortadas em tamanhos de 25 mm de largura e 100 mm de comprimento e fixados no equipamento com uma célula de carga de 50 N, com distância de separação inicial entre as garras de 50 mm e velocidade de tração de  $2$  mm s<sup>-1</sup>. A resistência à tração e o alongamento na ruptura foram utilizados para descrever como as propriedades mecânicas estavam relacionadas à estrutura química dos filmes. A resistência à tração é a tensão máxima de tração que o filme pode sustentar, e o alongamento na ruptura é a máxima variação de comprimento de uma amostra de teste antes de quebrar (ASTM, 2000).

##### 4.4.2 Análise térmica de calorimetria diferencial (DSC)

As propriedades térmicas dos filmes foram determinadas por meio da análise térmica de calorimetria diferencial (DSC), realizada em um calorímetro exploratório diferencial, por meio da obtenção das curvas características da estabilidade térmica dos bioadsorventes (Shimadzu, DSC – 60, Japão). As amostras dos filmes (3,0 mg) foram hermeticamente seladas em painéis de alumínio e aquecidas de  $35$  a  $275$  °C, a

uma taxa de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e fluxo de nitrogênio de  $50 \text{ mL min}^{-1}$  (RIVERO et al., 2010). A calorimetria exploratória diferencial descreve os efeitos do calor associado com as transições das fases e de reações químicas, em função da temperatura, que sofrem à taxa de aquecimento constante. As propriedades térmicas estão diretamente relacionadas com a estabilidade do filme, averiguando assim, a temperatura de decomposição e os picos de variação de entalpia dos adsorventes.

#### **4.4.3 Análise termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada com o auxílio de uma termobalança (Shimadzu, TGA-60, Japão). As amostras, colocadas em cadinhos de alumínio, foram aquecidas de 20 a  $300^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e fluxo de nitrogênio de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ . A análise termogravimétrica permite avaliar a estabilidade e as propriedades térmicas dos bioadsorventes, possibilitando a medição da variação de massa de uma amostra em função da temperatura e/ou do tempo. Quando estes biomateriais são submetidos a um tratamento térmico, podem ocorrer mudanças estruturais caracterizadas pela ruptura de ligações químicas nas cadeias (LUCAS et al., 2001).

#### **4.4.4 Análise de difração de raios-X (DRX)**

A análise de difração de raios-X (DRX) foi realizada em um difratômetro para determinação da cristalinidade das amostras dos filmes. Os difratogramas foram obtidos por difração de raios-X (Brunker, D-8, Alemanha), com radiações  $\text{Cu K}\alpha$ . O tubo de raios-X foi operado a 40 kV e 40 mA, sendo os resultados de difração obtidos ao longo de um intervalo ( $2\theta$ ) de  $5$  a  $60^{\circ}$ , com uma taxa de  $2^{\circ} \text{ min}^{-1}$  de  $0,02^{\circ}$  (GUERRA et al., 2008). Entre as técnicas de caracterização de materiais, a difratometria de raios-X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais poliméricos, pois os átomos nos cristais se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X. Quando um feixe de raios-X incide sobre um cristal, interage com os átomos presentes e origina o fenômeno de difração, possibilitando a análise de materiais constituídos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

#### 4.4.5 Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (ATR-FTIR) foi utilizada para identificar os grupamentos funcionais presentes nas amostras dos filmes (CHOWDHURY et al., 2011). As amostras foram submetidas à determinação espectroscópica na região infravermelho ( $700-4000\text{ cm}^{-1}$ ) (Shimadzu, Prestige 21, 210.045, Japão) descrita por Daneshvar et al. (2012). A espectroscopia de infravermelho baseia-se em uma radiação infravermelha que incide em uma amostra, sendo parte desta radiação absorvida pela amostra e a outra parte transmitida. O espectro resultante representa a absorção e a transmissão molecular, criando uma simulação das digitais dos bioadsorventes.

#### 4.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica capaz de produzir imagens superficiais em alta resolução. Por meio destas imagens, é possível visualizar possíveis imperfeições, porosidades, separação dos componentes dos filmes em camadas, estrutura da superfície e da seção transversal. Estas imagens foram obtidas por meio de um microscópio eletrônico (Jeol, JSM 6060, Japão), no qual as amostras foram colocadas em suportes de aço inoxidável (*stubs*) e metalizados com ouro (DOTTO et al., 2013a).

### 4.5 EXPERIMENTOS DE BIOSORÇÃO

#### 4.5.1 Biossorção dos íons metálicos

A determinação da concentração das soluções de cromo (VI) e chumbo (II) foi realizada por voltametria, uma técnica eletroquímica. Na voltametria, as informações qualitativas e quantitativas das espécies são obtidas a partir do registro de curvas corrente potencial, feitas durante a eletrólise. Estas curvas são denominadas voltamogramas (BARD e FAULKNER, 2001).

Para a obtenção destas medidas voltamétricas, utilizou-se um Potenciostato/Galvanostato M204 acoplado a um gabinete Multi-Autolab PGSTAT 204, Interface IME 63 (Autolab, Holanda), Stand 663 VA (Metrohm, Suíça), controlado por

Software Nova 2.1.3. O sistema possui uma célula voltamétrica composta por três eletrodos: eletrodo de trabalho de gota pendente de mercúrio, eletrodo auxiliar de platina com forma de bastão e eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl, 3 mol L<sup>-1</sup>.

Os procedimentos voltamétricos utilizados na determinação quantitativa de cromo hexavalente e chumbo bivalente foram propostos, respectivamente, por Grabarczyk (2008) e Almeida et al. (2017).

Para a realização de todas as etapas de bioadsorção, foram preparadas soluções estoques contendo os íons Cr(VI) a partir da dissolução de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, e soluções estoques contendo os íons Pb(II) a partir da dissolução de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ambas soluções com concentrações dos íons de 1 mol L<sup>-1</sup>. Todas as soluções preparadas e as diluições realizadas durante as etapas de bioadsorção, foram realizadas com água destilada.

#### 4.5.1.1 Efeito do pH

A capacidade de bioadsorção foi verificada em diferentes faixas de pH. Os experimentos foram realizados em batelada em uma incubadora *Shaker* SL (SOLAB, 222/E, Brasil) à temperatura ambiente (25 °C) e rotação de 100 rpm por 24 h, utilizando *erlenmeyers* fechados com volumes de 250 mL. Os experimentos foram realizados em triplicata e todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

Foram preparados volumes de 100 mL com concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> dos íons metálicos a partir das soluções padrão feitas inicialmente. Os pHs avaliados foram 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 para ambos os íons metálicos. Para não haver interação, a correção do pH foi realizada através da adição de solução de ácido sulfúrico 0,1 mol L<sup>-1</sup> para as soluções contendo Cr(VI) e ácido nítrico 0,1 mol L<sup>-1</sup> para as soluções contendo Pb(II), além de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup> para ambos. Após a correção do pH, os bioadsorventes foram adicionados na concentração de 1 g L<sup>-1</sup>.

Após 24 h de agitação, as soluções foram filtradas em papel filtro (*Whatmann* n° 40) e a concentração determinada pelo método de voltametria. A capacidade de bioadsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) e o percentual de remoção ( $R$ ) foram calculados de acordo com as Equações 17 e 18 (GUIBAL, 2004):

$$q_e = \frac{C_0 - C_f}{m} V \quad (17)$$

$$R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} 100 \quad (18)$$

sendo  $C_0$  a concentração inicial da solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_f$  a concentração final ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $m$  a massa de bioadsorvente (g) e  $V$  o volume de solução (L).

Os resultados obtidos para a capacidade de adsorção no equilíbrio, nos diferentes pHs, foram comparados através do Teste de Tukey a 95% de significância.

#### 4.5.1.2 Cinética de adsorção

O estudo cinético foi realizado através da construção de curvas experimentais da capacidade de biossorção em função do tempo, com base nos valores obtidos no estudo de pH. Os experimentos foram realizados em triplicata e os reagentes utilizados eram de grau analítico.

Soluções com volume de 1 L foram preparadas para cada íon metálico, com concentrações de adsorbato e de bioadsorvente de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  e  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. As soluções tiveram seu pH corrigido para 6, supondo que os efluentes reais apresentem pH próximo à neutralidade. Os ensaios cinéticos foram realizados utilizando um *jar-test* (Nova Ética, 218 MBD, Brasil) sob temperatura ambiente ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ) e agitação de 100 rpm. Durante os ensaios cinéticos foram coletadas alíquotas em intervalos de tempo predefinidos (1, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 min), sendo estas amostras filtradas em papel filtro (*Whatmann* nº 40) sem haver qualquer tipo de interação com os íons e, por fim, analisadas por voltametria para a determinação das concentrações dos metais. A capacidade de adsorção em função do tempo foi calculada pela Equação 19 (SREELATHA et al., 2011):

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (19)$$

sendo  $C_0$  e  $C_t$  respectivamente as concentrações inicial e final dos metais na fase aquosa ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $m$  a massa de bioadsorvente (g) e  $V$  o volume de solução (L).

Após a obtenção dos dados cinéticos em função do tempo, realizou-se a análise destes pontos com base nos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem (Equação 2), pseudossegunda ordem (Equação 4) e Elovich (Equação 5). A análise foi realizada por regressão não linear utilizando o *Software Statistic 7.0* (Statsoft, EUA), e a qualidade dos ajustes verificados de acordo com o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o erro relativo médio ( $ERM$ ) (Equação 20).

$$ERM = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{q_{exp} - q_{obs}}{q_{obs}} \quad (20)$$

sendo  $q_{exp}$  e  $q_{obs}$  respectivamente os valores experimentais e estimados de cada modelo.

#### 4.5.1.3 Isotermas de adsorção

Com base nos valores obtidos para o efeito do pH e o estudo cinético, foram construídas isotermas de equilíbrio para o íon Pb(II), utilizando uma incubadora *Shaker* SL (SOLAB, 222/E, Brasil) com agitação de 100 rpm por 24 h em diferentes temperaturas (25, 35, 45 e 55 °C) para determinar, posteriormente, os parâmetros termodinâmicos. Os experimentos foram realizados em duplicata, utilizando reagentes de grau analítico.

Para a realização destes experimentos, foram preparadas soluções com volumes de 100 mL em *erlenmeyers* fechados de 250 mL, variando as concentrações do íon Pb(II) (50, 100, 200, 300 e 500 mg L<sup>-1</sup>), mantendo o pH em 6,0. A concentração de bioadsorvente utilizada foi de 1000 mg L<sup>-1</sup>. Após o período de agitação, as amostras foram filtradas em papel filtro (*Whatmann* nº 40) e determinou-se a concentração final do íon por meio da técnica de voltametria. A capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) foi determinada pela Equação 21:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (21)$$

sendo  $C_0$  e  $C_e$  as concentrações inicial e final na fase líquida (mg L<sup>-1</sup>), respectivamente,  $m$  a massa de adsorvente (g) e  $V$  o volume da solução (L).

A fim de estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio, foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich (RUTHVEN, 1984).

#### 4.5.1.4 Parâmetros termodinâmicos

O comportamento termodinâmico da adsorção de íons metálicos foi verificado a partir das variações da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), de entalpia ( $\Delta H$ ) e de entropia ( $\Delta S$ ). Estes parâmetros foram obtidos por meio das Equações 10, 11 e 12, citadas na revisão bibliográfica, no item 3.4.3 (LIU, 2009; MAHMOODI, 2011; RUTHVEN, 1984). A análise foi realizada por regressão não linear utilizando o *Software Statistic 7.0* (Statsoft, EUA), e a qualidade dos ajustes verificados de acordo com o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o erro relativo médio ( $ERM$ ) (Equação 20).

#### 4.5.1.5 Análise termodinâmica estatística

Foi definido o modelo termodinâmico estatístico homogêneo, considerando que o filme de quitosana e a blenda apresentam apenas um tipo de grupo funcional que participa da adsorção do íon Pb(II), estabelecendo assim uma energia de adsorção superficial entre o íon metálico e as superfícies dos bioadsorventes. Nesse sentido, assumiu-se que o grupo funcional poderia detectar os íons Pb(II) nas temperaturas de adsorção testadas no estudo das isotermas de bioadsorção, resultando na formação de uma única camada de adsorbato. Desta forma, a capacidade de bioadsorção para o modelo termodinâmico estatístico homogêneo foi determinado pela Equação 22 (SELLAOUI et al., 2023b):

$$q_e = \frac{n_{Pb} D_{fg}}{1 + \left(\frac{C_0}{C_e}\right)^{n_{Pb}}} \quad (22)$$

Este modelo contém três parâmetros, definidos da seguinte forma: o número de íons adsorvidos por grupo funcional na superfície do bioadsorvente ( $n_{Pb}$ ), a densidade dos grupos funcionais na superfície adsorvente ( $D_{fg}$ , mg g<sup>-1</sup>), e a concentração na qual a camada formada atinge meio saturação por estes grupos funcionais ( $C_0$ , mg L<sup>-1</sup>). Todos estes dados foram ajustados pelo modelo termodinâmico estatístico homogêneo

para calcular os valores estéricos e energéticos dos parâmetros, para ambos bioadsorventes, e para o coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

#### **4.5.2 Bioissorção dos corantes**

A concentração das soluções dos corantes foi determinada por espectrofotometria (Biospectro, SP-22, Brasil), nos comprimentos de onda de 425 nm para o amarelo tartrazina e 670 nm para o azul de metileno. Para a realização destes experimentos, preparou-se uma solução estoque para cada corante, com concentração de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ , sendo que as diluições posteriores foram realizadas com água destilada.

##### **4.5.2.1 Efeito do pH**

A primeira etapa de estudo foi realizada utilizando todos os filmes bioadsorventes produzidos, com a finalidade de verificar a melhor condição de pH para os demais estudos. Os experimentos foram realizados em triplicata utilizando reagentes de grau analítico.

Os ensaios foram realizados em batelada utilizando um agitador termostaticado do tipo Wagner (Fanem, 315 SE, Brasil), avaliando-se nesta etapa os pH 4,0; 6,0; e 8,0, ajustados com solução tampão fosfato dissódico/ácido cítrico ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), a qual não possui interação com os corantes (PICCIN et al., 2009).

Os filmes bioadsorventes foram cortados em porções de  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  (massa de filme de  $0,1 \text{ g}$ ) e adicionados em  $20 \text{ mL}$  de corante com concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , nos diferentes pH avaliados, em frascos hermeticamente fechados. Os frascos foram colocados sob agitação de  $100 \text{ rpm}$  no agitador do tipo Wagner sob temperatura de  $25 \pm 2 \text{ C}^\circ$  até atingir o equilíbrio (DOTTO et al., 2013b; RÊGO et al., 2013). Os experimentos foram realizados nas mesmas condições, nos diferentes pHs para os corantes amarelo tartrazina e azul de metileno. O equilíbrio foi considerado obtido quando a concentração de corante no líquido não apresentou diferenças entre as três medidas consecutivas (PICCIN et al., 2009).

Após a determinação da concentração das soluções, por meio da espectrofotometria, calculou-se a capacidade de bioissorção no equilíbrio ( $q_e$ ) e o percentual de remoção ( $R$ ), conforme as Equações 17 e 18, respectivamente.

#### 4.5.2.2 Cinética de adsorção

Os ensaios cinéticos foram realizados com a melhor condição de pH, através do estudo anterior. Nesta etapa foram construídas curvas experimentais da capacidade de bioadsorção em função do tempo. Os experimentos foram realizados em triplicata.

Foram preparadas soluções com volume de 800 mL e concentração de corante de 100 mg L<sup>-1</sup>. Os valores de pH das soluções foram ajustados para 4,0 para o corante amarelo tartrazina e 8,0 para o corante azul de metileno, através da adição de 200 mL de tampão fosfato dissódico/ácido cítrico (0,1 mol L<sup>-1</sup>), totalizando o volume final de 1 L para cada experimento. Por fim, foi adicionado 0,5 g de filme bioadsorvente em cada solução.

Os experimentos foram realizados em um *jar test* (Nova Ética, 218 MBD, Brasil), com taxa de agitação de 100 rpm e temperatura ambiente (25 ± 1°C). Alíquotas das soluções foram removidas em intervalos de tempo pré-determinados (2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 min) (DOTTO et al., 2013b).

A concentração das alíquotas coletadas foi determinada por espectrofotometria nos respectivos comprimentos de onda para cada corante, e a capacidade de adsorção em função do tempo foi calculada pela Equação 19. Para compreender a cinética de bioadsorção foram utilizados os modelos de pseudoprimeira ordem (Equação 2), pseudossegunda ordem (Equação 4) e modelo de Elovich (Equação 5), conforme apresentado no item 3.4.3.

#### 4.5.2.3 Isotermas de adsorção

Com base no melhor valor de pH para cada corante, foi realizado o estudo das isotermas de equilíbrio. As isotermas foram construídas em diferentes temperaturas (25, 35, 45, e 55 °C), e os experimentos foram realizados em réplica.

Foram preparadas soluções com volumes de 200 mL contendo os corantes em cinco diferentes concentrações iniciais (50, 100, 200, 300 e 500 mg L<sup>-1</sup>), e tamponadas com 20 mL de solução fosfato dissódico/ácido cítrico, atingindo o pH 4,0 para o corante amarelo tartrazina e pH 8,0 para o corante azul de metileno. Na sequência, os filmes em forma de quadrados (dimensões de 1 cm x 1 cm) foram adicionados às soluções de corantes para se obter uma concentração de bioadsorvente de 500 mg L<sup>-1</sup>.

As soluções foram colocadas em frascos e agitadas a 100 rpm usando um agitador termostatzado tipo Wagner (Fanem 315 SE, Brasil) durante 24 h, determinando-se, posteriormente, a quantidade de corante remanescente na fase líquida por espectrofotometria nos respectivos comprimentos de onda para cada corante. A capacidade de bioissorção no equilíbrio ( $q_e$ ) foi determinada conforme a Equação 21. Para os pontos experimentais das isotermas de equilíbrio obtidas, utilizou-se os modelos empíricos de Langmuir e Freundlich para verificar o modelo mais adequado para a representação dos dados experimentais e também obter informações sobre a operação de bioissorção nas diferentes condições de estudo (ZHANG et al., 2010).

#### 4.5.2.4 Parâmetros termodinâmicos

Termodinamicamente, a bioissorção foi avaliada pelas variações da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), de entalpia ( $\Delta H$ ) e de entropia ( $\Delta S$ ). Estes parâmetros foram obtidos por meio das Equações 10, 11 e 12, citadas na revisão bibliográfica, no item 3.4.3 (LIU, 2009; MAHMOODI, 2011; RUTHVEN, 1984). A análise foi realizada por regressão não linear utilizando o *Software Statistic 7.0* (Statsoft, EUA), e a qualidade dos ajustes verificados de acordo com o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o erro relativo médio (ERM) (Equação 20).

#### 4.5.2.5 Análise termodinâmica estatística

Foi definido um modelo avançado de termodinâmica estatística onde o número total de camadas de moléculas adsorvidas na superfície do bioadsorvente é ( $N_2 + 1$ ). A primeira camada é adsorvida diretamente na superfície adsorvente, havendo  $N_2$  camadas adicionais formadas acima dele, cada uma interagindo com a camada abaixo. Para estabelecer a relação entre a concentração de equilíbrio e a quantidade adsorvida usando este avançado modelo de multicamadas, foi utilizado a Equação 23 (AOUAINI et al., 2022; DHAOUADI et al., 2023):

$$Q_e = n_{MB} D_{as} \frac{-2 \left(\frac{C_e}{C_1}\right)^{2n_{MB}} \left(\frac{C_e}{C_1}\right)^{n_{MB}} \left(1 - \left(\frac{C_e}{C_1}\right)^{2n_{MB}}\right) + 2 \left(\frac{C_e}{C_1}\right)^{n_{MB}} \left(\frac{C_e}{C_2}\right)^{n_{MB}} \left(1 - \left(\frac{C_e}{C_2}\right)^{n_{MB} N_2}\right) + N_2 \left(\frac{C_e}{C_1}\right)^{n_{MB}} \left(\frac{C_e}{C_2}\right)^{n_{MB}} \left(\frac{C_e}{C_2}\right)^{n_{MB} N_2} \left(\frac{C_e}{C_1}\right)^{n_{MB}} \left(\frac{C_e}{C_2}\right)^{2n_{MB}} \left(1 - \left(\frac{C_e}{C_2}\right)^{n_{MB} N_2}\right)}{\left(1 - \left(\frac{C_e}{C_1}\right)^{n_{MB}}\right) \left(1 - \left(\frac{C_e}{C_1}\right)^{2n_{MB}}\right) + \left(1 - \left(\frac{C_e}{C_2}\right)^{n_{MB}}\right) \left(1 - \left(\frac{C_e}{C_2}\right)^{n_{MB} N_2}\right) + \left(1 - \left(\frac{C_e}{C_2}\right)^{n_{MB}}\right) \left(1 - \left(\frac{C_e}{C_2}\right)^{2n_{MB}}\right)} \quad (23)$$

$$\frac{\left(1 - \left(\frac{C_e}{C_1}\right)^{2n_{MB}}\right) \left(\frac{C_e}{C_1}\right)^{n_{MB}} \left(\frac{C_e}{C_2}\right)^{n_{MB}} \left(1 - \left(\frac{C_e}{C_2}\right)^{n_{MB} N_2}\right)}{\left(1 - \left(\frac{C_e}{C_1}\right)^{n_{MB}}\right) + \left(1 - \left(\frac{C_e}{C_2}\right)^{n_{MB}}\right)}$$

Esta equação inclui cinco parâmetros físico-químicos:  $n_{MB}$  representa o número de moléculas do corante adsorvidas por cada sítio de adsorção do bioadsorvente,  $D_{as}$  refere-se à densidade de sítios de adsorção que representa o número de funcionalidades de superfície por massa de bioadsorvente,  $N_{TL}$  é o número total de camadas formadas na superfície do bioadsorvente dado pela expressão ( $N_{TL} = 1 + N_2$ ), onde  $N_2$  é o número de camadas subsequentes formadas após a primeira camada.  $C_1$  é a concentração de meia saturação da primeira camada formada na superfície bioadsorvente, indicando a concentração do corante na solução aquosa na qual metade da superfície funcional do filme disponível está ocupado por moléculas de adsorbato na primeira camada.  $C_2$  é a concentração de meia saturação associada à formação de camadas subsequentes de moléculas do corante carregadas na superfície do filme. Esta última variável representa a concentração na qual metade do restante dos locais disponíveis na superfície do bioadsorvente são ocupados por moléculas do corante na segunda camada e em camadas subsequentes.

O cálculo dos parâmetros do modelo multicamadas através do ajuste de isotermas experimentais permitem racionalizar e explicar as energias de interação e as capacidades de adsorção de saturação. O ajuste matemático dos dados experimentais foi realizado através de uma regressão não linear multivariável com o algoritmo Levenberg-Marquadt.

## 5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

#### 5.1.1 Caracterização da quitosana em pó

Os valores do grau de desacetilação, da massa molar e da umidade (b.u.) do pó de quitosana, utilizado na elaboração dos filmes e da blenda bioadsorventes, estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1** – Caracterização da quitosana obtida de resíduos de camarão.

Características	Valores*
Grau de desacetilação (%)	83,6 ± 0,6
Massa molar (kDa)	160,7 ± 2,1
Umidade (%)	6,2 ± 0,1

\*média ± desvio padrão (n=3).

As propriedades físico-químicas do pó de quitosana são diretamente influenciadas pelo grau de desacetilação e pela massa molar (TOLAIMATE et al., 2003). Tais propriedades interferem na formação de géis, na capacidade filmogênica e nas propriedades mecânicas dos bioadsorventes (ASSIS e SILVA, 2003). Entretanto, o grau de desacetilação é umas das características mais importantes da caracterização da quitosana, podendo variar entre 60 e 97%, dependendo da metodologia empregada no processo de desacetilação.

Nos processos de bioissorção, o grau de desacetilação é o parâmetro mais considerado, pois a função de bioissorção da quitosana é atribuída aos grupamentos amina protonados (DOTTO et al., 2014). Porém, a massa molar é o parâmetro que mais influencia nas propriedades mecânicas, quando se busca a obtenção de filmes bioadsorventes mais resistentes (MOURA et al., 2016).

Os valores obtidos para o grau de desacetilação e a massa molar, Tabela 1, foram considerados satisfatórios, estando dentro da faixa citada na literatura, tanto para

a biossorção quanto para a produção de filmes com propriedades mecânicas interessantes (DOTTO et al., 2011b; GONÇALVES et al., 2013; MOURA et al., 2016). Além disso, o teor de umidade da quitosana em pó encontrou-se na faixa de umidade da quitosana comercial (até 10% b.u.), sendo que a obtenção do pó de quitosana com baixos valores de umidade é de grande importância para o preparo dos filmes e da blenda (BATISTA et al., 2007). A Figura 16 apresenta a imagem do pó de quitosana produzido.

**Figura 16** – Imagem do pó de quitosana.



#### 5.1.2 Caracterização do pó de *Spirulina* sp.

O pó de *Spirulina* sp. foi caracterizado quanto ao teor de umidade, obtendo-se um valor de  $12,3 \pm 0,1\%$  (b.u.). A Figura 17 apresenta a imagem do pó de *Spirulina* sp. moído e seco.

**Figura 17** – Imagem do pó de *Spirulina* sp.



## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES E BLENDA

### 5.2.1 Propriedades mecânicas

Na tabela 2 estão apresentados os valores obtidos para as propriedades mecânicas de alongamento e tensão de ruptura dos filmes e da blenda bioadsorventes.

**Tabela 2** – Propriedades mecânicas dos filmes e da blenda bioadsorventes

Bioadsorvente	*Tensão de ruptura (MPa)	*Alongamento (%)
Quitosana	29,0 ± 1,2 <sup>a</sup>	13,7 ± 0,9 <sup>a</sup>
<i>Spirulina</i> sp.	3,6 ± 0,7 <sup>c</sup>	1,2 ± 0,4 <sup>c</sup>
Blenda	14,2 ± 0,9 <sup>b</sup>	4,5 ± 0,3 <sup>b</sup>

\*média ± desvio padrão (n = 3). Valores seguidos por letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes (p < 0,05).

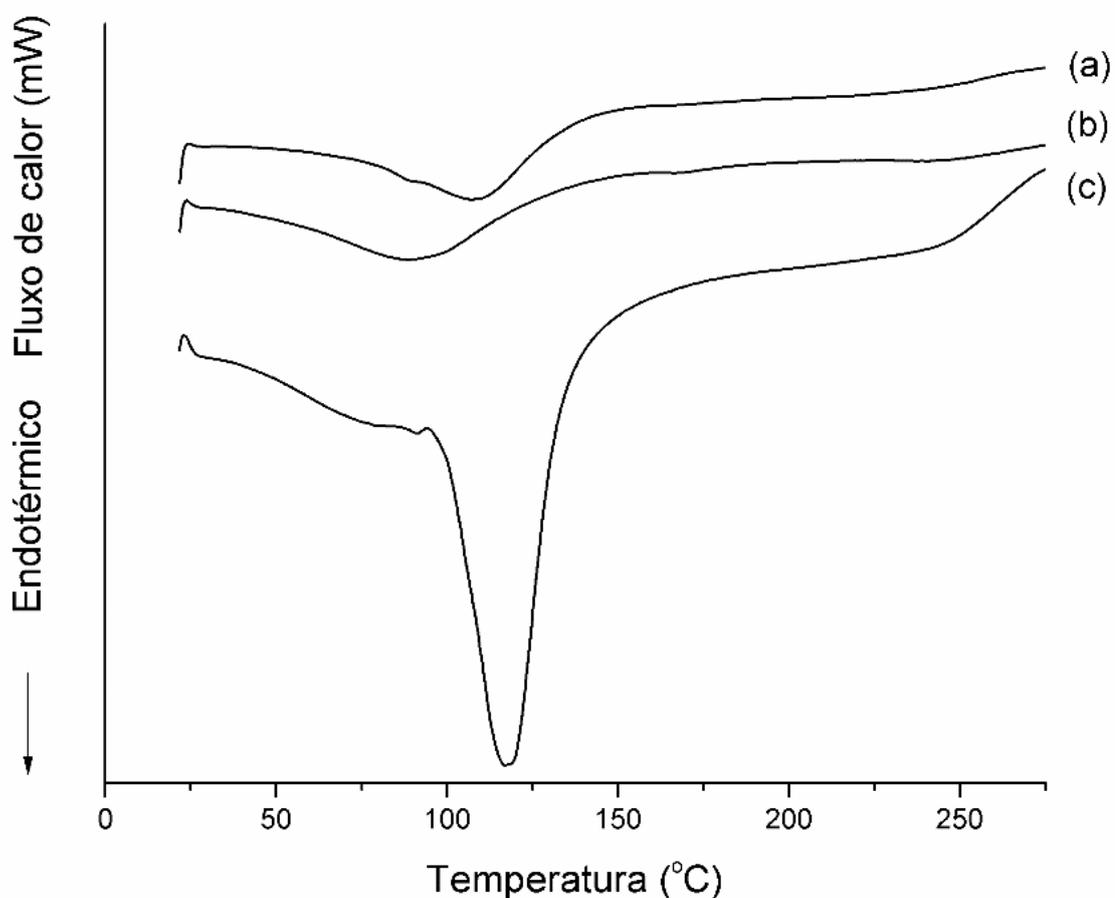
Observa-se na Tabela 2 que o filme de quitosana apresentou valor de tensão de ruptura superior aos demais bioadsorventes, chegando a ser aproximadamente oito vezes maior que o valor de tensão de ruptura do filme de *Spirulina* sp. Este comportamento era esperado, pois a quitosana é um biopolímero reconhecido pelas boas propriedades de formação de filmes (CADAVAL et al., 2016; MOURA et al., 2011; MOURA et al., 2016). Já a *Spirulina* sp., por ser uma cianobactéria, para que ocorra a formação do filme são necessários processos mecânicos diferenciados no preparo da solução filmogênica, ou seja, é necessário romper as células da microalga, expondo as moléculas, para que ocorram interações entre os diferentes grupos funcionais e, por fim, a formação do filme (LARROSA et al., 2018b). Com relação à blenda quitosana/*Spirulina* sp., observa-se que esta apresentou uma redução no valor de tensão de ruptura de 49% em relação ao filme de quitosana. Este fato se justifica pela interposição da *Spirulina* sp. (frações solúveis e insolúveis) entre as cadeias poliméricas da quitosana (SILVA et al., 2016). No entanto, o valor obtido foi muito interessante visto que, de acordo com Coutinho et al. (2003), filmes sintéticos

produzidos com polietileno de baixa densidade se encontram na faixa de 5,2 a 11,5 MPa.

### 5.2.2 Análise térmica de calorimetria de varredura diferencial (DSC)

A análise térmica de calorimetria diferencial (DSC) dos filmes e da blenda bioadsorventes estão apresentados na Figura 18.

**Figura 18** – Curvas de DSC dos bioadsorventes: (a) blenda de quitosana/*Spirulina* sp., (b) filme de *Spirulina* sp., (c) filme de quitosana



Analisando a Figura 18, observa-se a presença de picos endotérmicos nas amostras dos filmes e da blenda na temperatura próxima de 100°C. Estes picos podem ser atribuídos à evaporação da água residual, que não foi completamente removida durante a secagem dos filmes (DOTTO et al., 2013b). Este comportamento tende a ser observado em muitos polissacarídeos, como celulose e derivados da quitina. A entalpia

para este pico endotérmico representa a energia requerida para vaporizar a água presente nos filmes (SUYATMA et al., 2005).

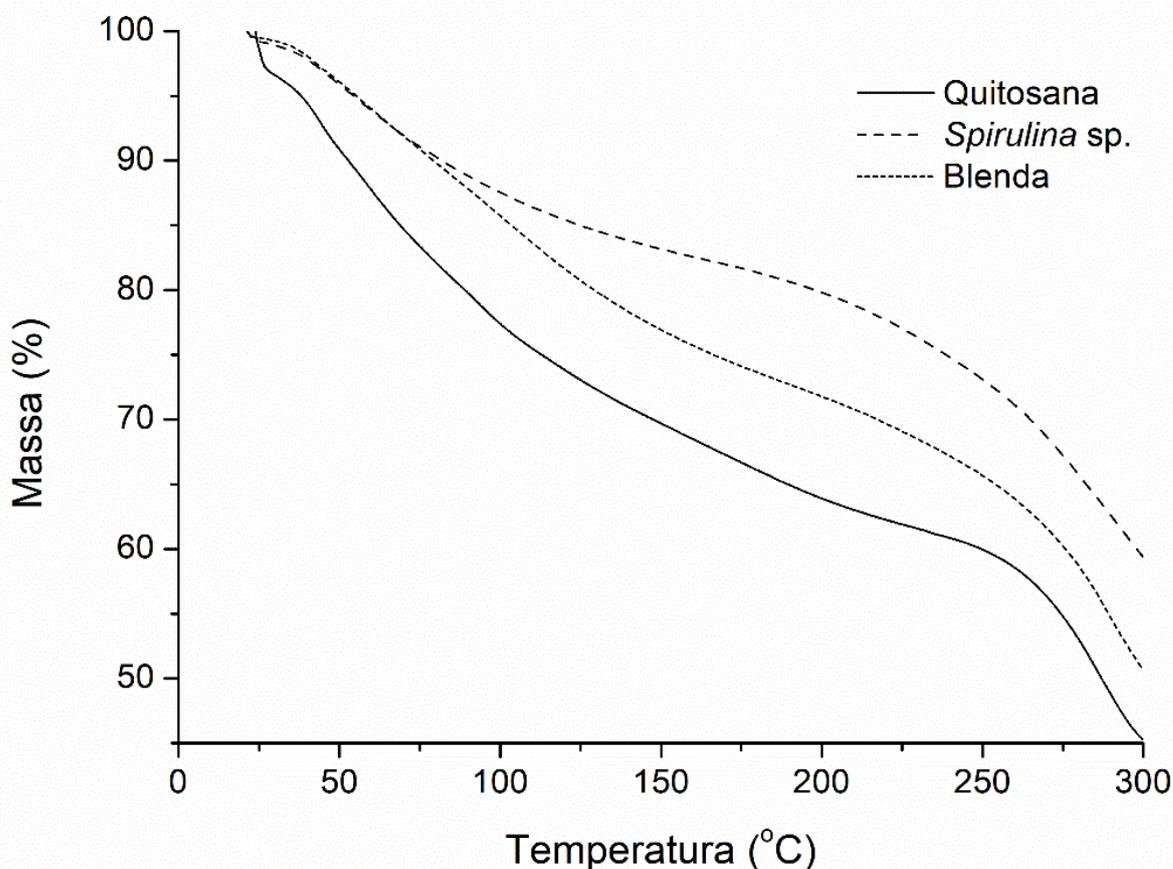
A curva de DSC para o filme de quitosana (Figura 18(c)) apresenta dois picos endotérmicos, um com entalpia de  $82,72 \text{ J g}^{-1}$  na temperatura de  $90^\circ\text{C}$  referente à perda de água residual, e outro pico com entalpia de  $277,35 \text{ J g}^{-1}$  na temperatura de  $120^\circ\text{C}$  referente a uma mudança estrutura. Já o filme de *Spirulina* sp. (Figura 18(b)) apresenta um pico endotérmico na temperatura de  $100^\circ\text{C}$  e entalpia de  $128,60 \text{ J g}^{-1}$ .

Através da curva de DSC para a blenda (Figura 18(a)), percebe-se a presença de um pico endotérmico na temperatura de  $112^\circ\text{C}$  e entalpia de  $120,73 \text{ J g}^{-1}$  referente à perda de água residual. Por meio da Figura 18 percebe-se que a blenda apresenta propriedades térmicas muito semelhantes ao filme puro de *Spirulina* sp. Esta menor variação de entalpia indica uma menor energia necessária para vaporizar a água presente nos filmes.

### 5.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 19 apresenta as curvas das análises termogravimétricas (TGA) dos filmes e da blenda bioadsorventes, visando a determinação da estabilidade térmica dos bioadsorventes.

Analisando a curva do filme de quitosana (Figura 19), percebe-se a presença de três etapas distintas de perda de massa. A primeira etapa, entre  $30$  e  $110^\circ\text{C}$ , pode ser atribuída à evaporação das moléculas de água adsorvidas ao polímero. A segunda etapa de perda de massa ocorreu entre as temperaturas de  $110$  e  $250^\circ\text{C}$ , e pode ser atribuída à oxidação térmica dos grupamentos amina e hidroxila presentes na estrutura química da quitosana. A última etapa de degradação, que ocorreu na faixa de temperatura de  $250$  a  $300^\circ\text{C}$  se deve à decomposição da estrutura de hidrocarboneto restante da estrutura química.

**Figura 19** – Curvas de TGA dos bioadsorventes

A curva termogravimétrica do filme de *Spirulina* sp. também demonstra a perda de massa em três etapas distintas. A primeira etapa de perda de massa, que se refere à perda de água do material, ocorreu entre as temperaturas de 25 e 75 °C. Entre 75 e 175 °C ocorreu a segunda etapa de perda de massa, em decorrência da decomposição do material orgânico. A terceira etapa de degradação ocorreu na temperatura acima de 175 °C, onde ocorreu a carbonização do material que compõem o filme.

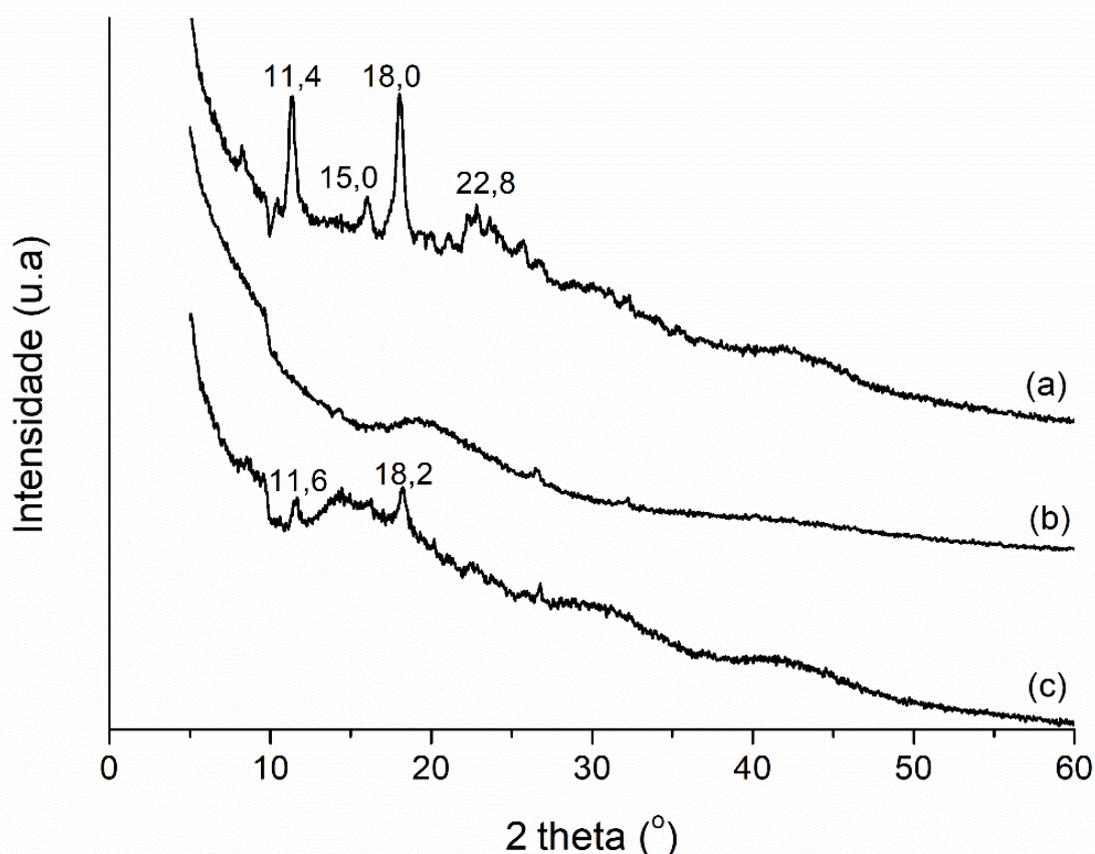
Verificando a curva termogravimétrica da blenda, percebe-se que ela apresentou um comportamento muito semelhante aos filmes de quitosana e *Spirulina* sp., inclusive permanecendo completamente entre as curvas termogravimétricas dos filmes puros. A blenda também apresenta três fases distintas de perda de massa, sendo a primeira referente à perda de água do material entre as temperaturas de 25 e 100 °C. A segunda etapa ocorreu entre as temperaturas de 100 e 200 °C, que se refere

à oxidação térmica dos grupamentos amina e hidroxila presentes na estrutura química. Entre as temperaturas de 200 e 300 °C ocorreu a terceira etapa, referente à decomposição do esqueleto de hidrocarboneto restante e do material orgânico que compõem o bioadsorvente, além da carbonização de parte do material orgânico. Estes valores muito próximos destacam que a blenda, composta por quitosana e *Spirulina* sp., manteve a estabilidade térmica dos filmes puros.

#### 5.2.4 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X dos filmes e da blenda bioadsorventes são apresentados na Figura 20.

**Figura 20** – Difratogramas de DRX dos bioadsorventes: (a) filme de quitosana, (b) filme de *Spirulina* sp., (c) blenda de quitosana/*Spirulina* sp.



Na Figura 20, percebe-se que o filme de quitosana mostrou picos estreitos e intensos, o que está relacionado ao caráter semicristalino da quitosana. Estes picos

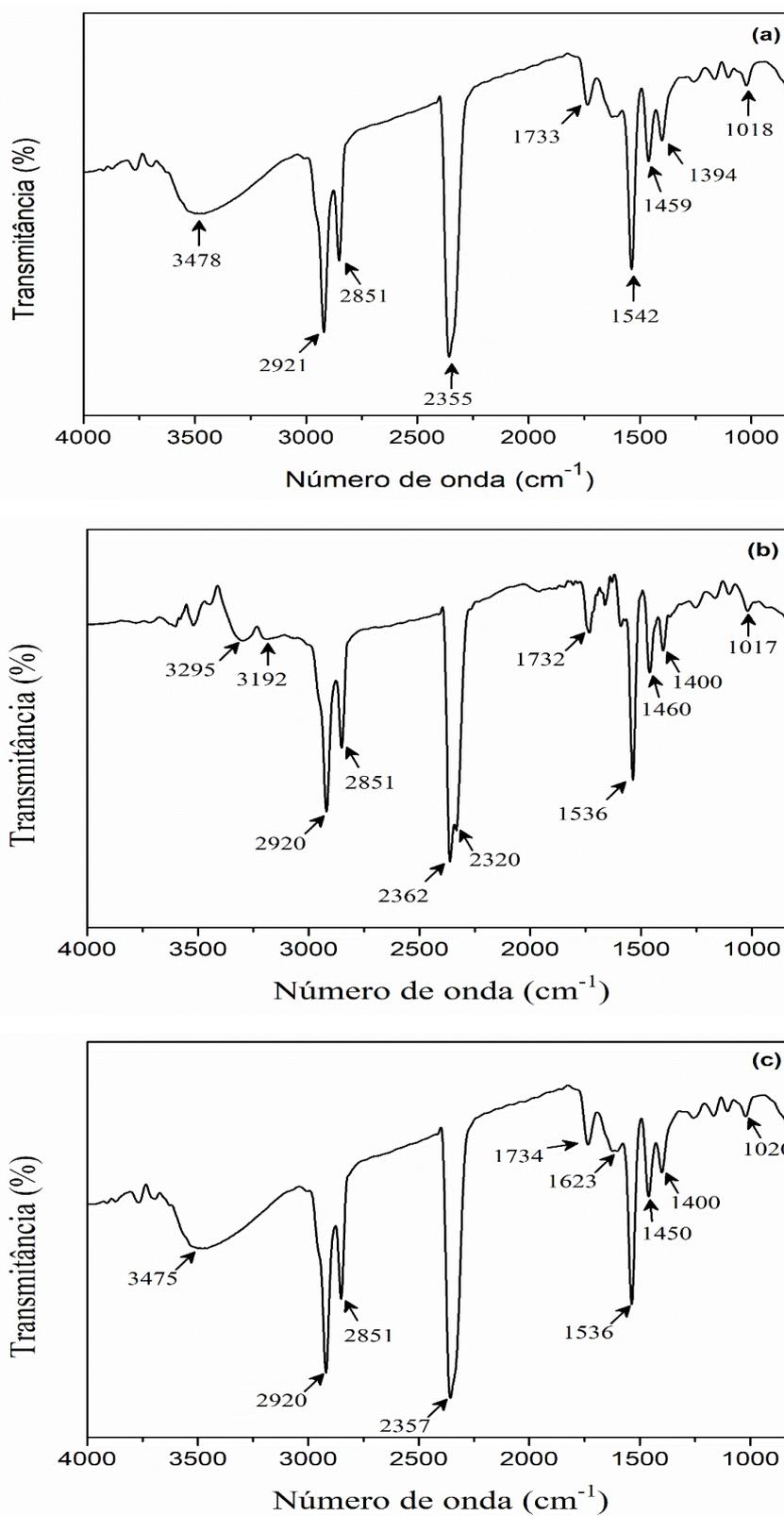
estreitos e intensos representam reflexões cristalinas na faixa  $2\theta$  (5-60°), tendo valores de 11,4°, 15,0°, 18,0° e 22,8°. Já o difratograma de raios-X do filme de *Spirulina* apresentou caráter completamente amorfo, sem a presença de nenhum pico estreito. O difratograma de raios-X da blenda demonstrou que a substituição parcial do pó de quitosana pelo pó de *Spirulina* sp. amortizou/diminuiu os picos cristalinos, deixando a blenda mais amorfa que o filme de quitosana, porém, apresentando caráter semicristalino com regiões amorfas e outras cristalinas. As reflexões cristalinas que permaneceram na blenda na faixa  $2\theta$  (5-60°) são 11,6° e 18,2°. Essa diferença pode ser explicada pelo fato das cadeias de quitosana terem sido reorganizadas para formarem ligações com os grupos funcionais da cianobactéria, levando a uma desorganização da estrutura cristalina. Conforme Crini e Badot (2008), a redução de zonas cristalinas em biomateriais geralmente melhora seu potencial de biossorção, pois facilita o acesso de poluentes aos sítios de adsorção.

### 5.2.5 Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Por meio da análise de espectros de infravermelho é possível identificar alguns grupos funcionais de um dado composto, tornando a técnica de fundamental importância na caracterização de diversos materiais. A Figura 21 apresenta as curvas das análises de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos filmes bioadsorventes.

A análise de FTIR para o filme de quitosana é mostrado na Figura 21(a). A banda larga com pico em  $3478\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento dos grupos hidroxila (O-H) e provavelmente sobrepõe o estiramento das ligações N-H da amina primária. Os estiramentos das ligações C-H dos carbonos  $sp^2$  e  $sp^3$  podem ser observados nos comprimentos de onda de  $2921$  e  $2851\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Na banda de  $2355\text{ cm}^{-1}$  percebe-se o estiramento das ligações O-C-O, e em  $1733\text{ cm}^{-1}$  têm-se o estiramento das ligações C=O. Já os comprimentos de onda de  $1542$ ,  $1459$  e  $1394\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos à deformação angular das ligações -NH de aminas, -CH<sub>2</sub> e -CH<sub>3</sub>, respectivamente. A banda em  $1018\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento das ligações C-O de álcool primário.

**Figura 21** – FTIR dos bioadsorventes: (a) filme de quitosana. (b) filme de *Spirulina* sp., (c) blenda de quitosana/*Spirulina* sp.



A Figura 21(b) apresenta a análise de FTIR para o filme de *Spirulina* sp. Os picos nos comprimentos de onda de  $3295\text{ cm}^{-1}$  e  $3192\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos aos estiramentos das ligações O-H e N-H, respectivamente. Os estiramentos das ligações C-H dos carbonos  $\text{sp}^3$  e  $\text{sp}^2$  podem ser observados nas bandas de  $2851\text{ cm}^{-1}$  e  $2920\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Na banda de  $2362\text{ cm}^{-1}$  percebe-se o estiramento das ligações O-C-O, além do estiramento das ligações P-H em  $2320\text{ cm}^{-1}$ . Em  $1732\text{ cm}^{-1}$ , o estiramento da ligação C=O pode ser observado. Já na banda de  $1536\text{ cm}^{-1}$  pode ser verificada a interação entre a torção da ligação N-H. Além disso, nos comprimentos de onda de  $1460$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$  observam-se as deformações angulares das ligações  $-\text{CH}_3$  e  $-\text{CH}_2$ . Os estiramentos das ligações P-O podem ser identificadas na banda de  $1017\text{ cm}^{-1}$ .

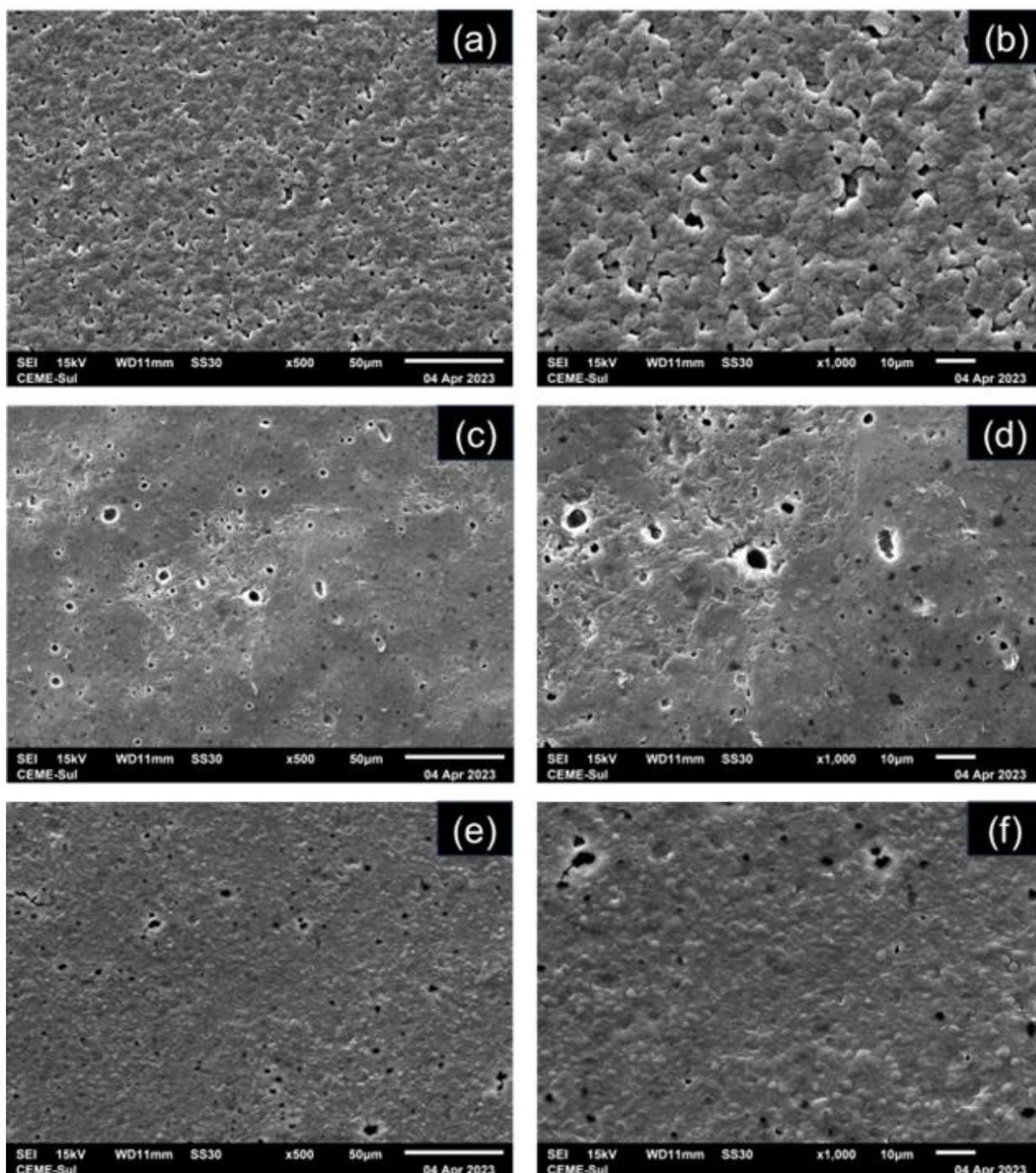
Na Figura 21(c), analisando o espectro de FTIR para a blenda bioadsorvente, percebe-se que ela apresentou comportamento muito semelhante aos filmes de quitosana e *Spirulina* sp., contendo as mesmas bandas características e com as mesmas intensidades que os espectros dos filmes puros, indicando a existência de interações entre os grupamentos da quitosana e da *Spirulina* sp. Comparando a blenda com os filmes, existe a presença de uma banda a mais, no comprimento de onda de  $1623\text{ cm}^{-1}$ , podendo ser atribuído à deformação angular das ligações -NH de amidas, comprovando as interações entre os biomateriais.

### 5.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 22 estão apresentadas as imagens de MEV obtidas para os filmes bioadsorventes.

Analisando a Figura 22(a,b) observa-se que o filme de quitosana apresenta uma superfície mais rugosa, enquanto que o filme de *Spirulina* sp. (Figura 22(c,d)) apresenta uma superfície mais lisa com a presença de alguns poros. Também percebe-se através da Figura 22(e,f) que a blenda apresenta uma superfície mais próxima do filme de quitosana, demonstrando que o polissacarídeo tende a permanecer na superfície da blenda.

**Figura 22** – MEV dos bioadsorventes: (a) filme de quitosana (500x), (b) filme de quitosana (1000x), (c) filme de *Spirulina* sp. (500x), (d) filme de *Spirulina* sp. (1000x), (e) blenda (500x), (f) blenda (1000x)



## 5.3 BIOSSORÇÃO

### 5.3.1 Bioissorção dos íons metálicos

#### 5.3.1.1 Efeito do pH

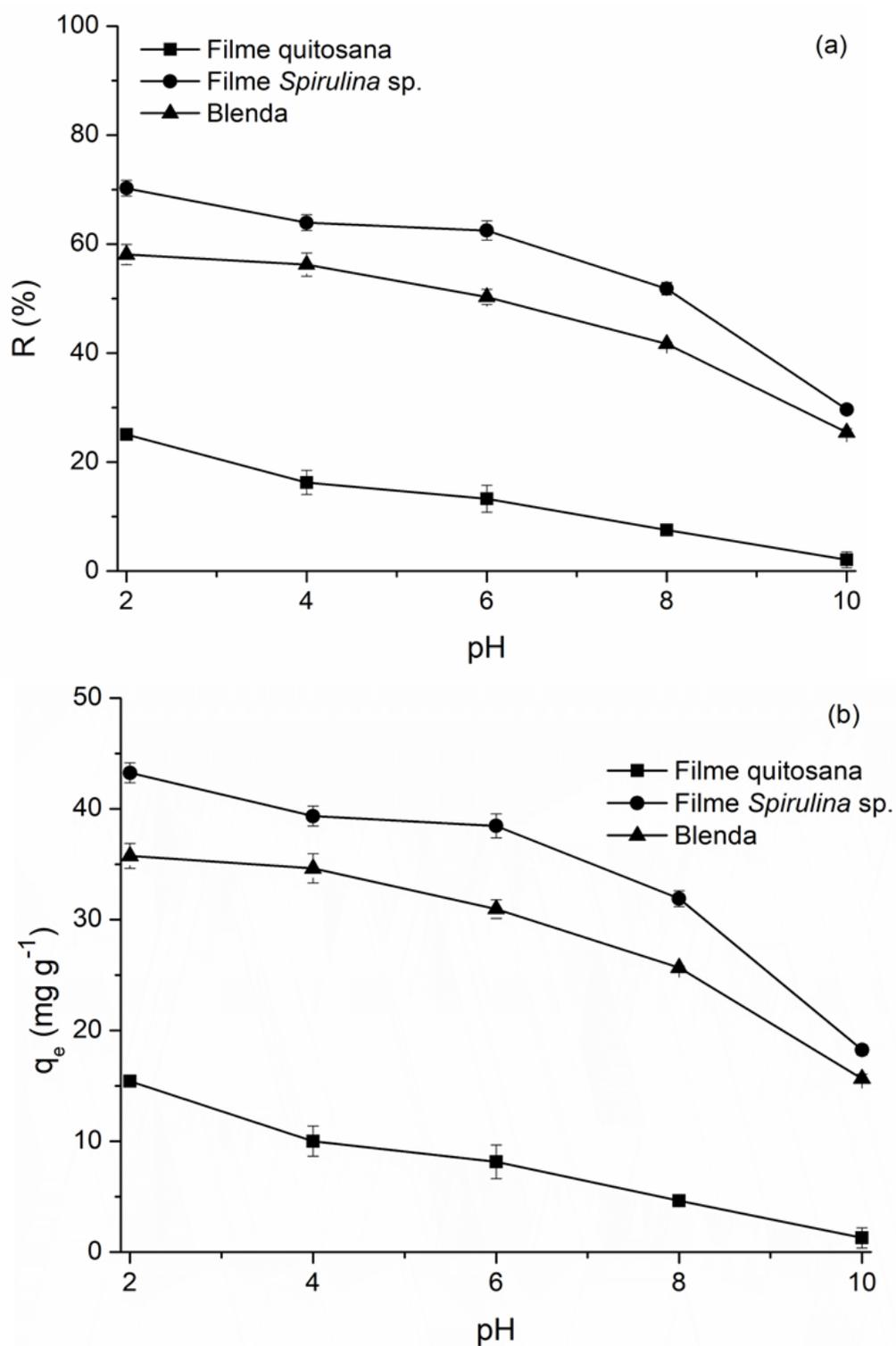
Em processos de bioissorção o estudo do pH é um dos parâmetros mais importantes a serem estudados. Entretanto, envolvendo o uso de contaminantes como íons metálicos, esse estudo de efeito ganha ainda mais importância devido às diferentes especiações dos íons quando em solução aquosa. Além disso, a presença de diferentes grupamentos funcionais nos bioadsorventes gera uma grande variabilidade em relação a natureza das cargas presentes no bioadsorvente. Desta forma, os bioadsorventes de filme de quitosana, filme de *Spirulina* sp. e blenda foram testados quanto à capacidade de bioissorção dos íons metálicos Cr(VI) e Pb(II) em soluções com valores de pH entre 2,0 e 10,0.

A Figura 23 apresenta os resultados obtidos para os percentuais de remoção e as capacidades de bioissorção do íon Cr(VI). Observa-se na Figura 23 que o pH 2 foi o mais eficiente para a remoção de Cr(VI) de soluções aquosas, apresentando os maiores valores para os percentuais de remoção (Figura 23(a)) e para as capacidades de bioissorção (Figura 23(b)), tanto para os filmes puros quanto para a blenda bioadsorvente. Também pode-se observar que com o aumento dos valores de pH das soluções, o percentual de remoção e a capacidade de bioissorção do íon Cr(VI) diminuem gradativamente. Este comportamento pode ser explicado por meio do potencial de carga zero da superfície dos bioadsorventes e da especiação do metal, sendo que no pH 2 a superfície de todos os bioadsorventes está carregada predominantemente com cargas positivas, e, conforme a especiação do cromo, na faixa de pH de 1 a 6,5 este se encontra em solução na forma de  $\text{HCrO}_4^-$ .

Conforme estas observações, acredita-se que o mecanismo entre o bioadsorvente e o adsorbato são interações físicas, visto que a oposição das cargas positivas dos bioadsorventes e negativas do cromo favorece a atração eletrostática entre eles, contribuindo na bioissorção do íon. Destaca-se que, quando o principal mecanismo de interação bioadsorvente/adsorbato são interações físicas, indica a

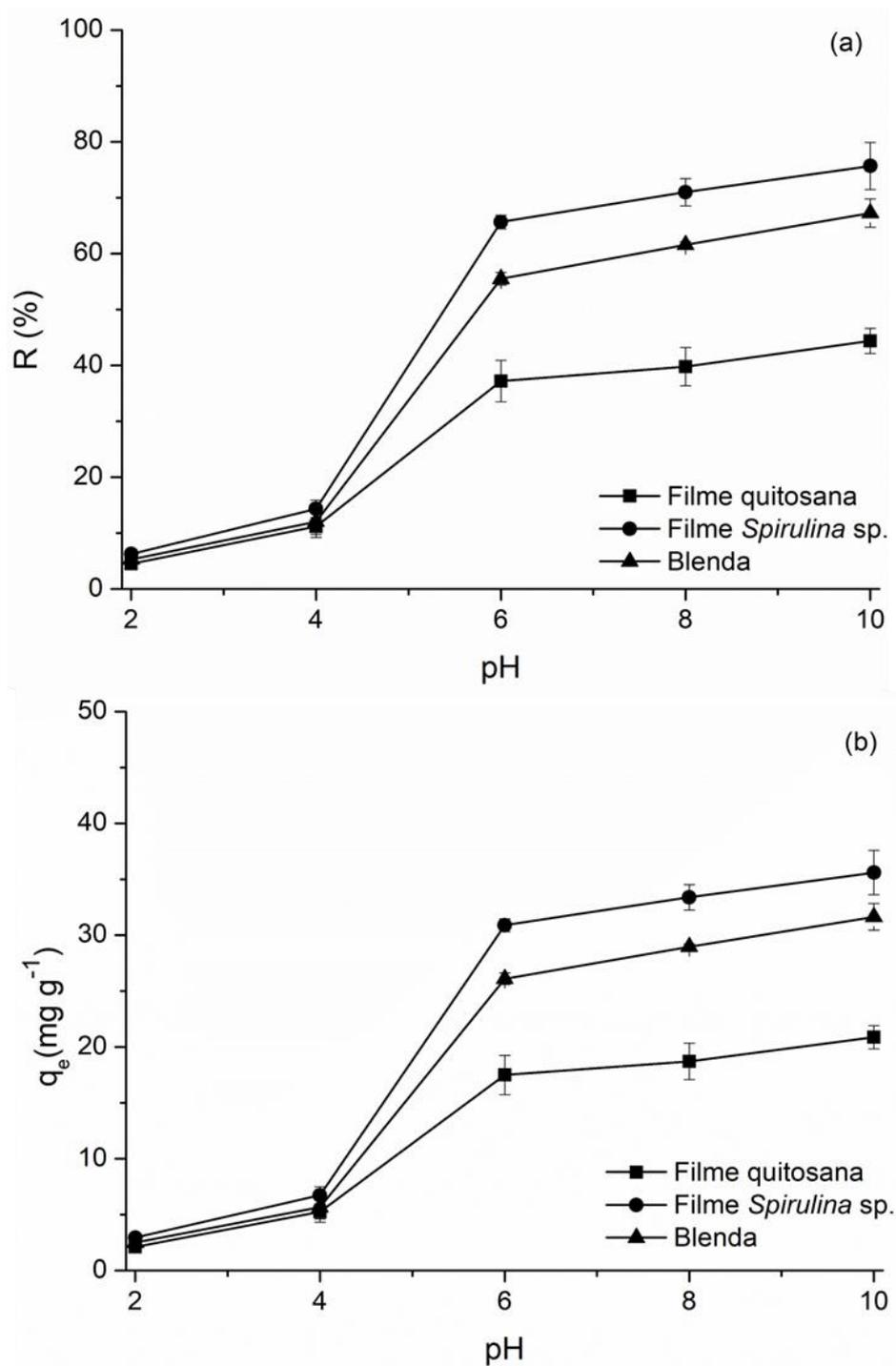
possibilidade de ser um processo de fácil reversão e futura reutilização do bioadsorvente.

**Figura 23** – Efeito do pH na biossorção do íon Cr(VI): (a) percentual de remoção, (b) capacidade de biossorção



A Figura 24 apresenta os resultados obtidos para os percentuais de remoção e as capacidades de bioissorção do íon Pb(II).

**Figura 24** – Efeito do pH na bioissorção do íon Pb(II): (a) percentual de remoção, (b) capacidade de bioissorção



Através da Figura 24 pode-se observar que, para o íon Pb(II) o pH 10 apresentou os melhores valores de percentual de remoção (Figura 24(a)) e capacidade de bioadsorção (Figura 23(b)) para todos os bioadsorventes. Também se verifica que conforme o valor de pH aumenta, as capacidades de bioadsorção e os percentuais de remoção aumentam gradualmente. De acordo com a especiação do chumbo, a forma predominante deste em solução até pH 4,5 é Pb(II), enquanto na faixa de pH de 4,5 a 10 o chumbo apresenta várias especiações, como Pb(II), Pb(OH)<sup>+</sup>, Pb(OH)<sub>2</sub> e Pb(OH)<sup>3-</sup>. Estas especiações explicam o aumento do percentual de remoção no pH 10, pois nesta faixa de pH algumas especiações do metal apresentam cargas opostas às superfícies dos bioadsorventes, que se encontram carregados preferencialmente negativamente. Nesse sentido, pode-se afirmar que o principal mecanismo de interação bioadsorvente/adsorbato são interações físicas.

Comparando as Figuras 23 e 24 pode-se verificar que, tanto para o Cr(VI) quanto para o Pb(II), o filme de *Spirulina* sp. foi o mais eficiente, apresentando os maiores valores tanto para os percentuais de remoção quanto para as capacidades de bioadsorção. Em relação ao íon Cr(VI) em pH 2 (Figura 23), o filme de *Spirulina* sp. apresentou percentual de remoção e capacidade de bioadsorção de, respectivamente, 70,2±1,5 % e 43,2±0,9 mg g<sup>-1</sup>. Com relação ao íon Pb(II) em pH 10 (Figura 24), o filme de *Spirulina* sp. apresentou percentual de remoção e capacidade de bioadsorção de, respectivamente, 75,7±4,2 % e 35,6±2,0 mg g<sup>-1</sup>.

O filme de quitosana apresentou os menores valores para o percentual de remoção e para a capacidade de bioadsorção de ambos os íons metálicos, em todos os valores de pH, sendo estes valores 65% e 42% inferiores para os íons Cr(VI) e Pb(II), respectivamente, no melhor ponto de pH para cada metal. Esta baixa capacidade de bioadsorção da quitosana pode estar relacionada com sua estrutura, pois apresenta apenas dois grupos com possibilidade de adquirirem carga (NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>). Já a *Spirulina* sp. apresenta em sua estrutura aminas, carboxilas, hidroxilas, aldeídos, cetonas, fosfatos e sulfatos, ou seja, uma série de grupos funcionais capazes de interagir com os íons presentes na solução (ÇELEKLI et al., 2010; LARROSA et al., 2018a).

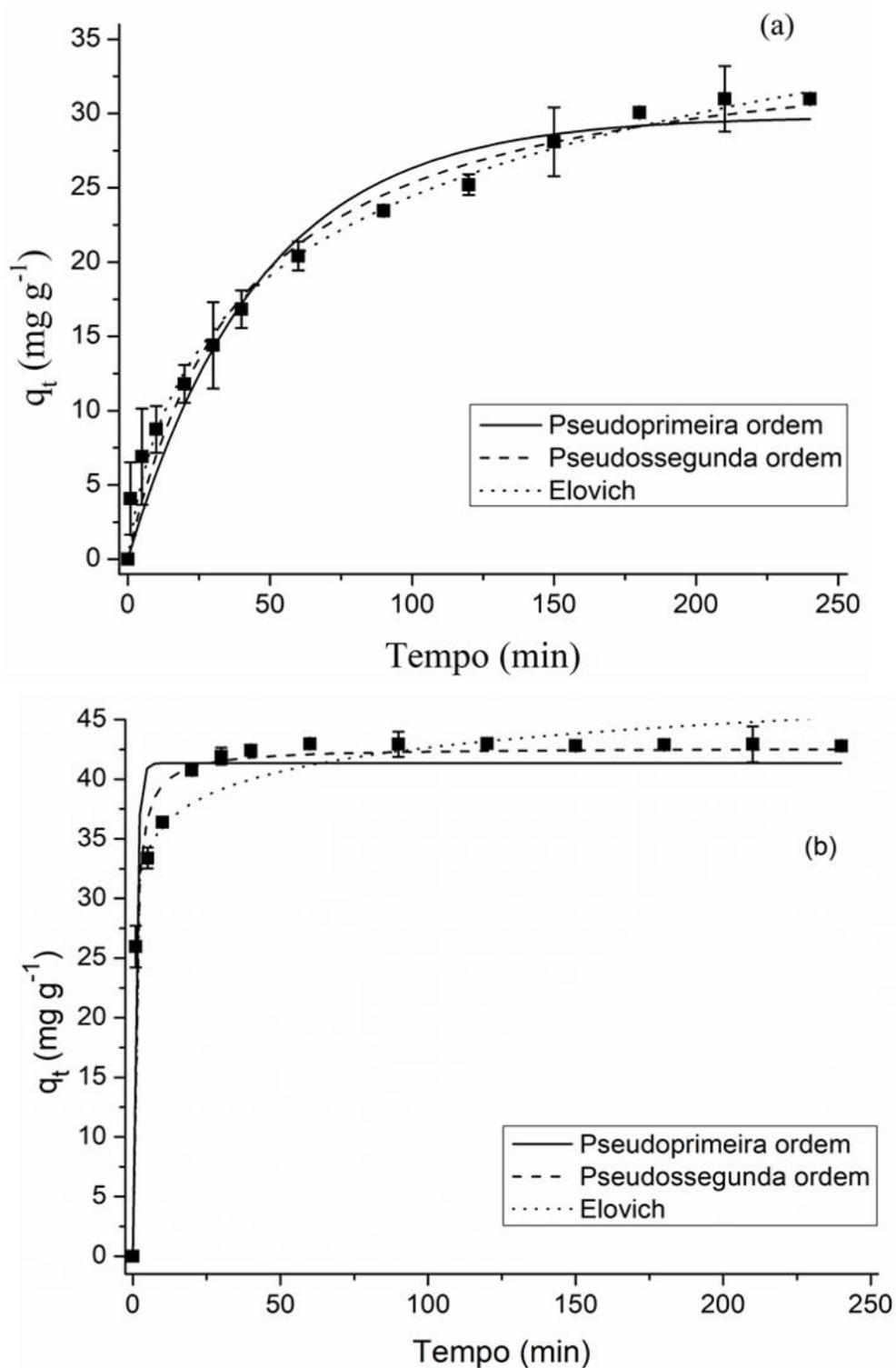
Por meio das Figuras 23 e 24 percebe-se que a blenda de quitosana/*Spirulina* sp. apresentou comportamento semelhante ao filme de *Spirulina* sp., com perdas na capacidade de bioadsorção de, aproximadamente, 15% na bioadsorção de ambos os íons

no melhor ponto de pH para cada metal. Esta perda da capacidade de bioadsorção pode estar relacionada com as análises de microscopia eletrônica de varredura (Figura 22) onde percebe-se que a quitosana tende a permanecer na superfície da blenda, enquanto a *Spirulina* sp. tende a permanecer no interior da blenda, além da análise de difração de raios-X (Figura 20) que demonstra que, naturalmente, a quitosana tende a ser um material com comportamento semicristalino, enquanto que a *Spirulina* sp. apresenta comportamento completamente amorfo. Conforme Crini e Badot (2008), a redução de zonas cristalinas em biomateriais geralmente melhora seu potencial de bioadsorção, pois facilita o acesso de poluentes aos sítios de adsorção. Assim, pode-se concluir que, a tendência da quitosana em permanecer na superfície da blenda, e, em função de seu caráter semicristalino, prejudica o acesso dos contaminantes aos sítios de bioadsorção da blenda, diminuindo seu potencial seletivo quando comparado com o filme de *Spirulina* sp.

Entretanto, um fato importante que deve ser considerado é que os filmes de *Spirulina* sp. não mantiveram sua total integridade física após o processo de bioadsorção, havendo a necessidade de uma etapa adicional de filtração quando utilizado em soluções com pH 2. Isso pode ter ocorrido devido à baixa tensão de ruptura apresentada pelo filme ( $3,6 \pm 0,7$  MPa). Neste contexto, a utilização da quitosana na estrutura da blenda ganha relevância, pois esta aumentou a resistência à tração da blenda em aproximadamente 400%, contribuindo para manter sua integridade física em todos os valores de pH utilizados. Por meio das Figuras 23 e 24 também se percebe que a blenda apresenta potencial seletivo no processo de bioadsorção, removendo majoritariamente Cr(VI) em pH ácido e Pb(II) em pH básico.

### 5.3.1.2 Cinética de adsorção

Como visto na seção anterior, a blenda apresentou resultados muito próximos ao filme de *Spirulina* sp., e por ser considerada um bioadsorvente promissor e pouco estudado até o momento, realizou-se o estudo cinético apenas com a blenda de quitosana/*Spirulina* sp. A Figura 25 apresenta as curvas cinéticas de bioadsorção dos íons Cr(VI) e Pb(II).

**Figura 25** – Curvas cinéticas da bioissorção pela blenda: (a) Cr(VI), (b) Pb(II)

A partir da Figura 25(a) percebe-se que a remoção do Cr(VI) foi gradual, atingindo a máxima capacidade de bioissorção no tempo aproximado de 180 min. Já o

perfil de remoção do íon Pb(II) (Figura 25(b)) apresentou comportamento diferente e mais rápido, atingindo a máxima capacidade de bioissorção no tempo de 40 min. Entretanto, no tempo de 20 min, o Pb(II) já apresenta um percentual de remoção satisfatório, com uma capacidade de bioissorção de cerca de 92% da máxima capacidade encontrada para o íon. Desta forma, concluindo que o íon Pb(II) atinge a máxima capacidade de bioissorção no tempo de 20 min, otimiza-se os processos e reduz-se os gastos operacionais na remoção do contaminante.

A Tabela 3 apresenta os resultados dos ajustes dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich aos dados experimentais.

**Tabela 3** – Parâmetros cinéticos para a bioissorção dos íons Cr(VI) e Pb(II) utilizando a blenda de quitosana/Spirulina sp.

Modelo cinético	Íon metálico	
	Cr(VI)	Pb(II)
Pseudoprimeira ordem		
$q_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	29,79	41,35
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,02	0,93
$R^2$	0,96	0,94
$ERM$ (%)	16,29	5,04
Pseudossegunda ordem		
$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	35,75	42,65
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,0007	0,0292
$R^2$	0,98	0,98
$ERM$ (%)	12,59	2,80
Elovich		
$a$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )×10 <sup>-2</sup>	11,98	34,40
$b$ (g mg <sup>-1</sup> )	1,47	68,38×10 <sup>3</sup>
$R^2$	0,99	0,97
$ERM$ (%)	8,71	4,04

Percebe-se na Tabela 3 que os modelos de Elovich e pseudossegunda ordem apresentaram os menores valores de erro relativo médio (*ERM*) e o mais elevado coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para os íons Cr(VI) e Pb(II), respectivamente. Sendo assim, pode-se concluir que os modelos de Elovich e pseudossegunda ordem foram os que melhor se ajustaram aos dados obtidos experimentalmente para os íons Cr(VI) e Pb(II), respectivamente.

### 5.3.1.3 Isotermas de adsorção

Com relação ao estudo cinético, percebe-se que o íon Pb(II) apresentou capacidades de bioadsorção superiores, além de atingir o equilíbrio cinético num tempo muito inferior (cerca de 90%) comparado ao íon Cr(VI). As isotermas de adsorção foram realizadas utilizando o filme de quitosana e a blenda de quitosana/*Spirulina* sp. na bioadsorção do íon Pb(II), visando obter informações sobre o mecanismo de bioadsorção, as propriedades superficiais e a afinidade do bioadsorvente. Foram testados os modelos de Langmuir e de Freundlich, escolhendo-se o modelo mais ajustável para cada bioadsorvente.

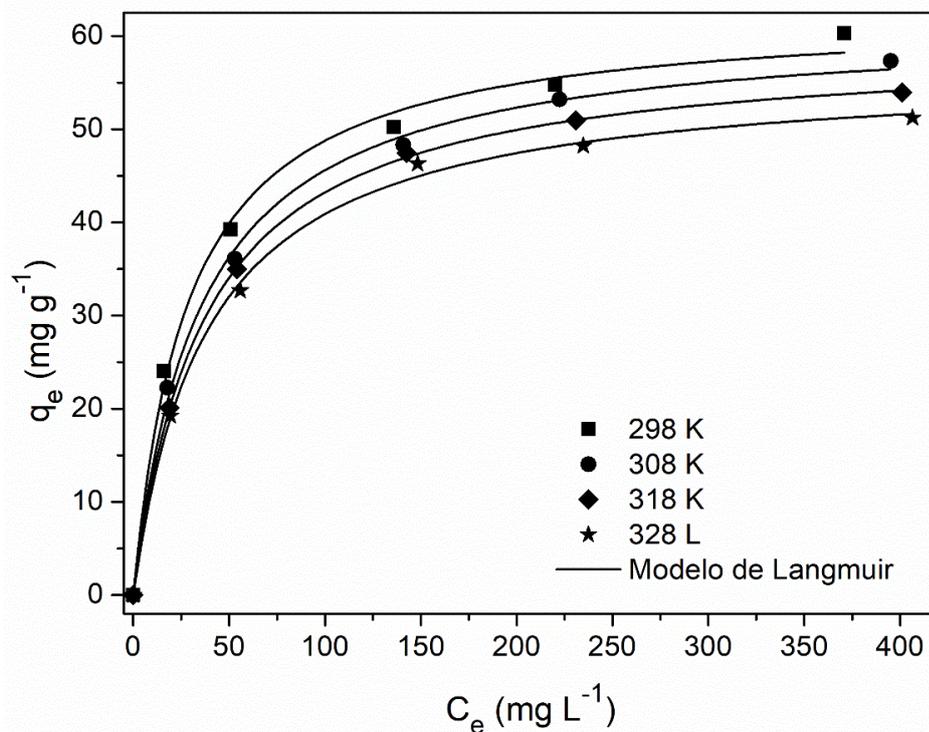
As Figuras 26 e 27 mostram as isotermas de adsorção do Pb(II) pelo filme de quitosana e pela blenda de quitosana/*Spirulina* sp. sob diferentes temperaturas.

Pode ser observado nas Figuras 26 e 27 que a capacidade de bioadsorção do íon Pb(II) foi favorecida pela diminuição da temperatura, sendo que o aumento gradual da temperatura reduziu gradativamente a capacidade de bioadsorção atingida pelo bioadsorvente. Aksu (2005) relatou que em temperaturas acima de 318 K podem ocorrer danos nos sítios de bioadsorção da superfície de bioadsorventes e, conseqüentemente, diminuir a atividade superficial. Estes possíveis danos nos sítios dos bioadsorventes justificam a gradativa diminuição da capacidade de bioadsorção com o aumento da temperatura.

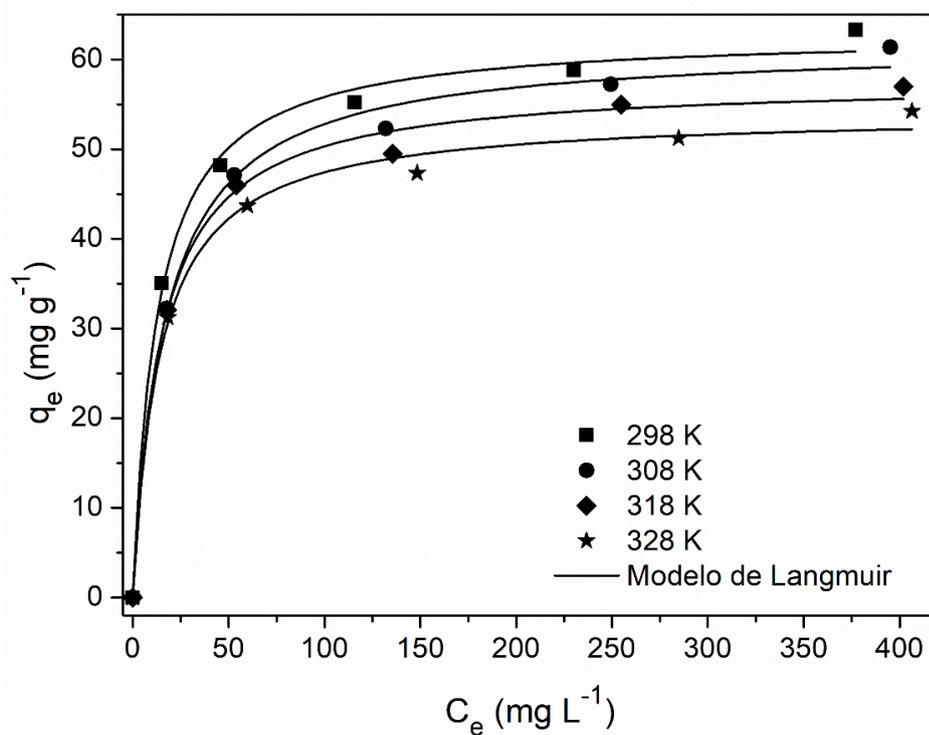
Além disso, também se nota um comportamento muito semelhante para ambos os bioadsorventes, entretanto, percebe-se que a blenda de quitosana/*Spirulina* sp. foi levemente superior em relação ao filme puro de quitosana. Todas as isotermas apresentaram uma etapa inicial de aumento na capacidade de bioadsorção, sugerindo uma grande afinidade entre o bioadsorvente e o íon. Na seqüência há a formação de um platô, indicando a formação de uma camada monomolecular do íon sobre a

superfície do bioadsorvente. Tal comportamento é típico de isotermas do tipo I, conforme Blázquez et al. (2010).

**Figura 26** – Isotermas de adsorção do íon Pb(II) pelo filme de quitosana



**Figura 27** – Isotermas de adsorção do íon Pb(II) pela blenda de quitosana/*Spirulina* sp.



Os parâmetros dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich e seus respectivos valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e de erro relativo médio ( $ERM$ ) para a bioissorção de Pb(II) utilizando o filme de quitosana e a blenda de quitosana/*Spirulina* sp. são apresentados nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

**Tabela 4** – Parâmetros de equilíbrio para a bioissorção do íon Pb(II) utilizando filme de quitosana.

Modelo de equilíbrio	Temperatura			
	298 K	308 K	318 K	328 K
Freundlich				
$k_F$ (mg g <sup>-1</sup> )(mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n</sup>	13,25	11,72	11,03	10,33
$1/n \times 10^{-2}$	26,16	27,39	27,56	27,78
$R^2$	0,97	0,96	0,92	0,92
$ERM$ (%)	5,62	6,76	9,47	9,16
Langmuir				
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	62,72	61,39	59,12	56,50
$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-2}$	3,50	2,89	2,72	2,62
$R^2$	0,99	0,99	0,99	0,99
$ERM$ (%)	3,35	2,61	0,41	1,67

Analisando as Tabelas 4 e 5 pode-se verificar através dos valores de  $R^2$  e do  $ERM$  que os modelos de Langmuir e Freundlich apresentaram ajustes satisfatórios aos dados experimentais. Entre estes modelos, o Langmuir foi o mais apropriado para ambas as isotermas, apresentando valores de  $R^2 > 0,96$  e do  $ERM\% < 10\%$ . Sendo assim, a bioissorção do íon Pb(II) ocorreu em sítios homogêneos e específicos dos bioadsorventes. Por ser o modelo mais ajustável aos dados obtidos experimentalmente, o modelo de isoterma de Langmuir pode ser utilizado para representar os dados experimentais de equilíbrio da bioissorção do íon Pb(II).

**Tabela 5** – Parâmetros de equilíbrio para a biossorção do íon Pb(II) pela blenda de quitosana/Spirulina sp.

Modelo de equilíbrio	Temperatura			
	298 K	308 K	318 K	328 K
<b>Freundlich</b>				
$k_F$ (mg g <sup>-1</sup> )(mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n</sup>	24,37	21,14	22,07	21,29
$1/n \times 10^{-2}$	16,41	18,15	16,28	15,76
$R^2$	0,96	0,95	0,93	0,95
ERM (%)	4,12	4,55	4,56	3,70
<b>Langmuir</b>				
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	62,95	61,64	57,61	54,02
$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-2}$	7,84	5,98	6,90	7,18
$R^2$	0,98	0,98	0,98	0,97
ERM (%)	2,62	2,27	2,09	2,10

Também nas Tabelas 4 e 5 os valores de  $q_m$  foram afetados pela temperatura de forma inversamente proporcional, atingindo valores máximos de 62,72 mg g<sup>-1</sup> e 62,95 mg g<sup>-1</sup> para o filme de quitosana e a blenda, respectivamente, nas suas melhores condições experimentais, confirmando que a biossorção foi favorecida pela diminuição da temperatura.

#### 5.3.1.4 Parâmetros termodinâmicos

Os valores de  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$  foram estimados a partir dos parâmetros do modelo de Langmuir, modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos na biossorção de Pb(II), para ambos os bioadsorventes utilizados. As Tabelas 6 e 7 apresentam os parâmetros termodinâmicos para a biossorção do íon Pb(II) pelo filme de quitosana e pela blenda de quitosana/Spirulina sp., respectivamente.

**Tabela 6** – Parâmetros termodinâmicos para a bioadsorção do íon Pb(II) pelo filme de quitosana.

$T$ (K)	$k_D$	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
298	1506,27	-18,12		
308	1254,79	-18,26		
318	1062,40	-18,41	-11,55	-0,02
328	993,29	-18,81		

**Tabela 7** – Parâmetros termodinâmicos para a bioadsorção do íon Pb(II) pela blenda de quitosana/*Spirulina* sp.

$T$ (K)	$k_D$	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
298	2342,25	-19,21		
308	1818,49	-19,21		
318	1791,74	-19,80	-8,02	-0,04
328	1700,98	-20,28		

Observa-se nas Tabelas 6 e 7 que os valores negativos de  $\Delta G$  mostram que a bioadsorção do íon Pb(II) pelo filme de quitosana e pela blenda de quitosana/*Spirulina* sp. foi espontânea e energeticamente favorável.

Também nota-se através das Tabelas 6 e 7 que os valores negativos de  $\Delta H$  indicam que a operação de bioadsorção do íon Pb(II) é exotérmica para ambos os bioadsorventes. Com base nos valores de  $\Delta S$ , estes também foram negativos para ambos os bioadsorventes.

Comparando os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$ , pode-se verificar que a variação de entalpia contribuiu mais do que a variação de entropia para a obtenção dos valores negativos de  $\Delta G$ , demonstrando que a bioadsorção do íon Pb(II) pelos bioadsorventes de filme de quitosana e de blenda de quitosana/*Spirulina* sp. foi uma operação controlada pela entalpia.

### 5.3.1.5 Análise termodinâmica estatística

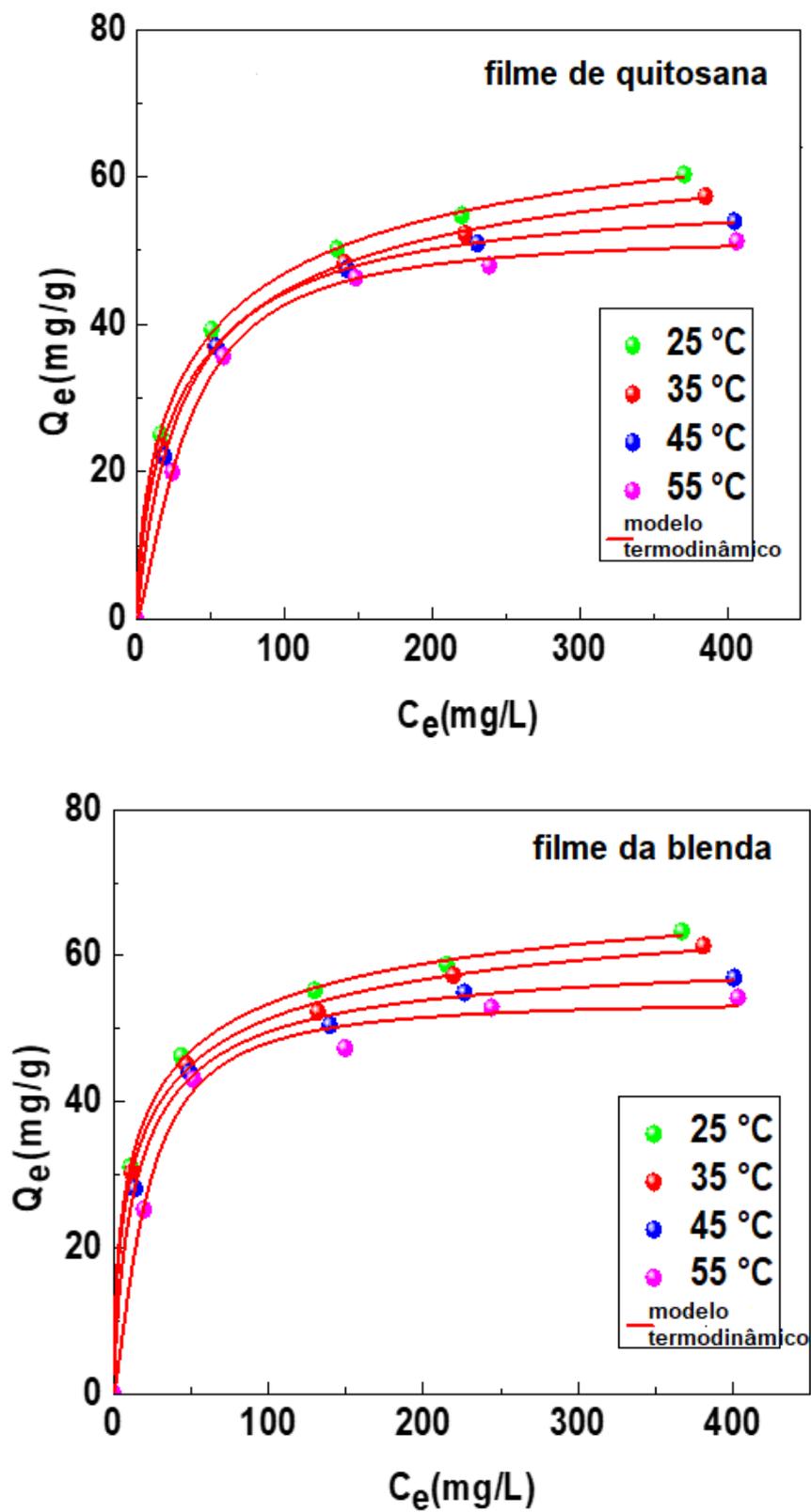
A Tabela 8 apresenta todos os parâmetros do modelo termodinâmico estatístico homogêneo e os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

**Tabela 8** – Parâmetros do modelo termodinâmico estatístico homogêneo para a bioadsorção do íon Pb(II) pelos bioadsorventes filme de quitosana e blenda de quitosana/Spirulina sp.

T(°C)	$R^2$	$n_{Pb}$	$D_{fg}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$Q_s$ (mg g <sup>-1</sup> )
Filme de quitosana					
25	0,999	0,63	119,32	47,88	75,17
35	0,999	0,70	99,54	44,66	69,67
45	0,999	0,98	58,96	30,95	57,78
55	0,998	1,38	37,73	34,19	52,06
Blenda de quitosana/Spirulina sp.					
25	0,999	0,55	134,18	20,04	73,79
35	0,998	0,57	126,90	20,86	72,33
45	0,998	0,82	73,91	16,43	60,60
55	0,989	1,33	40,41	21,15	53,74

A Figura 28 apresenta o ajuste do modelo termodinâmico estatístico homogêneo aos dados experimentais obtidos para as isotermas do íon Pb(II) pelos bioadsorventes.

**Figura 28** – Ajuste do modelo termodinâmico estatístico homogêneo aos dados de adsorção do íon Pb(II) utilizando filme de quitosana e filme blenda de quitosana/*Spirulina* sp.



Por meio da Tabela 8, percebe-se que todos os valores dos parâmetros do modelo termodinâmico estatístico foram fisicamente interpretáveis, assim como todos os valores de  $R^2$  foram satisfatórios.

A análise dos mecanismos de biossorção do íon  $Pb(II)$  pelo modelo termodinâmico estatístico homogêneo permite identificar algumas informações sobre os parâmetros do modelo:

(a) Parâmetro  $n_{Pb}$ : descreve a quantidade de  $Pb(II)$  que foi adsorvida nos principais grupos funcionais dos bioadsorventes. Para o filme de quitosana, os valores deste parâmetro variam de 0,60 a 1,40 e para a blenda, os valores de 0,55 a 1,33. Este parâmetro apresentou mesma ordem de grandeza para ambos os sistemas de biossorção, indicando que a diferença entre as quantidades do íon adsorvidas pelos grupos funcionais de ambos os bioadsorventes exigiu a mesma afinidade para interagir com o contaminante. Com base nestes resultados, conclui-se que a mistura entre quitosana e *Spirulina* sp. não melhorou o desempenho da blenda comparado ao filme de quitosana puro.

A avaliação teórica indicou que os valores de  $n_{Pb}$  estavam entre 0,5 e 1,5 indicando que a biossorção de  $Pb(II)$  ocorreu através da contribuição de um e dois sítios nas temperaturas de 25, 35 e 45°C, e de apenas um sítio na temperatura de 55°C.

(b) Parâmetro  $D_{fg}$ : representa o número de sítios que foram ocupados durante a biossorção do íon. Percebeu-se que a densidade deste local de adsorção diminuiu com a temperatura de biossorção, ou seja, quando a quantidade de íons  $Pb(II)$  adsorvidos aumentou, diminuiu a quantidade disponível de espaço nas superfícies dos bioadsorventes, levando a uma diminuição da adsorção.

(c) Parâmetro  $Q_s$  e cálculo da energia de adsorção: o cálculo do parâmetro  $Q_s$  é útil para analisar e comparar as capacidades e limitações de um determinado bioadsorvente para a remoção de um contaminante específico da água. As capacidades de adsorção para ambos os bioadsorventes apresentaram saturações equivalentes, apresentando o mesmo desempenho para remover este contaminante da água em diferentes temperaturas.

Além disso, a blenda não apresentou melhores propriedades de adsorção comparada ao filme de quitosana. O incremento de temperatura reduziu a saturação

da capacidade de adsorção dos bioadsorventes. As energias de adsorção do íon Pb(II) pelo filme de quitosana apresentaram valores de -0,29, -0,12, 0,83 e 0,59 kJ mol<sup>-1</sup> nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C, respectivamente. Já as energias de adsorção do íon pela blenda foram de 1,86, 1,84, 2,51 e 1,90 kJ mol<sup>-1</sup> nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C, respectivamente. Todos estes valores estimados indicam que as forças físicas contribuíram para a remoção deste íon metálico.

### 5.3.2 Bioadsorção de corantes

#### 5.3.2.1 Efeito do pH

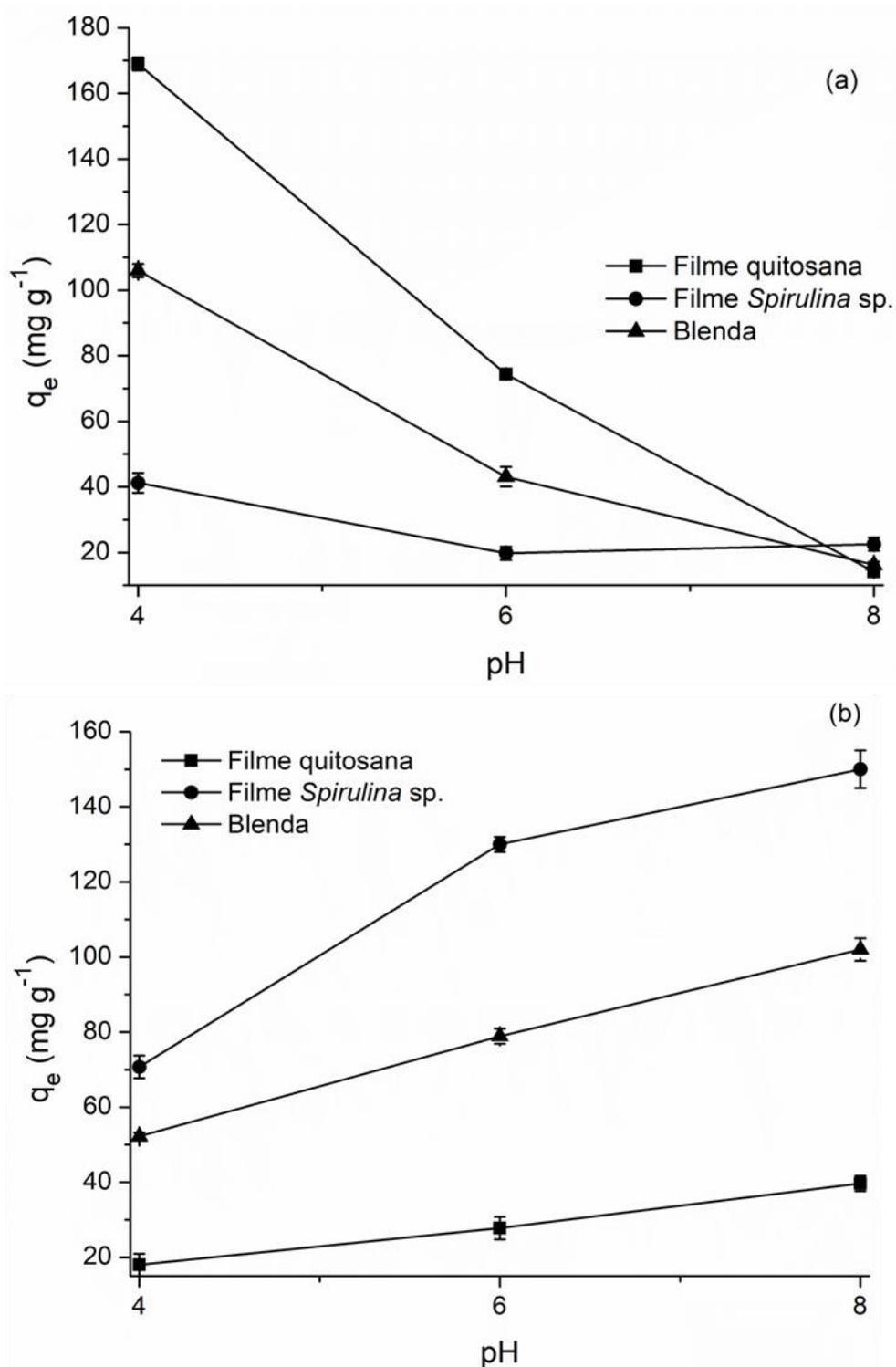
A Figura 29 apresenta os gráficos do estudo do efeito do pH na bioadsorção dos corantes amarelo tartrazina e azul de metileno, utilizando o filme de quitosana, filme de *Spirulina* sp. e a blenda de quitosana/*Spirulina* sp.

Verifica-se na Figura 29(a) que, com o aumento do pH de 4 para 8, ocorreu uma diminuição na capacidade de bioadsorção. O aumento da capacidade de bioadsorção em condições ácidas ocorre devido à protonação dos grupamentos amina dos filmes com quitosana e sua interação eletrostática com os grupos sulfonados dos corantes. Observa-se também que, dentre os três bioadsorventes estudados, a maior capacidade de bioadsorção foi obtida com o filme de quitosana, e a menor capacidade de bioadsorção foi obtida com o filme de *Spirulina* sp. Já a blenda obteve resultados intermediários entre os dois bioadsorventes puros, sendo justificado pela substituição dos grupos amino da quitosana por grupamentos oriundos da *Spirulina* sp., que possuem menor afinidade com os corantes aniônicos.

Outros trabalhos na literatura encontraram resultados similares em relação ao pH. Cheung et al. (2009) estudaram a bioadsorção de corantes ácidos por quitosana confirmando a interação entre os grupos amino da quitosana e os grupamentos sulfonados dos corantes. Piccin et al. (2009) avaliaram a bioadsorção do corante alimentício vermelho 40, constatando que uma diminuição no pH causa um aumento da capacidade de bioadsorção. Dotto et al., (2012c) estudaram o efeito do pH (2-4) na bioadsorção dos corantes azul brilhante e vermelho 40 através da biomassa de *Spirulina* sp. e constataram que a diminuição do pH para 2 aumentou a capacidade de

biossorção. Rêgo et al. (2013) estudaram o efeito do pH em corantes azo (amarelo tartrazina e amaranço) por filmes de quitosana, verificando que os valores das capacidades de biossorção aumentaram em função da diminuição do pH.

**Figura 29** – Estudo do efeito pH na biossorção dos corantes (a) amarelo tartrazina e (b) azul de metileno.



Observa-se na Figura 29(b) para o corante catiônico azul de metileno que a capacidade de bioadsorção aumentou com o aumento do pH, comportamento completamente inverso ao encontrado para o corante aniônico amarelo tartrazina (Figura 29(a)), devido aos diversos grupamentos funcionais encontrados na *Spirulina* sp. que possuem maior afinidade com os corantes catiônicos. Os maiores valores de capacidade de bioadsorção no maior pH foram obtidos com o filme de *Spirulina* sp., enquanto o filme de quitosana obteve os menores valores para as capacidades de bioadsorção, sendo a blenda mediana. Este comportamento pode ser explicado devido à estrutura da quitosana, que é um polissacarídeo catiônico coincidindo com a molécula do corante azul de metileno, que também é catiônico. Desta forma, ocorre uma repulsão das cargas positivas das duas moléculas (corante e quitosana) dificultando a interação do filme de quitosana com o corante azul de metileno.

Cardoso (2010) estudou o efeito do pH (2 a 10) sobre a bioadsorção do corante azul de metileno usando a casca de pinhão, e verificou que a remoção do corante aumentou significativamente com o aumento do pH. Cho et al. (2015), utilizando compósito de quitosana magnética, observaram um comportamento semelhante para a bioadsorção do corante azul de metileno, constatando que a remoção desse corante catiônico aumentou com o incremento do pH.

A partir dos resultados encontrados para o efeito do pH nos corantes amarelo tartrazina e azul de metileno, foi possível escolher as melhores condições para cada corante. O pH escolhido para o amarelo tartrazina foi 4 e para o azul de metileno 8.

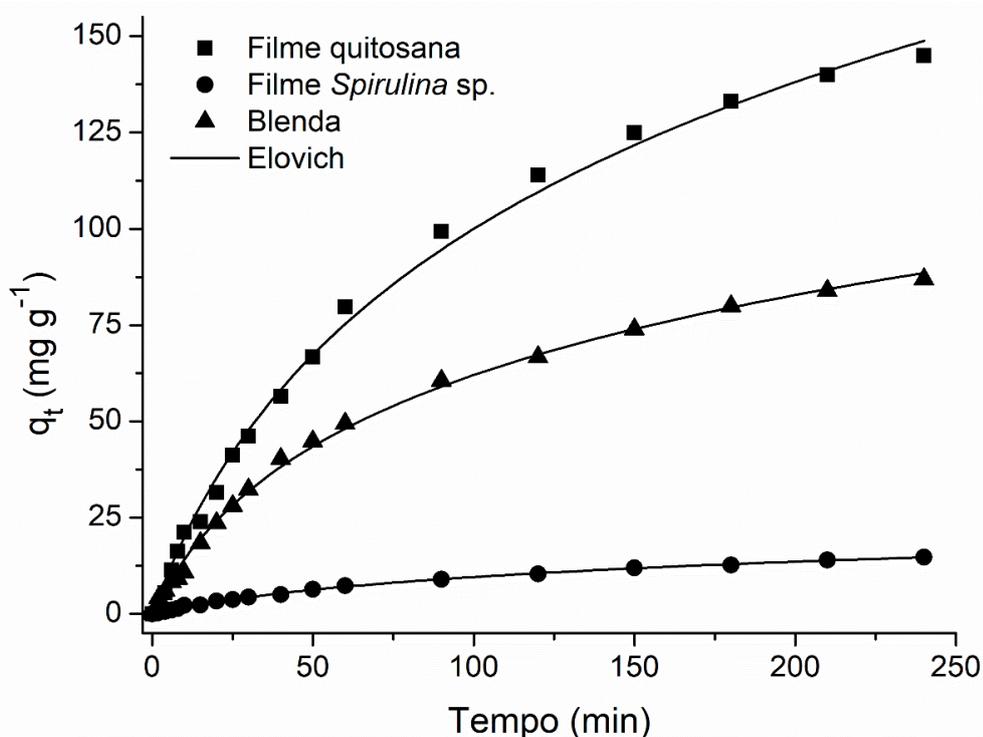
### **5.3.2.2 Cinética de adsorção**

O estudo cinético da bioadsorção envolve a relação entre a eficiência de bioadsorção relativa ao tempo de contato entre o bioadsorvente e o adsorbato. Para caracterizar o comportamento cinético de bioadsorção deve-se verificar como a taxa de bioadsorção varia ao longo do tempo. Isto é de fundamental importância para definir um mecanismo de bioadsorção adequado, pois é necessário prever a velocidade com que um determinado contaminante é removido da solução (SILVA et al., 2014). Conforme os autores, a concentração do contaminante decresce com o tempo e em certo ponto alcança um valor constante, no qual não ocorre mais a sua remoção. Neste ponto a quantidade de contaminante que está sendo bioadsorvido está em estado de equilíbrio

dinâmico com a quantidade de contaminante sendo dessorvido. Os estudos cinéticos são importantes para determinar o tempo requerido para atingir este estado conhecido como tempo de equilíbrio.

As Figuras 30 e 31 apresentam os gráficos da capacidade de bioadsorção para os corantes amarelo tartrazina e azul de metileno, respectivamente, para ambos os bioadsorventes. Os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich foram ajustados aos dados experimentais para compreender a cinética de bioadsorção. Os parâmetros dos modelos, os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e o erro relativo médio (ERM) são apresentados nas Tabelas 9 e 10.

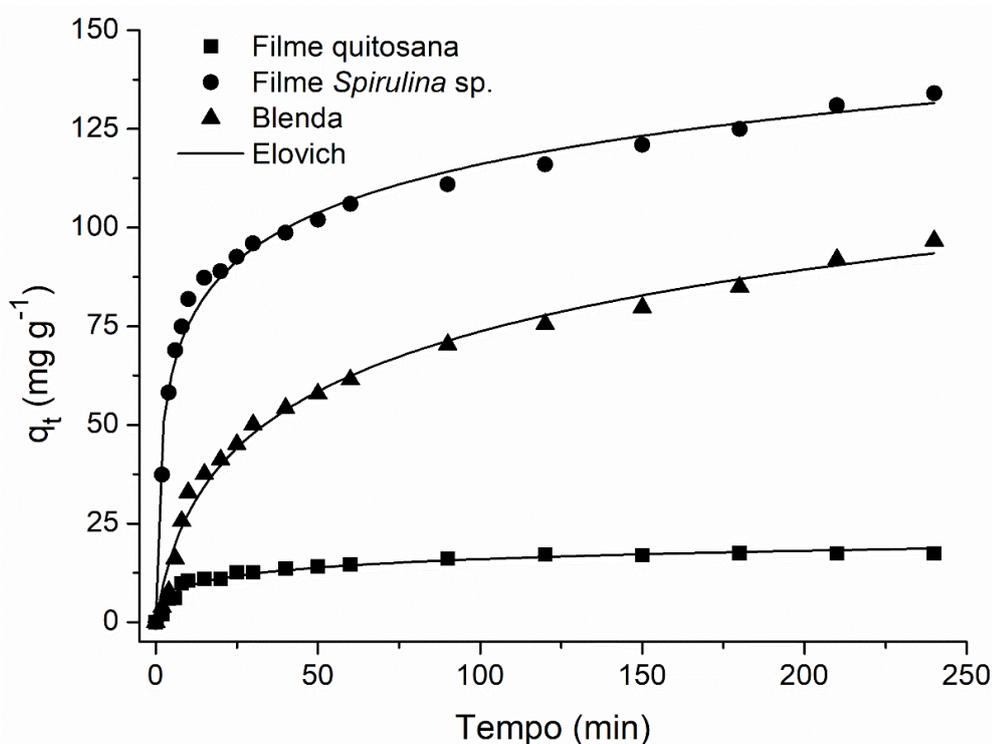
**Figura 30** – Estudo cinético da bioadsorção do corante amarelo tartrazina



Pode-se verificar através da Figura 30 que o filme de quitosana foi o mais eficiente, obtendo os maiores valores de capacidade de adsorção em função do tempo, de cerca de 145 mg g<sup>-1</sup> no tempo de 240 min, representando que o equilíbrio não foi atingido no tempo do experimento. Isto pode ser explicado pelas forças de atração entre as moléculas dos corantes amarelo tartrazina, aniônicas, e os grupos protonados da molécula da quitosana presente no filme. O mesmo comportamento pode ser

verificado pela blenda bioadsorvente, que atingiu a maior capacidade de bioadsorção ( $86,9 \text{ mg g}^{-1}$ ) no tempo de 240 min, indicando que ainda não atingiu o equilíbrio, porém a inclinação da reta indica que atingirá o equilíbrio muito antes do que o filme de quitosana, estando relacionado tal comportamento com a substituição parcial da massa de quitosana pela massa de *Spirulina* sp. Com relação ao filme de *Spirulina* sp., pode-se afirmar que atingiu o platô no tempo de 150 min, com uma capacidade de bioadsorção de  $14,0 \text{ mg g}^{-1}$ . Percebe-se que o filme de quitosana foi cerca de 10x superior ao filme de *Spirulina* sp., enquanto a blenda apresentou capacidades de bioadsorção intermediários.

**Figura 31** – Estudo cinético da bioadsorção do corante azul de metileno



Observa-se na Figura 31 que o filme de quitosana apresentou os menores valores de capacidade de bioadsorção para o corante azul de metileno, atingindo o equilíbrio ( $17,4 \text{ mg g}^{-1}$ ) no tempo de 40 min. O filme de *Spirulina* sp. apresentou a maior capacidade de bioadsorção ( $134 \text{ mg g}^{-1}$ ) no tempo de 240 min, indicando que ainda não atingiu o equilíbrio até o final do experimento. Outro ponto que chama a atenção é o aumento na velocidade de bioadsorção do azul de metileno pelo filme de *Spirulina* sp.

nos primeiros 25 min, justificado pelas forças eletrostáticas de atração entre o corante e o bioadsorvente. A blenda apresentou valores intermediários de capacidades de bioadsorção, valor máximo de  $96,7 \text{ mg g}^{-1}$  no tempo de 140 min, também sem atingir o equilíbrio ao final.

Através das Figuras 30 e 31, para o corante amarelo tartrazina, a quitosana foi a mais eficiente, enquanto para o corante azul de metileno a quitosana foi o pior bioadsorvente, obtendo valores 8x inferiores ao filme de *Spirulina* sp. O mesmo comportamento é observado no filme de *Spirulina* sp., sendo o mais eficiente para o corante azul de metileno e o pior bioadsorvente para o amarelo tartrazina. Entretanto, a blenda de quitosana/*Spirulina* sp. apresentou valores satisfatórios tanto para o corante amarelo tartrazina ( $86,9 \text{ mg g}^{-1}$ ) quanto para o corante azul de metileno ( $96,7 \text{ mg g}^{-1}$ ) com capacidades de adsorção de cerca de 60,0% e 72,0%, respectivamente, da máxima capacidade de bioadsorção atingida pelo melhor bioadsorvente. Isto confirma que a blenda é um bom bioadsorvente, tanto para corantes aniônicos quanto catiônicos. Tal comportamento se explica primeiramente pela molécula de *Spirulina* sp., que possui inúmeros grupamentos funcionais, os quais podem ter potencial interação com os corantes (ÇELEKLI et al., 2009; DOTTO et al., 2012c), e pelos grupos amino da molécula de quitosana, que quando protonados interagem com a molécula dos corantes, promovendo a operação de bioadsorção.

Na Tabela 9, com relação ao filme de quitosana os parâmetros dos modelos de pseudoprimeira ordem e Elovich foram os melhores, com valores de  $R^2 > 0,99$ , entretanto o valor do *ERM* do modelo de pseudoprimeira ordem (19,62%) foi muito maior do que o modelo de Elovich (4,35%). Para o filme de *Spirulina* sp., os três modelos apresentam valores de  $R^2 > 0,99$  e *ERM* < 10%, entretanto o modelo de Elovich apresentou o melhor ajuste aos dados obtidos experimentalmente. Os dados experimentais da blenda também foram ajustáveis satisfatoriamente aos três modelos, porém o modelo de Elovich apresentou maior valor para o  $R^2$  (0,99) e menor valor para o *ERM* (4,78%). Portanto, para o corante amarelo tartrazina, o modelo cinético de Elovich foi o mais eficiente para ambos os bioadsorventes utilizados.

**Tabela 9** – Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para a bioadsorção do corante amarelo tartrazina

Modelo cinético	Bioadsorvente		
	Filme quitosana	Filme <i>Spirulina</i> sp.	Blenda
Pseudoprimeira ordem			
$q_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	151,85	15,55	86,13
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,012	0,010	0,015
$R^2$	0,99	0,99	0,99
$ERM$ (%)	19,62	6,94	7,84
Pseudossegunda ordem			
$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	164,69	20,95	100,87
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	6,80x10 <sup>-5</sup>	4,2x10 <sup>-4</sup>	1,68x10 <sup>-4</sup>
$R^2$	0,92	0,99	0,99
$ERM$ (%)	28,19	4,28	9,04
Elovich			
$a$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,015	0,138	0,029
$b$ (g mg <sup>-1</sup> )	2,30	0,20	1,76
$R^2$	0,99	0,99	0,99
$ERM$ (%)	4,35	3,89	4,78

A partir da Tabela 10 pode-se verificar os parâmetros dos modelos cinéticos para a bioadsorção do corante azul de metileno. Para o bioadsorvente filme de quitosana, percebe-se que o modelo de Elovich foi o mais apropriado, sendo o único a ter valores de  $R^2 > 0,99$  e  $ERM < 10\%$ . Para o filme de *Spirulina* sp., o modelo de Elovich foi o mais adequado, apresentando valores de  $R^2$  (0,99) e  $ERM$  (3,96%) satisfatórios. Os dados obtidos para a blenda também foram mais ajustáveis com o modelo de Elovich. Desta forma, para o corante azul de metileno, o modelo de Elovich também foi o mais eficiente para ambos os bioadsorventes utilizados neste trabalho.

O modelo cinético de Elovich pode sugerir que ocorreu quimissorção e que a taxa de bioissorção decresce com o tempo devido à saturação dos sítios de bioissorção na superfície (WU et al., 2009). O modelo de Elovich baseia-se no pressuposto de que os locais de bioissorção do bioadsorvente são heterogêneos e exibe uma variedade de energia de ativação durante a operação de bioissorção (ACEVEDO et al., 2015).

**Tabela 10** – Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para a bioissorção do corante azul de metileno

Modelo cinético		Bioadsorvente		
Pseudoprimeira ordem	Filme quitosana	Filme <i>Spirulina</i> sp.	Blenda	
$q_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	16,05	111,76	84,38	
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,078	0,135	0,029	
$R^2$	0,90	0,95	0,94	
ERM (%)	10,86	11,25	13,22	
Pseudossegrunda ordem				
$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	17,79	122,29	99,54	
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	5,86x10 <sup>-3</sup>	1,49x10 <sup>-3</sup>	3,33x10 <sup>-4</sup>	
$R^2$	0,97	0,97	0,98	
ERM (%)	8,71	6,65	12,23	
Elovich				
$a$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,323	0,056	0,043	
$b$ (g mg <sup>-1</sup> )	5,39	121,73	5,25	
$R^2$	0,99	0,99	0,99	
ERM (%)	4,25	3,96	11,61	

### 5.3.2.3 Isotermas de adsorção

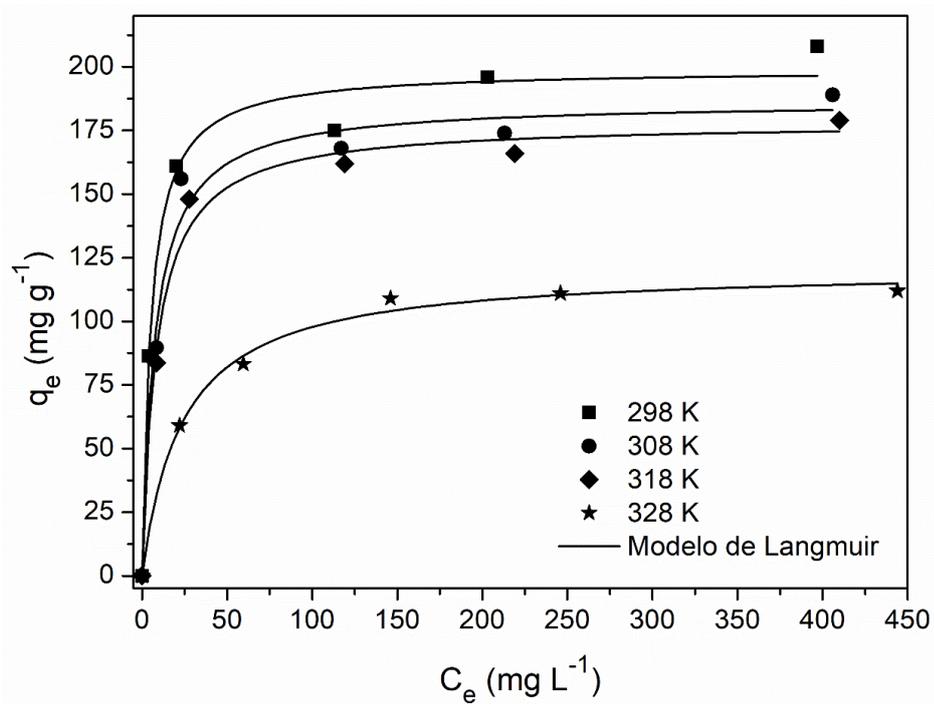
Com base nos resultados do estudo cinético, avaliou-se o equilíbrio de bioissorção do corante amarelo tartrazina por meio dos bioadsorventes de filme de

quitosana e filme da blenda; e do corante azul de metileno por meio dos bioadsorventes filme de *Spirulina* sp. e filme da blenda de quitosana/*Spirulina* sp. Foram testados os modelos de Freundlich e Langmuir utilizando as melhores condições experimentais descritas anteriormente no estudo do efeito do pH, entre as temperaturas de 298 e 328 K, com o intuito de verificar o efeito da temperatura. As Figuras 32 e 33 apresentam os dados experimentais de equilíbrio em todas as temperaturas para o corante amarelo tartrazina, utilizando como bioadsorvente o filme de quitosana e a blenda, respectivamente. As Figuras 34 e 35 apresentam os dados experimentais de equilíbrio em todas as temperaturas para o corante azul de metileno, utilizando como bioadsorvente o filme de *Spirulina* sp. e a blenda, respectivamente.

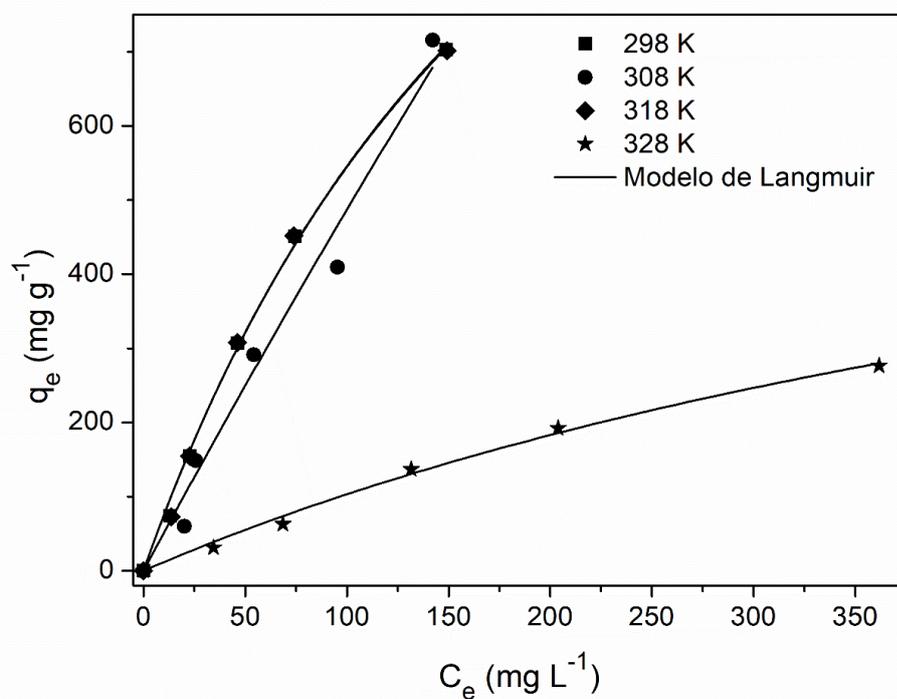
Pode ser verificado nas Figuras 32 e 34 que a capacidade de bioadsorção foi favorecida pela diminuição da temperatura. Esta redução foi parcial na adsorção do azul de metileno pelo filme de *Spirulina* sp. (Figura 34), entretanto, na adsorção do amarelo tartrazina pelo filme de quitosana (Figura 32), percebe-se uma acentuada diminuição na capacidade de bioadsorção na temperatura de 328 K em comparação com as demais. Na Figura 33 percebe-se um comportamento semelhante para as temperaturas de 298, 308 e 318 K, entretanto, na temperatura de 328 K a capacidade de bioadsorção é muito inferior, atingindo valores de cerca de 30% das demais temperaturas estudadas. Conforme Aksu (2005), em temperaturas acima de 318 K podem ocorrer danos nos sítios de bioadsorção da superfície dos filmes bioadsorventes e, conseqüentemente, diminuir a atividade superficial.

Na Figura 32 observa-se que as isotermas do azul de metileno apresentaram uma etapa de aumento na capacidade de bioadsorção, sugerindo uma grande afinidade entre o filme bioadsorvente e os corantes, seguida por um platô, indicando a formação de uma camada monomolecular de corante sobre a superfície das partículas, caracterizando-se como uma isoterma do tipo I (BLÁZQUEZ et al., 2010). Nas isotermas da bioadsorção do azul de metileno pela blenda de quitosana/*Spirulina* sp. (Figura 35) percebe-se um comportamento oposto, onde o aumento da temperatura favorece o processo de bioadsorção do corante.

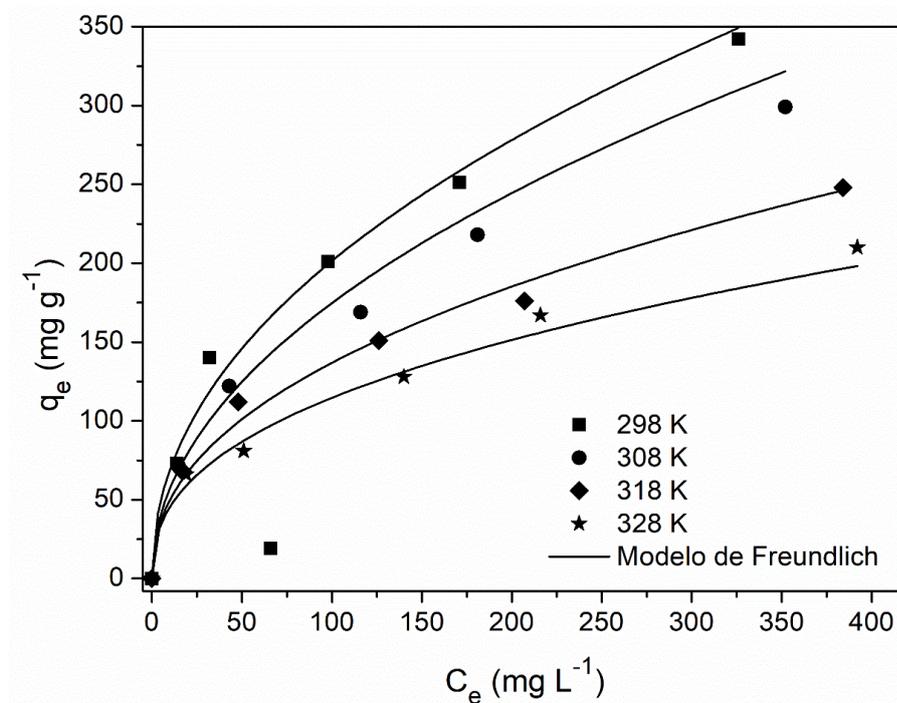
**Figura 32** - Isothermas de equilíbrio para a biossorção do corante amarelo tartrazina utilizando filme de quitosana



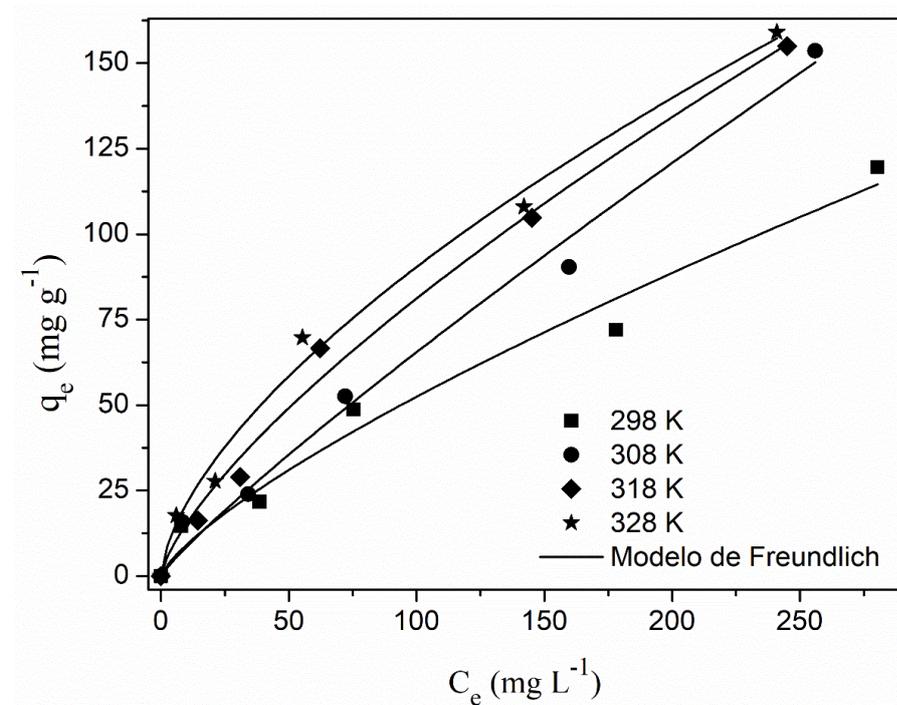
**Figura 33** – Isothermas de equilíbrio para a biossorção do corante amarelo tartrazina utilizando blenda de quitosana/*Spirulina* sp.



**Figura 34** – Isotermas de equilíbrio para a biossorção do corante azul de metileno utilizando filme de *Spirulina* sp.



**Figura 35** – Isotermas de equilíbrio para a biossorção do corante azul de metileno utilizando blenda de quitosana/*Spirulina* sp.



As Tabelas 11 e 12 apresentam os parâmetros de equilíbrio para a bioadsorção do corante amarelo tartrazina pelo filme de quitosana e pela blenda, respectivamente. As Tabelas 13 e 14 apresentam os parâmetros de equilíbrio para a bioadsorção do corante azul de metileno pelo filme de *Spirulina* sp. e pela blenda, respectivamente.

**Tabela 11** – Parâmetros de equilíbrio para a bioadsorção do corante amarelo tartrazina pelo filme de quitosana.

Modelo de equilíbrio	Temperatura			
	298 K	308 K	318 K	328 K
Freundlich				
$k_F$ (mg g <sup>-1</sup> )(mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n</sup>	86,70	83,95	76,81	37,11
$1/n \times 10^{-2}$	15,11	13,93	14,65	19,34
$R^2$	0,97	0,95	0,95	0,97
ERM (%)	7,30	8,43	8,56	6,24
Langmuir				
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	199,08	186,42	178,26	121,02
$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-2}$	19,72	13,22	11,86	4,20
$R^2$	0,99	0,98	0,99	0,99
ERM (%)	2,86	5,30	3,98	2,14

Os valores de  $R^2 > 0,95$  e do  $ERM < 10\%$  apresentados nas Tabelas 11 e 12 indicam que o modelo de Langmuir foi o mais apropriado aos dados experimentais obtidos para a bioadsorção do amarelo tartrazina. Por outro lado, o modelo de Freundlich foi o mais adequado para os dados experimentais do azul de metileno, conforme as Tabelas 13 e 14.

Percebe-se a partir das Tabelas 11 e 12 que os valores de  $q_m$  foram influenciados inversamente proporcional pela temperatura, atingindo valores máximos em torno de 199,08 mg g<sup>-1</sup> e 1808,00 mg g<sup>-1</sup> para o corante amarelo tartrazina bioadsorvido pelo filme de quitosana e pela blenda, respectivamente.

**Tabela 12** – Parâmetros de equilíbrio para a biossorção do corante amarelo tartrazina pela blenda de quitosana/Spirulina sp.

Modelo de equilíbrio	Temperatura			
	298 K	308 K	318 K	328 K
Freundlich				
$k_F$ (mg g <sup>-1</sup> )(mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n</sup>	15,10	4,06	15,12	2,49
$1/n \times 10^{-2}$	77,2	103,8	77,1	80,4
$R^2$	0,99	0,98	0,99	0,98
ERM (%)	4,51	9,59	4,84	7,20
Langmuir				
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	1808,00	1606,69	1788,05	809,70
$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-3}$	4,32	7,63	4,38	1,46
$R^2$	99,72	97,31	99,53	99,32
ERM (%)	1,85	7,80	2,16	5,25

**Tabela 13** – Parâmetros de equilíbrio para a biossorção do corante azul de metileno pelo filme de Spirulina sp.

Modelo de equilíbrio	Temperatura			
	298 K	308 K	318 K	328 K
Freundlich				
$k_F$ (mg g <sup>-1</sup> )(mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n</sup>	23,60	18,7	18,3	18,1
$1/n \times 10^{-2}$	46,56	48,52	43,68	40,08
$R^2$	0,99	0,99	0,99	0,99
ERM (%)	6,71	4,35	2,82	2,03
Langmuir				
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	425,4	388,8	290,4	240,6
$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-2}$	1,07	0,84	1,05	1,19
$R^2$	0,98	0,97	0,98	0,98
ERM (%)	6,87	10,91	9,45	7,17

**Tabela 14** – Parâmetros de equilíbrio para a biossorção do corante azul de metileno pela blenda de quitosana/*Spirulina* sp.

Modelo de equilíbrio	Temperatura			
	298 K	308 K	318 K	328 K
Freundlich				
$k_F$ (mg g <sup>-1</sup> )(mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n</sup>	1,60	1,12	2,88	4,98
$1/n \times 10^{-2}$	75,77	88,35	72,51	62,95
$R^2$	0,98	0,99	0,99	0,99
ERM (%)	18,91	15,65	11,63	10,34
Langmuir				
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	304,05	731,04	330,80	266,63
$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-2}$	0,21	0,10	0,35	0,56
$R^2$	0,97	0,98	0,99	0,99
ERM (%)	21,14	18,26	6,54	15,07

### 5.3.2.4 Parâmetros termodinâmicos

Os valores de  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$  foram estimados a partir dos parâmetros do modelo de Langmuir para o corante amarelo tartrazina e do modelo de Freundlich para o corante azul de metileno, modelos estes que melhor se ajustaram aos dados experimentais obtidos na biossorção dos corantes, para ambos os bioadsorventes utilizados. As Tabelas 15 e 16 apresentam os parâmetros termodinâmicos para a biossorção do corante amarelo tartrazina pelo filme de quitosana e pela blenda de quitosana/*Spirulina* sp., respectivamente. As Tabelas 17 e 18 apresentam os parâmetros termodinâmicos para a biossorção do corante azul de metileno pelo filme de *Spirulina* sp. e pela blenda de quitosana/*Spirulina* sp.

**Tabela 15** – Parâmetros termodinâmicos para a bioissorção do corante amarelo tartrazina pelo filme de quitosana

$T$ (K)	$k_D$	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
298	22473,96	-24,81		
308	10382,39	-23,67		
318	9698,72	-24,26	-52,13	-0,09
328	2674,21	-21,51		

**Tabela 16** – Parâmetros termodinâmicos para a bioissorção do corante amarelo tartrazina pela blenda

$T$ (K)	$k_D$	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
298	5687,16	-21,41		
308	2980,58	-20,48		
318	5266,72	-22,64	-39,68	-0,06
328	901,07	-18,54		

**Tabela 17** – Parâmetros termodinâmicos para a bioissorção do corante azul de metileno pelo filme de Spirulina sp.

$T$ (K)	$k_D$	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
298	5214,29	-21,20		
308	4733,33	-21,66		
318	4000,00	-21,92	-11,23	-0,03
328	3473,68	-22,22		

**Tabela 18** – Parâmetros termodinâmicos para a bioadsorção do corante azul de metileno pela blenda

$T$ (K)	$k_D$	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
298	1839,85	-18,62		
308	1907,34	-19,33		
318	1123,27	-18,56	8,34	0,09
328	3157,14	-21,96		

Pode-se verificar nas Tabelas 15 a 18 que todas as bioadsorções apresentaram valores negativos de  $\Delta G$ , indicando ser uma operação espontânea e energeticamente favorável. Outros autores também sugerem que os parâmetros termodinâmicos demonstram que a operação de bioadsorção ocorre de forma espontânea, como por exemplo Chaudhuria et al. (2016). Dotto et al. (2013a) estudaram o equilíbrio e a termodinâmica de bioadsorção de corantes alimentícios com *Spirulina* sp., verificando que a operação era favorável, espontânea e exotérmica. Dotto e al. (2013b) verificaram a partir de dados termodinâmicos, que a bioadsorção de corantes alimentícios por filmes de quitosana era uma operação espontânea, favorável e exotérmica.

Os valores negativos de  $\Delta H$ , obtidos nas Tabelas 15-17 indicam que a operação de bioadsorção é de natureza exotérmica para o corante amarelo tartrazina utilizando como bioadsorvente filme de quitosana e a blenda, e para a bioadsorção do azul de metileno utilizando como bioadsorvente o filme de *Spirulina* sp. Já para a bioadsorção do corante azul de metileno pela blenda apresentou valores positivos para o  $\Delta H$ , indicando ser uma operação endotérmica. Os valores de  $\Delta S$  foram negativos para ambos os bioadsorventes utilizados na bioadsorção do amarelo crepúsculo e na bioadsorção do azul de metileno por meio do filme de *Spirulina* sp., indicando que ocorreu uma diminuição da entropia na interface sólido líquido após a bioadsorção. Já para a bioadsorção do azul de metileno pela blenda de quitosana/*Spirulina* sp.,  $\Delta S$  apresentou valores positivos, mostrando que ocorreu um aumento da entropia na interface sólido líquido.

Comparando os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$ , pode-se concluir que a entalpia contribuiu muito mais do que a entropia para a obtenção de valores negativos de  $\Delta G$ , demonstrando que a bioadsorção dos corantes amarelo tartrazina e azul de metileno é uma operação controlada por entalpia.

### 5.3.2.5 Análise termodinâmica estatística do corante azul de metileno

A Tabela 19 apresenta todos os parâmetros do modelo termodinâmico estatístico e os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

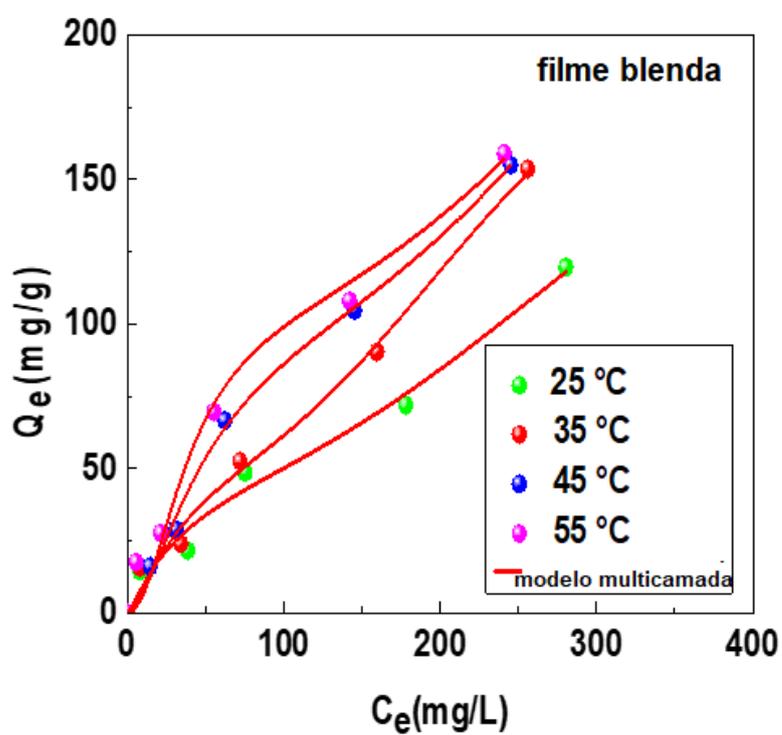
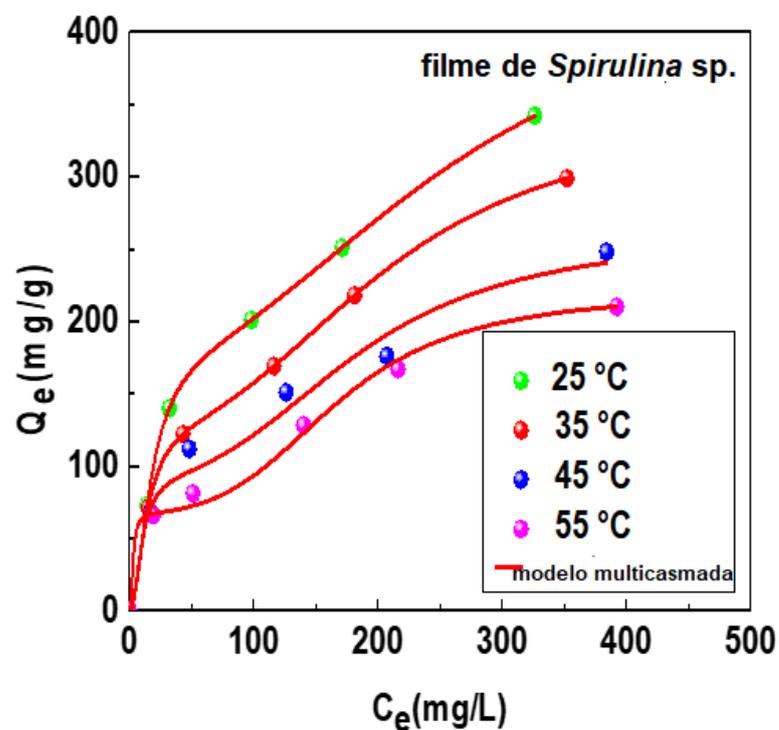
**Tabela 19** – Parâmetros do modelo termodinâmico estatístico para a biossorção do corante azul de metileno pelos bioadsorventes filme de Spirulina sp. e blenda de quitosana/Spirulina sp.

T(°C)	R <sup>2</sup>	N <sub>AM</sub>	D <sub>as</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	N <sub>tl</sub>	C <sub>1</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Q <sub>s</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
Filme de Spirulina sp.							
25	0,999	1,87	95,52	2,49	17,21	267,05	444,76
35	0,999	1,97	64,80	2,71	13,55	209,29	345,94
45	0,969	2,06	45,36	2,82	9,81	186,018	263,50
55	0,991	2,19	30,80	3,29	2,77	168,89	221,91
Blenda de quitosana/Spirulina sp.							
25	0,960	1,18	38,78	5,26	31,04	341,95	240,69
35	0,986	1,42	35,91	4,83	30,21	247,40	246,29
45	0,995	1,65	56,84	3,59	45,44	364,69	336,69
55	0,976	2,01	52,39	3,48	43,56	377,87	366,45

Por meio da Tabela 19, observa-se que este modelo se ajustou satisfatoriamente aos dados experimentais das isotermas.

A Figura 36 apresenta o ajuste do modelo termodinâmico estatístico aos dados experimentais obtidos para as isotermas do corante azul de metileno pelos bioadsorventes.

**Figura 36** – Ajuste do modelo termodinâmico estatístico aos dados de adsorção do corante azul de metileno utilizando filme de *Spirulina* sp. e filme blenda de quitosana/*Spirulina* sp.



A análise dos mecanismos de biossorção do corante azul de metileno pelo modelo termodinâmico estatístico permite identificar algumas informações sobre os parâmetros do modelo (Tabela 19):

- (a) Parâmetros  $n_{AM}$  e  $D_{as}$ : a adsorção de moléculas de azul de metileno segue um processo multimolecular, onde cada sítio de ligação dos bioadsorventes é capaz de adsorver simultaneamente múltiplas moléculas de corante. Além disso, os valores de  $n_{AM}$  indicam a existência de fenômeno de agregação entre as moléculas do corante durante a biossorção. A temperatura da solução aquosa causou um incremento na ligação de moléculas do corante pelos bioadsorventes. Descobriu-se que o aumento da agitação térmica promoveu o processo de agregação deste poluente têxtil, levando a valores mais elevados de  $n_{AM}$ . Também observou-se uma relação inversa entre a densidade do local de adsorção e o número de moléculas de corante adsorvidas por sítio de ligação, sendo influenciado pela temperatura da solução aquosa. Geralmente, o fenômeno de agregação de moléculas pode dificultar a interação entre adsorbatos e os locais de adsorção disponíveis, podendo resultar numa diminuição da densidade de locais de adsorção.
- (b) Parâmetro  $N_{II}$ : os valores de  $N_{II}$  variaram de 2,49 a 3,29 para o filme de *Spirulina* sp. e de 5,26 a 3,48 para a blenda, respectivamente. Com base nestes resultados, pode-se deduzir que a adsorção das moléculas do corante azul de metileno ocorreu principalmente através da formação de 2 a 5 camadas de moléculas de adsorbato, que variaram dependendo da temperatura.
- (c) Parâmetro  $Q_s$ : a temperatura da solução aquosa causou uma redução na capacidade de saturação de adsorção do filme de *Spirulina* sp., enquanto o efeito contrário foi observado para a blenda. Isto sugere que o mecanismo de ligação das moléculas do corante nos bioadsorventes estudados foram notavelmente afetados pelos parâmetros estéricos  $n_{MB}$  e  $D_{as}$ . Desta forma, a quantidade de corante adsorvida na superfície do filme de *Spirulina* sp. é influenciada pela densidade do local de adsorção, enquanto a capacidade de adsorção da blenda é governada pelo número de moléculas adsorvidas por local de ligação.

(d) Cálculo da energia de adsorção: as energias de interação entre as moléculas de azul de metileno e os bioadsorventes foram inferiores a  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$ , indicando que este processo de adsorção foi governado principalmente por forças físicas (XUE et al., 2022). De acordo com a natureza química dos bioadsorventes e da molécula do corante, pode-se esperar que forças de *van der Waals* e ligações de hidrogênio possam estar envolvidas no mecanismo de adsorção destes sistemas. Esta análise se associa com estudos anteriores sobre a adsorção de moléculas de azul de metileno, indicando que as interações físicas desempenham um papel importante no mecanismo de adsorção (ALVES et al., 2020). Ressalta-se também que os valores de energia de interação associados à ligação entre o adsorbato e a superfície dos bioadsorventes foram superiores aos valores de energia das camadas subsequentes. O baixo valor energético para as interações moleculares entre as moléculas do corante pode fornecer uma explicação do impacto da temperatura da solução aquosa no adsorbato e da formação de camadas na superfície dos adsorventes testados.

## 6. CONCLUSÕES

---

Neste trabalho foram desenvolvidos filmes e blenda bioadsorventes a partir de quitosana e *Spirulina* sp. Os bioadsorventes foram aplicados na remoção dos íons Cr(VI) e Pb(II), e dos corantes amarelo tartrazina e azul de metileno, de soluções aquosas através da operação de bioadsorção. O potencial bioadsorvente e o comportamento dos filmes foram analisados através do estudo do efeito do pH, da cinética, do equilíbrio e da termodinâmica da adsorção, para os contaminantes.

A análise dos bioadsorventes permitiu identificar grupamentos funcionais com potenciais sítios de bioadsorção, tanto da quitosana quanto da *Spirulina* sp. Também se observou que as propriedades térmicas, a morfologia da superfície e a cristalinidade de cada filme foram alteradas na elaboração da blenda, porém ficou evidenciada a boa agregação da quitosana com a *Spirulina* sp.

Com relação à bioadsorção dos íons metálicos, o filme de *Spirulina* sp. apresentou as maiores capacidades de bioadsorção para os íons Cr(VI) e Pb(II), de 42,7 mg g<sup>-1</sup> e 35,6 mg g<sup>-1</sup> nos pH 2 e 10, respectivamente; enquanto a blenda apresentou valores semelhantes, com valores de 35,8 mg g<sup>-1</sup> e 31,6 mg g<sup>-1</sup> para os íons Cr(VI) e Pb(II) nos pH 2 e 10, respectivamente. Já o filme de quitosana apresentou baixas capacidades de bioadsorção para ambos os íons, porém promoveu um aumento na resistência mecânica da blenda. A cinética de adsorção do Cr(VI) foi gradual, atingindo a máxima capacidade de bioadsorção no tempo de 180 min, sendo o modelo de Elovich o mais ajustável aos dados experimentais. Para o íon Pb(II), a máxima capacidade de adsorção foi atingida em 40 min, sendo o modelo de pseudosegunda ordem o mais adequado aos dados cinéticos experimentais. O modelo de isoterma de Langmuir apresentou os melhores parâmetros para os dados experimentais de isotermas para o íon Pb(II), sendo que o aumento da temperatura diminuiu a capacidade de bioadsorção dos filmes. Além disso, os parâmetros termodinâmicos obtidos indicam que a bioadsorção do íon Pb(II) é espontânea e energeticamente favorável, exotérmica e apresenta redução na entropia da interface sólido líquido após a bioadsorção.

Com relação aos corantes, através do estudo do efeito de pH verificou-se que a bioadsorção do corante aniônico amarelo tartrazina foi favorecida em pH 4, enquanto a bioadsorção do corante catiônico azul de metileno foi favorecida em pH 8. Nos ensaios

cinéticos observou-se que o filme de quitosana foi o mais eficiente na remoção do amarelo tartrazina, enquanto o filme de *Spirulina* sp. foi o mais eficiente para o azul de metileno. Já a blenda apresentou capacidades de bioadsorção satisfatórias para todos os corantes. Os resultados cinéticos demonstraram que o modelo de Elovich foi o mais adequado para representar a bioadsorção devido aos bons resultados dos coeficientes de determinação ( $R^2 > 0,95$ ) e erro relativo médio ( $ERM < 10\%$ ). O modelo da isoterma de Langmuir apresentou os melhores ajustes aos pontos obtidos experimentalmente para a bioadsorção do corante amarelo tartrazina. Os valores de  $q_m$  foram influenciados inversamente proporcional pela temperatura, nas suas melhores condições experimentais, confirmando que a bioadsorção foi favorecida pela diminuição da temperatura. Já para o corante azul de metileno, o modelo da isoterma de Freundlich apresentou os melhores ajustes aos pontos obtidos experimentalmente, sendo que para a bioadsorção pelo filme de *Spirulina* sp., o aumento da temperatura diminuiu a capacidade de bioadsorção, enquanto a bioadsorção pela blenda o aumento da temperatura influencia diretamente no aumento da capacidade de bioadsorção. Os dados termodinâmicos indicaram que as bioadsorções ocorreram de forma favorável e espontânea para ambos os corantes. Além disso, todas as bioadsorções foram exotérmicas, exceto para o azul de metileno pela blenda que foi endotérmico.

Os resultados demonstram que a blenda de quitosana/*Spirulina* sp. apresentou características adequadas como bioadsorvente para a remoção de corantes aniônicos e catiônicos, assim como para a remoção de íons metálicos, obtendo capacidades de bioadsorção satisfatórias para todos os experimentos. Além disso, manteve sua integridade física em todos os ensaios, possibilitando sua posterior reutilização como bioadsorvente.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

---

A.O.A.C. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. **Official Analytical Chemists**, 16th ed. Washington, DC, 1995.

ACEVEDO, B.; ROCHA, R. P.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L.; BARRIOCANAL, C. Adsorption of dyes by ACs prepared from waste tyre reinforcing fibre. Effect of texture, surface chemistry and pH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 459, p. 189-198, 2015.

AHMAD, M.; USMAN, A. R.; LEE, S. S.; KIM, S. C.; JOO, J. H.; YANG, J. E.; OK, Y. S. Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> from aqueous solutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, p. 198-204, 2012.

AKSU, Z.; TEZER, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 1347-1361, 2005.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEN, M.A.M.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N. Effect of Carbon Surface Chemistry on the Removal of Reactive Dyes from Textile Effluent. **Water Research**, v. 34, p. 927-935, 2000.

ALLEN, S.J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P.A. Comparison of Optimized Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Kudzu. **Bioresource Technology**, v. 88 p. 143-152, 2008.

ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1990. 339p.

ALMEIDA, L. S.; STREIT, N.; COSTA, D.; SEUS, E. R.; ANDRADE, C. F. F.; PEREIRA, C. M. P.; COLEPICOLO, P.; DIAS, D. Systematic evaluation of sample preparation method for simultaneous voltammetric determination of Zn, Cd, Pb, and Cu in macroalgae. **Journal of Applied Phycology**, v. 29, p. 595-605, 2017.

ALVES, D.C.S.; COSEGLIO, B.B.; PINTO, L. A.A.; CADAVAL JR, T.R.S. Development of *Spirulina*/chitosan foam adsorbent for phenol adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, v. 309, p. 113256, 2020.

AL-WAKEEL, K. Z.; EL MONEM, H. A.; KHALIL, M. M. H. Removal of divalent manganese from aqueous solution using glycine modified chitosan resin. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 179-186, 2015.

ANNADURAI, G.; LING, L.Y.; LEE, J.F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 337-346, 2008.

ANSER, M.K.; HANIF, I.; VO, X.V.; ALHARTHI, M. The long-run and short-run influence of environmental pollution, energy consumption, and economic activities on health quality in emerging countries. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 32518–32532, 2020.

ANTONINO, N. A. **Otimização do processo de obtenção de quitina e quitosana de exoesqueletos de camarões oriundo da indústria pesqueira paraibana.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Química – Universidade Federal da Paraibana, João Pessoa, 2007.

AOUAINI, F.; DHAOUADI, F.; SELLAOUI, L.; BADAWI, M.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; LAMINE, A. B. Using an enhanced multilayer model to analyze the performance of nickel alginate/graphene oxide aerogel, nickel alginate aerogel/activated carbon, and activated carbon in the adsorption of a textile dye pollutant. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, 2022.

ARMAGAN, B.; TURAN, M.; ÇELIK, M.S. Equilibrium Studies on the Adsorption of Reactive Azo Dyes Into Zeolite. **Desalination**, v. 170, p. 33-39, 2004.

ASGHER, M.; BHATTI, H. N. Evaluation of thermodynamics and effect of chemical treatments on sorption potential of citrus waste biomass for removal of anionic dyes from aqueous solutions. **Ecological Engineering**, v. 38, p. 79-85, 2012.

ASSIS, O. B. G.; SILVA, V. L. Caracterização estrutural e da capacidade de absorção de água em filmes finos de quitosana processados em diversas concentrações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 223-228, 2003.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for tensile properties on thin plastic sheeting. **Método ASTM D00882–00**. In: ASTM annual book of ASTM standards, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 2000.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for lead**. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2007.

AYODHYA, D. Recent progress on detection of bivalent, trivalent, and hexavalent toxic heavy metal ions in water using metallic nanoparticles: A review. **Results in Chemistry**, v. 5, p. 100874, 2023.

BAIG, U.; FAIZAN, M.; SAJID, M. Effective removal of hazardous pollutants from water and deactivation of water-borne pathogens using multifunctional synthetic adsorbent materials: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 302, p. 126735, 2021.

BANO, A.; BANO, A.; HUSSAIN, J.; AKBAR, A.; MEHMOOD, K.; ANWAR, M.; HASNI, M. S.; ULLAH, S.; SAJID, S.; ALI, I. Biosorption of heavy metals by obligate halophilic fungi. **Chemosphere**, v. 199, p. 218–222, 2018.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: Fundamentals and Applications**. 2. ed. Nova York: John Wiley & SONS, INC, 2001.

BATISTA, L. M.; ROSA, C. A.; PINTO, L. A. A. Diffusive model with variable effective diffusivity considering shrinkage in thin layer drying of chitosan. **Journal Food Engineering**, v. 81, p. 127-132, 2007.

BELLO, K.; SAROJINI, B. K.; NARAYANA, B.; RAO, A.; BYRAPPA, K. A study on adsorption behavior of newly synthesized banana pseudo-stem derived superabsorbent hydrogels for cationic and anionic dye removal from effluents. **Carbohydrate polymers**, v. 181, p. 605-615, 2018.

BENKHAYA, S.; M' RABET, S.; EL HARFI, A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, p. 107891, 2020.

BHATNAGAR, A.; MINOCHA, A.K.; PUDASAINEE, D.; CHUNG, H.; KIM, S.; KIM, H.; LEE, G.; MIN, B.; JEON, B. Vanadium removal from water by waste metal sludge and cement immobilization. **Chemical Engineering Journal**. v. 144, p. 197-204, 2008.

BLÁZQUEZ, G.; CALERO, M.; HERNÁINZ, F.; TENORIO, G.; MARTÍN-LARA, M. A. Equilibrium biosorption of lead (II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 615- 622, 2010.

BOURAS, H. D. et al. Biosorption characteristics of methylene blue dye by two fungal biomasses. **International Journal of Environmental Studies**, v. 78, n. 3, p. 365-381, 2021.

BRASIL, ANVISA. **Informe técnico nº 30**, de 24 de Julho de 2007.

BRASIL, ANVISA. **Resolução nº 382 a 388** de 9 de agosto de 1999.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 430/2011**, de 13 de Maio de 2011.

CADAVAL, JR. T. R. S.; DOTTO, G. L.; SEUS, E. R.; MIRLEAN, N.; PINTO, L. A. A. Vanadium removal from aqueous solutions by adsorption onto chitosan films. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, p. 16583-16591, 2016.

CAMPANA FILHO, S. P.; SIGNINI, R. Efeito de aditivos na desacetilação de quitina. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 4, 2001.

CARDOSO, N. F. **Remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos utilizando casca de pinhão in natura e carbonizada como adsorvente**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre-RS, 2010.

CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; BACH, M. V.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A.; CALVETE, T. Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial

activated carbon as adsorbents for the removal of reactive red 120 dye from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 241-242, p. 146-153, 2012.

ÇELEKLI, A.; YAVUZATMACA, M.; BEYAZÇIÇEK, E.; BOZKURT, H. Effect of initial reactive red 120 concentrations on the biomass production and dye uptake by *Spirulina platensis*. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 18, p. 994-998 2009.

ÇELEKLI, A.; YAVUZATMACA, M.; BOZKURT, H. An eco-friendly process: Predictive modeling of copper adsorption from aqueous solution on *Spirulina platensis*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, n. 1-3, p.123-129, 2010.

CETESB. Chumbo e seus compostos. **CETESB – Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental**, São Paulo, 2022a. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/wpcontent/uploads/sites/24/2022/02/Chumbo.pdf> >.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, p. 1273-1335, 1998.

CHAUDHURIA, H.; DASHA, S.; GHORAIB, S.; PAL, S.; SARKAR, A. SBA-16: Application for the removal of neutral, cationic, and anionic dyes from aqueous médium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 157-166, 2016.

CHEUNG, R. C. F.; NG, T. B.; WONG, J. H.; CHAN, W. Y. Chitosan: an update on potential biomedical and pharmaceutical applications. **Marine Drugs**, v. 13, p.5 156-5186, 2015.

CHEUNG, W. H.; SZETO, Y. S.; MCKAY, G. Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nano particles. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1143-1148, 2009.

CHO, D. W.; JEON, B. H.; CHON, C. M.; SCHWARTZ, F. W.; JEONG, Y.; SONG, H. Magnetic chitosan composite for adsorption of cationic and anionic dyes in aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 60-66, 2015.

CHOWDHURY, S.; CHAKRABORTY, S.; SAHA, P. Biosorption of basic green 4 from aqueous solution by *Ananas comosus* (pineapple) leaf powder. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 84, p. 520-527, 2011.

CHOWDHURY, S.; MAZUMDER, M.A.J.; AL-ATTAS, O.; HUSAIN, T. Heavy metals in drinking water: occurrences, implications, and future needs in developing countries. **Science of The Total Environment**, v. 569-570, p. 476-488, 2016.

CONAMA - Resolução 357/05 – **Classificação de Corpos de Água e Padrões de Lançamento**, 2005.

CONSTANT, P. B. L.; STRINGHETA, P. C.; SANDI, D. Corantes alimentícios. **Boletim da CEPPA**, v. 20, p. 203-220, 2002.

COUTINHO, F.M.B.; MELLO, I.L.; MARIA, L.C.S. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, v. 13, p. 01–13, 2003.

CREMASCO, M. A. **Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidomecânicos**. 4 ed. São Paulo: BLUCHER, p. 423, 2012.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1061-1085, 2006.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress Polymer Science**, v. 30, p. 38-70, 2005.

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.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A., OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, p. 433-437, 2005.

DANESHVAR, E.; KOUSHA, M.; JOKAR, M.; KOUTAHZADEH, N.; GUIBAL, E. Acidic dye biosorption onto marine brown macroalgae: Isotherms, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 204-206, p. 225-234, 2012.

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.

DENAVI, G.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; ANON, M. C.; SOBRAL, P. J. A.; MAURI, A. N.; MENEGALLI, F. C. Effects of drying conditions on some physical properties of soy protein films. **Journal of Food Engineering**, v. 90, p. 341-349, 2009.

DENAVI, G.; TAPIA-BLÁCIDO, D.R.; ANON, M.C.; SOBRA, P.J.A.; MAURI, A.N.; MENEGALLI, F.C. Effects of drying conditions on some physical properties of soy protein films. **Journal of Food Engineering**, v. 90, p. 341-349, 2009.

DESMORIEUX, H.; NADÈGE, D. Convective drying of *Spirulina* in thin layer. **Journal Food Engineering**, v. 66, p. 497-503, 2005.

DHAOUADI, F.; AOUAINI, F.; AL-ESSA, L. A.; KHEMIRI, N.; ERTO, A.; LAMINE, A. B.; Elimination of aspirin and paracetamol from aqueous media using Fe/N-CNT/ $\beta$ 371 cyclodextrin nanocomposite polymers: theoretical comparative survey via advanced physical models, **RSC Advances**, v. 13, p. 15132-15140, 2023.

DOTTO, G. L.; BURIOL, C.; PINTO, L. A. A. Diffusional mass transfer model for the adsorption of food dyes on chitosan films. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, p. 2324-2332, 2014.

DOTTO, G. L.; CADAVAL, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Preparation of bionanoparticles derived from *Spirulina platensis* and its application for Cr (VI) removal from aqueous solutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, p. 1925-1930, 2012.

DOTTO, G. L.; ESQUERDO, V. M.; VIEIRA, M. L. V.; PINTO, L. A. A. Optimization and kinetic analysis of food dyes biosorption by *Spirulina platensis*. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 91, p. 234-241, 2012c.

DOTTO, G. L.; LIMA, E.C.; PINTO, L. A. A. Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. **Bioresource Technology**, p. 103, v. 123-130, 2012b.

DOTTO, G. L.; MOURA, J. M.; CADAVAL, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, p. 8-16, 2013b.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, p. 164-170, 2011d.

DOTTO, G. L.; SOUZA, V. C.; MOURA, J. M.; MOURA, C. M.; PINTO, L. A. A. Influence of drying techniques on the characteristics of chitosan and the quality of biopolymer films. **Drying Technology**, v. 29, p. 1784-1791, 2011b.

DOTTO, G. L.; SOUZA, V. C.; PINTO, L. A. A. Drying of chitosan in a spouted bed: The influences of temperature and equipment geometry in powder quality. **LWT—Food Science and Technology**, v. 44, p. 1786-1792, 2011c.

DOTTO, G. L.; T CADAVAL, R. S.; PINTO, L. A. A. Use of *Spirulina platensis* micro and nanoparticles for the removal synthetic dye from aqueous solutions by biosorption. **Process Biochemistry**, v. 47, p. 1335-1343, 2012a.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; ESQUERDO, V. M.; PINTO, L. A. A. Equilibrium and thermodynamics of azo dyes biosorption onto *Spirulina platensis*. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, p. 13-21, 2013a.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. V.; ESQUERDO, V. M.; PINTO, L. A. A. Biossorção de azo corantes utilizando *Spirulina platensis*: equilíbrio e termodinâmica. In: **VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada**, 2011. Salvador. Anais do VI CBTERM, Salvador: UFA, 2011a, p.1-9.

DUBEY, S.; UPADHYAY, S.N.; SHARMA, Y.C. Optimization of removal of Cr by  $\gamma$ -alumina nano-adsorbent using response surface methodology. **Ecological Engineering**, v. 97, p. 272-283, 2016.

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

ELWAKEEL, K. Z. Removal of reactive black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 383-392, 2009.

EMMANUEL, E.; PIERRE, M.G.; PERRODIN, Y. Groundwater contamination by microbiological and chemical substances released from hospital wastewater: Health risk assessment for drinking water consumers. **Environment international**, v. 35, p. 718-726, 2009.

EZE, V.C.; VELASQUEZ-ORTA, S.B.; HERNÁNDEZ-GARCÍA, A.; MONJE-RAMÍREZ, I.; ORTALEDESMA, M.T. Kinetic modelling of microalgae cultivation for wastewater treatment and carbon dioxide sequestration. **Algal Research**, v. 32, p. 131–141, 2018.

FAJARDO, A. R.; LOPES, L. C.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Development and application of chitosan/poly (vinyl alcohol) films for removal and recovery of Pb(II). **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 253-260, 2012.

FEDOR, K. *Arthrospira platensis*. Retrieved from website: < [http://bioweb.uwlax.edu/bio203/2011/fedor\\_kara/](http://bioweb.uwlax.edu/bio203/2011/fedor_kara/) >, 2011.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. **Environment International**, v. 30, p. 953-971, 2004.

FOUST, S. A.; WENZEL, A.; LUMP, W. C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B. L. **Princípios das Operações Unitárias**. 2 Ed., Rio de Janeiro: LTC–Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, 1982.

FRUMHOFF, P.C.; HEEDE, R.; ORESKES, N. The climate responsibilities of industrial carbon producers, **Climatic Change**, v. 132, p. 157–171, 2015.

GALDEANO, M. C.; GROSSMANN, M. V. E.; BELLO–PEREZ, L. A.; GARCIA, M. A. ZAMUDIO–FLORES, P. B. Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch. **Materials Science and Engineering**, v. 29, p. 492-498, 2009.

GAN, W.; SHANG, X.; LI, X.H.; ZHANG, J.; FU, X. Achieving high adsorption capacity and ultrafast removal of methylene blue and Pb<sup>2+</sup> by graphene-like TiO<sub>2</sub>@C. **Colloids**

**and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 561, p. 218-225, 2019.

GAO, C.; YU, X.Y.; XIONG, S.Q.; LIU, J.H.; HUANG, X.J. Electrochemical detection of arsenic (III) completely free from noble metal: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microspheres-room temperature ionic liquid composite showing better performance than gold. **Analytical chemistry**, v. 85, p. 2673-2680, 2013.

GONÇALVES, J. O.; DUARTE, D. A.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Use of chitosan with different deacetylation degrees for the adsorption of food dyes in a binary system. **Clean-Soil, Air, Water**, v. 42, p. 1-8, 2013.

GRABARCZYK, M. Simultaneous extraction and catalytic adsorptive stripping voltammetric measurement of Cr(VI) in solid samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p.491-498, 2008.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Revisão: corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23 (1), 2000.

GUERRA, D. L.; AIROLDI, C.; LEMOS, V. P.; ANGÉLICA, R. S.; VIANA, R. R. Aplicação de Zr/Ti-PILC no processo de adsorção de Cu(II), Co(II) e Ni (II) utilizando modelos físico-químicos de adsorção e termodinâmica do processo. **Química Nova**, v. 31, p. 353-359, 2008.

GUIBAL, E. Interactions of metals ions with chitosan-based sorbents: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 43-74, 2004.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal- A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313-2342, 2009.

HENRIKSON, R. Microalga *Spirulina* superalimento del futuro. **Ediciones Urano**, 1994.

HU, G.; CHEM, J.; GAO, J. Preparation and characteristics of oxidized potato starch films. **Carbohydrate Polymer**, v. 76, p. 2910-2918, 2009.

IBRAHIM, W. M.; HASSAN, A. F.; AZAB, Y. A. Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution by *Ulva lactuca* activated carbon. **Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 3, p. 241–249, 2016.

INYANG, M.; GAO, B.; YAO, Y.; XUE, Y.; ZIMMERMAN, A.; MOSA, A.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; OK, Y.S.; CAO, X. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 4, p. 46, 2015.

JAN, A.T.; AZAM, M.; SIDDIQUI, K.; ALI, A.; CHOI, I.; HAQ, Q.M.R. Heavy metals and human health: mechanistic insight into toxicity and counter defense system of antioxidants. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, p. 29592–29630, 2015.

JIANG, X.; CHEN, L.; ZHONG, W. A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, p. 457- 463, 2003.

JORDÃO, C. P.; SILVA, A. C.; PEREIRA, J. L.; BRUNE, W. Contaminação por cromo de águas de rios provenientes de curtumes em Minas Gerais. **Química Nova**. v.22, p. 47-52, 1999.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Sciences**, v.4, p. 22-26, 2012.

KARACA, S.; GÜRSCS, A.; BAYRAK, R. Effect of some pre-treatments on the adsorption of methylene blue by Balkaya lignite. **Energy Conversion and Management**, v. 45, p. 1693-1704, 2004.

KARBOWIAK, T.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A. Influence of thermal process on structure and functional properties of emulsion–base edible films. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 879-888, 2007.

KATAKI, S.; CHATTERJEE, S.; VAIRALE, M. G.; SHARMA, S.; DWIVEDI, S. K. Concerns and strategies for wastewater treatment during COVID-19 pandemic to stop

plausible transmission. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 164, p. 105156, 2021.

KHAN, I, et al. Review on methylene blue: its properties, uses, toxicity and photodegradation. **Water**, v. 14, n. 2, p. 242, 2022.

KUMAR, M.N.R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, v. 46, p. 1-27, 2000.

KUMAR, V.; ROUSHAN, K.T.; PANKAJ, K. Assessment of heavy metals uptake by cauliflower (*Brassica oleracea* var. botrytis) grown in integrated industrial effluent irrigated soils: A prediction modeling study. **Scientia horticultrae**, v. 257, p. 108682, 2019.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

LARROSA, A. P. Q., SCHONS, A. C., POHNDORF, R. S., ROCHA, S. F., PINTO, L. A. A. Physicochemical, biochemical, and thermal properties of *Arthrospira* (*Spirulina*) biomass dried in spouted bed at different conditions. **Journal of Applied Phycology**, v. 30, p. 1019-1029, 2018a.

LARROSA, A. P. Q.; CAMARA, Á. S.; MOURA, J. M.; PINTO, L. A. A. *Spirulina* sp. biomass dried/disrupted by different methods and their application in biofilms production. **Food Science and Biotechnology**, v. 27, p. 1659-1665, 2018b.

LI, F.; WANG, J.; LAI, Y.; WU, C.; SUN, S.; HE, Y.; MA, H. Ultrasensitive and selective detection of copper (II) and mercury (II) ions by dye-coded silver nanoparticle-based SERS probes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 39, p. 82-87, 2013.

LIMA, I. S.; RIBEIRO, E. S.; AIROLDI, C. Emprego de quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico na adsorção de azul de metileno. **Química Nova**, v. 29, p. 501-506, 2006.

LIN, L.; LI, C.; YANG, W.; ZHAO, L.; LIU, M.; LI, J.C. Crittenden Spatial variations and periodic changes in heavy metals in surface water and sediments of the Three Gorges Reservoir. **China Chemosphere**, v. 240, p. 124837, 2020.

LIN, L.; YANG, H.; XU, X. Effects of water pollution on human health and disease heterogeneity: a review. **Frontiers in Environmental Science**, v. 10, p. 975, 2022.

LIU, T.; LI, Y.; DU, Q.; SUN, Y. JIAO, Y.; YANG, G.; WANG, Z.; XIA, Y.; ZHANG, W.; WANG, K.; ZHU, H.; WU, D. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 90, p. 197-203, 2012.

LIU, Y. Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated? **Journal of Chemical Engineering and Data**, v. 54, p. 1981-1985, 2009.

LÓPEZ-MALDONADO, E.A.; ZAVALA GARCÍA, O.G.; ESCOBEDO, K.C.; OROPEZA-GUZMAN, M.T. Evaluation of the chelating performance of biopolyelectrolyte green complexes (NIBPEGCs) for wastewater treatment from the metal finishing industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 335, p. 18-27, 2017.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros–determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E–papers serviços editoriais, 2001.

MAHMOODI, N.M. Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of dye removal using alginate in binary systems. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, p. 2802– 2811, 2011.

MAHMOODI, N.M.; HAYATI, B.; ARAMI, M. Textile Dye Removal from Single and Ternary Systems Using Date Stones: Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Studies. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, p. 4638-4649, 2010.

MANEECHAKR, P.; KARNJANAKOM, S. Adsorption behaviour of Fe(II) and Cr(VI) on activated carbon: Surface chemistry, isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 106, p. 104-112, 2017.

MARIN-MORALES, M.; VENTURA-CAMARGO, B. Azo dyes: characterization and toxicity A review. **Textiles and Light Industrial Science and Technology**, v. 2, p. 85-103, 2013.

MARTINI, B.K.; DANIEL, T.G.; CORAZZA, M.Z.; DE CARVALHO, A.E. Methyl orange and tartrazine yellow adsorption on activated carbon prepared from boiler residue: Kinetics, isotherms, thermodynamics studies and material characterization. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 6669-6679, 2018.

MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters, **CRC Press**, p. 137–139, 1996.

MEINICKE, R. M. **Estudo da produção de pigmentos por *Monascus ruber* CCT 3802 utilizando glicerol como substrato em cultivo submerso**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis-SC, 2008.

MILLER, D.J.; DREYER, D.R.; BIELAWSKI, C.W.; PAUL, D.R.; FREEMAN, B.D. Surface modification of water purification membranes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 56, p. 4662-4711, 2017.

MILONJIC, S. K. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 72, p. 1363-1367, 2007.

MOHAN, D.; PITTMAN Jr. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri and hexavalent chromium from water. **Journal Hazardous Materials**, v. 137, p. 762-811, 2006.

MORAIS, M. G.; REICHERT, C. C.; DALCATON, F.; DURANE, A. J.; MARINS, L. F.; COSTA, J. A. V. Isolation and characterization of a new *Arthrospira* strain. **Zeitschrift fur Naturforschung**, v. 63, p. 144-150, 2008.

MOURA, C. M. **Avaliação da reação de desacetilação da quitina e estudo da secagem de pellets de quitosana para a aplicação em filmes poliméricos**. 2008.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Ciência de Alimentos), Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande, 2008.

MOURA, C. M.; MOURA, J. M.; SOARES, N. M.; PINTO, L. A. A. Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: Used to produce biofilm. **Chemical Engineering and Processing**, v. 50, p. 351-355, 2011.

MOURA, J. M.; FARIAS, B. S.; RODRIGUES, D. A. S., MOURA, C. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Preparation of chitosan with different characteristics and its application for biofilms production. **Journal Polymer Environment**, v. 23, p. 470-477, 2015.

MOURA, J. M.; GRÜNDMANN, D. D. R.; CADAVAL, T. R. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Comparison of chitosan with different physical forms to remove Reactive Black 5 from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 2259-2267, 2016.

MUZZARELLI, C.; STANIC, V.; GOBBI, L.; TOSI, G.; MUZZARELLI, R. A. A. Spraydrying of solutions containing chitosan together with polyuronans and characterization of the microspheres. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, p. 73-82, 2004.

NETTLES, D. L.; ELDER, S. H.; GILBERT, J. A. Potential use of chitosan as a cell scaffold material for cartilage tissue engineering. **Tissue Engineering**, v. 8, p. 1009-1016, 2002.

OHLWEILER, O. A. **Química Inorgânica**. vol. II, São Paulo/SP: Edgard Blücher LTDA, 1973.

OKAFOR, C.C; MADU, C.N.; AJAERO, C.C.; IBEKWE, J. C.; NZEKWE, C.A.; OKAFOR, C.C.; NZEKWE, C.A. Sustainable management of textile and clothing. **Clean Technologies and Recycling**, v. 1, p. 70-87, 2021.

OLIVEIRA, E. G. **Secagem de *Spirulina platensis*: Análise das técnicas de leito de jorro e camada delgada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos). Departamento de Química. Fundação Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande – RS, 2006.

OLIVEIRA, E. G.; ROSA, G.S.; MORAES, M.A.; PINTO, L.A.A. Characterization of thin layer drying of *Spirulina platensis* utilizing perpendicular air flow. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1297-1303, 2009.

OMS: **Organização Mundial da Saúde**, 1998.

OMS: **Organização Mundial da Saúde**, 2019.

OVCHINNIKOV, O.V.; EVTUKHOVA, A.V.; KONDRATENKO, T.S.; SMIRNOV, M.S.; KHOKHLOV, V.Y.; ERINA, O.V. Manifestation of intermolecular interactions in FTIR spectra of methylene blue molecules. **Vibrational Spectroscopy**, v. 86, p. 181-189, 2016.

PANDEY, A.; SINGH, P.; IYENGAR, L. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. **International Biodeterioration e Biodegradation**, v. 59, p. 73-84, 2007.

PARNIAKOV, O.; APICELLA, E.; KOUBAA, M.; BARBA, F.J.; GRIMI, N.; LEOVKA, N.; PATARO, G.; FERRARI, G.; VOROBIEV, E. Ultrasound-assisted green solvent extraction of high-added value compounds from microalgae *Nannochloropsis* spp. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 262-267, 2015.

PICCIN, J. S.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of FD&C Red n° 40 by chitosan: Isotherms analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 95, p. 16-20, 2009.

POON, L. L.; WILSON, D.; HEADLEY, J. V. Chitosan–glutaraldehyde copolymers and their sorption properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 109, p. 92-101, 2014.

PRADO, M.A.; GODOY, H.T. Corantes Artificiais em Alimentos. **Alimentos e Nutrição**, v.14, p.237-250, 2003.

PRASHANTH, K. V. H.; THARANATHAN, R. N. Chitin/chitosan: Modifications and their unlimited application potential: An overview. **Food Science & Technology**, v. 18, p. 117- 131, 2007.

QIAO, D.; WANG, G.; LI, X.; WANG, S.; ZHAO, Y. Pollution, sources and environmental risk assessment of heavy metals in the surface AMD water, sediments and surface soils around unexploited Rona Cu deposit, Tibet, China. **Chemosphere**, v. 248, p. 125988., 2020.

QIU, H.; PAN, L. L.; ZHANG, Q. J.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal Zhejiang University Science**, v. 10, p. 716-724, 2009.

RAMACHANDRA, T. V.; AHALYA, N.; KANAMADI, R. D. Biosorption: Techniques and Mechanisms. CES, **Technical Report**, v. 110, p. 1–91, 2007. Disponível em <http://www.ces.iisc.ernet.in>

RAZZAK, S.A.; FAROOQUE, M.O.; ALSHEIKH, Z.; ALSHEIKHMOHAMAD, L.; ALKUROUD, D.; ALFAYEZ, A.; HOSSAIN, M. M. A comprehensive review on conventional and biological-driven heavy metals removal from industrial wastewater. **Environmental Advances**, v.7, p. 100168, 2022.

RAZZAK, S.A.; HOSSAIN, M.M.; LUCKY, R.A.; BASSI, A.S.; DE LASA, H. Integrated CO<sub>2</sub> capture, wastewater treatment and biofuel production by microalgae culturing—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 622–653, 2013.

RÊGO, T. V.; CADAVAL JR, T. R. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Statistical optimization, interaction analysis and desorption studies for the azo dyes adsorption onto chitosan films. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 411, p. 27-33, 2013.

RHIM, J. W.; NG, P. K. W. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 47, p. 411-433, 2007.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 603-632, 2006.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 603–632, 2006.

RIO GRANDE DO SUL. **Resolução CONSEMA 355/2017**, de 13 de julho de 2017.

RIVERO, S.; GARCÍA, M. A.; PINOTTI, A. Correlations between structural, barrier, thermal and mechanical properties of plasticized gelatin films. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 11, p. 369-375, 2010.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

ROSENBERG, E. Heavy metals in water: presence, removal and safety. **Johnson Matthey Technology Review**, v. 59, p. 293-297, 2015.

ROVINA, K.; PRABAKARAN, P.P.; SIDDIQUEE, S.; SHAARANI, S.M. Methods for the analysis of Sunset Yellow FCF (E110) in food and beverage products-a review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 85, p. 47-56, 2016.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley e Sons, 1984.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, p. 1-13, 2011.

SANTHOSH, C.; VELMURUGAN, V.; JACOB, G.; JEONG, S.K.; GRACE, A.N.; BHATNAGAR, A. Role of nanomaterials in water treatment applications: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 1116-1137, 2016.

SARANYA, K.; SUNDARAMANICKAM, A.; SHEKHAR, S.; MEENA, M.; SATHISHKUMAR, R. S.; BALASUBRAMANIAN, T. Biosorption of multi-heavy metals by coral associated phosphate solubilising bacteria *Cronobacter muytjensii* KSCAS2. **Journal of Environmental Management**, v. 222, p. 396-401, 2018.

SARATALE, R. G.; SARATALE, G. D.; CHANG, J. S.; GOVINDWAR, S. P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, p. 138-157, 2011.

SCHIAVO, D. A.; PEREZ, E. F.; KUBOTA, L. T. Estudo eletroquímico do azul de metileno adsorvido sobre sílica gel quimicamente modificada com óxido de nióbio. **Química Nova**, v. 23 (6), p. 832-834, 2000.

SCHIFER, T.S.; JUNIOR, S.B.; MONTANO, M.A.E. Aspectos toxicológicos do chumbo. **Revista Informa**, v. 17, p. 67-72, 2005.

SEKER, A.; SHAHWAN, T.; EROGLU, A.; YILMAZ, S.; DEMIREL, Z.; DALAY, M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead(II), cadmium(II) and nickel(II) ions on *Spirulina platensis*. **Journal Hazardous Materials**, v. 154, p. 973-980, 2008.

SELLAOUI, L.; GOMEZ-AVILES, A.; DHAOUADI, F.; BEDIA, J.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; RTIMI, S.; BELVER, C. Adsorption of emerging pollutants on lignin-based activated carbon: Analysis of adsorption mechanism via characterization, kinetics and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 452, p. 139399, 2023b.

SHELLHAMMER, T. H.; RHIM, J. W. Lipid-based films and coatings. **Innovations in Food Packaging**, p. 362-383, 2005.

SILVA, A. C.; CIUFFI, K. J.; NASSAR, E. J.; CALEFI, P. S.; DE FARIA, E. H. Adsorção do corante azul de metileno em Caulinita funcionalizada com βalanina. In: **Encontro Brasileiro sobre Adsorção**. Guarujá, 2014. Anais do X EBA, Garujá: SBPM, 2014.

SILVA, J. M.; FARIAS, B. S.; GRÜNDMANN, D. D. R.; CADAVAL, T. R. S.; MOURA, J. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Development of chitosan/*Spirulina* bio-blend films and its biosorption potential for dyes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, p. 1-8, 2016.

SINGHA, N.R.; MAHAPATRA, M.; KARMAKAR, M.; DUTTA, A.; MONDAL, H.; CHATTOPADHYAY, P. K. Synthesis of guar gum-g-(acrylic acid-co-acrylamide-co-3-acrylamido propanoic acid) IPN via in situ attachment of acrylamido propanoic acid for analyzing superadsorption mechanism of Pb (II)/Cd (II)/Cu (II)/MB/MV. **Polymer Chemistry**, v. 8, p. 6750-6777, 2017.

SIONKOWSKA, A. Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials. Review. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 1254-1276, 2011.

SKODRAS, G.; DIAMANTOPOULOU, I.; PANTOLEONTOS, G.; SAKELLAROPOULOS, G. P. Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor: **Review Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 1-13, 2008.

SOBRAL, P. J. DO A; OCUNO, D. Permeabilidade ao vapor de água de biofilmes à base de proteínas miofibrilares de carne. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 3, p. 11-16, 2000.

ŠOŠTARIĆ, T. D.; PETROVIĆ, M. S.; PASTOR, F. T.; LONČAREVIĆ, D. R.; PETROVIĆ, J. T.; MILOJKOVIĆ, J. V.; STOJANOVIĆ, M. D. Study of heavy metals biosorption on native and alkali-treated apricot shells and its application in wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 259, p. 340-349, 2018.

SOUSA, K.S.; FILHO, E.C.S.; AIROLDI, C. Ethylenesulfide as a useful agente for incorporation into the biopolymer chitosan in a solvent-free reaction for use in cation removal. **Carbohydrate Research**, v.344, p. 1716, 2009.

SOUZA, R. S.; MENEZES, M. S.; BARATA, T. Q. F. Tingimento têxtil: contextos e perspectivas dentro de uma produção mais limpa. In: **Simpósio de Design Sustentável**, 8., 2021, Curitiba. [S.L.], 202. p. 145-156.

SREELATHA, G.; AGEETHA, V.; PARMAR, J.; PADMAJA, P. Equilibrium and kinetic studies on reactive dye adsorption using palm shell powder (an agrowaste) and chitosan. **Journal Chemical Engineering Data**, v. 56, p. 35-42, 2011.

STARK, N.M.; MATUANA, L.M. Trends in sustainable biobased packaging materials: A mini review. **Materials Today Sustainability**, v. 15, p. 100084, 2021.

SUMALATHA, V.; AYODHYA, D. Fabrication and characterization of CuO nano-needles from thermal decomposition of Cu (II) metal complex: Fluorometric detection of antibiotics, antioxidant, and antimicrobial activities. **Results in Chemistry**, v. 5, p. 100821, 2023.

SUYATMA, N. E.; TIGHZERT, L.; COPINET, A.; COMA, V. Effects of hydrophilic plasticizers on mechanical, thermal, and surface properties of chitosan films. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 53, p. 3950-3957, 2005.

TAO, Y.; YE, L.; PAN, J.; WANG, Y.; TANG, B. Removal of Pb(II) from aqueous solution on chitosan/TiO<sub>2</sub> hybrid film. **Journal Hazardous Materials**, v. 161, p. 718-722, 2009.

TASSANAPUKDEE, Y.; PRAYONGPAN, P.; SONGSRIROTE, K. Removal of heavy metal ions from an aqueous solution by CS/PVA/PVP composite hydrogel synthesized using microwaved-assisted irradiation. **Environmental Technology & Innovation**, v. 24, p. 101898, 2021.

TCHOUNWOU, P.B.; YEDJOU, C.G.; PATLOLLA, A.K.; SUTTON, D.J. Heavy metal toxicity and the environment. **Molecular, Clinical and Environmental Toxicology**, v.101, p. 133–164, 2012.

TEO, S.H.; NG, C.H.; ISLAM, A.; ABDULKAREEM-ALSULTAN, G.; JOSEPH, C. G.; JANAUN, J.; AWUAL, M. R. Sustainable toxic dyes removal with advanced materials for clean water production: A comprehensive review. **Journal of Cleaner Production**, v. 332, p. 130039, 2022.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science and Technology**, v. 14, p. 71-78, 2003.

TOLAIMATE, A.; DESBRIERES, J.; RHAZI, M.; ALAGUI, A. Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico–chemical properties. **Polymer**, v. 44, n. 26, p. 7939-7952, 2003.

VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; IBRAHIM, M. H.; ABDULLAH, A. Z.; GHOLAMI, Z.; SALAMATINIA, B. Enhancing reactive blue 4 adsorption through chemical modification of chitosan with hexadecylamine and 3–aminopropyl triethoxysilane. **Journal of Water Process Engineering**, v. 15, p. 49-54, 2017.

VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; SALAMATINIA, B.; ABDULLAH, A. Z.; IBRAHIM, M. H.; TAN, K. B.; GHOLAMI, Z.; AMOUZGAR P. Application of chitosan and its derivatives as

adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p.115-30, 2014.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, p. 154-168, 2012.

VIDOTTI, E. C.; ROLLEMBERG, M. C. Espectrofotometria derivativa: Uma estratégia simples para a determinação simultânea de corantes em alimentos. **Química Nova**, v. 29(2), p. 230-233, 2006.

VONSHAK, A. **Spirulina platensis (Arthrospira) Physiology, cell-biology and biotechnology**. London: Taylor e Francis, 1997.

WAN MAZNAH, W. O.; AL-FAWWAZ, A.T.; SURIF, M. Biosorption of copper and zinc by immobilised and free algal biomass, and the effects of metal biosorption on the growth and cellular structure of *Chlorella* sp. and *Chlamydomonas* sp. isolated from rivers in Penang, Malaysia. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, p. 1386-1393, 2012.

WANG, C.C.; LI, J.R.; LV, X.L.; ZHANG, Y.Q.; GUO, G. Photocatalytic organic pollutants degradation in metaleorganic frameworks. **Energy & Environmental Science**, v. 7, p. 2831-2867, 2014.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. USA: VHC Publishers, 1994.

WANG, W.; WANG, J.; ZHAO, Y.; BAI, H.; HUANG, M.; ZHANG, T.; SONG, S. High-performance two-dimensional montmorillonite supported-poly (acrylamide-co-acrylic acid) hydrogel for dye removal. **Environmental Pollution**, v. 257, p. 113574, 2020.

WANG, W.; ZHAO, Y.; BAI, H.; ZHANG, T.; IBARRA-GALVAN, V.; SONG, S. Methylene blue removal from water using the hydrogel beads of poly (vinyl alcohol)-sodium alginate-chitosan-montmorillonite. **Carbohydrate polymers**, v. 198, p. 518-528, 2018.

WANG, W.; ZHAO, Y.; YI, H.; CHEN, T.; KANG, S.; ZHANG, T.; SONG, S. Pb (II) removal from water using porous hydrogel of chitosan-2D montmorillonite. **International journal of biological macromolecules**, v. 128, p. 85-93, 2019.

WANNGAH, W.S.; TEONG, L.C.; HANAFIAH, M.A.K.M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v.83, p.1446-1456, 2011.

WENG, C. H., Modeling Pb(II) adsorption onto sandy loam soil. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 272, p. 262-270, 2004.

WESKA, R. F.; MOURA, J. M.; BATISTA, L. M.; RIZZI, J.; PINTO, L. A. A. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 749-753, 2007.

WU, F. C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**. v. 150, p. 366-373, 2009.

XING, Y.; MENG, M.; XUE, H.; ZHANG, T.; YIN, Y.; XI, R. Development of a polyclonal antibody-based enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) for detection of Sunset Yellow FCF in food samples. **Talanta**, v. 99, p. 125-131, 2012.

XU, C.; CHENG, D.; GAO, B.; YIN, Z.; YUE, Q.; ZHAO, X. Preparation and characterization of  $\beta$ -FeOOH-coated sand and its adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v.6, p. 455-462, 2012.

XUE, H.; WANG, X.; XU, Q.; DHAOUADI, F.; SELLAOUI, L.; SELIEM, M. K.; BEN LAMINE, A.; BELMABROUK, H.; BAJAHZAR, A.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; LI, Z.; LI, Q. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on activated carbons and composite prepared from an agricultural waste biomass: A comparative study by experimental and advanced modeling analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 430, p. 132801, 2022.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, p. 61-64, 2001.

ZAREIPOUR, R.F.; MOHAMMADI, R. Fast adsorption of chromium (VI) ions from synthetic sewage using bentonite and bentonite/bio-coal composite: a comparative study **Materials Research Express**, v. 6, p. 15, 2019.

ZHANG, H.; NEAU, S. H. In vitro degradation of chitosan by a commercial enzyme preparation: Effect of molecular weight and degree of deacetylation. **Biomaterials**, v. 22, p. 1653-1658, 2001.

ZHANG, Y.; LI, Y.; LI, J.; SHENG, G.; ZHANG, Y.; ZHENG, X. Enhanced Cr (VI) removal by using the mixture of pillared bentonite and zero-valent iron. **Chemical Engineering Journal**, v. 15, p. 243-249, 2012.

ZHANG, Z.; ZHANG Z.; MENENDEZ, Y.J.A.; NIU, H.; PENG, J.; ZHANG L.; GUO S. Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 2569-2576, 2010.