



Universidade Federal do Rio Grande
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e
Ciência de Alimentos



BIOSSORÇÃO DE CORANTES ALIMENTÍCIOS UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE *Spirulina platensis*

Eng°. de Alimentos Guilherme Luiz Dotto

**Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto
ORIENTADOR**

Rio Grande-RS, 2012.

Universidade Federal do Rio Grande
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e
Ciência de Alimentos

**BIOSSORÇÃO DE CORANTES ALIMENTÍCIOS
UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE *Spirulina*
*platensis***

Eng^o. de Alimentos Guilherme Luiz Dotto

Tese apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do título
de Doutor em Engenharia e Ciência
de Alimentos.

Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto
ORIENTADOR

Rio Grande-RS, 2012.

EPÍGRAFE

"De tanto ver triunfar as nulidades, de tanto ver prosperar a desonra, de tanto ver crescer a injustiça, de tanto ver agigantarem-se os poderes nas mãos dos maus, o homem chega a desanimar da virtude, a rir-se da honra, a ter vergonha de ser honesto". (Rui Barbosa)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos que de alguma forma colaboraram para o meu crescimento pessoal, profissional e sentimental.

AGRADECIMENTOS

A DEUS

Pela saúde, força e perseverança.

AO DIÁCONO JOÃO LUIZ POZZOBOM E A MÃE RAINHA TRÊS VEZES ADMIRÁVEL DE SCHOENSTATT

Pelas inúmeras graças alcançadas.

AO PAI A MÃE E A MANU

Escreveria muitas páginas aqui, mas tenho que resumir. Obrigado por corrigirem os meus erros com poucas palavras e por mostrarem-me o caminho certo com muitas atitudes. Sempre me disseram que o conhecimento é a única coisa que ninguém nos tira. Tenho um orgulho imensurável de vocês. Amo muito vocês.

A MINHA MULHER MICHELE

Por todo seu amor, amizade, compreensão e companheirismo. Agradeço por entender as semanas inteiras ou até meses que passei na frente do computador. Com certeza tu sabes que esse meu esforço é para propiciar uma vida melhor pra nós. Te amo tudo.

AOS MEUS AMIGOS JEFERSSON PICCIN E BRUNO B. VIZZOTTO

Ao primeiro por me ensinar muito do que sei, e sempre se disponibilizar a discutir sobre o assunto desta pesquisa, contribuindo com ideias, inovações e melhorias. Ao segundo por ser meu amigo desde sempre, me ajudando em qualquer situação ou esfera da minha vida. Te considero como um irmão.

AO MEU PROFESSOR, AMIGO E ORIENTADOR LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO

Por ser um exemplo de sucesso profissional, colocando sempre a pessoa humana acima de tudo, mas nunca esquecendo que sem os números não somos ninguém. Com certeza aprendi muito mais com as nossas conversas, do que lendo mil artigos.

A MERY L. G. VIEIRA, VANESSA ESQUERDO E JANAÍNA GONÇALVES

Minhas queridas meninas de iniciação científica que me ajudaram muito no desenvolvimento desta pesquisa. Aprendi muito com vocês.

AOS COLEGAS DO LABORATÓRIO DE OPERAÇÕES UNITÁRIAS

Pelas risadas, brincadeiras, parcerias de trabalho e ensinamentos.

A COLEGA LETÍCIA MARQUES DE ASSIS

Pela ajuda indispensável na realização e interpretação das análises de espalhamento de luz dinâmico.

AO PROFESSOR ÉDER CLÁUDIO LIMA

Pela grande parceria e contribuição nesta pesquisa, e também, auxílio analítico e técnico-científico.

AOS PROFESSORES DO PPGECA

Pelos ensinamentos e pelo exemplo de união e trabalho em grupo em busca de um objetivo maior. Em especial aos Profs. Jorge A. Vieira Costa e Eliana B. Furlong. O primeiro, pelo fornecimento da biomassa e por disponibilizar recursos financeiros para a divulgação deste trabalho em âmbito nacional, e a segunda por auxiliar na parte analítica.

A UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE-FURG

Pela estrutura física e por propiciar ensino e pesquisa de qualidade.

AO CENTRO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA (CME) DA UFRGS

Pela possibilidade de realizar análises que enriqueceram este trabalho.

A CAPES E AO CNPQ

Pelo auxílio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS.....	IX
NOMENCLATURA.....	XI
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT.....	XV
ILUSTRAÇÃO DAS PRINCIPAIS ETAPAS DO TRABALHO	XVI
1. INTRODUÇÃO.....	- 1 -
1.1 JUSTIFICATIVAS	- 2 -
1.2 HISTÓRICO DA LINHA DE PESQUISA NA FURG.....	- 3 -
2. OBJETIVOS.....	- 5 -
2.1 OBJETIVO GERAL	- 5 -
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	- 5 -
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	- 6 -
3.1 CORANTES ALIMENTÍCIOS	- 6 -
3.1.1 Histórico e definições.....	- 6 -
3.1.2 Classificação, aplicações e riscos toxicológicos.....	- 7 -
3.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE EFLUENTES CONTENDO CORANTES.....	- 9 -
3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES.....	- 11 -
3.3.1 Operações físicas	- 12 -
3.3.2 Operações químicas	- 12 -
3.3.3 Operações biológicas.....	- 13 -
3.4 ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA BIOSSORÇÃO	- 13 -
3.4.1 Histórico e definições.....	- 13 -
3.4.2 Vantagens e desvantagens da bioissorção.....	- 14 -
3.4.3 Equilíbrio de bioissorção.....	- 14 -
3.4.4 Termodinâmica de bioissorção	- 18 -
3.4.5 Cinética de bioissorção.....	- 19 -
3.5 BIOADSORVENTES UTILIZADOS NA REMOÇÃO DE CORANTES	- 28 -
3.6 A <i>Spirulina platensis</i> COMO BIOADSORVENTE	- 29 -
3.7 NANOMATERIAIS ADSORVENTES.....	- 31 -
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	- 33 -
4.1 ESPECIFICAÇÕES E QUANTIFICAÇÃO DOS CORANTES	- 33 -
4.2 OBTENÇÃO DA BIOMASSA DE <i>S. platensis</i>	- 34 -
4.2.1 Cultivo.....	- 34 -
4.2.2 Secagem.....	- 35 -
4.3 PREPARAÇÃO DAS MICROPARTÍCULAS.....	- 36 -
4.4 PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	- 36 -
4.4.1 Método de preparação.....	- 36 -
4.4.2 Otimização estatística da preparação	- 36 -
4.5 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA.....	- 37 -
4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS MICRO E NANOPARTÍCULAS	- 37 -
4.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	- 38 -
4.6.2 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)	- 38 -
4.6.3 Espectroscopia dispersiva de raios X (EDX)	- 39 -
4.6.4 Espectrometria na região do infravermelho (FT-IR/ATR)	- 39 -
4.6.5 Análise termogravimétrica (TGA)	- 39 -
4.6.6 Difração de raios X (DRX).....	- 39 -
4.6.7 Isotermas de N ₂ (BET)	- 40 -
4.6.8 Ponto de carga zero (pH _{zpc})	- 40 -
4.7 EXPERIMENTOS DE BIOSSORÇÃO.....	- 41 -
4.7.1 Experimentos para a comparação dos bioadsorventes	- 41 -
4.7.2 Experimentos de equilíbrio.....	- 42 -

4.7.3 Experimentos cinéticos	- 42 -
4.8 ANÁLISE DO EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA	- 43 -
4.9 OTIMIZAÇÃO ESTATÍSTICA DA BIODSORÇÃO	- 44 -
4.10 ANÁLISE CINÉTICA	- 45 -
4.11 ESTUDO DO MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA	- 45 -
4.12 ANÁLISE DAS INTERAÇÕES	- 46 -
4.13 ANÁLISES DE REGRESSÃO	- 46 -
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	- 47 -
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CORANTES	- 47 -
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA DE <i>S. platensis</i>	- 49 -
5.3 OTIMIZAÇÃO DA PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	- 50 -
5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MICRO E NANOPARTÍCULAS DE <i>S. platensis</i>	- 55 -
5.5 COMPARAÇÃO DO POTENCIAL DE BIODSORÇÃO	- 65 -
5.6 EQUILÍBRIO DE BIODSORÇÃO	- 70 -
5.7 TERMODINÂMICA DE BIODSORÇÃO	- 78 -
5.8 OTIMIZAÇÃO DA BIODSORÇÃO	- 80 -
5.9 CINÉTICA DE BIODSORÇÃO	- 86 -
5.10 TRANSFERÊNCIA DE MASSA	- 94 -
5.11 INTERAÇÕES ENTRE OS CORANTES E AS NANOPARTÍCULAS	- 101 -
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	- 104 -
6.1 CONCLUSÕES	- 104 -
6.2 TRABALHOS FUTUROS	- 105 -
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	- 107 -
APÊNDICES	i
APÊNDICE 1: CURVAS PADRÕES DOS CORANTES	ii
APÊNDICE 2: EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA OS ENSAIOS DE BIODSORÇÃO	iii
APÊNDICE 3: IMAGENS FOTOGRÁFICAS DA BIOMASSA DE <i>S. platensis</i>	iv
APÊNDICE 4: PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA VINCULADA A TESE	iv

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Principais efeitos diretos e indiretos de efluentes coloridos lançados no ambiente.....	10 -
FIGURA 2: Principais etapas de um tratamento de efluentes industrial.	11 -
FIGURA 3: Isotermas características de sorção em fase líquida.....	15 -
FIGURA 4: Etapas de transferência de massa em um sistema de biossorção.....	22 -
FIGURA 5: Principais mecanismos difusivos em uma partícula.	24 -
FIGURA 6: Microalga <i>Spirulina platensis</i>	30 -
FIGURA 7: Fotobiorreatores para o cultivo da microalga.	35 -
FIGURA 8: Esquema do secador utilizado para a secagem da biomassa.....	35 -
FIGURA 9: Estrutura química dos corantes: (a) amarelo tartrazina, (b) azul brilhante e (c) vermelho n° 40.	47 -
FIGURA 10: Estrutura química otimizada dos corantes: (a) amarelo tartrazina, (b) azul brilhante e (c) vermelho n° 40.	48 -
FIGURA 11: Imagem fotográfica da biomassa seca de <i>S. platensis</i>	50 -
FIGURA 12: Gráficos de Pareto para as respostas (a) diâmetro médio e (b) índice de polidispersão.....	52 -
FIGURA 13: Superfícies de resposta: (a) diâmetro médio e (b) índice de polidispersão.-	54 -
FIGURA 14: Imagens de MEV (a, b, c, d) e distribuição granulométrica (e) das micropartículas de <i>S. platensis</i>	56 -
FIGURA 15: Imagens de MEV (a, b, c), função de autocorrelação (d) e distribuição granulométrica (e) das nanopartículas de <i>S. platensis</i>	57 -
FIGURA 16: Espectros de EDX das (a) micropartículas e (b) das nanopartículas de <i>S. platensis</i>	58 -
FIGURA 17: Espectros vibracionais FT-IR/ATR das (a) micropartículas e (b) das nanopartículas de <i>S. platensis</i>	60 -
FIGURA 18: Curvas termogravimétricas (TG e DTG) das (a) micropartículas e (b) das nanopartículas de <i>S. platensis</i>	62 -
FIGURA 19: Difractogramas de raios-X (DRX) das (a) micropartículas e (b) das nanopartículas de <i>S. platensis</i>	63 -
FIGURA 20: Ponto de carga zero das micro e nanopartículas de <i>S. platensis</i>	64 -
FIGURA 21: Efeito da massa de bioadsorvente e do diâmetro da <i>S. platensis</i> na biossorção do corante amarelo tartrazina.	66 -

FIGURA 22: Efeito da massa de bioadsorvente e do diâmetro da <i>S. platensis</i> na bioissorção do corante azul brilhante.....	- 67 -
FIGURA 23: Efeito da massa de bioadsorvente e do diâmetro da <i>S. platensis</i> na bioissorção do corante vermelho nº 40.....	- 68 -
FIGURA 24: Efeito do pH e da temperatura nas isotermas de bioissorção do corante amarelo tartrazina: (a) pH=4, (b) pH=6 e (c) pH=8.....	- 71 -
FIGURA 25: Efeito do pH e da temperatura nas isotermas de bioissorção do corante azul brilhante: (a) pH=4, (b) pH=6 e (c) pH=8.	- 72 -
FIGURA 26: Efeito do pH e da temperatura nas isotermas de bioissorção do corante vermelho nº 40: (a) pH=4, (b) pH=6 e (c) pH=8.....	- 73 -
FIGURA 27: Gráficos de Pareto para a capacidade de bioissorção dos corantes: (a) amarelo tartrazina, (b) azul brilhante e (c) vermelho nº 40.....	- 82 -
FIGURA 28: Superfícies de resposta para a capacidade de bioissorção dos corantes: (a) amarelo tartrazina, (b) azul brilhante e (c) vermelho nº 40.....	- 84 -
FIGURA 29: Efeito do pH e da taxa de agitação na cinética de bioissorção do corante amarelo tartrazina: (a) pH=2, (b) pH=3 e (c) pH=4.....	- 87 -
FIGURA 30: Efeito do pH e da taxa de agitação na cinética de bioissorção do corante azul brilhante: (a) pH=2, (b) pH=3 e (c) pH=4.	- 88 -
FIGURA 31: Efeito do pH e da taxa de agitação na cinética de bioissorção do corante vermelho nº 40: (a) pH=2, (b) pH=3 e (c) pH=4.....	- 89 -
FIGURA 32: Gráficos de Weber e Morris para a bioissorção dos corantes alimentícios pelas nanopartículas de <i>S. platensis</i> : (a) amarelo tartrazina, (b) azul brilhante e (c) vermelho nº 40.....	- 95 -
FIGURA 33: Espectros vibracionais na região do infravermelho para as nanopartículas de <i>S. platensis</i> antes e após o processo de bioissorção.....	- 103 -
FIGURA 34: Escopo inicial de um processo industrial autossuficiente para a bioissorção de poluentes orgânicos utilizando nanopartículas de <i>S. platensis</i>	- 106 -

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Classificação, características e aplicações dos corantes sintéticos alimentícios permitidos no Brasil.....	-8-
TABELA 2: Bioadsorventes utilizados na remoção de corantes.....	-29-
TABELA 3: Nanomateriais utilizados na remoção de corantes.....	-32-
TABELA 4: Especificações dos corantes.....	-33-
TABELA 5: Níveis e fatores do planejamento experimental.....	-36-
TABELA 6: Modelos de Isotermas.....	-44-
TABELA 7: Níveis e fatores do planejamento experimental para a otimização da biossorção.....	-44-
TABELA 8: Modelos cinéticos.....	-45-
TABELA 9: Características dos corantes.....	-49-
TABELA 10: Composição proximal da biomassa seca de <i>S. platensis</i>	-50-
TABELA 11: Matriz resposta do PCCR utilizado para preparação das nanopartículas.....	-51-
TABELA 12: Composição elementar das micro e nanopartículas de <i>S. platensis</i>	-59-
TABELA 13: Características físicas das micro e nanopartículas de <i>S. platensis</i>	-64-
TABELA 14: Parâmetros de equilíbrio para a biossorção do corante amarelo tartrazina pelas nanopartículas de <i>S. platensis</i>	-75-
TABELA 15: Parâmetros de equilíbrio para a biossorção do corante azul brilhante pelas nanopartículas de <i>S. platensis</i>	-76-
TABELA 16: Parâmetros de equilíbrio para a biossorção do corante vermelho nº 40 pelas nanopartículas de <i>S. platensis</i>	-77-
TABELA 17: Parâmetros termodinâmicos para a biossorção do corante amarelo tartrazina pelas nanopartículas de <i>S. platensis</i>	-78-
TABELA 18: Parâmetros termodinâmicos para a biossorção do corante azul brilhante pelas nanopartículas de <i>S. platensis</i>	-79-
TABELA 19: Parâmetros termodinâmicos para a biossorção do corante vermelho nº 40 pelas nanopartículas de <i>S. platensis</i>	-79-
TABELA 20: Matriz resposta do planejamento experimental utilizado na biossorção dos três corantes.....	-81-
TABELA 21: Valores do teste F e do coeficiente de determinação (R^2) para os modelos estatísticos da biossorção dos três corantes pelas nanopartículas de <i>S. platensis</i> ..	-85-
TABELA 22: Condições de ótimo e suas respectivas capacidades de biossorção dos três corantes pelas nanopartículas de <i>S. platensis</i>	-86-

TABELA 23: Parâmetros cinéticos para a bioissorção do corante amarelo tartrazina pelas nanopartículas de <i>S. platensis</i>	-91-
TABELA 24: Parâmetros cinéticos para a bioissorção do corante azul brilhante pelas nanopartículas de <i>S. platensis</i>	-92-
TABELA 25: Parâmetros cinéticos para a bioissorção do corante vermelho nº 40 pelas nanopartículas de <i>S. platensis</i>	-93-
TABELA 26: Coeficientes de transferência de massa (k_f e D_{int}) e número de Biot (Bi) para a bioissorção dos corantes pelas nanopartículas de <i>S. platensis</i>	-96-
TABELA 27: Valores das difusividades intrapartícula (D_{int}), no poro (D_p) e superficial (D_s) para a bioissorção dos três corantes pelas nanopartículas de <i>S. platensis</i>	-100-
TABELA 28: Composição elementar das nanopartículas de <i>S. platensis</i> antes e após o processo de bioissorção (em condições ácidas).....	-101-

NOMENCLATURA

Símbolo	Definição	Unidade
[a]	Taxa inicial do modelo de Elovich	[mg g ⁻¹ min ⁻¹]
[A]	Área superficial externa da partícula	[m ²]
[A _s]	Área superficial específica da partícula	[m ² g ⁻¹]
[b]	Constante de desorção do modelo de Elovich	[g mg ⁻¹]
[b _i]	Coeficiente linear dos modelos estatísticos	[Unidade variável]
[b _{ii}]	Coeficiente quadrático dos modelos estatísticos	[Unidade variável]
[b _{ij}]	Coeficiente de interação dos modelos estatísticos	[Unidade variável]
[B]	Constante do modelo de D-R	[mol ² kJ ⁻²]
[Bi]	Número de Biot	[Adimensional]
[c]	Coeficiente constante dos modelos estatísticos	[Unidade variável]
[C]	Concentração local na fase líquida	[mg L ⁻¹]
[C ₀]	Concentração inicial média na fase líquida	[mg L ⁻¹]
[C _e]	Concentração média na fase líquida no equilíbrio	[mg L ⁻¹]
[C _{st}]	Concentração média na superfície externa da partícula	[mg L ⁻¹]
[C _t]	Concentração média na fase líquida no instante t	[mg L ⁻¹]
[d]	Diâmetro hidrodinâmico	[m]
[d _p]	Diâmetro da partícula	[m]
[D _{int}]	Difusividade intrapartícula	[m ² s ⁻¹]
[D _m]	Difusividade molecular	[m ² s ⁻¹]
[D _p]	Coeficiente de difusão no poro	[m ² s ⁻¹]
[D _s]	Coeficiente de difusão superficial	[m ² s ⁻¹]
[D _t]	Coeficiente de difusão translacional	[m ² s ⁻¹]
[E]	Energia livre de biossorção	[kJ mol ⁻¹]
[F _{calc}]	F de Fischer calculado	[Adimensional]
[F _{tab}]	F de Fischer tabelado	[Adimensional]
[G]	Constante da Equação 33	[Adimensional]
[H]	Constante da Equação 33	[min ⁻¹]
[k ₀]	Constante do modelo de Bangham	[L ² mg ⁻¹]
[k ₁]	Constante cinética de pseudo-primeira ordem	[min ⁻¹]
[k ₂]	Constante cinética de pseudo-segunda ordem	[g mg ⁻¹ min ⁻¹]
[k _{AV}]	Constante cinética de Avrami	[min ⁻¹]
[k _f]	Coeficiente externo de transferência de massa	[m s ⁻¹]

[k_F]	Constante de Freundlich	$[(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}]$
[k_L]	Constante de Langmuir	$[\text{L mg}^{-1}]$
[k_S]	Constante de Sips	$[\text{L mg}^{-1}]$
[k_T]	Constante de Tóth	$[(\text{mg L}^{-1})^{m_T}]$
[K]	Constante de equilíbrio	[Adimensional]
[K_B]	Constante de Boltzmann	$[\text{kg m}^2 \text{K}^{-1} \text{s}^{-1}]$
[m]	Expoente do modelo de Sips	[Adimensional]
[m_T]	Expoente do modelo de Tóth	[Adimensional]
[M]	Concentração de bioadsorvente no modelo de Bangham	$[\text{mg L}^{-1}]$
[M_w]	Massa molar dos corantes	$[\text{g mol}^{-1}]$
[n]	Expoente do modelo de Avrami	[Adimensional]
[n_F]	Parâmetro do modelo de Freundlich	[Adimensional]
[N]	Número de pontos experimentais	[Adimensional]
[q]	Quantidade local bioadsorvida	$[\text{mg g}^{-1}]$
[q_0]	Concentração hipotética na fase sólida no equilíbrio	$[\text{mg g}^{-1}]$
[q_1]	Capacidade de bioadsorção do modelo de pseudo-primeira ordem	$[\text{mg g}^{-1}]$
[q_2]	Capacidade de bioadsorção do modelo de pseudo-segunda ordem	$[\text{mg g}^{-1}]$
[q_{AV}]	Capacidade teórica de bioadsorção de Avrami	$[\text{mg g}^{-1}]$
[q_e]	Capacidade de bioadsorção no equilíbrio	$[\text{mg g}^{-1}]$
[q_{exp}]	Valores experimentais da capacidade de bioadsorção	$[\text{mg g}^{-1}]$
[q_m]	Máxima capacidade de bioadsorção de Langmuir	$[\text{mg g}^{-1}]$
[q_{mS}]	Máxima capacidade de bioadsorção de Sips	$[\text{mg g}^{-1}]$
[q_{mT}]	Máxima capacidade de bioadsorção de Tóth	$[\text{mg g}^{-1}]$
[q_n]	Raízes diferentes de zero da Equação 32	[Adimensional]
[q_{pred}]	Valores teóricos da capacidade de bioadsorção	$[\text{mg g}^{-1}]$
[q_S]	Constante de Dubinin-Radushkevich	$[\text{mg g}^{-1}]$
[q_t]	Capacidade média de bioadsorção no instante t	$[\text{mg g}^{-1}]$
[Q]	Resposta considerada predita pelo modelo estatístico	[Unidade variável]
[r]	Coordenada radial	[m]
[r_{poro}]	Raio médio do poro	[Å]
[R]	Constante universal dos gases	$[8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$
[R^2]	Coeficiente de determinação	[Adimensional]
[R_L]	Fator de equilíbrio	[Adimensional]
[R_p]	Raio da partícula	[m]
[S_A]	Área de transferência de massa	$[\text{m}^{-1}]$
[t]	Tempo	[min; s]

[T]	Temperatura	[K; °C]
[V]	Volume de solução	[L]
[V _m]	Volume molar do corante no ponto de bolha	[mL mol ⁻¹]
[V _P]	Volume de poros	[mm ³ g ⁻¹]
[W]	Massa de bioadsorvente	[g]
[x _a]	Parâmetro de associação	[Adimensional]
[x _i]	Valores codificados das variáveis nos modelos estatísticos	[Unidade variável]
[x _j]	Valores codificados das variáveis nos modelos estatísticos	[Unidade variável]
[Z]	Resposta considerada predita pelo modelo estatístico	[Unidade variável]
[α]	Relação de concentrações	[Adimensional]
[ΔG]	Variação da energia livre de Gibbs	[kJ mol ⁻¹]
[ΔH ⁰]	Variação da entalpia	[kJ mol ⁻¹]
[ΔS ⁰]	Variação da entropia	[kJ mol ⁻¹ K ⁻¹]
[ε]	Definido na Equação 5	[kJ mol ⁻¹]
[ε _p]	Porosidade da partícula	[Adimensional]
[μ]	Viscosidade na Equação 42	[cP]
[η]	Viscosidade na Equação 44	[kg m ⁻¹ s ⁻¹]
[σ]	Constante do modelo de Bangham	[Adimensional]
[ρ _p]	Massa específica da partícula	[g L ⁻¹ ; kg m ⁻³]
[ρ _s]	Massa específica do sólido	[g L ⁻¹ ; kg m ⁻³]

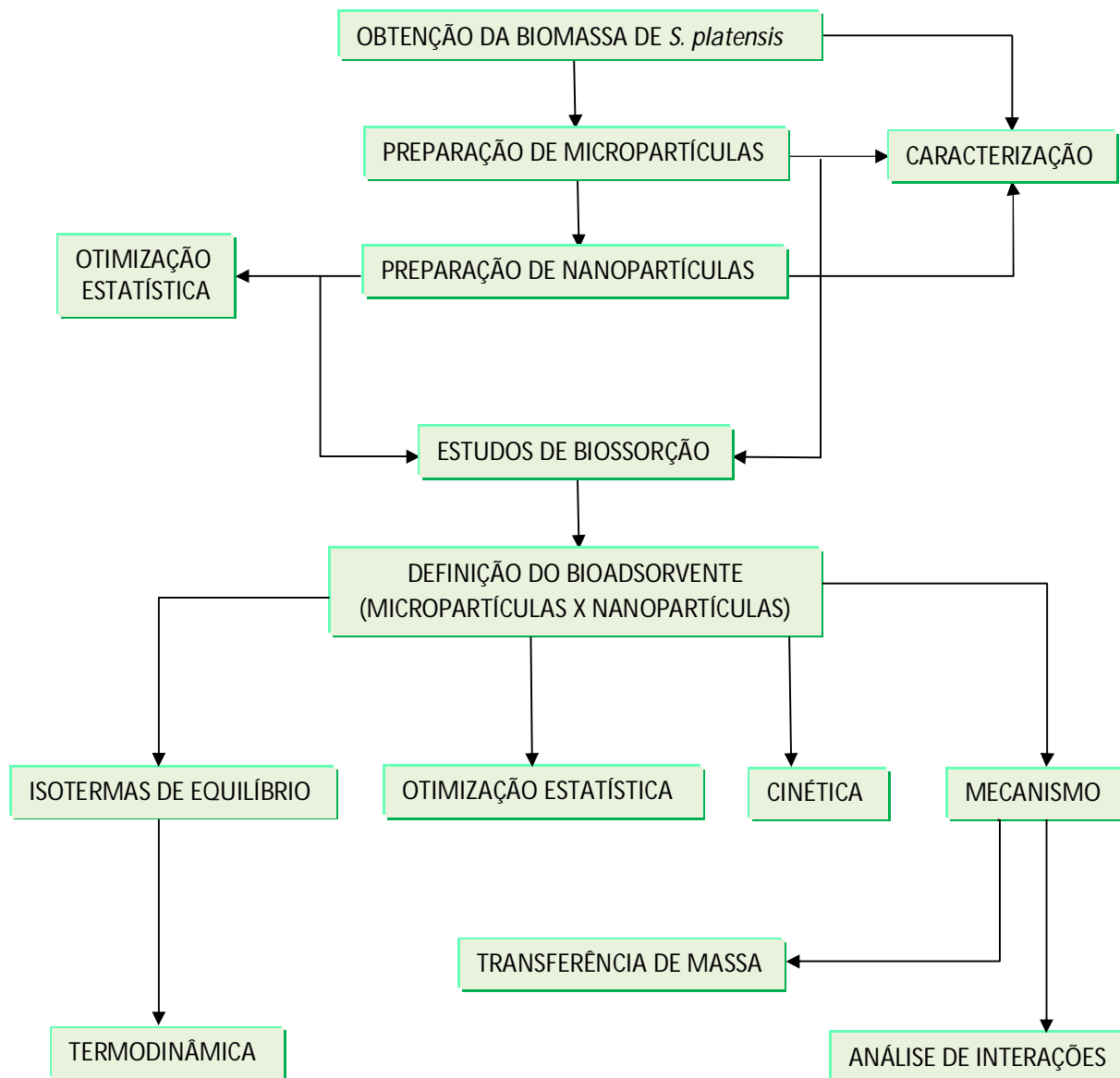
RESUMO

Neste trabalho foi verificado o potencial de aplicação de nanopartículas de *S. platensis* para a remoção de três corantes alimentícios de soluções aquosas pelo processo de biossorção. Primeiramente, as nanopartículas foram preparadas, caracterizadas e tiveram seu potencial de biossorção comparado com micropartículas de *S. platensis*. Em seguida, a biossorção dos corantes pelas nanopartículas foi avaliada em diversas condições experimentais mediante estudos sequenciais de isoterma de equilíbrio, termodinâmica, otimização estatística e cinética. Por fim, foram elucidados o mecanismo de transferência de massa do processo e as interações entre as nanopartículas e os corantes. Os resultados mostraram que as nanopartículas podem ser preparadas pela técnica de agitação mecânica utilizando taxa de agitação de 10000 rpm por 20 min. Nestas condições foram obtidas nanopartículas, estáveis, monodispersas com diâmetro médio de 215,6 nm e forma elipsoidal-esférica. As nanopartículas de *S. platensis* apresentaram potencial superior em relação às micropartículas para a biossorção dos três corantes. O estudo das isotermas mostrou que a biossorção foi favorecida em meio ácido e temperatura de 25 °C, sendo o modelo de Sips o mais adequado para representar os dados experimentais. A biossorção dos três corantes pelas nanopartículas foi um processo espontâneo, favorável e exotérmico. As condições ótimas para a biossorção foram pH 2, 400 rpm e 100 min para os corantes amarelo tartrazina e azul brilhante, e pH 2, 225 rpm e 100 min para o corante vermelho nº 40. Nestas condições, as capacidades de biossorção foram, respectivamente, 228,2, 1653,0 e 400,3 mg g⁻¹, para os corantes amarelo tartrazina, azul brilhante e vermelho nº 40. O modelo cinético de Avrami foi o mais adequado para representar a biossorção dos três corantes pelas nanopartículas. A transferência de massa externa e a difusão intrapartícula atuaram simultaneamente na biossorção dos três corantes pelas nanopartículas, sendo que, o principal mecanismo difusivo intrapartícula foi a difusão superficial. A biossorção dos três corantes pelas nanopartículas de *S. platensis*, em condições ácidas, ocorreu principalmente por quimiossorção. Os grupamentos amina e hidroxila das nanopartículas foram responsáveis pela interação com os corantes. Os resultados apresentados nesta pesquisa mostram que as nanopartículas de *S. platensis* são um potencial nanobioadsorvente que pode ser utilizado no pós-tratamento de efluentes contendo corantes alimentícios.

ABSTRACT

In this work the potential of *S. platensis* nanoparticles to remove food dyes from aqueous solutions by biosorption was verified. Firstly, nanoparticles were prepared, characterized and had its biosorption potential compared with *S. platensis* microparticles. After, the dyes biosorption onto nanoparticles was evaluated under different conditions using equilibrium isotherms, thermodynamics, statistical optimization and kinetics. Finally, the mass transfer mechanism and the interactions between dyes and nanoparticles were elucidated. The results showed that the nanoparticles can be prepared by the mechanical agitation technique using stirring rate of 10000 rpm and time of 20 min. In these conditions, it was obtained stable, monodisperse, ellipsoidal-spherical nanoparticles with mean diameter of 215.6 nm. The *S. platensis* nanoparticles presented superior biosorption potential in relation the *S. platensis* microparticles. The isotherm study showed that the biosorption was favored under acid conditions and temperature of 25 °C, being the Sips model the more adequate to fit the experimental data. For the three dyes, the biosorption onto nanoparticles was a spontaneous, favorable and exothermic process. For FD&C yellow n° 5 and acid blue 9 dyes, the more appropriate conditions were pH 2, 400 rpm and 100 min, but, for the FD&C red n° 40 were pH 2, 225 rpm and 100 min. In these conditions, the biosorption capacities were, 228.2, 1653.0 and 400.3 mg g⁻¹, for the FD&C yellow n° 5, acid blue 9 and FD&C red n° 40, respectively. The Avrami kinetic model was the more appropriate to fit the biosorption experimental data. The external mass transfer and intraparticle diffusion occurred simultaneously in the biosorption, being that, the main diffusive mechanism was the surface diffusion. For the three dyes, the biosorption onto nanoparticles, under acid conditions, occurred mainly by chemisorption. The amine and hydroxyl groups of the nanoparticles were responsible for dyes binding. The presented results indicated that *S. platensis* nanoparticles are a potential nanobiosorbent, which can be employed in the pos-treatment of wastewater containing food dyes.

ILUSTRAÇÃO DAS PRINCIPAIS ETAPAS DO TRABALHO



1. INTRODUÇÃO

As indústrias de alimentos utilizam em seus processos uma substancial quantidade de corantes sintéticos para melhorar os aspectos sensoriais de seus produtos. No Brasil, cerca de 50% dos corantes utilizados nas indústrias de alimentos são sintéticos. Estes corantes são caracterizados por uma baixa taxa de fixação, portanto, uma considerável parcela destes é descartada nos efluentes industriais. A quantidade de corantes sintéticos produzida anualmente no mundo é estimada em 700 mil toneladas, das quais, entre 10 e 20% são descartadas nos efluentes. A presença destes corantes no ambiente, mesmo que em quantidades menores que 1 mg L^{-1} , altera a cor da água, reduz a solubilidade do oxigênio e interfere no metabolismo fotossintético de plantas aquáticas. Além disso, podem causar sérios riscos à saúde humana, sendo tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos. Desta forma, muitos governos estabeleceram restrições para o descarte de corantes e forçaram as indústrias a possuírem um tratamento específico para este tipo de poluente. Entretanto, o tratamento de efluentes coloridos é extremamente complicado, devido à origem sintética e estrutura aromática dos corantes e também de sua alta solubilidade. Os métodos mais comuns para a remoção de corantes de efluentes são a sedimentação, filtração, oxidação, coagulação/floculação, coagulação eletroquímica e tratamento biológico. Estas tecnologias são geralmente ineficazes, caras, e/ou de difícil operação. Neste contexto, a biossorção figura como uma alternativa eficiente, de fácil operação e baixo custo para a remoção de corantes.

Biossorção é o termo utilizado para indicar um grande número de mecanismos independentes (adsorção química e ou física, interações eletrostáticas, troca iônica, complexação, quelação e microprecipitação) onde um determinado poluente interage com um adsorvente de origem biológica. Geralmente, os processos de biossorção possuem vantagens em relação aos processos convencionais, tais como, o baixo custo, grande disponibilidade, possibilidade de regeneração do bioadsorvente, seletividade e não geração de resíduos secundários. No que tange a remoção de corantes utilizando a biossorção, diversos bioadsorventes vêm sendo estudados, como por exemplo, fungos, bactérias, quitosana, algas e diversos materiais oriundos de plantas. A literatura recente mostra que algumas microalgas possuem um grande potencial de aplicação na remoção de corantes e de metais de soluções aquosas, entretanto, são restritos os estudos utilizando *Spirulina platensis*. Algumas pesquisas mostram que a *S. platensis* é um eficaz bioadsorvente na remoção de cádmio, cobre, chumbo, níquel, cromo e zinco. Por outro lado, até a presente data, não existem na

literatura estudos sobre a aplicabilidade da biomassa de *S. platensis* na remoção de corantes.

A *S. platensis*, também conhecida como alga azul-verde, é uma microalga com densas populações em águas tropicais e subtropicais cuja biomassa seca possui uma série de aplicações tecnológicas. A biomassa seca de *S. platensis* é composta por proteínas, carboidratos, minerais e lipídios. Esta grande variedade de biomoléculas em sua composição faz com que a biomassa seca disponha de grupos funcionais em sua estrutura (aminas, carboxilas, hidroxilas, aldeídos, cetonas, fosfatos e sulfatos), os quais podem ter alto potencial de interação com corantes. Outras vantagens podem ser citadas para o uso da biomassa seca de *S. platensis* como bioadsorvente, por exemplo, seu relativo baixo custo, grande disponibilidade e potencial de renovação. Aliado a estas vantagens, o uso da nanobiotecnologia permite a obtenção de partículas de biomassa seca de *S. platensis* em escala nanométrica, o que provavelmente aumentaria a área superficial das partículas e também o número de sítios de bioadsorção disponíveis desta biomassa. Este contexto mostra a importância de verificar o potencial bioadsorvente de nanopartículas de *S. platensis*, em relação a corantes, bem como estabelecer condições de processo adequadas para este fim.

1.1 JUSTIFICATIVAS

Uma grande preocupação das indústrias química e de alimentos diz respeito à geração de resíduos líquidos e sólidos provenientes do processamento das matérias-primas. Muitas indústrias utilizam uma grande quantidade de corantes em seus produtos e, em consequência disso, seus efluentes possuem estes compostos, que mesmo em pequenas quantidades, podem ser altamente tóxicos a saúde e prejudiciais ao ambiente. Neste contexto, a bioadsorção é um processo alternativo para a remoção de corantes de efluentes, cujas pesquisas são bastante difundidas no mundo todo. Entretanto, até a presente data, não existem na literatura consultada estudos que abordem o uso de *S. platensis* (biomassa, nanopartículas) como bioadsorvente para a remoção de corantes, o que mostra a importância deste estudo.

O laboratório de Operações Unitárias (LOU) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG) tem desenvolvido pesquisas na área de tratamento efluentes líquidos nos âmbitos regional, nacional e internacional. Nestas pesquisas, diversos processos de separação são aplicados, tais como, coagulação/floculação, sedimentação, filtração, adsorção e centrifugação. É de rotina no LOU a aplicação prática de conhecimentos fundamentais de fenômenos de transporte, operações unitárias, termodinâmica, estatística e análise instrumental para o desenvolvimento de

tecnologias e pesquisas científicas. Isso mostra que o LOU da FURG dispõe de estrutura física, científica e intelectual para suportar o estudo da biossorção de corantes alimentícios utilizando nanopartículas de *S. platensis*.

Concomitantemente, na FURG, o Laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB) vem desenvolvendo tecnologias para o cultivo de *S. platensis* em fotobiorreatores abertos ou fechados, utilizando processos contínuos e descontínuos, em diversas condições operacionais. Desde 1998 o LEB desenvolve estudos para o cultivo de *S. platensis* em escala piloto na lagoa mangueira, sendo um potencial fornecedor da biomassa úmida. A secagem desta biomassa também vem sendo estudada pelo LOU da FURG, mostrando a disponibilidade de biomassa seca para posterior manipulação e utilização na biossorção de corantes alimentícios.

Sendo assim, o estudo da biossorção de corantes alimentícios utilizando nanopartículas de *S. platensis* é justificado na FURG, pois, é ancorado por dois laboratórios reconhecidos em suas respectivas áreas.

1.2 HISTÓRICO DA LINHA DE PESQUISA NA FURG

Apesar do seu grande histórico de pesquisas no tratamento de efluentes e processos de separação, os estudos de remoção de poluentes de soluções aquosas são recentes no Laboratório de Operações Unitárias (LOU). Em 2008, o Engenheiro Jefersson S. Piccin iniciou um trabalho pioneiro no laboratório, utilizando quitosana com diferentes características na adsorção de corantes alimentícios. No trabalho de Piccin, foi estudada a capacidade de adsorção da quitosana com diferentes graus de desacetilação e tamanhos de partícula em relação ao corante alimentício vermelho nº 40. Também em 2008 a Licenciada em química Elisa Hennig realizou pesquisas para a remoção de íons ferro de soluções aquosas em diferentes condições utilizando quitosana como adsorvente.

Dando sequência aos trabalhos de remoção de poluentes de soluções aquosas, nos anos de 2009 a 2011, o Engenheiro Guilherme L. Dotto verificou a possibilidade do uso de diversos adsorventes, incluindo quitina e quitosana para a remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina. Seus estudos visaram à concepção de um sistema de adsorção de corantes por bioadsorventes através do conhecimento adquirido, e somando conhecimentos para consolidar a linha de pesquisa no laboratório.

A partir de 2011, diversos trabalhos vêm sendo realizados no LOU para remoção de poluentes de soluções aquosas. Pesquisas para a remoção de Cromo, Vanádio e alumínio por quitosana em sistemas de batelada e leito fixo estão sendo

realizadas pelos Engenheiros Tito R. S. Cadaval e Alisson S. Câmara. Em paralelo, o Engenheiro Guilherme L. Dotto vem desenvolvendo micro e nanopartículas de *S. platensis* para a remoção de corantes alimentícios e metais pelo processo de bioadsorção. A Engenheira Mery Luiza G. Vieira vem estudando o recobrimento de esferas de vidro com quitosana para aplicação na remoção de corantes em leito fixo. Estudos iniciais em relação à adsorção/bioadsorção de corantes em sistemas multissoluto também vêm sendo desenvolvidos.

O Grupo de pesquisa atualmente responsável pelos estudos de remoção de poluentes de soluções aquosas no LOU é composto pelos seguintes membros: Prof. Dr. Luiz. A. A. Pinto, Téc. Jaques Rizzi, doutorandos Guilherme L. Dotto e Tito R. S. Cadaval, mestrandos Alisson S. Câmara e Mery Luiza G. Vieira, além das graduandas Diana A. Duarte e Janaína O. Gonçalves. Apesar do pouco tempo de existência, esta linha de pesquisa já possui relevantes trabalhos publicados em congressos de iniciação científica, regionais e nacionais (CIC, COBEQ-IC CRICTE e MPU), congressos de pesquisadores (CBCTA, CBPOL, CBTERMO, COBEQ, EBA e ENEMP) e também em revistas internacionais especializadas no assunto (Bioresource Technology, Brazilian Journal of Chemical Engineering, Carbohydrate Polymers, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Industrial & Engineering Chemistry Research, Journal of Chemical Engineering and Data, Journal of Food Engineering, Journal of Hazardous Materials, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Process Biochemistry e Química Nova).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi o estudo da utilização de nanopartículas de *S. platensis* para a remoção de três corantes alimentícios (amarelo tartrazina, azul brilhante e vermelho n° 40) de soluções aquosas pelo processo de biossorção.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter e caracterizar a biomassa seca de *S. platensis*;
- Preparar micropartículas de *S. platensis*;
- Otimizar a preparação de nanopartículas de *S. platensis*;
- Caracterizar as micropartículas e as nanopartículas;
- Comparar o potencial de biossorção das micro e nanopartículas para os diferentes corantes;
- Estudar as isotermas de equilíbrio e a termodinâmica de biossorção dos corantes pelas nanopartículas de *S. platensis* em diferentes condições experimentais;
- Otimizar estatisticamente a biossorção dos corantes pelas nanopartículas de *S. platensis*;
- Verificar o comportamento cinético da biossorção dos corantes pelas nanopartículas de *S. platensis*;
- Estudar os mecanismos de transferência de massa envolvidos na biossorção dos corantes pelas nanopartículas de *S. platensis*;
- Elucidar as interações entre os corantes e as nanopartículas de *S. platensis*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica apresenta informações sobre os principais aspectos envolvidos na biossorção de corantes alimentícios utilizando nanopartículas de *S. platensis*. São abordados os corantes alimentícios; os problemas causados pelos efluentes contendo corantes; os métodos de remoção de corantes de efluentes e o estado da arte da biossorção. Além disso, são apresentados diversos estudos utilizando bioadsorventes para a remoção de corantes e também os aspectos gerais e o potencial bioadsorvente da *S. platensis*. Por fim, são apresentados alguns nanomateriais adsorventes.

3.1 CORANTES ALIMENTÍCIOS

3.1.1 Histórico e definições

As civilizações antigas já tinham o hábito de retirar substâncias da natureza para colorir seus alimentos. Os egípcios adicionavam extratos naturais e vinhos para melhorar a aparência de seus produtos. No início, muitas dessas substâncias, como as especiarias e condimentos, já tinham a função de colorir os alimentos, mas com o passar do tempo foram gradativamente substituídas por outras substâncias, algumas sintéticas, com o objetivo específico de colorir (PRADO & GODOY, 2003). O emprego de materiais sintéticos, principalmente para colorir, iniciou em 1856 com a síntese do primeiro corante derivado da hulha, desenvolvido pelo Sir. William Henry Perkin. Desde então, nos Estados Unidos e Europa incontáveis corantes foram desenvolvidos e lançados no mercado sem qualquer controle, monitoramento ou análise de risco (SARATALE *et al.*, 2011). Atualmente, o emprego de corantes é um assunto polêmico na indústria de alimentos, já que seu uso em muitos alimentos justifica-se apenas por questões de hábitos alimentares e, estes podem causar uma série de complicações à saúde humana e ao meio ambiente (FDA, 2012).

No âmbito da engenharia de alimentos, corantes são aditivos alimentares definidos como toda substância que confere, intensifica ou restaura a cor de um alimento. Existem três categorias de corantes permitidas pela legislação brasileira para uso em alimentos, os corantes naturais, o corante caramelo e os corantes artificiais. Segundo o artigo 10 do Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965 (ANVISA, 2002), considera-se corante natural, o pigmento ou corante inócuo extraído de substância vegetal ou animal. O corante caramelo é o produto obtido a partir de açúcares pelo

aquecimento em temperatura superior ao seu ponto de fusão e ulterior tratamento indicado pela tecnologia. Já o corante artificial ou sintético é a substância obtida por processo de síntese (com composição química definida). Pela legislação brasileira atual, através das resoluções n° 382 a 388, de 09 de agosto de 1999, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, são permitidos no Brasil para alimentos e bebidas o uso de apenas onze corantes artificiais sendo eles: amarelo crepúsculo, amarelo tartrazina, azul brilhante, azul de indigotina, azul patente V, verde rápido, vermelho azorrubina, vermelho bordeaux, vermelho de eritrosina, vermelho n° 40 e vermelho ponceau 4R (ANVISA, 1999).

3.1.2 Classificação, aplicações e riscos toxicológicos

Quimicamente, os corantes sintéticos são constituídos por dois componentes principais: (i) os cromóforos, os quais são responsáveis por conferir a cor e, (ii) os auxocromos, responsáveis pela solubilidade e pela interação com o produto a ser colorido (SALLEH *et al.*, 2011). Devido a grande diversidade de estruturas dos corantes sintéticos, sua classificação torna-se difícil. Geralmente, estes podem ser classificados em relação a sua aplicação (ácidos, básicos, dispersos, diretos, reativos e solventes), solubilidade (solúveis e insolúveis), classe química (trifenilmetanos, azóicos, antraquinonas, nitro, xantenos e outras) e estrutura química (aniônicos, catiônicos e não iônicos) (GUPTA & SUHAS, 2009). A Tabela 1 apresenta a classificação dos corantes sintéticos alimentícios permitidos no Brasil conforme sua classe química e também suas principais aplicações em alimentos.

A Tabela 1 mostra que os corantes alimentícios são aplicados em diversos produtos. Apesar das vantagens sensoriais, tecnológicas e comerciais proporcionadas pelos corantes nestes alimentos, estes aditivos podem causar uma série de complicações toxicológicas em humanos (TANAKA, 1994; FURTADO, 2003; PRADO & GODOY, 2003; McCANN *et al.*, 2006; AMIN *et al.*, 2010). KANAMANDI *et al.*, (2006) e RAMACHANDRA *et al.*, (2007) comentam sobre uma série de riscos associados ao uso de corantes, como por exemplo, efeitos carcinogênicos, mutagênicos, mudanças nas características dos cromossomos, teratogenicidade e toxicidade respiratória. Por estes motivos, do ponto de vista da saúde, os corantes artificiais em geral não são recomendados, justificando seu uso, quase que exclusivamente, do ponto de vista comercial e tecnológico (PRADO & GODOY, 2003). Outro grande problema associado ao uso de corantes é o seu descarte em efluentes industriais. Estes efluentes causam um significativo impacto ambiental no corpo receptor onde são descartados (SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2010; WAN NGAH *et al.*, 2011).

Tabela 1: Classificação, características e aplicações dos corantes sintéticos alimentícios permitidos no Brasil*.

Nome	Classe química	Aplicações
Amarelo crepúsculo	Monoazo	Balas, caramelos, cereais, coberturas, gomas de mascar, laticínios e xaropes
Amarelo tartrazina	Monoazo	Cereais, fermentados, frutas, iogurtes, laticínios e licores
Azul brilhante	Trifenilmetano	Balas, cereais, gelatinas, laticínios, licores, queijos, recheios e refrescos
Azul de indigotina	Indigóide	Balas, caramelos, gomas de mascar, iogurtes e refrescos
Azul patente V	Trifenilmetano	Balas, gelatinas, recheios, refrescos
Verde rápido	Trifenilmetano	Balas, gelatinas, recheios, refrescos
Vermelho azorrubina	Monoazo	Balas, cereais, geleias, gelados, laticínios, preparados líquidos e xaropes
Vermelho bordeaux	Monoazo	Balas, cereais, geleias, gelados, laticínios, preparados líquidos e xaropes
Vermelho de eritrosina	Xanteno	Gelatinas, geleias, laticínios e refrescos
Vermelho n° 40	Monoazo	Balas, cereais, geleias, laticínios, recheios, refrigerantes e xaropes
Vermelho ponceau 4R	Monoazo	Balas, cereais, geleias, laticínios, refrescos, refrigerantes e xaropes

* Adaptado de ANVISA, 1999; FDA, 2012; FURTADO, 2003; PRADO & GODOY, 2003.

3.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE EFLUENTES CONTENDO CORANTES

Os corantes sintéticos são utilizados em diversas indústrias e são considerados uma das classes de poluentes mais perigosas e difíceis de tratar contida em seus efluentes (WAN NGAH *et al.*, 2011). A produção mundial de corantes sintéticos era de 10 mil toneladas em 2004 (FORGACS *et al.*, 2004). Atualmente, estima-se que a produção anual de corantes sintéticos no mundo seja de 700 mil toneladas. Entre 10 e 20% destes corantes são perdidos durante o processamento e, conseqüentemente, tem por destino os efluentes da indústria (KOPRIVANAC & KUSIC, 2009). Os efluentes contendo corantes são caracterizados por altos índices de alcalinidade, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos totais e possuem concentrações de corante menores que 1 g L^{-1} (SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2010). A estrutura complexa e aromática faz com que os corantes sejam moléculas recalcitrantes e muito estáveis, dificultando sua degradação e remoção dos efluentes (GUPTA & SUHAS, 2009). Entretanto, os corantes sintéticos necessitam ser removidos, pois, causam sérios problemas ambientais ao corpo receptor onde são lançados (RAMACHANDRA *et al.*, 2007).

Nos efluentes, os corantes são o tipo de poluente mais restritivo do ponto de vista estético, pois, são detectados pelo olho humano mesmo em concentrações muito baixas (KOPRIVANAC & KUSIC, 2009). Entretanto, o problema estético não é o único causado pelos corantes quando presentes em efluentes. A presença destes compostos dificulta a passagem de luz solar e altera a quantidade de oxigênio dissolvido na água, conseqüentemente, interfere na fotossíntese e altera os processos metabólicos biológicos da fauna e flora aquática. Em alguns casos, podem causar a completa destruição do ecossistema aquático (GUPTA & SUHAS, 2009). Além disso, os corantes possuem diversas estruturas aromáticas e tendência a sequestrar metais, o que causa micro toxicidade em organismos aquáticos e acelera o processo de magnificação dos metais (RAMACHANDRA *et al.*, 2007). A Figura 1 apresenta os principais efeitos diretos e indiretos de efluentes coloridos lançados no ambiente.

O uso excessivo de corantes e o gerenciamento inadequado dos efluentes contendo este tipo de poluente fez com que diversos governos da Ásia e Europa estabelecessem restrições para o descarte de corantes (MAHMOODI *et al.*, 2010). No Brasil, a Resolução 357/2005 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) estabelece as condições e padrões para a qualidade da água e para o lançamento de efluentes. Esta legislação não relata limites quantitativos para o despejo de corantes, entretanto, versa que a quantidade de corante contida no efluente não pode alterar a cor da água do corpo receptor (CONAMA, 2005). Devido à série de efeitos diretos e

indiretos ao ambiente, causados pelo descarte de efluentes coloridos (Figura 1), os órgãos ambientais forçaram as indústrias a possuírem um tratamento específico para este tipo de poluente (MAHMOODI *et al.*, 2010). Entretanto, como os corantes sintéticos são moléculas recalcitrantes, a maioria dos métodos convencionais é tecnicamente complicada, ineficiente e/ou possui alto custo (CRINI & BADOT, 2008; SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2010). Desta forma, a busca por tecnologias limpas, alternativas e de fácil aplicação para a remoção de corantes sintéticos dos efluentes vem recebendo notável atenção dos pesquisadores ambientais (FORGACS *et al.*, 2004; AKSU, 2005; RAMACHANDRA *et al.*, 2007; CRINI & BADOT, 2008; GUPTA & SUHAS, 2009; BASHAN & BASHAN, 2010; SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2010; SARATALE *et al.*, 2011; MEZOHEGYI *et al.*, 2012; VERMA *et al.*, 2012).

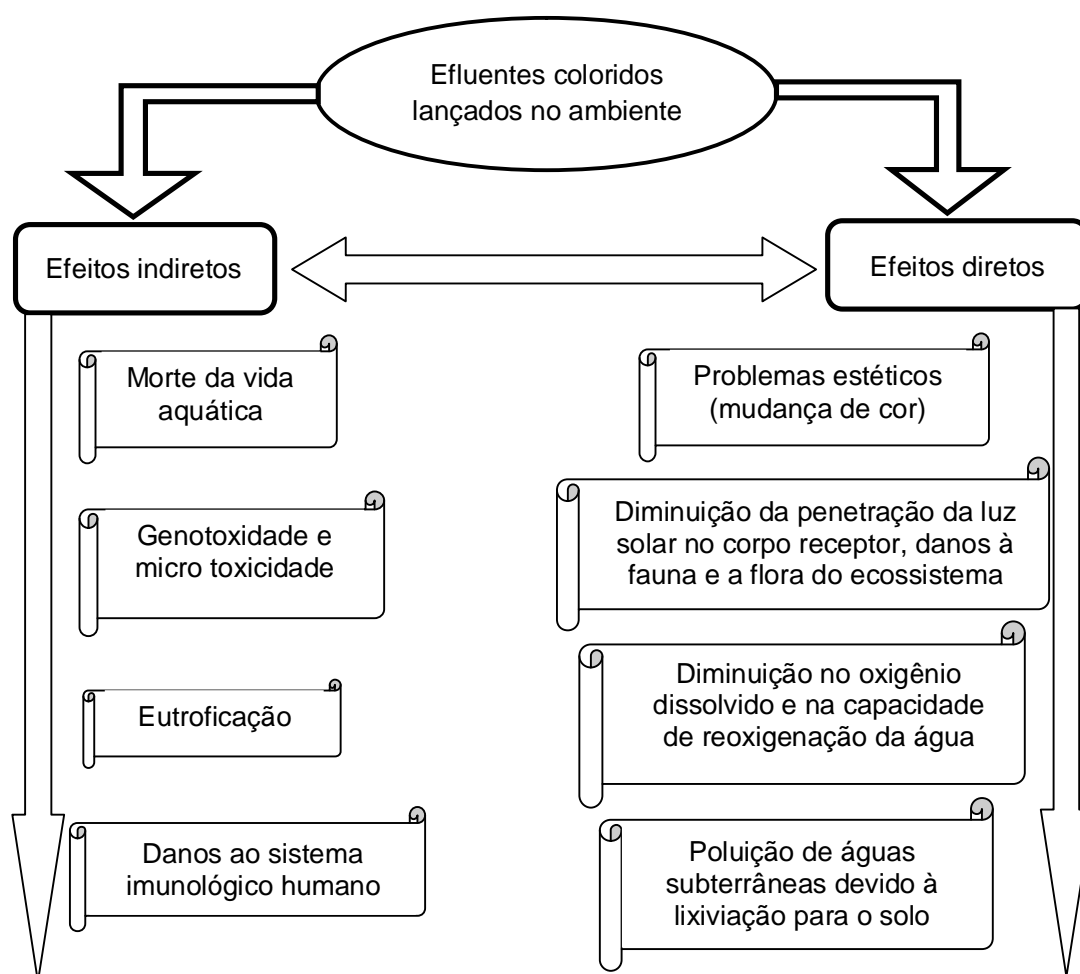


Figura 1: Principais efeitos diretos e indiretos de efluentes coloridos lançados no ambiente (Adaptado de RAMACHANDRA *et al.*, 2007; SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2010; VERMA *et al.*, 2012).

3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES

Os efluentes da maioria das indústrias, incluindo a de alimentos, contêm uma série de contaminantes, os quais, geralmente são divididos em compostos orgânicos, inorgânicos e microrganismos (METCALF & EDDY, 2003). A maioria destes contaminantes necessita ser removida do efluente para fins de lançamento nos corpos receptores ou reuso de água (SAWYER *et al.*, 2004). De uma maneira geral, os sistemas de tratamento são constituídos de etapas sequenciais (operações unitárias) destinadas a remoção destes contaminantes (SCHMIDELL *et al.*, 2007), como mostra a Figura 2.

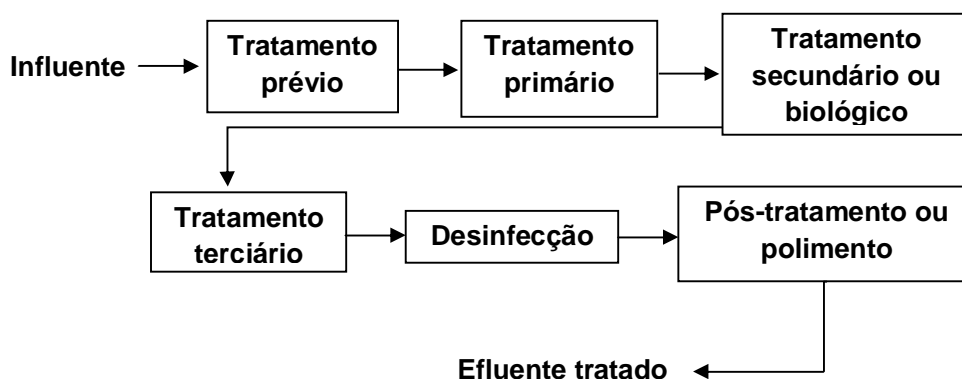


Figura 2: Principais etapas de um tratamento de efluentes industrial.

Nos tratamentos prévio e primário, são eliminados, fundamentalmente, materiais grosseiros e sólidos em suspensão (METCALF & EDDY, 2003). O tratamento secundário elimina a matéria orgânica biodegradável dissolvida, assim como os sólidos em suspensão que não foram removidos no tratamento primário. No tratamento terciário são removidos essencialmente os contaminantes na forma de sólidos dissolvidos. A desinfecção tem por finalidade a destruição seletiva de bactérias e vírus patogênicos (SCHMIDELL *et al.*, 2007). A etapa de pós-tratamento ou polimento é destinada a remoção de um composto particular perfeitamente definido, o qual, não pode ser retirado por outros tratamentos (METCALF & EDDY, 2003). Geralmente nesta etapa são removidos compostos recalcitrantes e não biodegradáveis como é o caso da maioria dos corantes sintéticos e íons metálicos (SALLEH *et al.*, 2011; FU & WANG, 2011).

Atualmente, existem diversas tecnologias utilizadas na etapa de pós-tratamento visando à remoção de corantes (GUPTA & SUHAS, 2009; SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2010; SARATALE *et al.*, 2011; MEZOHEGYI *et al.*, 2012; VERMA *et al.*, 2012). Estas tecnologias podem ser classificadas em três grupos principais: (i)

Operações físicas; (ii) Operações químicas; e (iii) Operações biológicas (GUPTA & SUHAS, 2009; VERMA *et al.*, 2012).

3.3.1 Operações físicas

Diferentes operações físicas têm sido utilizadas para o tratamento de efluentes contendo corantes. Os principais que podem ser citados são os processos de separação com membranas (nanofiltração, osmose reversa e eletrodialise) e adsorção (DEMIRBAS, 2009; GUPTA & SUHAS, 2009; MEZOHEGYI *et al.*, 2012). Os processos de separação com membranas possuem limitações, como por exemplo, o limitado tempo de operação devido à incrustação da membrana, sendo necessária sua troca periódica (NISOLA *et al.*, 2010). Por outro lado, a adsorção é um dos métodos mais populares para a remoção de corantes, devido ao seu baixo investimento inicial, fácil operação e a obtenção de um efluente tratado de alta qualidade (CRINI & BADOT, 2008). O adsorvente mais utilizado comercialmente é o carvão ativado, devido sua alta área superficial. Em contrapartida, possui alto custo de ativação e regeneração (DEMIRBAS, 2009). Desta forma muitos outros adsorventes de baixo custo têm sido testados e, na maioria das vezes, a quantidade necessária de adsorvente é muito elevada tornando o processo impraticável (CRINI & BADOT, 2008; GUPTA & SUHAS, 2009).

3.3.2 Operações químicas

As operações químicas incluem coagulação e floculação combinadas com filtração e flotação, floculação-precipitação, eletroflotação, coagulação eletrocinética, oxidação, ozonização, irradiação e processos eletroquímicos (KANAMANDI *et al.*, 2006; VERMA *et al.*, 2012). Estas técnicas químicas são eficientes na remoção de corantes, entretanto, são de alto custo e geram um lodo muito concentrado criando um novo problema. Além disso, causam um problema secundário de poluição devido ao uso excessivo de reagentes químicos (GUPTA & SUHAS, 2009).

Recentemente, outras técnicas emergentes, conhecidas como processos de oxidação avançada (AOP's), as quais são baseadas na obtenção de agentes oxidantes muito potentes, têm sido aplicadas com sucesso na remoção de alguns poluentes, incluindo corantes (KOPRIVANAC & KUSIC, 2009). Apesar da eficiência destes métodos para a remoção de corantes de efluentes, eles possuem um custo muito elevado e não são atrativos comercialmente. O alto consumo de energia e de

reagentes químicos são problemas comuns deste tipo de técnica (VERMA *et al.*, 2012).

3.3.3 Operações biológicas

As operações biológicas são alternativas econômicas quando comparados com as operações físicas e químicas. Operações de biodegradação, como por exemplo, a descolorização fúngica, degradação microbiana e biorremediação, são comumente utilizadas no tratamento de efluentes industriais contendo corantes (GUPTA & SUHAS, 2009; BASHAN & BASHAN, 2010; SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2010; SARATALE *et al.*, 2011). Estas operações são aplicadas devido a muitos microrganismos (bactérias, fungos, algas) possuírem a capacidade de degradar ou acumular diferentes moléculas de corantes (AKSU, 2005).

Estas operações oferecem consideráveis vantagens, como por exemplo, o baixo custo e a não geração de resíduos secundários tóxicos, além de serem eficientes para muitos corantes (GUPTA & SUHAS, 2009). Por outro lado, muitas moléculas de corante são recalcitrantes e tóxicas, desta forma, não são degradadas e inativam os microrganismos (KANAMANDI *et al.*, 2006). As principais desvantagens das operações biológicas são a grande área requerida, a dificuldade de operação, e também o longo tempo necessário para a descolorização (GUPTA & SUHAS, 2009). No intuito de utilizar as vantagens das operações biológicas e minimizar a dificuldade de operação e o tempo de processo, muitos pesquisadores têm destacado a bioissorção (AKSU, 2005; KANAMANDI *et al.*, 2006; RAMACHANDRA *et al.*, 2007; CHEN & CHEN, 2009; YANG *et al.*, 2011; KHAMBHATY *et al.*, 2012).

3.4 ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA BIOSSORÇÃO

3.4.1 Histórico e definições

A crescente conscientização ambiental ocorrida na década de 1970 levou a busca de novas tecnologias para o tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos (KANAMANDI *et al.*, 2006). Dentre estas tecnologias, grande atenção foi dirigida a bioissorção, devido ao possível potencial de interação entre poluentes orgânicos e materiais biológicos (RAMACHANDRA *et al.*, 2007).

As definições mais aceitas internacionalmente para o termo bioissorção foram apresentadas por AKSU (2005). De acordo com AKSU (2005), a bioissorção é a

captação passiva de um poluente contido em um meio aquoso utilizando a biomassa “morta” ou inativa de determinado microrganismo. Em uma definição mais científica, este mesmo autor descreve a bioadsorção como o termo utilizado para indicar uma série de processos metabólicos independentes (adsorção física ou química, interações eletrostáticas, troca iônica, complexação, quelação e microprecipitação) que ocorrem essencialmente na parede celular (AKSU, 2005).

O processo de bioadsorção envolve uma fase sólida (adsorvente, bioadsorvente e ou material biológico) e uma fase líquida (solvente, normalmente água) contendo uma ou mais espécies dissolvidas a serem bioadsorvidas (adsorbato). Devido a grande afinidade entre o bioadsorvente e o adsorbato, este último é atraído e ligado ao bioadsorvente por diferentes mecanismos. O processo continua até o equilíbrio entre a quantidade de adsorbato ligada no bioadsorvente e a quantidade de adsorbato remanescente na solução. O grau de afinidade entre o bioadsorvente e o adsorbato determina esta distribuição entre as fases sólida e líquida (DAS *et al.*, 2008).

3.4.2 Vantagens e desvantagens da bioadsorção

Como a maioria das técnicas, operações ou processos que visam o tratamento de efluentes, a bioadsorção possui vantagens e desvantagens. As principais vantagens da bioadsorção em relação às operações convencionais são o baixo custo do bioadsorvente (o custo do bioadsorvente é baixo, visto que geralmente é obtido de materiais abundantes e/ou residuais), a não geração de lodo (a bioadsorção não gera um problema secundário de tratamento de resíduos), o potencial de regeneração e reuso do bioadsorvente, a possibilidade de recuperação dos poluentes sem perda das características, além da alta eficiência e curto tempo de processo (VOLESKY, 1999). Por outro lado, as desvantagens são a necessidade de dessorção para o posterior reuso do bioadsorvente devido à saturação inicial, e o potencial limitado para o melhoramento biológico do processo (engenharia genética), visto que as células não estão metabolizando (DAS *et al.*, 2008).

3.4.3 Equilíbrio de bioadsorção

O equilíbrio de bioadsorção é geralmente descrito pelas isotermas de bioadsorção. As isotermas de bioadsorção descrevem como os poluentes interagem com o material bioadsorvente e, portanto, são críticas para aperfeiçoar o uso do mesmo. (AKSU, 2005). Além disso, através do estudo das isotermas de equilíbrio é possível determinar a quantidade máxima de poluente que um determinado bioadsorvente pode

remover em uma condição específica, assim como, obter informações sobre os mecanismos de biossorção (GILES *et al.*, 1974; GAO *et al.*, 2011). BLÁZQUEZ *et al.*, (2010) apresentam cinco tipos característicos de isothermas de sorção (adsorção/biossorção) em fase líquida, como mostrado na Figura 3.

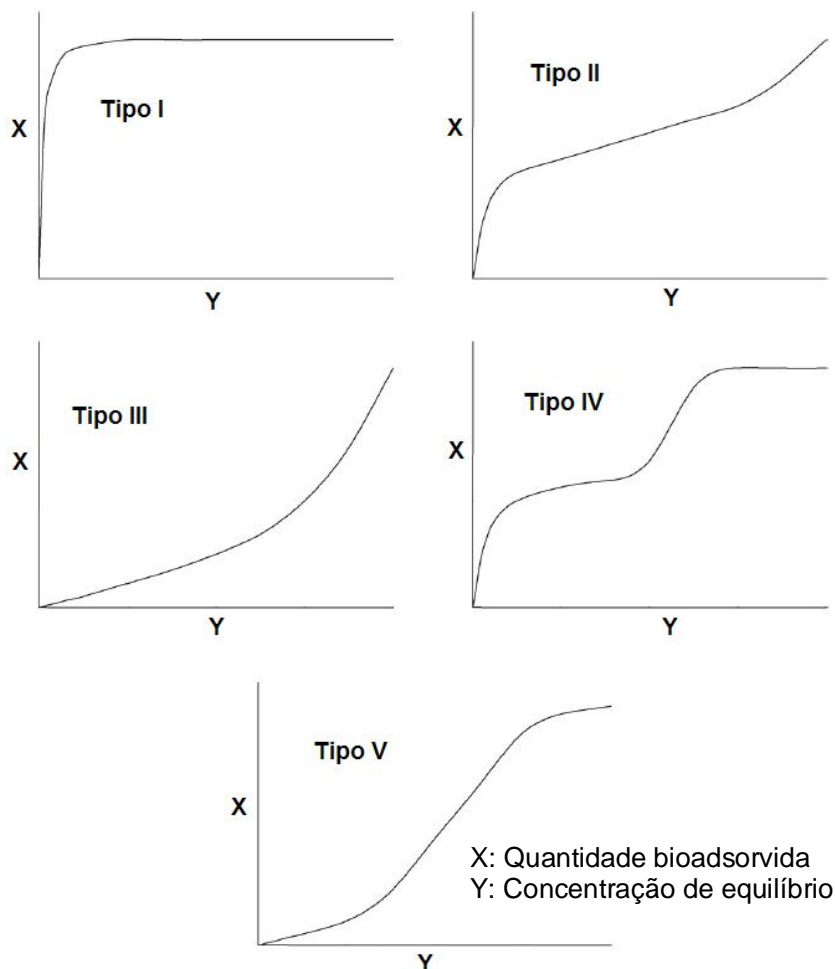


Figura 3: Isothermas características de sorção em fase líquida (Adaptado de BLÁZQUEZ *et al.*, 2010).

As isothermas do tipo I apresentam um platô convexo, o qual está associado à formação de uma camada monomolecular em bioadsorventes não porosos ou microporosos. Os tipos II e III descrevem a biossorção em multicamadas geralmente em bioadsorventes macroporosos. Isothermas do tipo IV são relativas à biossorção em multicamadas via condensação em mesoporos. As curvas do tipo V descrevem comportamento similar ao tipo IV, considerando interações fortes e/ou fracas entre o bioadsorvente e o adsorbato (BLÁZQUEZ *et al.*, 2010).

A fim de melhorar o “design” de um sistema de biossorção para remover corantes de soluções, é importante estabelecer a correlação mais adequada para a

curva equilíbrio (GAO *et al.*, 2011). Existem vários modelos disponíveis de isotermas para analisar os dados experimentais e para descrever o equilíbrio de bioadsorção, incluindo, Langmuir, Freundlich, BET, Tóth, Temkin, Redlich-Peterson, Sips, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey, Henderson e Dubinin-Radushkevich (AKSU, 2005; CRINI & BADOT, 2008; PICCIN *et al.*, 2009; DOTTO *et al.*, 2011; MEZOHEGYI *et al.*, 2012). A seguir são apresentadas as isotermas mais usuais na remoção de corantes por bioadsorventes.

O modelo de Langmuir assume uma superfície do bioadsorvente com sítios de adsorção uniformes e a formação de uma monocamada de adsorbato. A isoterma de Langmuir pode ser representada pela Equação 1 (LANGMUIR, 1918):

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

onde, q_e é a capacidade de bioadsorção no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e é a concentração de adsorbato remanescente na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}), q_m é a máxima capacidade de bioadsorção de Langmuir (mg g^{-1}) e k_L a constante de Langmuir (L mg^{-1}).

Outra característica essencial do modelo de Langmuir pode ser expressa como o fator de separação ou fator de equilíbrio (R_L) como mostrado na Equação 2 (HAMDAOUI & NAFFRECHOUX, 2007):

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (2)$$

sendo, C_0 a concentração inicial na fase líquida (mg L^{-1}). Valores de $R_L=1$ indicam uma isoterma linear, $0 < R_L < 1$ indicam que o processo é favorável e $R_L=0$ indica que o processo é irreversível (HAMDAOUI & NAFFRECHOUX, 2007).

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica utilizada para sistemas heterogêneos, onde a heterogeneidade é caracterizada pelo fator $1/n_F$ (Equação 3) (FREUNDLICH, 1906):

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (3)$$

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

Outra Equação muito utilizada na análise de isotermas de bioissorção foi proposta por Dubinin e Radushkevich (DUBININ & RADUSHKEVICH, 1947):

$$q_e = q_s \exp(-B\varepsilon^2) \quad (4)$$

onde, q_s é a constante de Dubinin e Radushkevich (mg g^{-1}) e ε pode ser relacionado como:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (5)$$

sendo, R a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T a temperatura absoluta (K). A constante B ($\text{mol}^2 \text{ kJ}^{-2}$) é relativa à energia livre de bioissorção E (kJ mol^{-1}) por molécula de adsorbato no momento da transferência da fase líquida para a superfície do sólido, e pode ser determinada pela Equação 6 (DUBININ & RADUSHKEVICH, 1947):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (6)$$

O modelo de Sips é um híbrido dos modelos de Langmuir e Freundlich e, pode ser expresso na forma da Equação 7 (SIPS, 1948):

$$q_e = \frac{q_{mS}(k_S C_e)^m}{1 + (k_S C_e)^m} \quad (7)$$

onde, q_{mS} é a máxima capacidade de bioissorção de Sips (mg g^{-1}), k_S a constante de Sips (L mg^{-1}) e m o expoente fracionário relacionado com o mecanismo de bioissorção.

O modelo de Tóth (Equação 8) foi obtido a partir de uma modificação do modelo de Langmuir e, sugere que a bioissorção ocorre em multicamadas (TÓTH, 2000):

$$q_e = \frac{q_{mT} C_e}{\left(\frac{1}{k_T} + C_e^{mT}\right)^{mT}} \quad (8)$$

onde, q_{mT} é a máxima capacidade de bioadsorção de Tóth (mg g^{-1}), k_T é a constante de Tóth (mg L^{-1}) m_T e m_T é o expoente do modelo de Tóth.

3.4.4 Termodinâmica de bioadsorção

Nos estudos de bioadsorção, a termodinâmica geralmente é estudada a partir da estimação de parâmetros termodinâmicos com o objetivo de obter informações sobre o processo. Desta forma, as características de bioadsorção são expressas em parâmetros termodinâmicos como as variações da energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) (PICCIN *et al.*, 2011a; DOTTO *et al.*, 2012a). Estes valores indicam se o processo é espontâneo ou não espontâneo, favorável ou desfavorável, endotérmico ou exotérmico e oferecem informações sobre a heterogeneidade do bioadsorvente (RUTHVEN, 1984).

Do ponto de vista termodinâmico, a bioadsorção é estudada como sendo uma reação química unifásica (MILONJIC, 2007; LIU, 2009). Sendo assim, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é definida na forma da Equação 9 (LIU, 2009):

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K) \quad (9)$$

sendo, K a constante de equilíbrio. O valor de K pode ser estimado de diferentes maneiras. Geralmente este valor é obtido a partir dos parâmetros das isotermas de melhor ajuste (MILONJIC, 2007; DOTTO *et al.*, 2012a) levando em consideração a massa molar do poluente (CARDOSO *et al.*, 2011a) ou através de métodos gráficos (DOTTO *et al.*, 2011; PICCIN *et al.*, 2011a). Os valores de ΔG^0 podem então ser obtidos em diferentes temperaturas utilizando a Equação 9.

Partindo da definição mais rigorosa da energia livre de Gibbs podemos escrever uma relação geral como mostra a Equação 10 (SMITH *et al.*, 2000):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (10)$$

Substituindo a Equação 9 na Equação 10 temos a Equação 11 (LIU, 2009):

$$\ln(K) = -\left(\frac{\Delta H^0}{RT}\right) + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (11)$$

Desta forma, a partir do gráfico de Van't Hoff's ($\ln(K)$ versus $1/T$) é possível obter os valores de ΔH e ΔS para o processo de biossorção (SMITH *et al.*, 2000; DOTTO *et al.*, 2011; PICCIN *et al.*, 2011a; DOTTO *et al.*, 2012a).

3.4.5 Cinética de biossorção

O estudo cinético é de fundamental importância em um processo de biossorção. A cinética controla a eficiência do processo, fornece informações sobre a velocidade em que as reações acontecem e sobre os fatores que influenciam a taxa de reação. Além disso, fornece informações sobre as interações que ocorrem na interface adsorbato-bioadsorvente (AKSU, 2005; CRINI & BADOT, 2008). Em relação à biossorção de corantes, os modelos cinéticos mais utilizados podem ser divididos em três grupos: (i) modelos de reação, (ii) modelos semi-empíricos e (iii) modelos de difusão (QIU *et al.*, 2009).

3.4.5.1 Modelos de reação

Os modelos de reação são baseados na cinética de reações químicas (QIU *et al.*, 2009) e são muito utilizados para representar os dados de biossorção (PATEL & SURESH, 2008; DOTTO & PINTO 2011a; PICCIN *et al.*, 2011b; DOTTO *et al.*, 2012b). Neste grupo estão os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e a equação de Elovich (QIU *et al.*, 2009).

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi proposto por Lagergren em 1898, baseado na lei de resfriamento de Newton. Este modelo assume que a biossorção ocorre como consequência de um gradiente de concentração entre a superfície do bioadsorvente e a solução e, pode ser expresso de acordo com a Equação 12 (QIU *et al.*, 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (12)$$

onde, q_t e q_e são as capacidades de biossorção no instante t e no equilíbrio respectivamente (mg g^{-1}) e k_1 é a constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1}). Resolvendo a Equação 12 por variáveis separáveis, considerando $q_t=0$ em $t=0$ e $q_t= q_t$ em $t=t$, e rearranjando, a cinética de pseudo-primeira ordem pode ser representada pela Equação 13 (QIU *et al.*, 2009):

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (13)$$

onde, q_1 é o valor teórico da capacidade de bioadsorção (mg g^{-1}) obtido através do modelo de pseudo-primeira ordem.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem acopla na mesma equação os mecanismos interno e externo de transferência de massa e, geralmente é adequado em processos de quimiosorção (HO & MCKAY, 1998). Este modelo pode ser expresso de acordo com a Equação 14 (WU *et al.*, 2009a):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (14)$$

onde, k_2 é a constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$). Resolvendo Equação 14 por variáveis separáveis, considerando $q_t=0$ em $t=0$ e $q_t= q_t$ em $t=t$, e rearranjando, a cinética de pseudo-segunda ordem pode ser representada pela Equação 15 (HO & MCKAY, 1998):

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (15)$$

onde, q_2 é o valor teórico da capacidade de bioadsorção (mg g^{-1}) obtido através do modelo de pseudo-segunda ordem.

Quando os processos de bioadsorção envolvem quimiosorção em superfície sólida e a taxa de bioadsorção decresce com o tempo devido à cobertura da camada superficial, o modelo de Elovich (ELOVICH, 1957) é um dos mais usados. O modelo de Elovich é apresentado na Equação 16 (WU *et al.*, 2009b):

$$qt = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (16)$$

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

3.4.5.2 Modelos semi-empíricos

Alguns modelos semi-empíricos, como por exemplo, o modelo de Avrami (AVRAMI, 1939) e o modelo de Bangham (BANGHAM & BURT, 1924) também são bastante utilizados a fim de elucidar o processo de bioissorção (LOPES *et al.*, 2003; CESTARI *et al.*, 2004; MANE *et al.*, 2007; CARDOSO *et al.*, 2011b; DOTTO *et al.*, 2012c; TANG *et al.*, 2012). O modelo cinético de ordem fracionária foi proposto por Avrami em 1939, baseado em uma cinética de decomposição térmica (LOPES *et al.*, 2003). Este modelo é uma alternativa aos modelos de reação e, pode ser representado pela Equação 17:

$$q_t = q_{AV} (1 - \exp(-k_{AV} t)^n) \quad (17)$$

onde, k_{AV} é a constante cinética de Avrami (min^{-1}), q_{AV} é a capacidade teórica de bioissorção de Avrami (mg g^{-1}) e n é o expoente fracionário que pode ser relacionado com o mecanismo de bioissorção (LOPES *et al.*, 2003).

O modelo de Bangham é muito utilizado para verificar se a difusão no poro é o único mecanismo controlador do processo de bioissorção e, pode ser representado pela Equação 18 (MANE *et al.*, 2007):

$$\text{Log} \left[\text{Log} \left(\frac{C_0}{C_0 - q_t M} \right) \right] = \text{Log} \left(\frac{k_0 M}{2,303 V} \right) + \sigma \text{Log}(t) \quad (18)$$

onde, V é o volume de solução (L), M é a massa de bioadsorvente por litro de solução (mg L^{-1}), σ e k_0 ($\text{L}^2 \text{mg}^{-1}$) são constantes.

3.4.5.3 Modelos de difusão

Os modelos de difusão levam em consideração os mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de adsorção/bioissorção e são derivados de equações de conservação aplicadas a um problema específico (QIU *et al.*, 2009). Geralmente, na adsorção/bioissorção sólido-líquido, a transferência do adsorbato contido na solução até o sítio de bioissorção e sua posterior fixação, ocorre pelas seguintes etapas subsequentes: (i) transferência de massa externa, (ii) difusão intrapartícula (a qual pode ser devido à difusão no poro ou difusão superficial, ou ainda uma combinação de ambas) e (iii) adsorção/bioissorção nos sítios ativos (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990; DO, 1997). A Figura 4 ilustra as regiões de transferência de massa em um sistema de bioissorção.

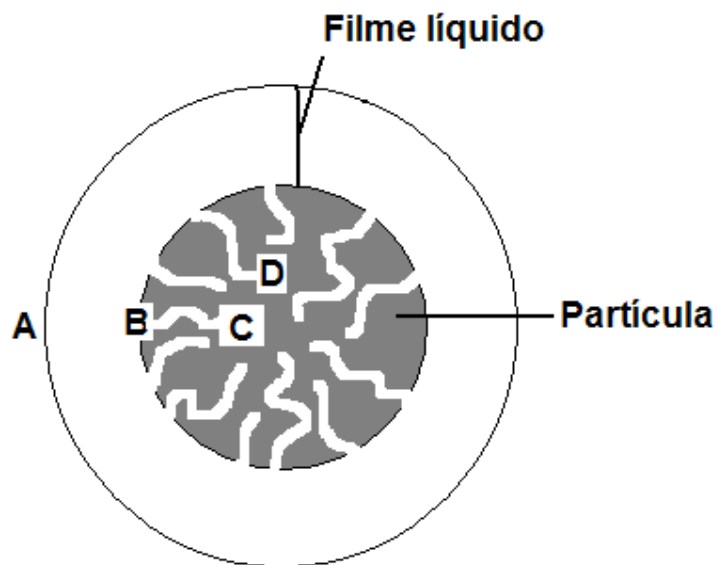


Figura 4: Etapas de transferência de massa em um sistema de bioadsorção.

3.4.5.3 (A) Transferência de massa externa

De acordo com Suzuki, (1990), quando a transferência de massa é externa, as moléculas de adsorbato transferem-se do seio da solução (região A da Figura 4) onde a concentração é C_t através do filme fluido ao redor da partícula, chegando até a superfície externa da partícula onde a concentração é C_{st} (região B da Figura 4). Neste caso, a concentração na partícula é uniforme, e o mecanismo pode ser representado pela Equação 19 (SUZUKI, 1990; SONETAKA *et al.*, 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{k_f A}{W} (C_t - C_{st}) \quad (19)$$

onde, C_t é a concentração de adsorbato no seio da solução (mg L^{-1}), C_{st} é a concentração de adsorbato na superfície externa do bioadsorvente (mg L^{-1}), W é a massa de bioadsorvente (g), A é a área superficial externa da partícula bioadsorvente (m^2) e k_f é coeficiente externo de transferência de massa (m s^{-1}). Para colocar a Equação 19 em termos da concentração na fase líquida, pode ser utilizada a Equação 20 (SUZUKI, 1990):

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{W} V \quad (20)$$

A substituição da Equação 20 na Equação 19 leva a Equação 21:

$$\frac{dC_t}{dt} = -\frac{k_f A}{V} (C_t - C_{st}) \quad (21)$$

No caso de uma partícula lisa e esférica, a área de transferência de massa A/V ou S_A (m^{-1}) pode ser definida pela Equação 22 (CHOY *et al.*, 2004):

$$S_A = \frac{6 \left(\frac{W}{V} \right)}{d_p \rho_p (1 - \varepsilon_p)} \quad (22)$$

onde, d_p é o diâmetro da partícula (m), ρ_p a massa específica do bioadsorvente ($g L^{-1}$) e ε_p a porosidade da partícula. Substituindo a Equação 22 na Equação 21 temos a Equação 23:

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_f S_A (C_t - C_{st}) \quad (23)$$

Quando $t \rightarrow 0$ então $C_{st} \rightarrow 0$ e $C_t \rightarrow C_0$, dessa forma, a integração da Equação 23 leva a Equação 24 (MATHEWS & WEBER, 1976):

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right) = -k_f S_A t \quad (24)$$

Desta forma, se as propriedades da partícula são conhecidas, o coeficiente externo de transferência de massa pode ser estimado por regressão dos dados experimentais de concentração da solução ao longo do tempo (McKAY *et al.*, 1986).

3.4.5.3 (B) Difusão intrapartícula (Análise homogênea)

Em muitos processos de biossorção, o mecanismo controlador é a difusão intrapartícula (transferência do ponto B até o ponto C da Figura 4) (SUZUKI, 1990). Entretanto, a partícula do bioadsorvente é composta por uma fase sólida (o próprio material do qual a partícula é composta) e uma fase líquida (o líquido contido no

interior dos poros da partícula) (RUTHVEN, 1984). Além disso, a força motriz que promove a transferência nem sempre é única. Desta forma, existem distintos tipos de mecanismos difusivos que podem atuar na partícula (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990; DO, 1997). Se os efeitos da diferença de pressão na partícula (fluxo de Poiseuille) e de contra-difusão forem desconsiderados, as difusividades que controlam a transferência na partícula podem ser agrupadas de acordo com a Figura 5 (RUTHVEN, 1984; CREMASCO, 2008).

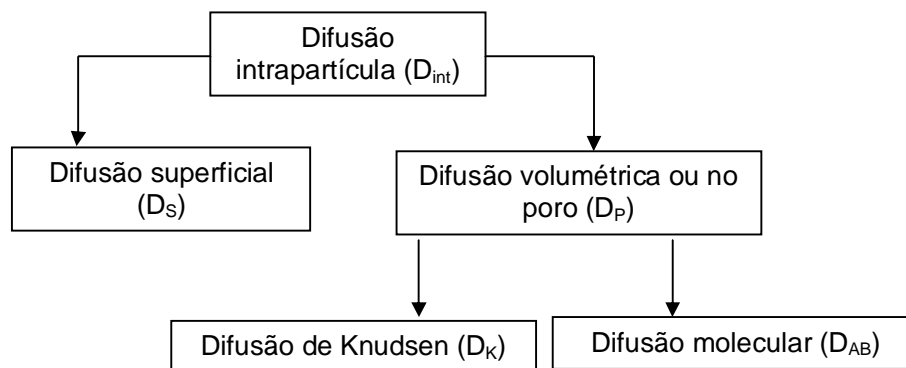


Figura 5: Principais mecanismos difusivos em uma partícula.

Como mostra a Figura 5, a colaboração de cada efeito difusivo pode ser agrupada em um único parâmetro, chamado difusividade intrapartícula. O típico modelo de difusão intrapartícula é chamado de modelo de difusão em um sólido homogêneo (HSDM), e pode ser aplicado para uma partícula esférica, amorfa e homogênea se a transferência for considerada unidirecional e isotérmica (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990; QIU *et al.*, 2009; SONETAKA *et al.*, 2009). O modelo HSDM pode ser representado pela Equação 25 (RUTHVEN, 1984):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \left(\frac{1}{r^2} \right) \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{int} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (25)$$

onde, q (mg g^{-1}) é a quantidade local bioadsorvida no tempo t (min), r é a coordenada radial (m) e D_{int} é a difusividade intrapartícula ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$). Se a difusividade intrapartícula for considerada constante, a Equação 25 pode ser simplificada na forma da Equação 26 (QIU *et al.*, 2009; SONETAKA *et al.*, 2009):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_{int} \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (26)$$

A Equação 26 pode ser resolvida com as seguintes condições inicial e de contorno (RUTHVEN, 1984; SONETAKA *et al.*, 2009):

$$q(r,0) = 0 \quad (27)$$

$$q(R_p, t) = q_e \quad (28)$$

$$\left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (29)$$

Aplicando as condições iniciais e de contorno e considerando uma isoterma linear para um processo a volume finito, Crank, (1975) desenvolveu uma solução que pode ser reduzida ao primeiro termo da série quando o número de Fourier é maior que 0,2. Para obter a solução em termos da capacidade de bioissorção média “ q_t ”, utiliza-se a média no volume como mostra a Equação 30 (RUTHVEN, 1984):

$$q_t = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} q(r)r^2 dr \quad (30)$$

Substituindo a resposta desenvolvida por Crank na Equação 30, é possível obter a resposta do modelo HSDM para as condições consideradas em termos da capacidade média de bioissorção como mostrado na Equação 31 (SUZUKI, 1990):

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \left[\frac{6\alpha(\alpha + 1)\exp\left(-\frac{q_n^2 D_{int}}{R_p^2} t\right)}{9 + 9\alpha + q_n^2 \alpha^2} \right] \quad (31)$$

sendo, α obtido pela relação $(C_e/C_0 - C_e)$ e q_n representa as raízes diferentes de zero da Equação 32 (SUZUKI, 1990):

$$\tan q_n = \frac{3q_n}{3 + \alpha q_n^2} \quad (32)$$

A resposta do modelo HSDM para as condições consideradas pode ser simplificada para a obtenção da difusividade intrapartícula a partir dos dados experimentais (DOTTO & PINTO, 2011a), conforme a Equação 33:

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - (G \exp(-Ht)) \quad (33)$$

Então:

$$G = \frac{6\alpha(\alpha + 1)}{9 + 9\alpha + q_n^2 \alpha^2} \quad (34)$$

Os valores de G e H podem ser obtidos por regressão não linear. Através de um sistema com as Equações 32 e 34, podem ser obtidos os valores de α e q_n . Determinados estes valores, a difusividade intrapartícula pode ser estimada pela Equação 35 (DOTTO & PINTO, 2011a):

$$D_{int} = \frac{HR_p^2}{q_n^2} \quad (35)$$

Como demonstrado por alguns autores, o coeficiente externo de transferência de massa (k_f) e a difusividade intrapartícula (D_{int}) podem ser estimados a partir dos dados experimentais, utilizando-se, respectivamente, as Equações 24 e 33 (BADRUZZAMAN *et al.*, 2004; DOTTO & PINTO, 2011a; PICCIN *et al.*, 2011b). Desta forma, é possível verificar a influência de cada mecanismo no processo de biossorção, através do número de Biot como mostrado na Equação 36 (COONEY, 1993):

$$Bi = \frac{k_f d_p C_0}{2\rho_p D_{int} q_0} \quad (36)$$

onde, q_0 (mg g^{-1}) é a concentração na fase sólida em equilíbrio com uma concentração hipotética na fase líquida.

Cooney, (1993) afirma que para valores de $Bi < 0,5$ o processo é controlado pela transferência de massa externa, enquanto que, para valores de $Bi > 30$ ocorre o domínio completo da difusão intrapartícula. Para valores de Bi entre 0,5 e 30, a biossorção é controlada simultaneamente pelos dois mecanismos (COONEY, 1993).

3.4.5.3 (C) Modelos heterogêneos generalizados

A análise heterogênea da transferência de massa em um processo de bioadsorção é provavelmente a mais realista (VALDERRAMA *et al.*, 2008). Os modelos heterogêneos levam em consideração a maioria dos efeitos de transferência de massa envolvidos no processo (transferência de massa externa e difusão intrapartícula) (DO, 1997). Além disso, os mecanismos difusivos intrapartícula são considerados de forma independente (difusão no poro (D_p) e difusão superficial (D_s)) (LEYVA-RAMOS & GEANKOPLIS, 1985; OCAMPO-PEREZ *et al.*, 2010). O modelo difusivo heterogêneo para uma partícula esférica em um processo unidirecional isotérmico é representado pelas Equações 37-40 (OCAMPO-PEREZ *et al.*, 2011):

$$\varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left(D_p \frac{\partial C}{\partial r} + D_s \rho_p \frac{\partial q}{\partial r} \right) \right] \quad (37)$$

$$C = 0(t = 0, r) \quad (38)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0(t, r = 0) \quad (39)$$

$$D_p \frac{\partial C}{\partial r} + D_s \rho_p \frac{\partial q}{\partial r} = k_f (C_t - C_{st})(t, r = R_p) \quad (40)$$

Para a resolução do modelo heterogêneo, além das Equações 37-40, faz-se necessário o uso da Equação 23 e também de uma isoterma de equilíbrio para relacionar a concentração na fase líquida e a quantidade bioadsorvida como mostra a Equação 41 (LEYVA-RAMOS *et al.*, 2012):

$$q = f(C) \quad (41)$$

O modelo heterogêneo geral pode ser simplificado considerando somente a difusão no poro ($D_p \neq 0$ e $D_s = 0$) (modelo de difusão no poro) ou também considerando somente a difusão superficial ($D_s \neq 0$ e $D_p = 0$) (modelo de difusão superficial) (OCAMPO-PEREZ *et al.*, 2010; LEYVA-RAMOS *et al.*, 2012). Geralmente os modelos heterogêneos são resolvidos utilizando métodos numéricos computacionais e, possuem solução exata uma vez que os parâmetros de transporte são constantes

(LEYVA-RAMOS *et al.*, 2012). Os parâmetros de transporte e as propriedades do bioadsorvente e do fluido podem ser obtidos por técnicas analíticas e por correlações da literatura (LEYVA-RAMOS & GEANKOPLIS, 1985; VALDERRAMA *et al.*, 2008; OCAMPO-PEREZ *et al.*, 2010; LEYVA-RAMOS *et al.*, 2012).

3.5 BIOADSORVENTES UTILIZADOS NA REMOÇÃO DE CORANTES

Levando em consideração a grande problemática dos efluentes contendo corantes (item 3.2 desta revisão), muitos pesquisadores têm buscado bioadsorventes eficientes, renováveis e de baixo custo para a remoção destes poluentes (FORGACS *et al.*, 2004; AKSU, 2005; RAMACHANDRA *et al.*, 2007; CRINI & BADOT, 2008; GUPTA & SUHAS, 2009; BASHAN & BASHAN, 2010; SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2010; SARATALE *et al.*, 2011). De uma maneira geral, os bioadsorventes utilizados para a remoção de corantes podem ser classificados em cinco grandes grupos: fungos, bactérias, algas, quitosana e resíduos de plantas (FORGACS *et al.*, 2004; AKSU, 2005; RAMACHANDRA *et al.*, 2007; CRINI & BADOT, 2008; GUPTA & SUHAS; SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2010). A biossorção de corantes utilizando estes materiais depende de diversos fatores relacionados às condições experimentais e as características intrínsecas do bioadsorvente e, por isso, a comparação torna-se complicada (CRINI & BADOT, 2008; SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2010). Apesar disso, uma compilação de diversos bioadsorventes utilizados na remoção de corantes foi realizada no intuito de esclarecer a diversidade desta área de pesquisa. A Tabela 2 apresenta alguns estudos sobre o uso de bioadsorventes para a remoção de corantes. Além dos estudos mencionados na Tabela 2, uma ampla gama de bioadsorventes utilizados para a remoção de corantes pelo processo de biossorção pode ser encontrada na literatura específica (SANGHI & BHATTACHARYA, 2002; FORGACS *et al.*, 2004; AKSU, 2005; KANAMANDI *et al.*, 2006; RAMACHANDRA *et al.*, 2007; CRINI & BADOT, 2008; GUPTA & SUHAS, 2009; BASHAN & BASHAN, 2010; SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2010).

A Tabela 2 mostra a grande variedade de bioadsorventes de diversas origens que vêm sendo empregados para a remoção de corantes pelo processo de biossorção. Apesar do grande número de estudos neste sentido, na literatura consultada não constam estudos em relação ao uso de *S. platensis* como bioadsorvente de corantes. Esta premissa mostra a importância de verificar o potencial bioadsorvente desta microalga para a remoção de corantes.

Tabela 2: Bioadsorventes utilizados na remoção de corantes.

Bioadsorvente	Corante	Capacidade de biossorção (mg g ⁻¹)	Referência
<i>Caulerpa scalpelliformis</i>	Amarelo ouro básico	27,0	ARAVINDHAN <i>et al.</i> , (2007)
Fibra de palma	Bromoanilina	38,6	OFOMAJA & HO (2007)
Quitosana	Vermelho congo	93,0	CHATTERJEE <i>et al.</i> , (2007)
Cascas de banana	Azul de metileno	243,9	HAMEED <i>et al.</i> , (2008)
<i>Aspergillus foetidus</i>	Reativo preto 5	106,0	PATEL & SURESH (2008)
Cascas de pinhão	Reativo vermelho 194	76,5	LIMA <i>et al.</i> , (2008)
<i>Spirogyra</i> sp.	Marrom direto	10,0	MOHAN <i>et al.</i> , (2008)
<i>C. glutamicum</i>	Reativo azul 4	184,9	WON <i>et al.</i> , (2008)
Quitosana	Vermelho 40	529,0	PICCIN <i>et al.</i> , (2009)
Levedura	Azul de metileno	52,6	YU <i>et al.</i> , (2009)
<i>Aspergillus Parasiticus</i>	Reativo vermelho 198	101,4	AKAR <i>et al.</i> , (2009)
Cascas de maçã	Cristal violeta	130,0	JAIN & JAYARAN (2010)
<i>Cunninghamella elegans</i>	Vermelho ácido 266	610,0	RUSSO <i>et al.</i> , (2010)
Cascas de uva	Cristal violeta	254,2	SAEED <i>et al.</i> , (2010)
<i>Ulothrix</i> sp.	Azul de metileno	86,1	DOGAR <i>et al.</i> , (2010)
<i>Bacillus subtilis</i>	Reativo azul 4	36,3	BINUPRIYA <i>et al.</i> , (2010)
<i>Scolymus hispanicus</i>	Azul de metileno	263,9	BARKA <i>et al.</i> , (2011)
<i>A. filiculoides</i>	Alaranjado básico	833,3	TAN <i>et al.</i> , (2011)
Folhas de abacaxi	Verde básico 4	54,6	CHOWDHURY <i>et al.</i> , (2011)
Cascas de cupuaçu	Reativo vermelho 194	64,1	CARDOSO <i>et al.</i> , (2011c)
Cascas de ovos	Reativo vermelho 198	46,9	ELKADY <i>et al.</i> , (2011)
Quitosana	Amarelo crepúsculo	350,0	DOTTO & PINTO (2011a)
Quitosana	Azul brilhante	210,0	DOTTO & PINTO (2011b)
<i>Aspergillus wentii</i>	Azul brilhante G	384,6	KHAMBHATY <i>et al.</i> , (2012)
<i>Cladosporium</i> sp.	Azure básico	51,4	FAN <i>et al.</i> , (2012)
<i>Posidonia oceanica</i>	Vermelho astrazon	68,9	CENGIZ <i>et al.</i> , (2012)
<i>Stoechospermum marginatum</i>	Alaranjado ácido II	71,1	KOUSHA <i>et al.</i> , (2012)

3.6 A *Spirulina platensis* COMO BIOADSORVENTE

Spirulina é uma microalga chamada *Arthrospira platensis* ou mais comumente chamada alga azul a qual apareceu na terra a mais de 3500 bilhões de anos atrás. Estruturalmente, consiste em células que medem 3,5-10 µm. Os filamentos têm a

forma de espiral (Figura 6) com diâmetro de 20-100 μm (DESMORIEUX & DECAEN, 2006). A *Spirulina* é uma bactéria aeróbia, fotossintética, procariótica, da divisão filogenética das eubactérias, pertencentes ao grupo I: Cianobactérias; Subsecção III: ordem Oscillariales; Gênero I: *Spirulina* (VONSHAK, 1997).

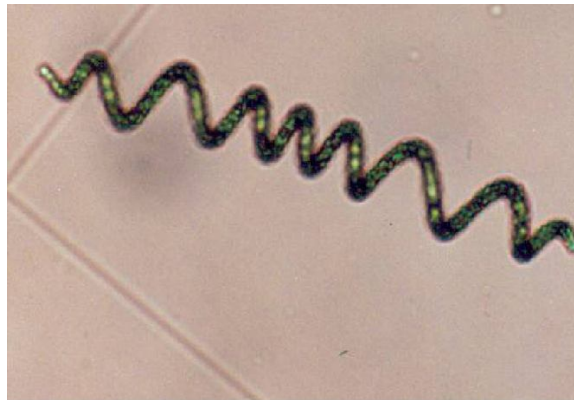


Figura 6: Microalga *Spirulina platensis* (SEKER *et al.*, 2008).

A produção comercial de *Spirulina* geralmente é realizada em tanques abertos do tipo raceway, apesar de algumas companhias utilizarem biorreatores tubulares fechados. O cultivo em tanques raceway é realizado em Israel, EUA e China. Tanques circulares são utilizados no Japão, Taiwan e Indonésia. Na China, uma única companhia possui uma produção anual de 200 toneladas de alga, quantia que corresponde a 25% da produção nacional e 10% da produção mundial (COSTA & MORAIS, 2011).

Devido a sua composição variada em biomoléculas e seu alto teor proteico (60-70%), esta microalga tem ganhado atenção por causa das propriedades nutricionais e medicinais (VONSHAK, 1997). Além disso, algumas propriedades terapêuticas têm sido exploradas, tais como a habilidade desta microalga em prevenir ou inibir o câncer, diminuição dos níveis de colesterol no sangue, estimular o sistema imunológico, redução da nefrotoxicidade de fármacos e metais tóxicos, atividade antioxidante e por fornecer proteção contra efeitos prejudiciais da radiação (ESTRADA *et al.*, 2001).

A partir de 2005, alguns estudos têm sido realizados no intuito de utilizar a *S. platensis* como bioadsorvente para a remoção de poluentes em meio aquoso (CHOJNACKA *et al.*, 2005). Este tipo de estudo baseia-se no aproveitamento da grande variedade de biomoléculas da *S. platensis* (proteínas, carboidratos, lipídios), as quais possuem uma diversidade de grupos funcionais com potencial interação com poluentes, tais como, carboxilas, hidroxilas, aminas, sulfatos, fosfatos e outros (SEKER *et al.*, 2008; ÇELEKLI & BOZKURT, 2011; FANG *et al.*, 2011).

A *S. platensis* foi utilizada com sucesso na remoção de cádmio (SOLISIO *et al.*, 2008; ÇELEKLI & BOZKURT, 2011), cobre (ÇELEKLI *et al.*, 2010, FANG *et al.*, 2011), cromo (GOKHALE *et al.*, 2008, 2009), chumbo (GONG *et al.*, 2005; SEKER *et al.*, 2008; RODRIGUES *et al.*, 2012), níquel (SEKER *et al.*, 2008; ÇELEKLI & BOZKURT, 2011) e zinco (RODRIGUES *et al.*, 2012). Entretanto, o uso de *S. platensis* para a remoção de corantes é restrito ao estudo de ÇELEKLI *et al.*, (2009), o qual foi realizado com a adição de corante ao cultivo da microalga e, deste modo é classificado como bioacumulação, e não biossorção. Sendo assim, o uso da biomassa seca de *S. platensis* para a remoção de corantes pelo processo de biossorção é relevante a fim de investigar seu potencial de aplicação neste sentido.

3.7 NANOMATERIAIS ADSORVENTES

Paralelamente aos bioadsorventes (apresentados no item 3.5), muitos nanomaterias (nanopartículas, nanoesferas, nanotubos, nanocompósitos) têm despertado atenção no âmbito da remoção de corantes (IRAM *et al.*, 2010; GHAEDI *et al.*, 2012; DEBRASSI *et al.*, 2012). As nanopartículas em especial têm recebido atenção devido ao seu reduzido tamanho (10nm-1µm) (ANTON *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2010; RAO & GECKELER, 2011) e consequente grande área superficial (BRAR & VERMA 2011), além da possibilidade da inserção de propriedades magnéticas (SINGH *et al.*, 2011; ZHOU *et al.*, 2011). Outra grande vantagem do uso de nanopartículas para fins ambientais é a possibilidade de inserir uma característica única dependendo do tipo de poluente a ser removido (RAO & GECKELER, 2011). A Tabela 3 apresenta alguns nanomaterias utilizados para a remoção de corantes.

A Tabela 3 mostra que nos últimos três anos, nanomateriais de diversos tamanhos têm sido empregados na remoção de corantes fornecendo resultados variados em termos de capacidade de adsorção.

Apesar de na maioria dos casos, os nanomateriais apresentarem altas capacidades de adsorção, geralmente, necessitam de modificações que são tecnicamente complicadas e o uso de muitos reagentes químicos. Além disso, a maioria dos nanomaterias adsorventes é preparada a partir de óxidos, argilas e materiais carbonáceos. Os fatores mencionados acima limitam o seu uso do ponto de vista ambiental e aumentam o custo da operação.

Neste contexto, a preparação de nanopartículas a partir de uma biomassa renovável, como por exemplo, a da *S. platensis*, para a remoção de corantes torna-se relevante. Pode-se assim, aliar as vantagens proporcionadas pelas nanopartículas com as características inerentes da biomassa (baixo custo em relação ao carvão

ativado, potencial de renovação e presença de diversos grupos funcionais), além de minimizar as desvantagens das nanopartículas, como por exemplo, as modificações e o uso de muitos reagentes químicos.

Tabela 3: Nanomateriais utilizados na remoção de corantes.

Nanomaterial	Maior dimensão (nm)	Corante	Capacidade de adsorção (mg g ⁻¹)	Referência
Nanoesferas de Fe ₃ O ₄	200-300	Vermelho neutro	105,0	IRAM <i>et al.</i> , (2010)
Compósito de quitosana e nanopartículas de ZnO	≈500	Preto ácido 26	92,0	SALEHI <i>et al.</i> , (2010)
Nanotubos de argila	500	Vermelho neutro	65,5	LUO <i>et al.</i> , (2010)
Nanopartículas magnéticas de quitosana	15-40	Alaranjado ácido 7	1215,0	ZHOU <i>et al.</i> , (2011)
Nanopartículas de FeTiO ₃	20-60	Azul de metileno	71,9	CHEN (2011)
Nanocompósito magnético	10-20	Cristal violeta	113,3	SINGH <i>et al.</i> , (2011)
Nanopartículas de crosslinked-quitosana	189-194	Remazol preto 5	5572,0	CHEN <i>et al.</i> , (2011)
Nanopartículas de Fe ₃ O ₄	50	Rodamina 6G	49,3	XU <i>et al.</i> , (2012)
Nanopartículas de prata recobertas com carvão ativado	20-90	Amarelo direto 12	454,5	GHAEDI <i>et al.</i> , (2012)
Nanopartículas magnéticas de carboximetilquitosana	10-30	Cristal violeta	230,2	DEBRASSI <i>et al.</i> , (2012)

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 ESPECIFICAÇÕES E QUANTIFICAÇÃO DOS CORANTES

Foram utilizados como adsorbato os corantes de grau alimentício: amarelo tartrazina (C₁₆H₉N₄O₉S₂Na₃), azul brilhante (C₃₇H₃₄N₂O₉S₃Na₂) e vermelho n° 40 (C₁₈H₁₄N₂O₈S₂Na₂), todos com pureza de 85%. Os corantes foram fornecidos pela indústria pluryquímica Ltda., Brasil. As especificações dos corantes estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Especificações dos corantes.

Nome comercial	Nome químico	Classe química	Índice de cor	pK _a	Massa molar (g mol ⁻¹)
Amarelo tartrazina	Sal tri-sódico 5-hidroxi-1-(4-sulfofenil)-4-[(4-sulfofenil) azo]-pirazole-3-carboxilato	Azo	19140	9,4	534,4
Azul brilhante	Sal tri-sódico de 4',4"-di (N-etil-3-sulfonatobenzilamino)-trifenil metil-2-sulfonato	Trifenilmetano	42090	5,6 e 6,6	792,8
Vermelho n° 40	Sal di-sódico de 1-(2-metoxi-5 metil-4-sulfofenilazo)-2-naftol-6-sulfonato	Azo	16045	11,4	496,4

*Adaptado de PRADO & GODOY, 2003; PICCIN *et al.*, 2009; DOTTO *et al.*, 2011.

A estrutura química, a estrutura química otimizada e o tamanho molecular dos corantes foram obtidos a partir da fórmula mínima e dos ângulos de ligação utilizando o software Chembio office 2010 (Cambridge software, EUA) (LIMA *et al.*, 2008). A difusividade molecular dos corantes (D_m) em água foi obtida pela Equação 42 (WILKE & CHANG, 1955):

$$D_m = 7,4 \times 10^{-8} \left[\frac{(x_a M_w)^{0,5} T}{\mu (V_m)^{0,6}} \right] \quad (42)$$

onde, x_a é o parâmetro de associação (2,6 para a água), M_w a massa molar do corante (g mol^{-1}), T a temperatura da solução (K), μ a viscosidade da água (cP) e V_m o volume molar do corante no ponto de bolha (mL mol^{-1}). O valor de V_m foi obtido pelo método de adição de Le Bas (GEANKOPLIS, 1998).

Em todos os experimentos, os corantes foram quantificados por método espectrofotométrico (QUIMIS, Q108, BRASIL) na região do visível (LIMA *et al.*, 2008; PICCIN *et al.*, 2009; DOTTO *et al.*, 2011). Primeiramente, foram realizadas varreduras espectrofotométricas na região do visível a fim de determinar o comprimento de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) de cada corante. As varreduras foram realizadas em todos os valores de pH estudados, com intuito de verificar se o pH influencia no comprimento de onda de máxima absorção dos corantes. Em seguida, foram traçadas curvas padrões de absorbância em função da concentração de corante (APÊNDICE 1) para posterior quantificação dos corantes nas diversas condições experimentais. Todos os demais reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico e todas as soluções foram preparadas com água destilada.

4.2 OBTENÇÃO DA BIOMASSA DE *S. platensis*

4.2.1 Cultivo

A *S. platensis* cepa LEB-52 (COSTA *et al.*, 2004) foi cultivada em planta piloto localizada no município de Santa Vitória do Palmar - RS. O cultivo foi realizado em fotobiorreatores abertos de 450 L sob condições não controladas. Durante o cultivo, água foi suplementada com 20% de meio sintético Zarrouk, contendo em g L^{-1} : 16,8 de NaHCO_3 ; 2,5 de NaNO_3 ; 0,5 de K_2HPO_4 ; 1,0 de K_2SO_4 ; 1,0 de NaCl ; 0,2 de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0,04 de CaCl_2 ; 0,01 de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0,08 de EDTA e micronutrientes. A concentração inicial da biomassa foi de $0,15 \text{ g L}^{-1}$. As amostras foram recolhidas a cada 24 horas para determinar a concentração de biomassa por meio de medições de densidade óptica a 670 nm usando um espectrofotômetro (QUIMIS, Q108, BRASIL). No final do cultivo, a biomassa foi recuperada por filtração, lavada com água destilada, e prensada até atingir um teor de umidade de 76% (b. u.) (COSTA *et al.*, 2004). A Figura 7 ilustra os fotobiorreatores para o cultivo da microalga.



Figura 7: Fotobiorreatores para o cultivo da microalga.

4.2.2 Secagem

A biomassa úmida em forma de “pellets” cilíndricos com 3 mm de diâmetro foi seca em um secador de bandejas com escoamento perpendicular do ar. As condições de secagem foram as seguintes: temperatura do ar de secagem de 60 °C, velocidade do ar de 1,5 m s⁻¹, umidade relativa entre 7 e 10%, e carga da bandeja de 4 kg m⁻² (OLIVEIRA *et al.*, 2009). A Figura 8 ilustra o secador descontínuo de bandejas com escoamento perpendicular do ar que foi utilizado nos experimentos de secagem.

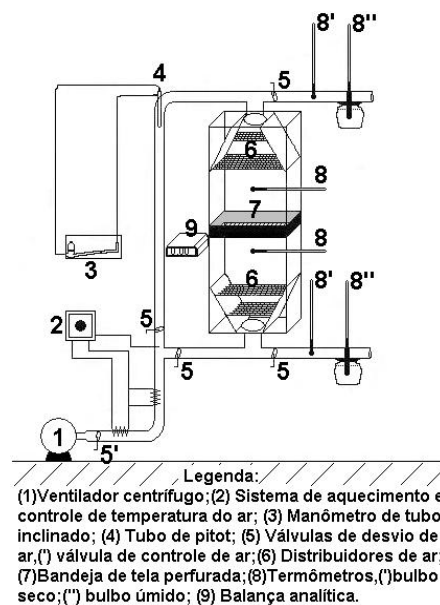


Figura 8: Esquema do secador utilizado para a secagem da biomassa (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

4.3 PREPARAÇÃO DAS MICROPARTÍCULAS

As micropartículas foram obtidas pela operação de moagem (CREMASCO, 2012). A biomassa seca de *S. platensis* foi alimentada em um moinho de facas (WILEY MILL STANDARD, 03, EUA), e após a moagem, as partículas foram classificadas por ensaio de peneiras (CREMASCO, 2012). Foram utilizadas as partículas na faixa de granulometria de 68 a 75 μm .

4.4 PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

4.4.1 Método de preparação

As nanopartículas foram obtidas pela técnica de agitação mecânica (ANTON *et al.*, 2008). Primeiramente, foram pesadas (MARTE, AY 220, BRASIL) 1,000 g (b. s.) de micropartículas, as quais, foram adicionadas em uma proveta plástica de 250 mL. Nesta proveta foram adicionados 90 mL de água destilada e 10 mL de solução tampão fosfato dissódico ácido cítrico com pH variando entre 2 e 8. Em seguida, as suspensões resultantes foram agitadas (DREMEL, 1100-01, BRASIL) em diversas taxas de agitação por tempos pré-estabelecidos (conforme o item 4.4.2).

4.4.2 Otimização estatística da preparação

Para otimizar o processo de preparação das nanopartículas descrito no item 4.4.1, foi utilizado um planejamento composto central rotacional (PCCR) 2 níveis (MYERS & MONTGOMERY, 2002). Os níveis e fatores utilizados no planejamento experimental foram definidos através de testes preliminares (os testes preliminares mostraram que a variação do pH de 2 a 8 e a variação da massa de micropartículas adicionada de 50 mg à 1 g não influenciam na preparação das nanopartículas) e estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Níveis e fatores do planejamento experimental.

Fatores	Níveis de variação				
	- α	-1	0	+1	+ α
Taxa de agitação (rpm)	3000	5000	10000	15000	17000
Tempo de contato (min)	6	10	20	30	34

As respostas consideradas foram o diâmetro médio e o índice de polidispersão das nanopartículas em suspensão. As respostas foram representadas em função das variáveis independentes de acordo com o modelo quadrático apresentado na Equação 43:

$$Z = c + \sum_{i=1}^3 b_i x_i + \sum_{i=1}^3 b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 b_{ij} x_i x_j \quad (43)$$

onde, Z é a resposta considerada predita pelo modelo, c é o coeficiente constante, b_i são os coeficientes lineares, b_{ij} os coeficientes de interação, b_{ii} são os coeficientes quadráticos e x_i, x_j são os valores codificados das variáveis.

A significância estatística da regressão foi determinada pelo teste t de Student. A Equação do modelo foi avaliada pelo teste F de Fischer, e a proporção de variância explicada foi mensurada pelo coeficiente de determinação R^2 . Foi considerado um nível de significância de 95%. Os resultados foram analisados com auxílio do software Statistica versão 7.0 (Statsoft, EUA).

4.5 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

A biomassa seca de *S. platensis* foi caracterizada em relação a sua composição proximal (umidade, cinzas, proteína e lipídios), conforme as normas da A.O.A.C. (1995). O conteúdo de carboidratos foi obtido por diferença. O teor de umidade e o conteúdo de cinzas foram determinados pelo método gravimétrico (A.O.A.C. 950.46 e A.O.A.C. 920.153). O percentual de proteína foi obtido através do método de Kjeldhal utilizando fator de conversão 6,25 (A.O.A.C. 928.08). O teor de lipídios foi determinado pelo método de Soxhlet (A.O.A.C. 960.39).

4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS MICRO E NANOPARTÍCULAS

Para fins de caracterização, as suspensões de nanopartículas foram secas a 70 °C em estufa a vácuo (pressão absoluta de 100 mm de Hg) durante 6 horas (QUIMIS, 08192, BRASIL). As micropartículas e as nanopartículas (obtidas na melhor condição do planejamento experimental, item 4.4.2) em forma de pó foram caracterizadas em relação a sua morfologia superficial, distribuição granulométrica e diâmetro médio, composição elementar na superfície, análise de infravermelho, perfil térmico, cristalinidade, tamanho de poros, volume de poros, área superficial específica

e ponto de carga zero. Além disso, as nanopartículas foram caracterizadas em relação ao índice de polidispersão. Todas as técnicas analíticas utilizadas para as caracterizações estão apresentadas a seguir.

4.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As morfologias das micro e nanopartículas foram verificadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico (JEOL, JSM 6060, JAPÃO) (LI *et al.*, 2010). As amostras foram metalizadas com ouro. Foram utilizadas acelerações de voltagem de 5 e 10 kV e faixa de magnificação variando de 30 a 100000 vezes.

A distribuição granulométrica e o diâmetro médio das micropartículas foram obtidos a partir das imagens de MEV. As identificações, contagens e medidas das micropartículas foram realizadas com auxílio do software Image J (NIH Image, EUA) (LI *et al.*, 2010).

4.6.2 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

A distribuição granulométrica, diâmetro médio e o índice de polidispersão das nanopartículas foram avaliados em suspensão através de espalhamento de luz dinâmico (DLS) (BRUCE & PECORA, 2000). O equipamento para a realização do espalhamento de luz dinâmico foi constituído por um laser (SPECTRA-PHYSICS, 127, EUA) acoplado a um goniômetro (BROOKHEAVEN, BI-200M, EUA) e a um correlator digital (BROOKHEAVEN, BI-9000AT, EUA).

A técnica de espalhamento de luz dinâmico mensura o movimento Browniano das partículas em suspensão e correlaciona com seu tamanho. O tamanho das partículas é calculado a partir do coeficiente de difusão translacional, utilizando a Equação de Stokes-Einstein (ABSALAN *et al.*, 2011) (Equação 44):

$$D_t = \frac{TK_B}{3\pi\eta d} \quad (44)$$

onde, d é o diâmetro hidrodinâmico (m), D_t é o coeficiente de difusão translacional ($m^2 s^{-1}$), K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta (K) e η a viscosidade ($kg m^{-1}s^{-1}$). O diâmetro que é mensurado pelo DLS se refere a como uma partícula se difunde em um fluido fazendo relação com seu diâmetro hidrodinâmico. O diâmetro

obtido por esta técnica é o diâmetro de uma esfera com o mesmo coeficiente de difusão translacional que o da partícula em questão (ABSALAN *et al.*, 2011).

4.6.3 Espectroscopia dispersiva de raios X (EDX)

As análises de composição elementar da superfície das micro e nanopartículas foram realizadas através da técnica semi-quantitativa de EDX (LIU *et al.*, 2011). As amostras foram metalizadas a vácuo, utilizando ouro, e colocadas em um microscópio eletrônico acoplado com a análise de EDX (JEOL, JSM 5800, JAPÃO). Foi utilizada a aceleração de voltagem de 10,0 kV, com faixa de magnificação das imagens variando entre 100 em 20000 vezes. Para cada amostra foram realizadas leituras das superfícies de 20 partículas.

4.6.4 Espectrometria na região do infravermelho (FT-IR/ATR)

Para identificar os grupamentos funcionais presentes nas micro e nanopartículas, foi utilizada análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). As amostras foram submetidas à determinação espectroscópica na região do infravermelho (450-4500nm) (PRESTIGE 21, 210045, JAPÃO) usando a técnica de refletância atenuada total (MUZZARELLI *et al.*, 2004).

4.6.5 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas das micro e nanopartículas foram obtidas em uma termobalança (PG INSTRUMENTS, SDT Q600, ING), com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob atmosfera modificada de N₂ (100 mL min⁻¹). As amostras foram colocadas em cadinhos de platina e aquecidas na faixa de temperatura de 10-800 °C. Para determinar as faixas de temperatura em relação à desidratação do material e decomposição do material orgânico, foram utilizadas as curvas de DTG, as quais são relativas à primeira derivada das curvas termogravimétricas (CESTARI *et al.*, 2008).

4.6.6 Difração de raios X (DRX)

Para verificar a cristalinidade das micro e nanopartículas, foram utilizados difratogramas de raios-X (DRX). Os difratogramas foram obtidos por difração de raios-

X (SHIMADZU, XD3A, JAPÃO), utilizando o método do pó (GUERRA *et al.*, 2008). Foi utilizada uma corrente de 10 mA, voltagem de 30 kV com escaneamento 2θ na faixa de 10° a 70° (ROYER *et al.*, 2009).

4.6.7 Isotermas de N₂ (BET)

As determinações do tamanho de poros, volume de poros e área superficial específica das micro e nanopartículas foram realizadas em um analisador volumétrico de adsorção (QUANTACHROME INSTRUMENTS, NOVA WIN 2, EUA). As amostras foram pré-aquecidas a 100°C por 24 horas sob atmosfera de nitrogênio. Em seguida, foram submetidas a vácuo em temperatura de 25°C , alcançando uma pressão residual de 10^{-4} Pa. Foram obtidas isotermas de adsorção-desorção de N₂ à temperatura de -196°C . Para o cálculo dos valores do raio médio de poro, volume de poros e área superficial específica, foi utilizado o método de Brunauer, Emmet e Teller (CARDOSO *et al.*, 2011a).

A partir do volume de poros (V_p), foram estimados os valores da massa específica (ρ_p) das micro e nanopartículas e de sua porosidade (ε_p) utilizando-se as Equações 45 e 46 (LEYVA-RAMOS *et al.*, 2012):

$$V_p = \frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_s} \quad (45)$$

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_s} \quad (46)$$

sendo, ρ_s (g L^{-1}) a massa específica do sólido, a qual, foi estimada por sua composição proximal (GEANKOPLIS, 1998).

4.6.8 Ponto de carga zero (pH_{zpc})

O ponto de carga zero (pH_{zpc}) das micro e nanopartículas foi determinado utilizando o experimento dos 11 pontos (HAO *et al.*, 2004), adaptado para a *S. platensis* por ÇELEKLI *et al.*, (2010). Primeiramente, 25 mg do bioadsorvente (micro ou nanopartículas) foram adicionados em 50 mL de água destilada sob 11 diferentes condições de pH inicial, variando de 1,0 até 12,0. O ajuste do pH foi realizado com HCl e NaOH. Em seguida, a mistura foi agitada a 100 rpm durante 24 h. Os valores de pH

inicial e final foram mensurados através de um pHmetro (MARTE, MB-10, BRASIL). Os resultados foram expressos por meio de um gráfico de pH final versus pH inicial, sendo que o ponto de carga zero corresponde ao valor em que o pH final se mantiver constante, independentemente do pH inicial.

4.7 EXPERIMENTOS DE BIOSSORÇÃO

4.7.1 Experimentos para a comparação dos bioadsorventes

Esta foi a primeira etapa dos experimentos de biossorção e, teve a finalidade de verificar o efeito do tamanho das partículas (micro e nano) e da massa de *S. platensis* na capacidade de biossorção e no percentual de remoção dos três corantes. Primeiramente, diferentes dosagens (50, 150, 250, 350, 450, 550, 650 e 750 mg) de *S. platensis* (em tamanho micro e nano) foram adicionadas em 0,8 L de água destilada. Em seguida, o pH foi ajustado para 3 (para facilitar a protonação dos grupamentos funcionais da biomassa) (MARS, MB10, BRASIL) através da adição de 50 mL de tampão fosfato dissódico ácido cítrico (0,1 mol L⁻¹), o qual não apresenta interação com os corantes (PICCIN *et al.*, 2009; DOTTO *et al.*, 2011). Após, 50 mL de uma solução contendo 10 g L⁻¹ dos corantes foram adicionados nas suspensões de *S. platensis*, as quais, foram completadas a 1 L com água destilada. Assim a concentração inicial dos corantes foi de 500 mg L⁻¹.

Os experimentos foram realizados em um tanque agitado (NOVA ÉTICA, 218 MBD, BRASIL) (APÊNDICE 2), sob agitação de 400 rpm e temperatura ambiente (25±1 °C) (AKSU & TEZER, 2005). Alíquotas das suspensões foram retiradas no equilíbrio (o equilíbrio foi considerado quando a concentração de corante na suspensão não apresentasse diferença significativa em três medidas consecutivas). A biomassa e os corantes bioadsorvidos foram separados da fase líquida através de filtração com papel Whatmann 40 (na faixa de trabalho utilizada, o papel não interfere significativamente nos valores de concentração dos corantes) (DOTTO *et al.*, 2011), e a concentração dos corantes foi determinada por espectrofotometria (QUIMIS, Q108, BRASIL). Todos os experimentos foram replicados (n=3), e testes de branco foram realizados. A capacidade de biossorção no equilíbrio (q_e), e o percentual de remoção dos corantes (R) foram determinados pelas Equações 47 e 48, respectivamente.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{W} V \quad (47)$$

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (48)$$

sendo, C_0 a concentração inicial na fase líquida (mg L^{-1}), C_e a concentração na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}), W a massa de bioadsorvente (g) e V o volume total da suspensão (L).

4.7.2 Experimentos de equilíbrio

A segunda etapa dos testes de bioadsorção foi o estudo de equilíbrio. Nesta etapa foram construídas curvas experimentais de equilíbrio, e foram verificados os efeitos do pH (4, 6 e 8) e da temperatura (25, 35, 45 e 55 °C). Primeiramente, 90 mL de uma suspensão contendo uma quantidade pré-determinada (definida no item 4.7.1) de nanopartículas tiveram seu pH corrigido (pH 4, 6 e 8) através de 10 mL de tampão fosfato dissódico ácido cítrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), o qual não apresenta interação com os corantes (DOTTO *et al.*, 2011). Após, 100 mL de soluções contendo diferentes concentrações dos corantes (de 100 a 1300 mg L^{-1}), foram adicionados em cada suspensão de *S. platensis*. Em seguida as suspensões foram agitadas a 100 rpm utilizando um agitador termostatizado (FANEM, 315 SE, BRASIL). Amostras foram analisadas a cada 8 horas. O equilíbrio foi considerado quando a concentração de corante na suspensão não apresentasse diferença significativa em três medidas consecutivas. A biomassa e os corantes bioadsorvidos foram separados da fase líquida através de filtração com papel Whatmann 40, o qual não apresenta interação com os corantes (DOTTO *et al.*, 2011), e a concentração dos corantes foi determinada por espectrofotometria (QUIMIS, Q108, BRASIL). Todos os experimentos foram replicados ($n=3$) e testes de branco foram realizados. A capacidade de bioadsorção no equilíbrio (q_e) foi determinada de acordo com a Equação 47.

4.7.3 Experimentos cinéticos

A última etapa dos testes de bioadsorção foi o estudo cinético. Nesta etapa foram construídas curvas experimentais da capacidade de bioadsorção em função do tempo, e foram verificados os efeitos do pH (2, 3 e 4) e da taxa de agitação (50, 225 e 400 rpm). Os demais parâmetros foram fixados de acordo com os itens 4.7.1 e 4.7.2. Primeiramente, as nanopartículas de *S. platensis* foram adicionadas em 0,8 L de água

destilada. Em seguida, o pH foi ajustado (pH 2, 3 e 4) (MARS, MB10, BRASIL) através da adição de 50 mL de tampão fosfato dissódico ácido cítrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), o qual não apresenta interação com os corantes (DOTTO *et al.*, 2011). Após, 50 mL de uma solução contendo 10 g L^{-1} dos corantes foram adicionados nas suspensões de *S. platensis*, as quais, foram completadas a 1 L com água destilada. Assim a concentração inicial dos corantes foi de 500 mg L^{-1} .

Os experimentos foram realizados em um tanque agitado (NOVA ÉTICA, 218 MBD, BRASIL) (APÊNDICE 2), sob agitação (50, 225 e 400 rpm) e temperatura definida no item 4.7.2. Alíquotas das suspensões foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados (2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 60, 80, 100 e 120 min). A biomassa e os corantes bioadsorvidos foram separados da fase líquida através de filtração com papel Whatmann 40, o qual não apresenta interação com os corantes (DOTTO *et al.*, 2011), e a concentração dos corantes foi determinada por espectrofotometria (QUIMIS, Q108, BRASIL). Todos os experimentos foram replicados ($n=3$), e testes de branco foram realizados. A capacidade de bioadsorção no tempo “t” (q_t) foi determinada pela Equação 49:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{W} V \quad (49)$$

sendo, C_t a concentração na fase líquida no tempo t (mg L^{-1}).

4.8 ANÁLISE DO EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA

Neste trabalho foram utilizados cinco modelos de isotermas para ajustar os dados experimentais de equilíbrio obtidos no item 4.7.2. Os ajustes foram realizados no intuito de obter informações sobre o processo de bioadsorção nas diferentes condições de pH e temperatura e também definir um modelo adequado para representar os dados experimentais de equilíbrio. A Tabela 6 apresenta as Equações dos modelos utilizados e seus autores, além de Equações complementares de cada modelo. As informações mais detalhadas em relação a cada modelo estão apresentadas na revisão bibliográfica deste trabalho.

Os valores das variações da energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH^0) e entropia (ΔS^0) foram estimados a fim de obter informações sobre o comportamento termodinâmico da bioadsorção. Para a obtenção destes parâmetros foram utilizadas as Equações 9 e 11 (SMITH *et al.*, 2000; MILONJÍC, 2007). O detalhamento teórico das Equações está apresentado na revisão bibliográfica deste trabalho. Os valores da

constante de equilíbrio (K) foram estimados a partir dos parâmetros da isoterma de melhor ajuste e da massa molar dos corantes (CARDOSO *et al.*, 2011b; DOTTO *et al.*, 2012a).

Tabela 6: Modelos de Isotermas.

Modelo	Equação	Equações complementares	Referência
Langmuir	$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0}$	LANGMUIR, 1918
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{1/n_F}$		FREUNDLICH, 1906
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_s \exp(-B\varepsilon^2)$	$\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})$ $E = \frac{1}{\sqrt{2B}}$	DUBININ & RADUSHKEVICH, 1947
Sips	$q_e = \frac{q_{ms} (k_S C_e)^m}{1 + (k_S C_e)^m}$		SIPS, 1948
Tóth	$q_e = \frac{q_{mT} C_e}{\left(\frac{1}{k_T} + C_e^{mT}\right)^{mT}}$		TÓTH, 2000

4.9 OTIMIZAÇÃO ESTATÍSTICA DA BIORSORÇÃO

A biossorção dos três corantes pelas nanopartículas de *S. platensis* foi otimizada através de um planejamento experimental fatorial completo 3³ (MYERS & MONTGOMERY, 2002) utilizando os dados experimentais obtidos no item 4.7.3. Os níveis e fatores utilizados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Níveis e fatores do planejamento experimental para a otimização da biossorção.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
pH	2	3	4
Taxa de agitação (rpm)	50	225	400
Tempo de contato (min)	20	60	100

A resposta considerada foi a capacidade de biossorção dos diferentes corantes. A resposta foi representada em função das variáveis independentes de acordo com o modelo quadrático apresentado na Equação 50:

$$Q = c + \sum_{i=1}^3 b_i x_i + \sum_{i=1}^3 b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 b_{ij} x_i x_j \quad (50)$$

onde, Q é a resposta considerada predita pelo modelo, c é o coeficiente constante, b_i são os coeficientes lineares, b_{ij} os coeficientes de interação, b_{ii} são os coeficientes quadráticos e x_i, x_j são os valores codificados das variáveis. O tratamento estatístico dos dados foi similar ao item 4.4.2 deste trabalho.

4.10 ANÁLISE CINÉTICA

Para verificar o comportamento da bioadsorção ao longo do tempo, e também obter informações sobre os mecanismos do processo foram utilizados cinco modelos cinéticos. Os modelos cinéticos foram ajustados com os dados experimentais obtidos no item 4.7.3 e estão apresentados na Tabela 8. As informações teóricas sobre os modelos estão descritas na revisão bibliográfica deste trabalho.

Tabela 8: Modelos cinéticos.

Modelo	Equação	Referência
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_1 (1 - \exp(-k_1 t))$	QIU <i>et al.</i> , 2009
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)}$	HO & MCKAY, 1998
Elovich	$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt)$	ELOVICH, 1957
Avrami	$q_t = q_{AV} (1 - \exp(-k_{AV} t)^n)$	AVRAMI, 1939
Bangham	$\text{Log} \left[\text{Log} \left(\frac{C_0}{C_0 - q_t M} \right) \right] = \text{Log} \left(\frac{k_0 M}{2,303V} \right) + \sigma \text{Log}(t)$	BANGHAM & BURT, 1924

4.11 ESTUDO DO MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

O mecanismo de transferência de massa foi estudado mediante as curvas cinéticas de bioadsorção nas diferentes condições. Primeiramente, os dados de capacidade de bioadsorção (q_t) foram graficados em função da raiz quadrada do tempo (t^{1/2}) a fim de identificar as etapas de transferência de massa que ocorreram na bioadsorção (WEBER & MORRIS, 1963; WU *et al.*, 2009c; DOTTO & PINTO, 2011a).

Em seguida, as Equações 24 e 31 foram utilizadas para estimar os valores de k_f (coeficiente externo de transferência de massa) e D_{int} (difusividade intrapartícula), respectivamente (McKAY *et al.*, 1986; LEYVA-RAMOS *et al.*, 2012). A influência de cada mecanismo (transferência de massa externa e difusão intrapartícula) no processo de biossorção foi verificada através do número de Biot como mostrado na Equação 36 (COONEY, 1993; PICCIN *et al.*, 2011b). Para verificar a contribuição de cada mecanismo difusivo (difusão no poro ou difusão superficial) no processo de biossorção, foi utilizado o modelo heterogêneo (Equação 37) acoplado com a isoterma de equilíbrio adequada (definida pelo estudo de equilíbrio) e também o valor da difusividade intrapartícula obtido pela Equação 31, conforme demonstrado por VALDERRAMA *et al.*, (2008).

4.12 ANÁLISE DAS INTERAÇÕES

As interações entre as nanopartículas de *S. platensis* e os corantes foram avaliadas mediante espectroscopia dispersiva de raios X (EDX) e análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Estas análises foram realizadas antes e após o processo de biossorção, na melhor condição obtida no item 4.9. As análises de EDX foram realizadas conforme o item 4.6.3. As análises de infravermelho foram realizadas de acordo com o item 4.6.4, porém a técnica utilizada foi a de refletância difusa em pastilhas de KBr (ROYER *et al.*, 2009).

4.13 ANÁLISES DE REGRESSÃO

Os coeficientes dos modelos de isotermas, cinéticos, termodinâmicos e de transferência de massa foram estimados por regressão não linear com auxílio do software Statistica 7.0 (Statsoft, EUA). Foi utilizada a função objetivo Quasi-Newton. O ajuste dos modelos aos dados experimentais foi avaliado mediante o coeficiente de determinação (R^2) e o erro médio relativo (EMR) (Equação 51):

$$EMR = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{exp} - q_{pre}}{q_{exp}} \right| \quad (51)$$

onde q_{exp} e q_{pre} são os valores experimentais e teóricos da capacidade de biossorção e N o número de pontos experimentais.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CORANTES

A estrutura química e a estrutura química otimizada dos corantes estão apresentadas nas Figuras 9 e 10, respectivamente.

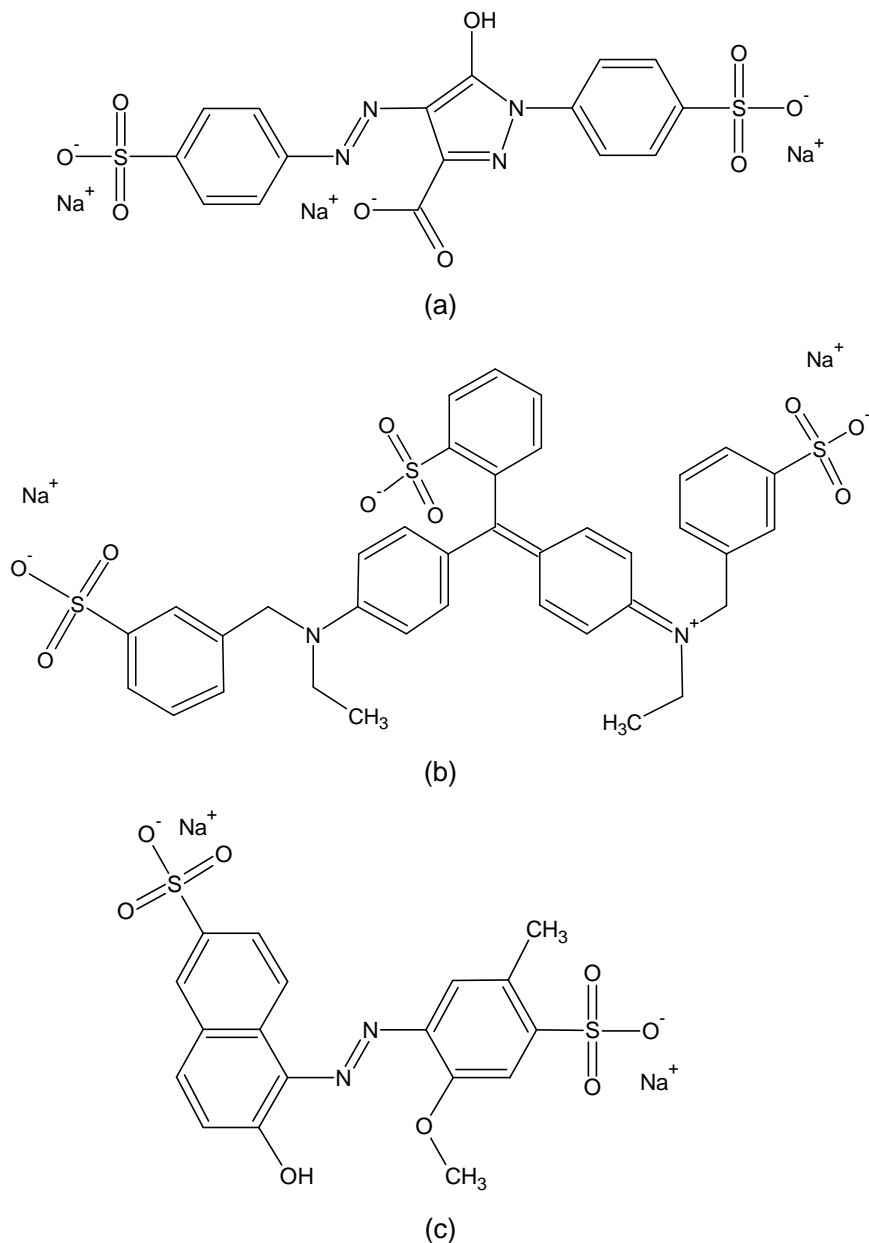


Figura 9: Estrutura química dos corantes: (a) amarelo tartrazina, (b) azul brilhante e (c) vermelho n° 40.

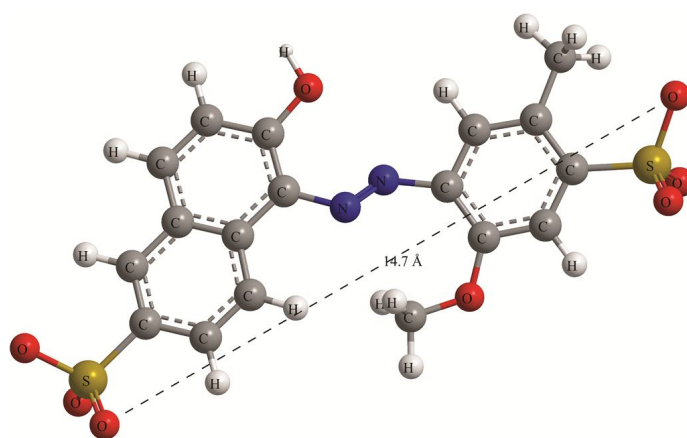
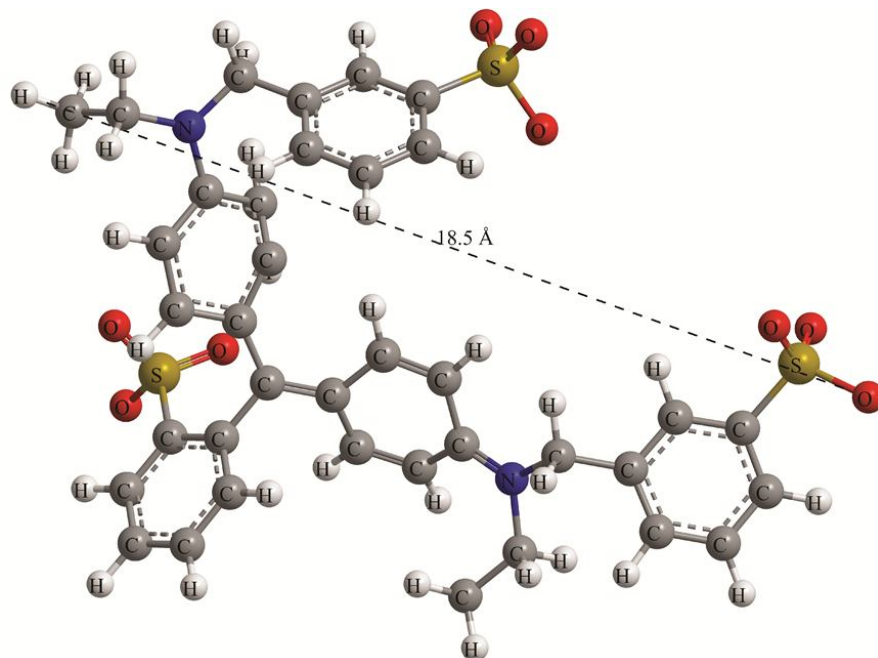
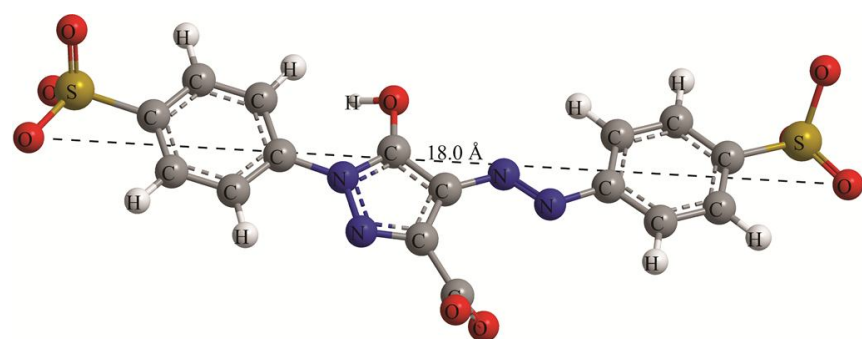


Figura 10: Estrutura química otimizada dos corantes: (a) amarelo tartrazina, (b) azul brilhante e (c) vermelho n° 40.

Nas Figuras 9 e 10 é importante destacar os grupamentos (SO_3^-) presentes nas estruturas dos três corantes, caracterizando-os como corantes aniônicos (GUPTA & SUHAS, 2009). A típica ligação azo ($-\text{N}=\text{N}-$) pode ser observada nos corantes amarelo tartrazina (Figuras 9 e 10 (a)) e vermelho nº 40 (Figuras 9 e 10 (c)). Já para o azul brilhante (Figuras 9 e 10 (b)), a estrutura básica dos corantes trifenilmetanos (três radicais arila ligados a um átomo central de carbono) (PRADO & GODOY, 2003) pode ser observada. Estas características moleculares dos corantes são fundamentais para o entendimento do processo de bioadsorção, uma vez que, influenciam diretamente em sua afinidade com o bioadsorvente (CESTARI *et al.*, 2004; AKSU, 2005). Além das já mencionadas, outras características das moléculas orgânicas influenciam na bioadsorção, como por exemplo, seu tamanho molecular, volume molar (V_m) e difusividade molecular (D_m) (LEYVA-RAMOS *et al.*, 2012). Estas características influenciam principalmente nos aspectos de transferência de massa (LEYVA-RAMOS *et al.*, 2012) e estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9: Características dos corantes.

Corante	Tamanho molecular (Å)	V_m (mL mol ⁻¹)	$D_m \times 10^{11}$ (m ² s ⁻¹)
Amarelo tartrazina	18,0	456700	3,45
Azul brilhante	18,5	852500	3,00
Vermelho nº 40	14,7	465200	3,35

Na Tabela 9 verifica-se que os valores de D_m para os azo corantes foram similares entre si e, ligeiramente maiores em relação ao corante azul brilhante. Isso ocorreu devido a que o valor do volume molar (V_m) dos azo corantes apresentou uma diferença de apenas 1,8% (Tabela 9). Por outro lado, para corante azul brilhante, o valor de V_m foi cerca de 80% maior em relação aos azo corantes, levando a um menor valor de difusividade molecular (Equação 42). O maior volume molar do corante azul brilhante pode ser explicado por sua estrutura maior e mais ramificada em relação aos azo corantes (Figuras 9 e 10).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA DE *S. platensis*

A composição proximal da biomassa seca de *S. platensis* está apresentada na Tabela 10. A Figura 11 apresenta a imagem fotográfica da biomassa seca de *S. platensis*. Mais imagens fotográficas da biomassa seca podem ser observadas no APÊNDICE 3.

Tabela 10: Composição proximal da biomassa seca de *S. platensis*.

Composição proximal	(%, b. u.) *
Umidade	8,5 ± 0,5
Cinzas	6,0 ± 0,2
Proteínas	67,5 ± 0,7
Lipídios	8,0 ± 0,3
Carboidratos	10,0 ± 0,5

*média ± erro padrão (n=3).

A composição proximal obtida para a biomassa de *S. platensis* (Tabela 10) foi similar a obtida por OLIVEIRA *et al.*, (2009). Segundo VONSHAK (1997), a biomassa seca de *S. platensis* é composta em média por 65% de proteínas, 20% de carboidratos, 7% de minerais e 5% de lipídios. Como pode ser observado na Tabela 10, a biomassa seca de *S. platensis* apresentou em sua composição diversas biomoléculas. Estas biomoléculas contêm muitos grupamentos funcionais, como por exemplo, aminas, hidroxilas, carboxilas, sulfatos, fosfatos, aldeídos e cetonas (ÇELEKLI *et al.*, 2010; DOTTO *et al.*, 2012b), os quais, podem ter potencial de interação com os corantes. Isso demonstra que a *S. platensis* pode ser considerada para a remoção de corantes pelo processo de biossorção.

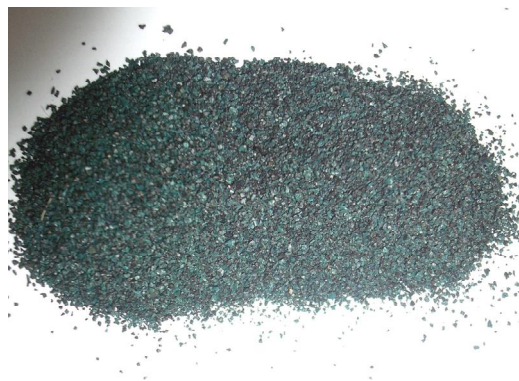


Figura 11: Imagem fotográfica da biomassa seca de *S. platensis*.

5.3 OTIMIZAÇÃO DA PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

A preparação das nanopartículas de *S. platensis* foi otimizada por meio de um planejamento composto central rotacional (PCCR) dois níveis (MYERS & MONTGOMERY, 2002). Os fatores de estudo foram a taxa de agitação e o tempo de contato e, as respostas consideradas foram o diâmetro médio (d) e o índice de

polidispersão (PDI). A Tabela 11 apresenta a matriz resposta do planejamento composto central rotacional.

Tabela 11: Matriz resposta do PCCR utilizado para preparação das nanopartículas.

Experimento	Taxa de agitação (rpm)	Tempo de contato (min)	Diâmetro médio (nm)*	Índice de polidispersão (PDI)*
1	15000	30	435,0 ± 2,1	0,151 ± 0,001
2	15000	10	354,5 ± 1,7	0,175 ± 0,001
3	5000	30	566,5 ± 2,0	0,647 ± 0,007
4	5000	10	652,5 ± 1,9	0,545 ± 0,005
5	17000	20	532,1 ± 2,5	0,145 ± 0,001
6	3000	20	653,8 ± 1,0	0,858 ± 0,004
7	10000	34	545,7 ± 1,3	0,346 ± 0,003
8	10000	6	451,8 ± 0,9	0,151 ± 0,001
9	10000	20	213,4 ± 1,0	0,213 ± 0,002
10	10000	20	215,0 ± 0,9	0,150 ± 0,002
11	10000	20	217,8 ± 1,2	0,152 ± 0,001

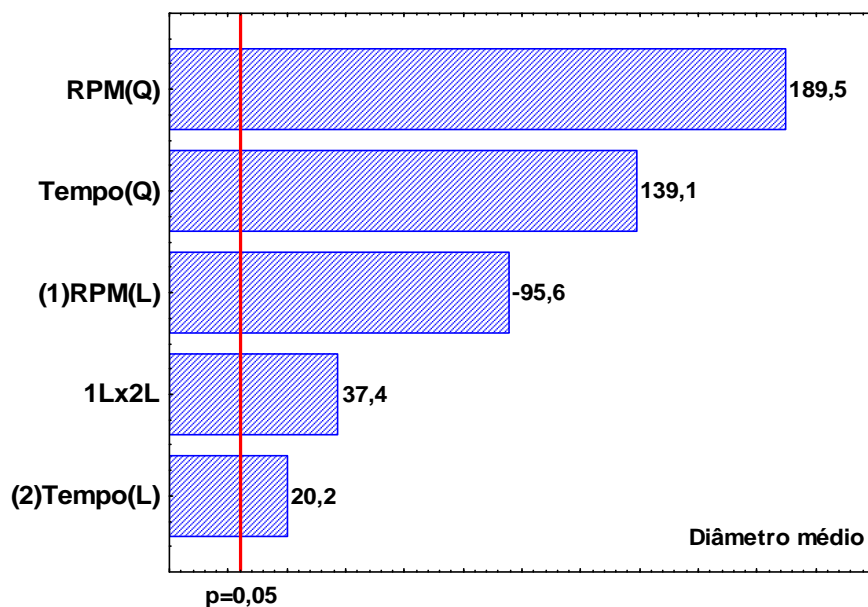
*média ± erro padrão (n=2).

A partir da matriz resposta do PCCR (Tabela 11), foram gerados gráficos de Pareto para verificar a significância da taxa de agitação, do tempo de contato e de sua interação nas respostas consideradas. Os gráficos de Pareto para as respostas diâmetro médio e índice de polidispersão estão apresentados nas Figuras 12 (a) e 12 (b), respectivamente.

A Figura 12 mostra que todos os efeitos principais (taxa de agitação e tempo de contato), tanto lineares quanto quadráticos e, também o efeito de interação, influenciaram de forma significativa ($p \leq 0,05$) as respostas diâmetro médio (Figura 12 (a)) e índice de polidispersão (Figura 12 (b)). As Equações 52 e 53 apresentam, respectivamente, o diâmetro médio (d) e o índice de polidispersão (PDI) em função da taxa de agitação (x_1) e do tempo de contato (x_2).

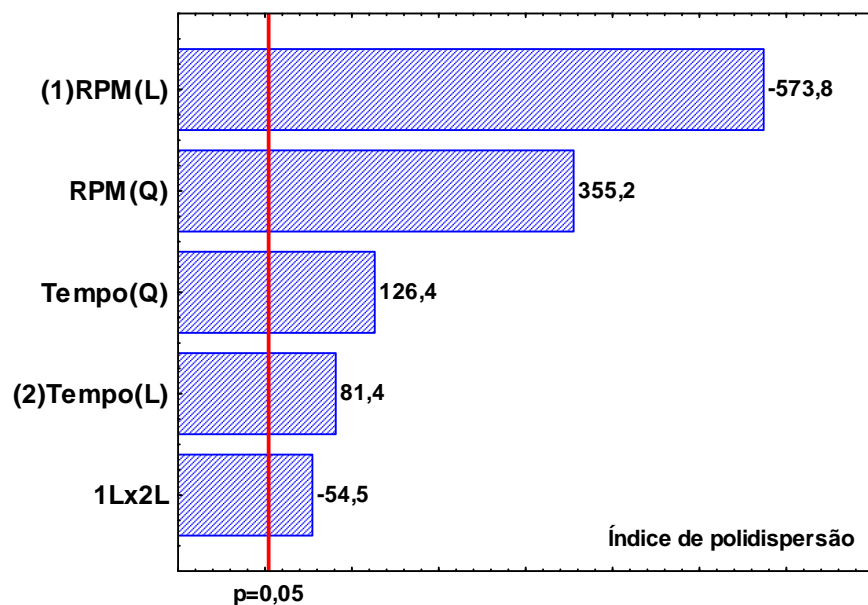
$$d = 215,6 + 178,3x_1^2 + 130,9x_2^2 - 75,4x_1 + 15,9x_2 + 41,6x_1x_2 \quad (52)$$

$$PDI = 0,151 + 0,173x_1^2 + 0,062x_2^2 - 0,235x_1 + 0,033x_2 - 0,031x_1x_2 \quad (53)$$



Efeitos estimados

(a)



Efeitos estimados

(b)

Figura 12: Gráficos de Pareto para as respostas (a) diâmetro médio e (b) índice de polidispersão.

Para verificar se os modelos estatísticos (Equações 52 e 53) foram preditivos e significativos, foi utilizada a análise de variância e o teste F de Fischer. O modelo que representa o diâmetro médio em função das variáveis independentes (Equação 52) foi

estatisticamente significativo ($R^2=0,95$) e preditivo, pois, o valor de F calculado ($F_{\text{calc}}=10,98$) foi cerca de duas vezes maior em relação ao valor de F tabelado ($F_{\text{tab}}=5,05$). Da mesma forma, o modelo que representa o índice de polidispersão (Equação 53) foi estatisticamente significativo ($R^2=0,98$) e preditivo ($F_{\text{calc}}=83,33$ e $F_{\text{tab}}=5,05$). Desta forma, foram utilizadas superfícies de resposta baseadas nos modelos (Equações 50 e 51) para representar o diâmetro médio e o índice de polidispersão das nanopartículas em função das variáveis independentes. A Figura 13 apresenta as superfícies de resposta para (a) o diâmetro médio e (b) para o índice de polidispersão.

Como pode ser observado na Figura 13, o efeito da taxa de agitação foi diferente para cada resposta. A Figura 13 (a) mostra que o diâmetro médio das nanopartículas apresentou um comportamento parabólico em relação à taxa de agitação, sendo que, os menores valores foram obtidos com 10000 rpm. Por outro lado, uma diminuição no índice de polidispersão foi observada até 15000 rpm (Figura 13 (b)), sendo que, taxas de agitação acima disso apresentaram pouca influência. Isso pode ter ocorrido como consequência do aumento da taxa de agitação até 10000 rpm, o qual, causou um aumento na dissipação de energia e turbulência na zona de mistura provocando a quebra das partículas de *S. platensis* em nanopartículas com menor diâmetro médio. Em taxas de agitação maiores que 10000 rpm, pode ser inferida a formação de agregados, os quais, causaram um aumento do diâmetro médio das nanopartículas. De acordo com FAN *et al.*, (2012) a agitação intensa pode destruir as forças repulsivas entre as nanopartículas levando à sua agregação. Comportamento similar foi observado por SALIMI *et al.*, (2012) na preparação de nanopartículas de hidroxiapatita. No trabalho de SALIMI *et al.*, (2012), um aumento na taxa de agitação até 3000 rpm causou uma diminuição do tamanho das nanopartículas, porém, um novo aumento para 7000 rpm não teve efeito. JAVADZADEH *et al.*, (2010) estudaram o efeito da taxa de agitação (na faixa entre 10000 e 20000 rpm) na preparação de nanopartículas para fins farmacêuticos. Eles obtiveram os menores valores de PDI utilizando 20000 rpm e verificaram que as nanopartículas apresentaram-se monodispersas em todas as condições.

O efeito do tempo de contato foi o mesmo para ambas as respostas (Figura 13 (a) e 13 (b)). Foi observado um comportamento parabólico com ponto de mínimo por volta de 20 min. Isso mostra que um aumento no tempo de contato até 20 min causa uma diminuição no diâmetro médio e no índice de polidispersão das nanopartículas, porém, a partir de 20 min, o aumento do tempo de contato leva a um aumento nas respostas consideradas. Com base nesse comportamento, pode-se afirmar que a quebra das partículas ocorreu até os 20 min e, após isso, pode ter ocorrido o

fenômeno de coagulação cinética, levando a formação de agregados estáveis e, conseqüentemente, aumentando o diâmetro médio e o índice de polidispersão das nanopartículas. De acordo com SALIMI *et al.*, (2012) a coagulação cinética pode levar a formação de agregados estáveis aumentando assim o diâmetro médio de nanopartículas.

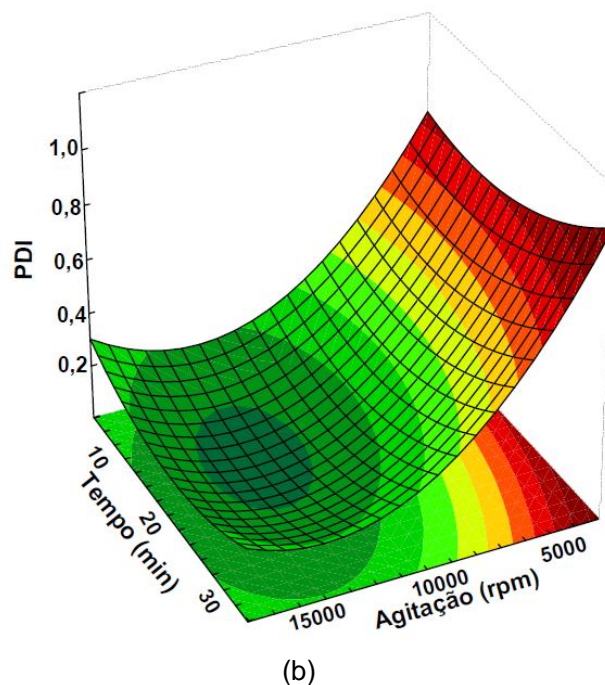
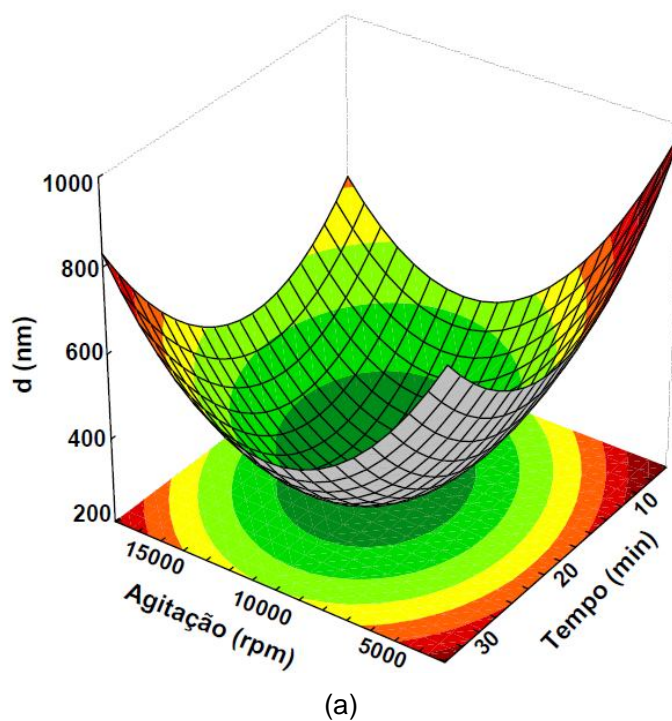


Figura 13: Superfícies de resposta: (a) diâmetro médio e (b) índice de polidispersão.

As condições ótimas para a preparação das nanopartículas de *S. platensis* foram obtidas através da determinação do ponto de mínimo das superfícies de resposta (Figura 13), sendo, 10000 rpm e 20 min para o diâmetro médio e, 15000 rpm e 20 min para o índice de polidispersão. Apesar de 15000 rpm fornecer o menor valor de PDI, o uso de 10000 rpm também fornece nanopartículas monodispersas. Desta forma, na faixa de trabalho considerada, as condições ótimas foram 10000 rpm e 20 min. Nestas condições, o diâmetro médio e o índice de polidispersão das nanopartículas de *S. platensis* foram, respectivamente, 215,6 nm e 0,151. JAVADZADEH *et al.*, (2010), utilizando um método similar ao deste trabalho, obtiveram nanopartículas para fins farmacêuticos com diâmetro médio na faixa de 352 a 571 nm e índice de polidispersão entre 0,16 e 0,36.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MICRO E NANOPARTÍCULAS DE *S. platensis*

As micropartículas e as nanopartículas (obtidas na melhor condição do planejamento experimental) de *S. platensis* foram caracterizadas em relação aos principais aspectos de materiais bioadsorventes. As Figuras 14 e 15 apresentam, respectivamente, as imagens de MEV e a distribuição granulométrica das micropartículas e das nanopartículas de *S. platensis*. Além disso, a Figura 15 apresenta a função de autocorrelação para as nanopartículas (obtida por espalhamento de luz dinâmico).

Como pode ser observado na Figura 14 (a, b), as micropartículas de *S. platensis* apresentaram uma estrutura morfológica aparentemente rígida e homogênea, sendo disformes e com uma pequena variação de tamanho. A Figura 14 (c) mostra que, em geral, as micropartículas apresentaram uma superfície rugosa e irregular com alguns sulcos e protuberâncias. Além disso, a presença de alguns poros pode ser verificada (Figura 14 (c)). Os filamentos cilíndricos, típicos da microalga *S. platensis* (VONSHAK, 1997; SEKER *et al.*, 2008) podem ser observados na Figura 14 (d). A Figura 14 (e) mostra que as micropartículas de *S. platensis* apresentaram uma distribuição granulométrica normal e uniforme com diâmetro na faixa de 68 a 75 μm . O diâmetro médio das micropartículas (obtido pelo software Image J utilizando a definição de Sauter) foi de 72,0 μm .

Na Figura 15 (a, b, c) é possível observar que as nanopartículas de *S. platensis* apresentaram uma estrutura morfológica lisa e homogênea e uma forma elipsoidal-esférica.

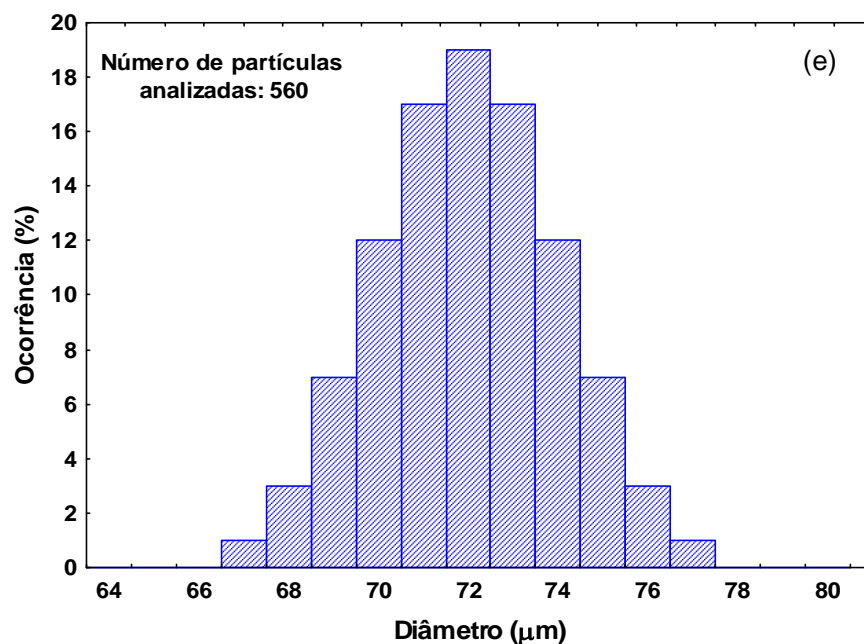
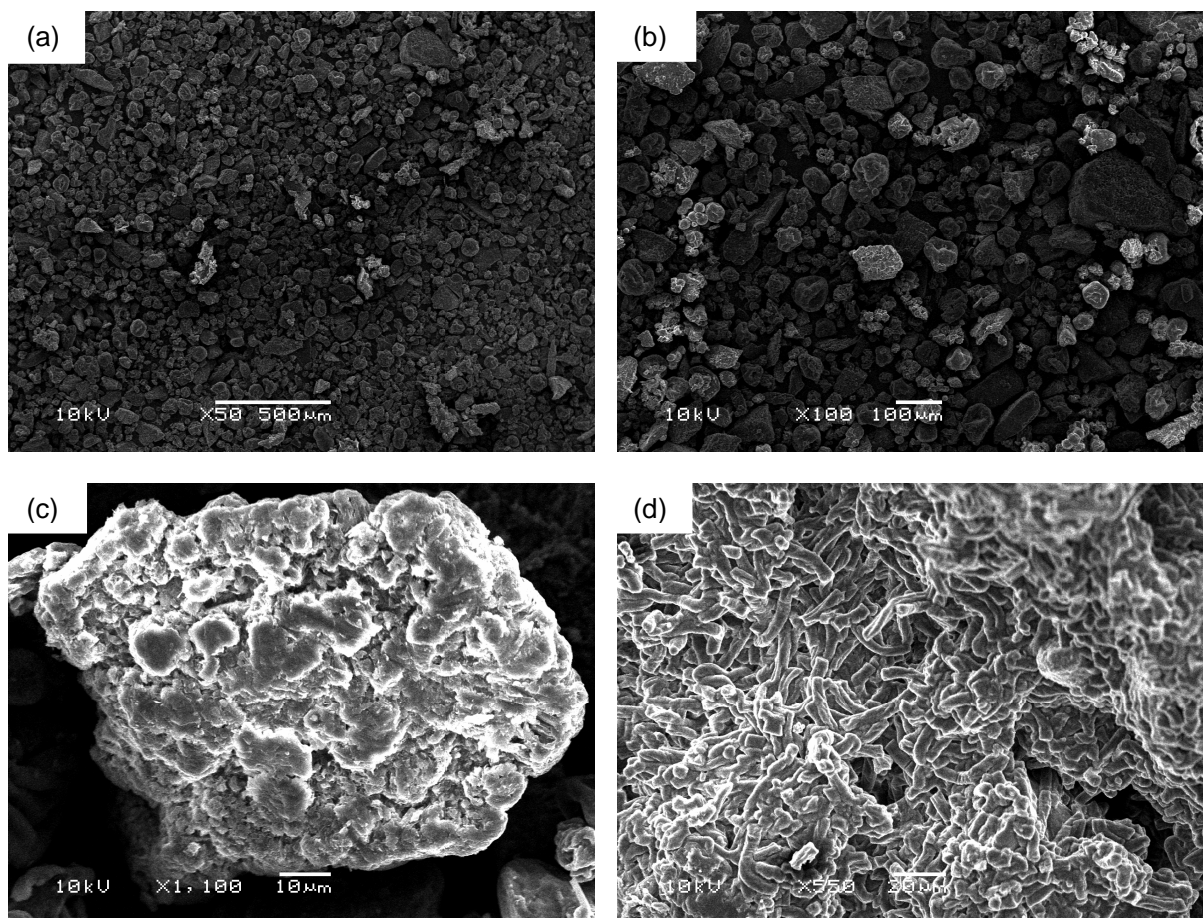


Figura 14: Imagens de MEV (a, b, c, d) e distribuição granulométrica (e) das micropartículas de *S. platensis*.

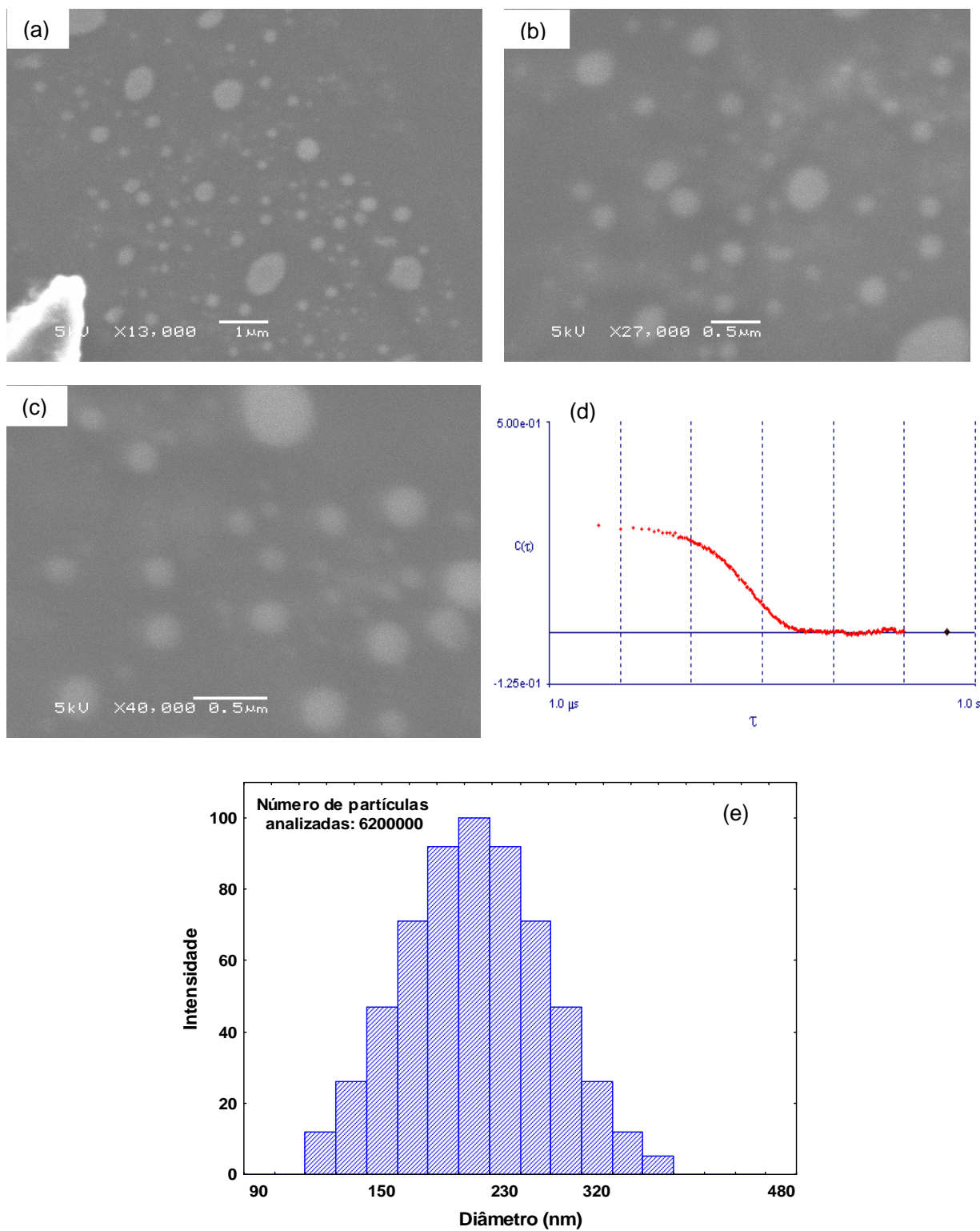


Figura 15: Imagens de MEV (a, b, c), função de autocorrelação (d) e distribuição granulométrica (e) das nanopartículas de *S. platensis*.

A função de autocorrelação relativa às nanopartículas em suspensão (Figura 15 (d)) apresentou um comportamento unimodal. Isso mostra a pequena variação no tamanho das nanopartículas e também sua estabilidade em suspensão (BRAR & VERMA, 2011). A Figura 15 (e) mostra que as nanopartículas apresentaram uma distribuição normal e uniforme com diâmetro variando de 100 a 350 nm. O diâmetro médio das nanopartículas de *S. platensis* foi de 215,6 nm. Nanopartículas são definidas como partículas sólidas coloidais com tamanho variando entre 10 nm e 1 µm (ANTON *et al.*, 2008).

A Figura 16 apresenta os espectros de EDX das micro e nanopartículas de *S. platensis* e a Tabela 12 apresenta suas composições elementares.

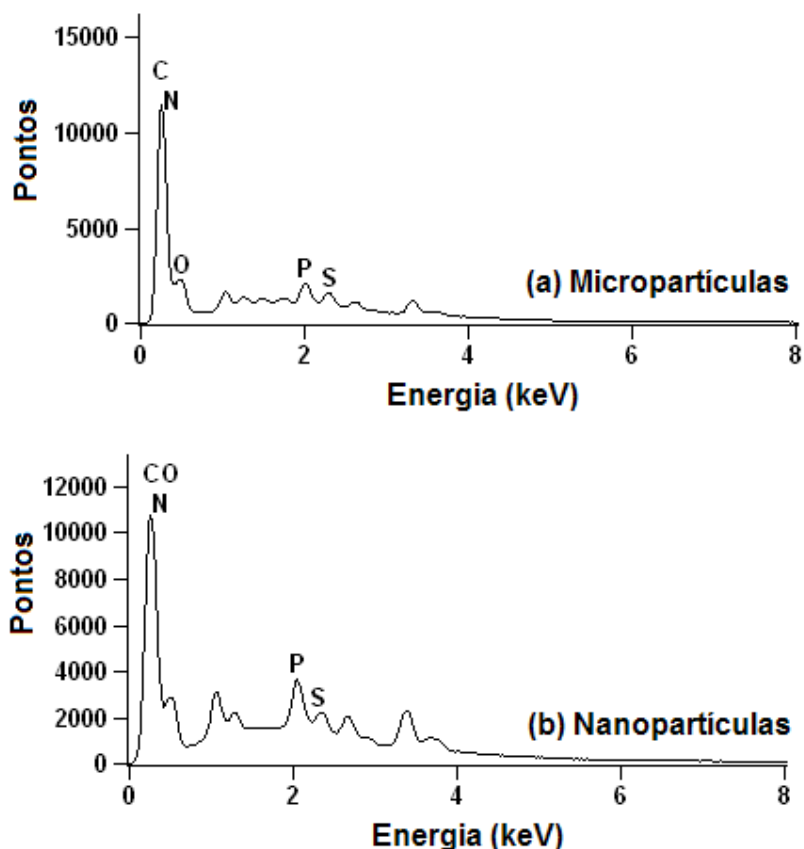


Figura 16: Espectros de EDX das (a) micropartículas e (b) das nanopartículas de *S. platensis*.

A Figura 16 mostra que os principais elementos presentes na superfície das micro e nanopartículas de *S. platensis* foram carbono, nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre. A Tabela 12 mostra que o percentual destes elementos não apresentou diferença significativa ($p \geq 0,05$), quando comparadas as micro e as nanopartículas.

Isso demonstra que a composição elementar da *S. platensis* não foi alterada durante a preparação das nanopartículas.

Tabela 12: Composição elementar das micro e nanopartículas de *S. platensis*.

Elemento	Percentual (%) [*]	
	Micropartículas	Nanopartículas
C	55,7 ± 1,4 ^a	54,2 ± 0,9 ^a
N	32,6 ± 1,5 ^a	33,7 ± 0,3 ^a
O	9,1 ± 0,5 ^a	9,1 ± 0,4 ^a
P	1,5 ± 0,1 ^a	1,7 ± 0,1 ^a
S	1,1 ± 0,1 ^a	1,3 ± 0,1 ^a

*média ± desvio padrão (n=20). Letras iguais na mesma linha: não existe diferença significativa ($p \geq 0,05$) e, letras diferentes na mesma linha: existe diferença significativa ($p \leq 0,05$).

A Figura 17 apresenta os espectros vibracionais na região do infravermelho (FT-IR/ATR) das micro e nanopartículas de *S. platensis*.

Para as micropartículas, as bandas mais intensas foram observadas em 3282, 2926, 2852, 1650, 1549, 1458, 1419 and 1030 cm^{-1} (Figura 17 (a)). A banda em 3282 cm^{-1} pode ser atribuído aos estiramentos das ligações O–H e N–H. Os estiramentos simétrico e assimétrico de CH_2 podem ser observados em 2926 e 2852 cm^{-1} , respectivamente. Em 1650 cm^{-1} o estiramento da ligação C=C pode ser observado. Em 1549 cm^{-1} pode ser verificada a interação entre a torção da ligação N–H e o estiramento da ligação C–N. A Vibração torcional de NH^{+4} foi identificada em 1458 cm^{-1} . A banda em 1419 cm^{-1} é relativa ao estiramento da ligação C–N de amida primária. As ligações P–O foram identificadas em 1030 e 1080 cm^{-1} .

Na Figura 17 (b) (nanopartículas) as mesmas bandas observadas nas micropartículas foram identificadas (3356, 3284, 2922, 2852, 1651, 1556, 1543, 1458, 1419, 1084, 1028 cm^{-1}) e algumas novas bandas foram verificadas (1635, 1622, 1388, 1151 and 972 cm^{-1}). A torção de amina primária apareceu em 1635 e 1622 cm^{-1} . Grupamentos aldeídos e cetonas foram observados em 1388 e 1151 cm^{-1} , respectivamente. O estiramento da ligação S–O foi identificado em 972 cm^{-1} (Figura 17 (b)). Além disso, comparando-se as Figuras 17 (a) e 17 (b) pode ser verificado que os valores de transmitância foram menores para as nanopartículas, conseqüentemente, os valores de absorbância foram maiores e, mais energia foi necessária para gerar as bandas no espectro das nanopartículas (Figura 17 (b)). Isso mostra que as nanopartículas possuem mais sítios de bioissorção disponíveis para a ligação com corantes, em relação às micropartículas.

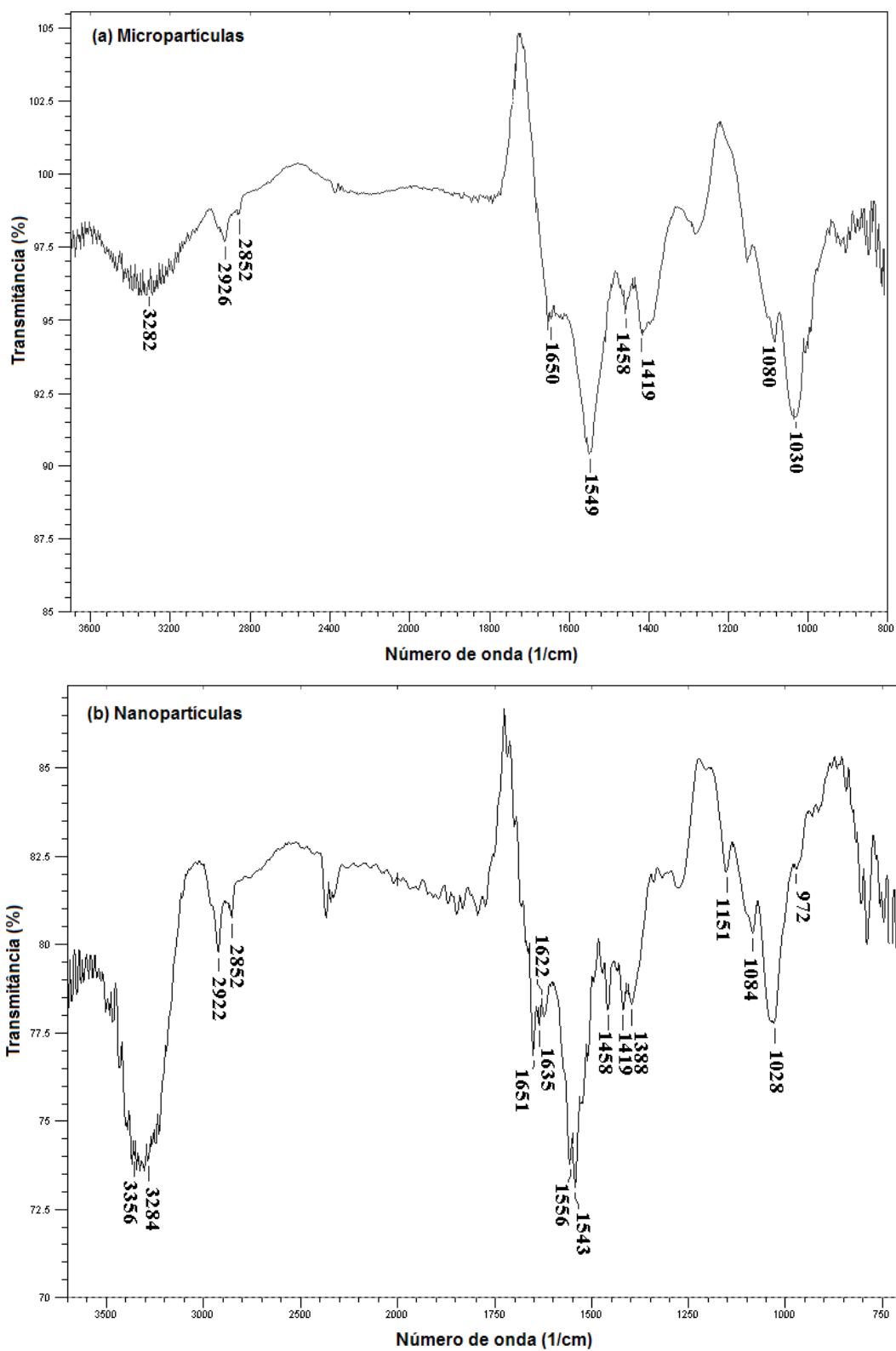


Figura 17: Espectros vibracionais FT-IR/ATR das (a) micropartículas e (b) das nanopartículas de *S. platensis*.

As diferenças entre as Figuras 17 (a) e 17 (b) provavelmente ocorreram devido à alta dissipação de energia utilizada na preparação das nanopartículas, a qual causou a exposição de mais grupamentos funcionais. De acordo com muitos autores, os grupos funcionais presentes na biomassa de *S. platensis* (aminas, carboxilas, hidroxilas, aldeídos, cetonas, fosfatos e sulfatos) são responsáveis pelas propriedades bioadsorventes desta microalga (CHOJNACKA *et al.*, 2005; GONG *et al.*, 2005; SEKER *et al.*, 2008; SOLISIO *et al.*, 2008; ÇELEKLI *et al.*, 2010; ÇELEKLI & BOZKURT, 2011; FANG *et al.*, 2011; DOTTO *et al.*, 2012a,b; RODRIGUES *et al.*, 2012).

A Figura 18 apresenta as curvas termogravimétricas (TG e DTG) das micro e nanopartículas de *S. platensis*.

Como pode ser observado na Figura 18 (a, b), as curvas termogravimétricas das micro e nanopartículas de *S. platensis* foram similares. Foi verificado que tanto para as micropartículas (Figura 18 (a)) quanto para as nanopartículas (Figura 18 (b)), a perda de massa ocorreu em três etapas. A primeira etapa de perda de massa iniciou-se em 25 °C estendendo-se até 150 °C. Nesta etapa, a perda de massa foi relativa à perda de água do material, a qual representou cerca de 9% do total das amostras. Entre 150 e 600 °C ocorreu a segunda etapa de perda de massa, a qual procedeu-se em decorrência da decomposição do material orgânico. Nesta etapa cerca de 60% da massa foi decomposta. A terceira e última etapa, relativa à carbonização do material, foi observada acima de 600 °C. Os perfis térmicos apresentados na Figura 18 mostram que nas condições experimentais de bioadsorção utilizadas neste trabalho (a temperatura máxima dos experimentos de bioadsorção foi de 55 °C), tanto as micropartículas quanto as nanopartículas de *S. platensis* mantiveram suas características físicas.

A Figura 19 apresenta os difratogramas de raios-X (DRX) das micro e nanopartículas de *S. platensis*.

A Figura 19 (a) (difratograma de raios-X das micropartículas) mostra que as micropartículas apresentaram um caráter tipicamente amorfo, porém, algumas zonas cristalinas foram observadas. Por outro lado, as nanopartículas (Figura 19 (b)) apresentaram um caráter totalmente amorfo. Desta forma, pode-se inferir que a alta taxa de agitação utilizada na preparação das nanopartículas causou uma modificação estrutural na *S. platensis*, levando ao desaparecimento das zonas cristalinas. A diminuição das zonas cristalinas em biomateriais geralmente melhora seu potencial de bioadsorção, uma vez que facilita o acesso dos poluentes aos sítios de interação (AKSU, 2005; CRINI & BADOT, 2008).

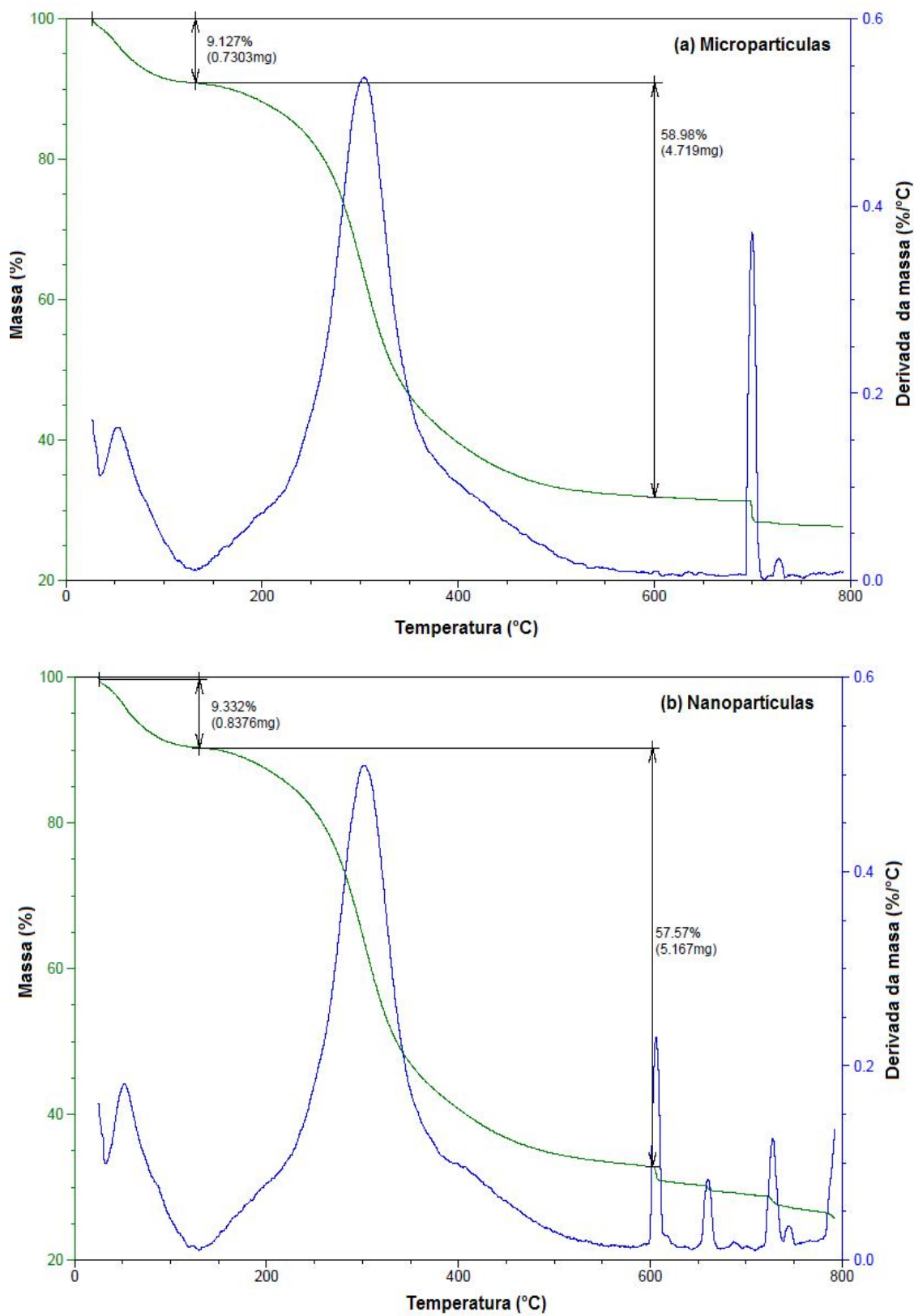


Figura 18: Curvas termogravimétricas (TG e DTG) das (a) micropartículas e (b) das nanopartículas de *S. platensis*.

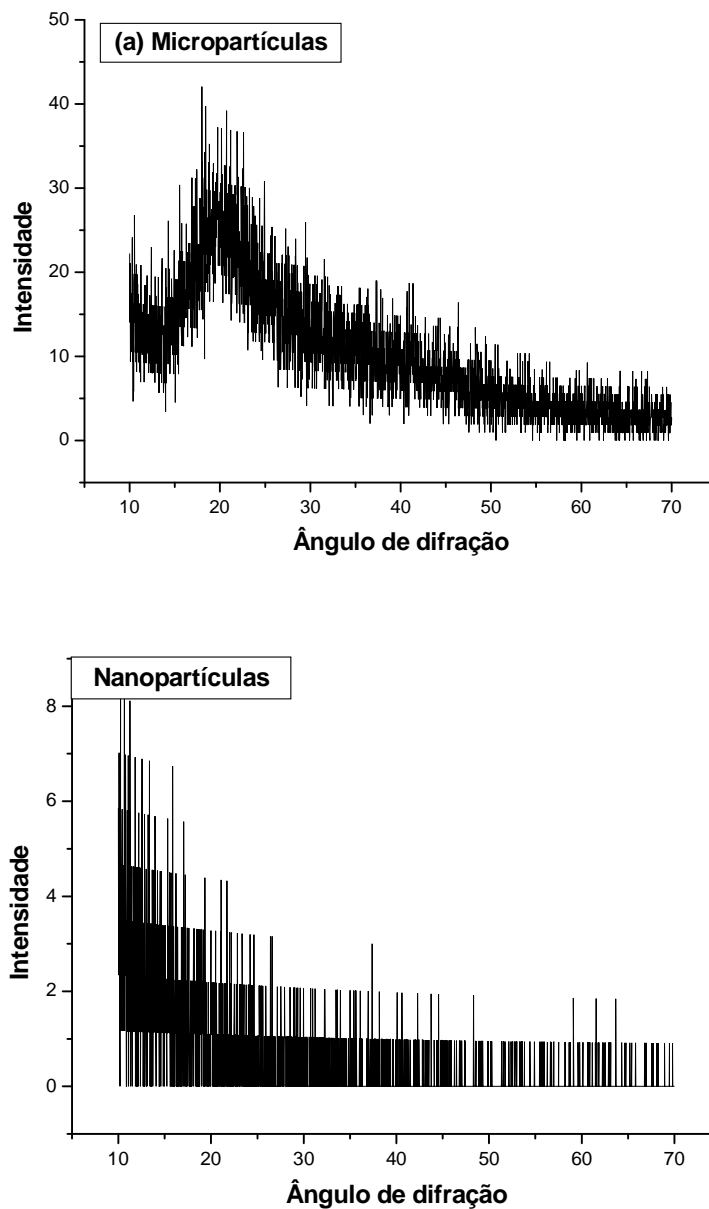


Figura 19: Difratomogramas de raios-X (DRX) das (a) micropartículas e (b) das nanopartículas de *S. platensis*.

A Tabela 13 apresenta as características físicas das micro e nanopartículas de *S. platensis*. Estas características foram obtidas através das isotermas de N_2 utilizando o método BET e, das Equações 44 e 45.

Como pode ser observado na Tabela 13, as nanopartículas apresentaram uma área superficial específica quatro vezes maior em relação às micropartículas. A diminuição no tamanho das partículas de $72,0 \mu m$ para $215,6 nm$ causou um aumento

de 77% no volume de poros, sendo que o raio médio dos poros não foi modificado. Em consequência do aumento no volume de poros, foi observado que as nanopartículas apresentaram uma porosidade 50% maior em relação às micropartículas (Tabela 13). De acordo com alguns autores, o aumento da área superficial específica, do volume de poros e da porosidade melhora o potencial de biossorção dos biomateriais (AKSU, 2005; CRINI & BADOT, 2008; PICCIN *et al.*, 2011b; DOTTO *et al.*, 2012c).

Tabela 13: Características físicas das micro e nanopartículas de *S. platensis*.

Característica	Micropartículas (72,0 μm)	Nanopartículas (215,6 nm)
Área superficial específica (A_s) ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)*	$3,5 \pm 0,1^a$	$14,2 \pm 0,1^b$
Volume de poros (V_p) ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$) ($\times 10^6$)*	$3,9 \pm 0,2^a$	$6,9 \pm 0,1^b$
Raio médio de poro (r_{poro}) (\AA)*	$22,5 \pm 0,5^a$	$22,6 \pm 0,3^a$
Massa específica da partícula (ρ_p) (kg m^{-3})**	1383	1378
Massa específica do sólido (ρ_s) (kg m^{-3} ***)	1391	1391
Porosidade da partícula (ϵ_p)**	0,006	0,009

*média \pm erro padrão (n=3). **Valores obtidos pelas Equações 44 e 45 utilizando o volume de poros médio. ***Valor obtido pela composição proximal. Letras iguais na mesma linha: não existe diferença significativa ($p \geq 0,05$) e, letras diferentes na mesma linha: existe diferença significativa ($p < 0,05$).

A Figura 20 apresenta o gráfico do pH final em relação ao pH inicial, o qual, foi utilizado para a determinação do ponto de carga zero (pH_{zpc}) das micro e nanopartículas de *S. platensis*.

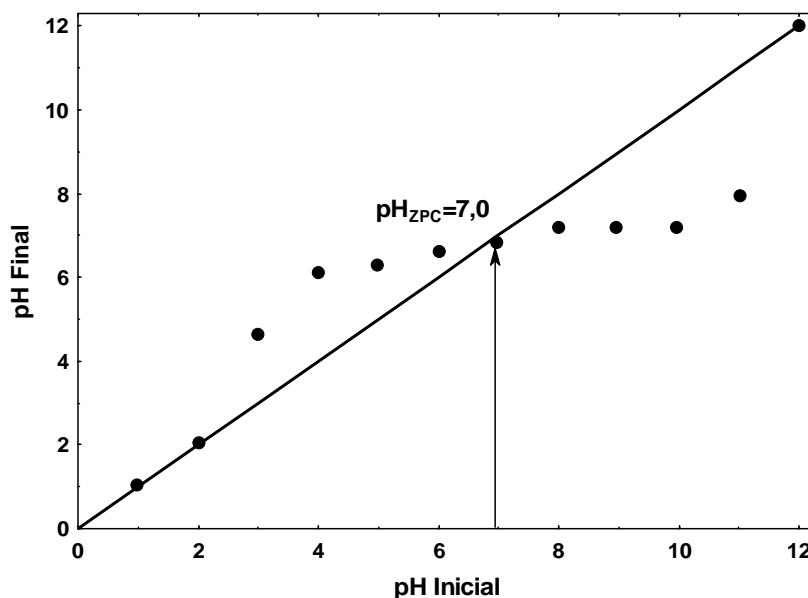


Figura 20: Ponto de carga zero das micro e nanopartículas de *S. platensis*.

Como pode ser observado na Figura 20, o ponto de carga zero (pH_{zpc}) das micro e nanopartículas de *S. platensis* foi $pH_{zpc}=7,0$ (as micro e as nanopartículas apresentaram comportamento idêntico em relação ao ponto de carga zero). Com base nesta informação, pode-se afirmar que em valores de pH menores do que 7,0, as micro e nanopartículas de *S. platensis* estão positivamente carregadas, enquanto que, para valores de pH maiores que 7,0 as micro e nanopartículas possuem carga negativa (HAO *et al.*, 2004; ÇELEKLI *et al.*, 2010). De acordo com ÇELEKLI *et al.*, (2010), o ponto de carga zero de um bioadsorvente é uma importante informação para entender o mecanismo de bioadsorção.

5.5 COMPARAÇÃO DO POTENCIAL DE BIOSSORÇÃO

As Figuras 21, 22 e 23 apresentam o efeito do diâmetro das partículas (micro e nanopartículas) e da massa de *S. platensis* na bioadsorção dos corantes amarelo tartrazina, azul brilhante e vermelho n° 40, respectivamente.

Nas Figuras 21, 22 e 23 pode ser verificado que os valores de capacidade de bioadsorção e percentual de remoção foram aumentados quando as nanopartículas foram utilizadas. Isso ocorreu porque durante a preparação das nanopartículas uma alta agitação foi utilizada (10000 rpm) levando à quebra das micropartículas. Em consequência disso, ocorreu um aumento na área superficial (A_s) e no volume de poros (V_p) (Tabela 13) e, mais sítios de bioadsorção ficaram disponíveis para a interação com os corantes (Figura 17). Além disso, o caráter totalmente amorfo (Figura 19 (b)) das nanopartículas pode ter facilitado a bioadsorção dos corantes. De acordo com AKSU (2005), a bioadsorção está diretamente relacionada com a área superficial do bioadsorvente, sendo o diâmetro de partícula um dos fatores mais importantes que afeta na capacidade de bioadsorção. Comportamento similar foi observado por PICCIN *et al.*, (2011b) na adsorção do corante vermelho n° 40 utilizando quitosana, onde verificaram que um aumento de 2,5 vezes na área superficial e de 4,5 vezes no volume de poros causou um aumento de 70% na capacidade de adsorção.

O percentual de remoção dos três corantes aumentou quando a massa de bioadsorvente foi aumentada até 250 mg e, após este valor, foi pouco influenciado (Figuras 21, 22 e 23). A correlação positiva entre a massa de bioadsorvente e o percentual de remoção pode ser relacionada com o aumento da área superficial do bioadsorvente e a disponibilidade de mais sítios de bioadsorção (CHOWDHURY *et al.*, 2011).

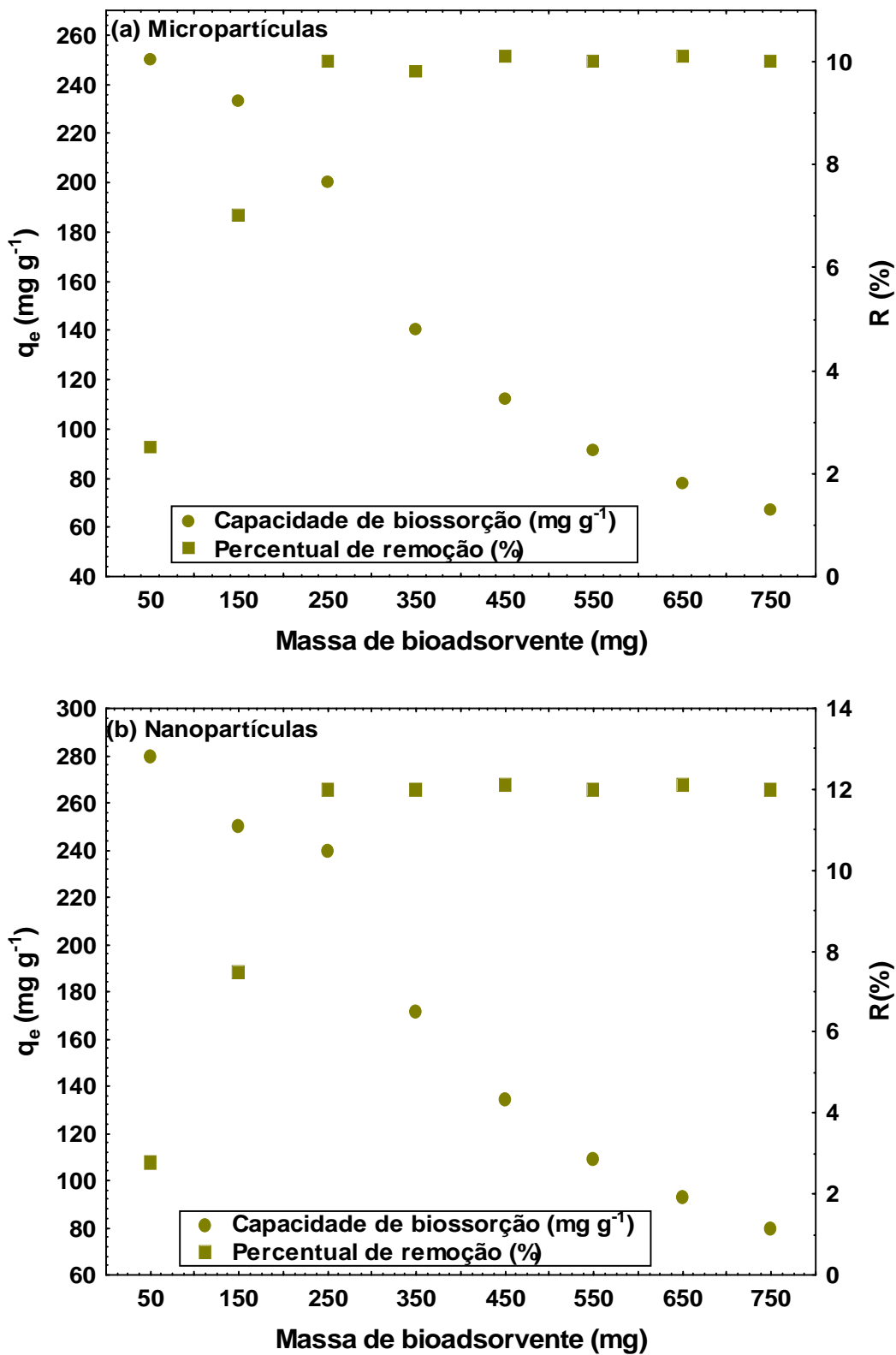


Figura 21: Efeito da massa de bioadsorvente e do diâmetro da *S. platensis* na biossorção do corante amarelo tartrazina.

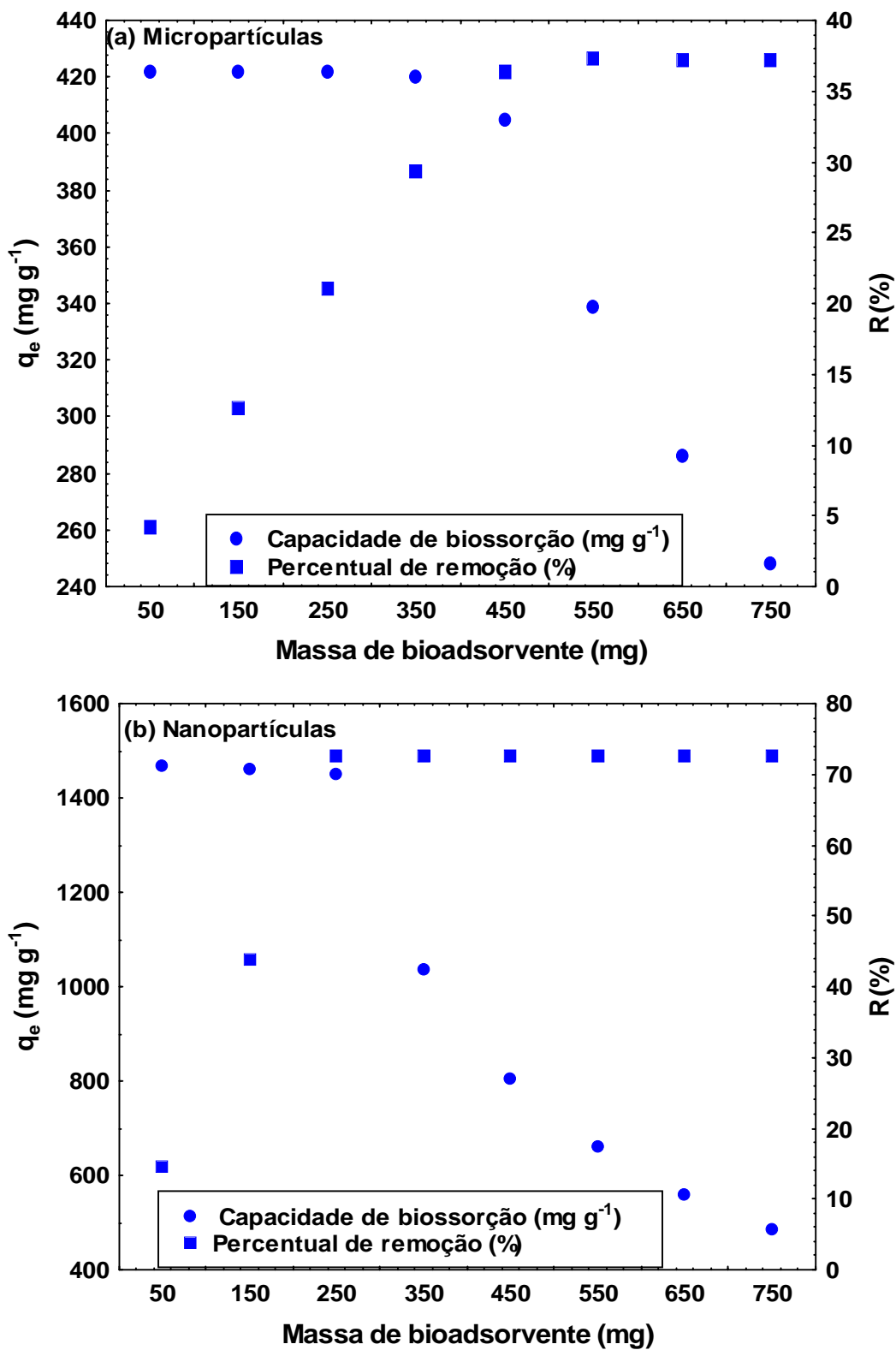


Figura 22: Efeito da massa de bioadsorvente e do diâmetro da *S. platensis* na biossorção do corante azul brilhante.

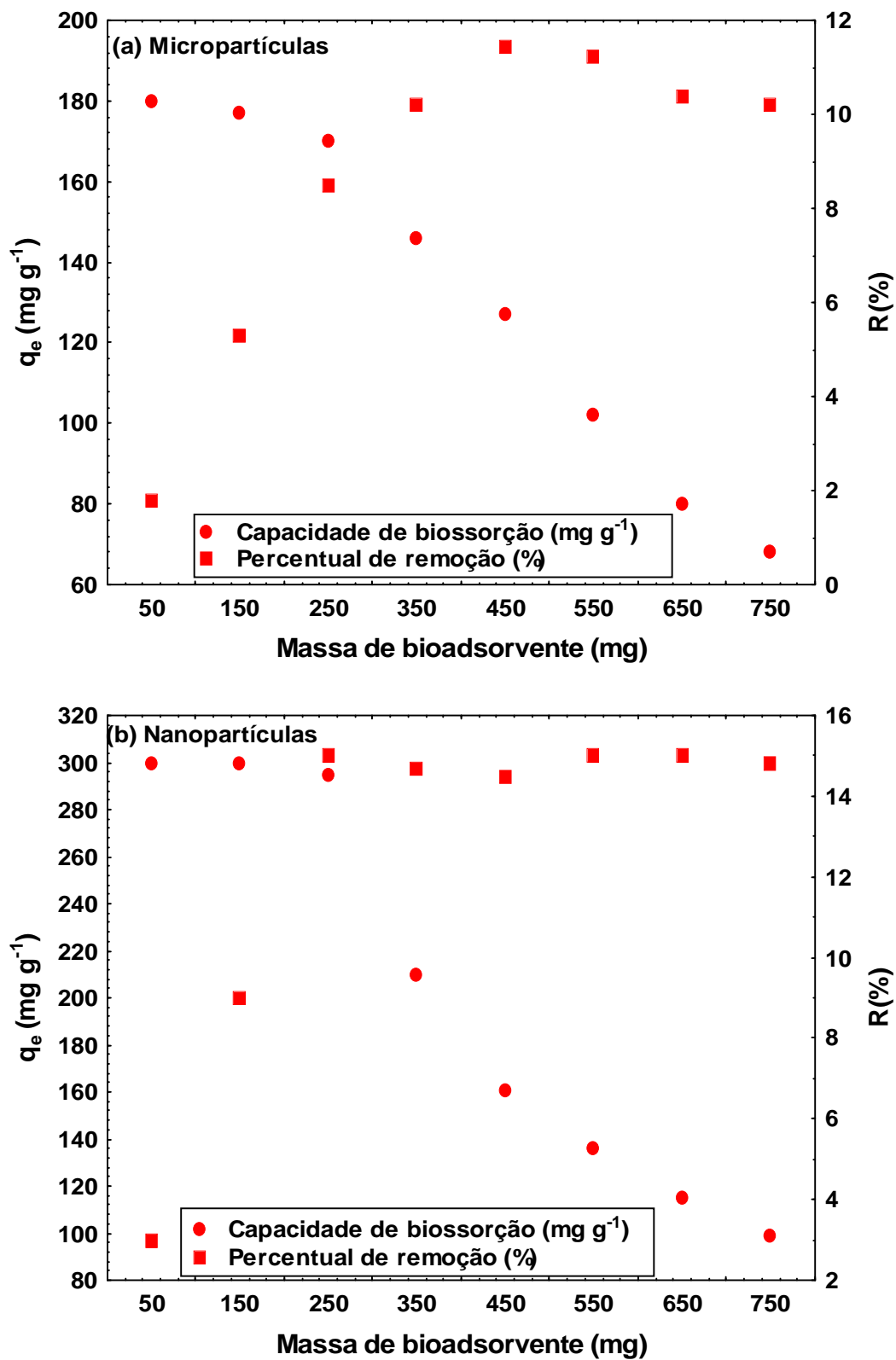


Figura 23: Efeito da massa de bioadsorvente e do diâmetro da *S. platensis* na biossorção do corante vermelho n° 40.

Além disso, pode ser observado nas Figuras 21, 22 e 23, que o uso de valores acima de 250 mg de bioadsorvente causa uma grande diminuição na capacidade de bioadsorção. Estes resultados mostram que, sob as condições experimentais, o uso de 250 mg de bioadsorvente é mais apropriado em relação à capacidade de bioadsorção e ao percentual de remoção.

A comparação entre as Figuras 21, 22 e 23 mostra que a capacidade de bioadsorção para corante azul brilhante (Figura 22) foi superior em relação à capacidade de bioadsorção para os azo corantes (Figuras 21 e 23). Comparando-se os azo corantes (Figuras 21 e 23) pode ser observado que a capacidade de bioadsorção para o vermelho nº 40 foi levemente superior em relação à capacidade de bioadsorção do amarelo tartrazina. O primeiro fato pode ser explicado com base no mecanismo de interação proposto por DOTTO *et al.*, (2012a). Em condições ácidas as nanopartículas de *S. platensis* estão com a superfície positivamente carregada (Figura 20) e os corantes, dissociados em sua forma aniônica ($D-SO_3^-$). Desta forma, interações eletrostáticas ocorrem entre os corantes e as nanopartículas. Os valores de pK_a do corante azul brilhante são menores em relação aos azo corantes (Tabela 4) facilitando a dissociação $D-SO_3Na$ em $D-SO_3^-$. Além disso, o corante azul brilhante possui três grupamentos sulfonados, ao passo que, os azo corantes possuem apenas dois (Figura 10). Desta forma, as interações entre as nanopartículas e o corante azul brilhante foram facilitadas levando a uma maior capacidade de bioadsorção. O segundo fato pode ser explicado devido a menor massa molar (Tabela 4) e a menor estrutura (Figura 10) do corante vermelho nº 40, o que levou a maiores valores de capacidade de bioadsorção em relação ao corante amarelo tartrazina. Alguns pesquisadores têm demonstrado que a estrutura química, a massa molar e os grupamentos sulfonados dos corantes afetam consideravelmente suas interações com os bioadsorventes e consequentemente afetam na capacidade de bioadsorção (CESTARI *et al.*, 2004; AKSU, 2005; CRINI & BADOT, 2008; RUSSO *et al.*, 2010; CARDOSO *et al.*, 2011a).

De uma forma sucinta, os resultados da comparação entre as micro e as nanopartículas mostraram que, para a bioadsorção dos três corantes, as nanopartículas apresentaram capacidade superior. Isso ocorreu devido às nanopartículas apresentarem características mais apropriadas, como por exemplo, área superficial específica, volume de poros, sítios acessíveis de bioadsorção e caráter totalmente amorfo, que as micropartículas. A condição mais adequada para a bioadsorção dos três corantes foi com um massa de 250 mg de nanopartículas. Nestas condições as capacidades de bioadsorção foram, 240 mg g^{-1} , 1450 mg g^{-1} e 295 mg g^{-1} para os corantes amarelo tartrazina, azul brilhante e vermelho nº 40, respectivamente.

5.6 EQUILÍBRIO DE BIOSSORÇÃO

As isotermas de equilíbrio de bioadsorção para os três corantes, utilizando nanopartículas de *S. platensis* como bioadsorvente, foram obtidas com o intuito de verificar o comportamento de equilíbrio e as influências do pH e da temperatura na capacidade de bioadsorção. As Figuras 24, 25 e 26 apresentam as isotermas de equilíbrio de bioadsorção para os três corantes nas diferentes condições de pH e temperatura.

A Figura 24 mostra que, em todas as condições de pH e temperatura estudadas, as isotermas de bioadsorção do corante amarelo tartrazina apresentaram uma etapa inicial de fraca atração entre o bioadsorvente e o corante, seguida de um aumento acentuado na capacidade de bioadsorção, e por fim um platô foi observado. Segundo BLÁZQUEZ *et al.*, (2010) este comportamento é característico de uma isoterma do tipo V (ver Figura 3) e é comum em processos de bioadsorção que ocorrem via formação de multicamadas. Por outro lado, para os corantes azul brilhante (Figura 25) e vermelho n° 40 (Figura 26), as isotermas apresentaram uma etapa inicial de aumento na capacidade de bioadsorção (a qual sugere uma grande afinidade entre as nanopartículas e os corantes e a disponibilidade de diversos sítios de bioadsorção) seguida de um platô (o qual indica a formação de uma camada monomolecular de corante sobre a superfície das nanopartículas), caracterizando-se como isotermas típicas do tipo I (GILES *et al.*, 1974; BLÁZQUEZ *et al.*, 2010).

Como pode ser observado nas Figuras 24, 25 e 26 (amarelo tartrazina, azul brilhante e vermelho n° 40, respectivamente), a capacidade de bioadsorção das nanopartículas de *S. platensis* aumentou quando o pH foi diminuído de 8 para 4, alcançando valores máximos em pH 4. Assim, nas condições experimentais, o pH 4 foi o mais adequado para o estudo da bioadsorção dos três corantes. De acordo com CRINI & BADOT (2008), em solução aquosa, os corantes ácidos tem seus grupamentos sulfonados ($D-SO_3Na$) convertidos na forma aniônica ($D-SO_3^-$). Paralelamente, em pH 4 e 6 a superfície das nanopartículas está positivamente carregada e, em pH 8 a superfície encontra-se negativamente carregada (Figura 20). Sendo assim, a diminuição do pH leva a um aumento nos grupamentos positivamente carregados na superfície das nanopartículas, facilitando as interações eletrostáticas entre os corantes e a superfície das nanopartículas. AKSU & TEZER (2005), na bioadsorção de corantes reativos utilizando *Chlorella vulgaris*, assumiram que em baixos valores de pH, grupos funcionais como aminas e imidazóis foram protonados e a bioadsorção ocorreu via interações eletrostáticas entre a superfície da célula positivamente carregada e os corantes em sua forma aniônica.

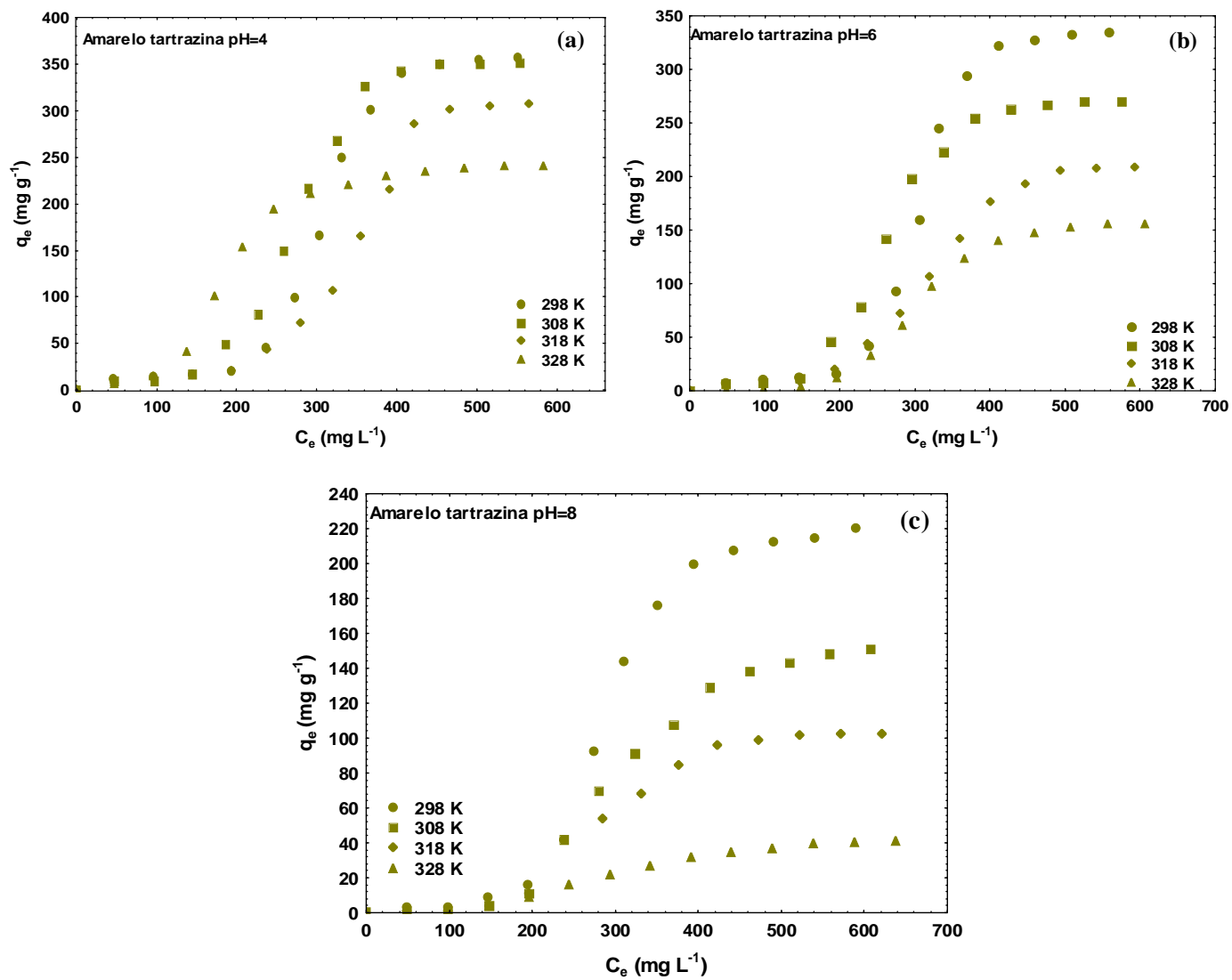


Figura 24: Efeito do pH e da temperatura nas isotermas de biossorção do corante amarelo tartrazina: (a) pH=4, (b) pH=6 e (c) pH=8.

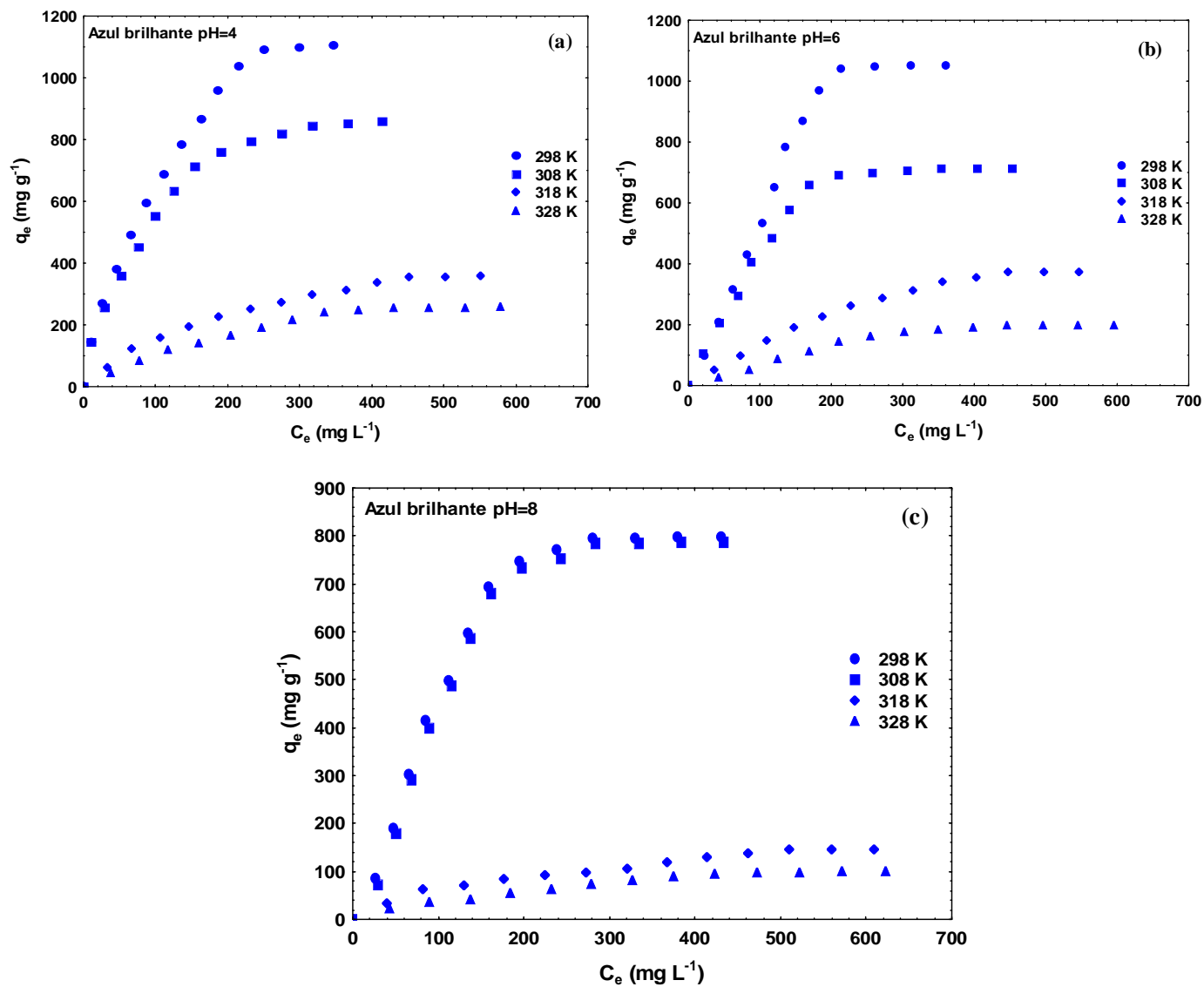


Figura 25: Efeito do pH e da temperatura nas isotermas de biossorção do corante azul brilhante: (a) pH=4, (b) pH=6 e (c) pH=8.

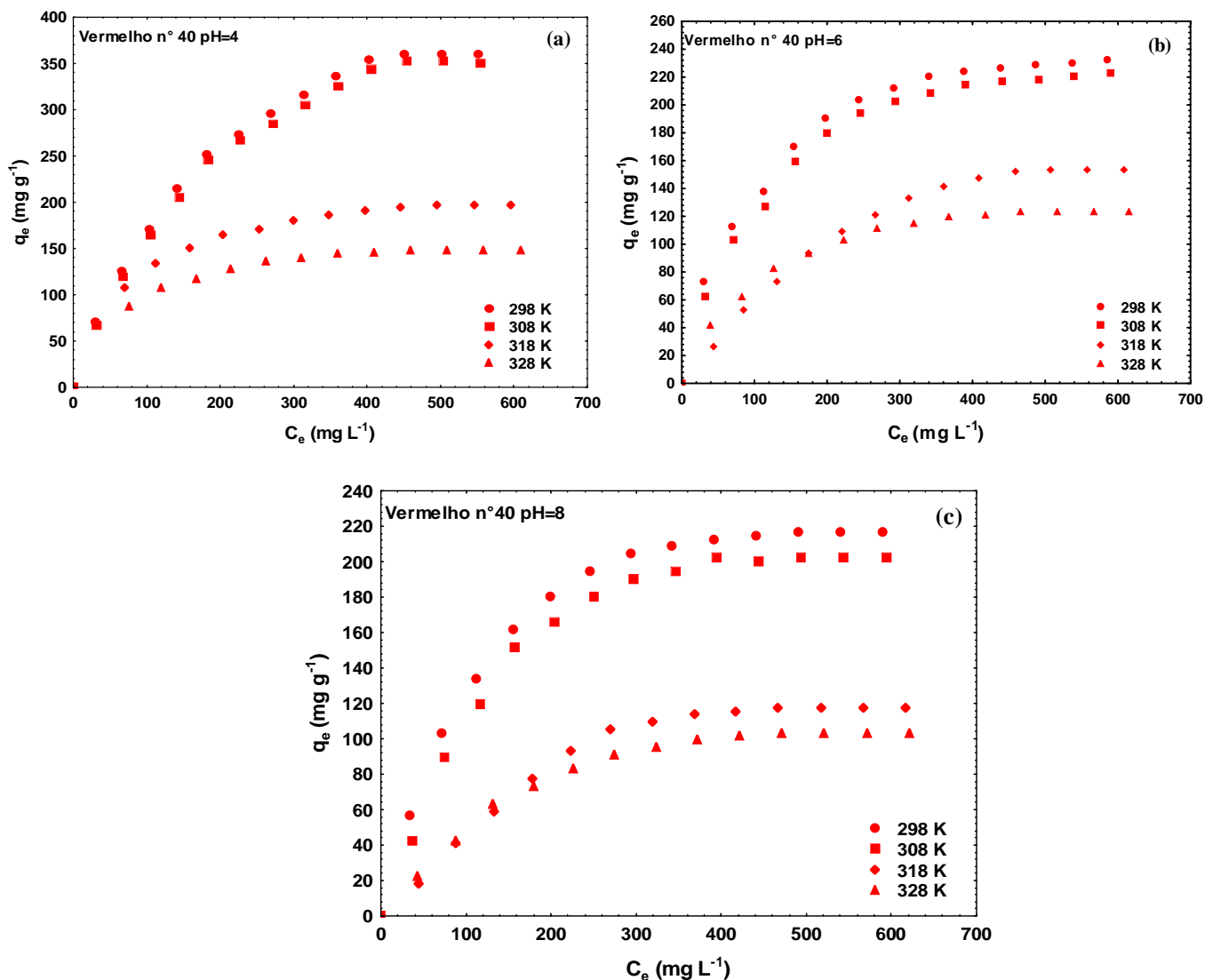


Figura 26: Efeito do pH e da temperatura nas isotermas de biossorção do corante vermelho n° 40: (a) pH=4, (b) pH=6 e (c) pH=8.

As Figuras 24, 25 e 26 mostram que, para os três corantes, a capacidade de biossorção foi favorecida pela diminuição da temperatura. De uma maneira geral, nas temperaturas de 298 K e 308 K uma pequena diferença foi observada. Por outro lado, o aumento da temperatura de 318 K para 328 K causou uma forte diminuição na capacidade de biossorção. A temperatura mais adequada para a biossorção dos três corantes foi de 298 K (25 °C). A literatura mostra que a solubilidade dos corantes aumenta em função do aumento da temperatura (CRINI & BADOT, 2008), então, as forças de interação entre a água e os corantes torna-se maior em relação às forças de atração entre os corantes e as nanopartículas, e conseqüentemente a capacidade de biossorção é diminuída. Além disso, em temperaturas acima de 318 K podem ocorrer

danos nos sítios de biossorção da superfície da biomassa e, conseqüentemente, a atividade superficial é diminuída (AKSU, 2005). Comportamento similar foi observado por ARAVINDHAN *et al.*, (2007) na biossorção do corante amarelo ouro básico pela alga *Caulerpa scalpelliformis*, onde verificaram que um aumento na temperatura de 293 K (20 °C) para 333 K (60 °C) causou uma diminuição de sete vezes na capacidade de biossorção.

Para obter informações sobre a biossorção dos corantes pelas nanopartículas de *S. platensis* e também uma Equação adequada para representar os dados experimentais, os modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Sips e Tóth (Tabela 6) foram ajustados às curvas de equilíbrio. As Tabelas 14 (amarelo tartrazina), 15 (azul brilhante) e 16 (vermelho n° 40) apresentam os parâmetros das isotermas, os coeficientes de determinação (R^2) e os erros médios relativos (EMR) para o ajuste das curvas de equilíbrio com os modelos mencionados.

Os valores do coeficiente de determinação ($R^2 > 0,98$) e do erro médio relativo (EMR < 5,0%), apresentados nas Tabelas 14 (amarelo tartrazina), 15 (azul brilhante) e 16 (vermelho n° 40), mostram que o modelo de isoterma de Sips foi o mais adequado para representar os dados experimentais de equilíbrio de biossorção para os três corantes em todas as condições experimentais. Outros autores verificaram que o modelo de Sips foi o mais adequado para representar seus dados experimentais de equilíbrio, como por exemplo, ROYER *et al.*, (2009) na adsorção do corante alaranjado brilhante utilizando silicato organofuncionalizado; CARDOSO *et al.*, (2011c) na biossorção dos corantes têxteis, reativo vermelho 194 e azul direto 53, utilizando cascas de cupuassu e DEBRASSI *et al.*, (2012) na adsorção dos corantes catiônicos, azul de metileno, cristal violeta e verde malaquita, utilizando nanopartículas magnéticas de N-benzil-O-carboximetil-quitosana.

Os valores de q_{mS} foram influenciados de forma inversamente proporcional pelo pH e pela temperatura (Tabelas 14, 15 e 16), alcançando valores máximos de 363,2 mg g⁻¹, 1619,4 mg g⁻¹ e 468,7 mg g⁻¹, para os corantes amarelo tartrazina, azul brilhante e vermelho n° 40, respectivamente, em pH 4 e temperatura de 298 K. Isso confirma que a biossorção foi favorecida pela diminuição do pH e da temperatura. Os valores do parâmetro k_S (parâmetro que representa a afinidade) foram em geral maiores para os corantes azul brilhante e vermelho n° 40 em relação ao corante amarelo tartrazina (Tabelas 14, 15 e 16), indicando a maior afinidade das nanopartículas de *S. platensis* por estes dois corantes.

Tabela 14: Parâmetros de equilíbrio para a biossorção do corante amarelo tartrazina pelas nanopartículas de *S. platensis*.

Modelo	pH=4				pH=6				pH=8			
	298 K	308 K	318 K	328 K	298 K	308 K	318 K	328 K	298 K	308 K	318 K	328 K
Langmuir												
q_m (mg g ⁻¹)	3299,5	3142,5	3305,6	598,5	3392,6	1832,5	868,2	1286,6	1642,5	927,8	452,9	252,6
$k_L \times 10^3$ (L mg ⁻¹)	0,22	0,24	0,16	1,42	0,19	0,33	0,46	0,23	0,27	0,29	0,47	0,32
R_L	0,87	0,86	0,91	0,52	0,89	0,82	0,77	0,83	0,85	0,84	0,77	0,83
R^2	0,805	0,857	0,803	0,894	0,798	0,873	0,835	0,857	0,847	0,859	0,874	0,939
EMR (%)	142,7	131,6	129,6	79,8	87,3	40,9	62,0	66,8	32,6	91,9	77,0	32,0
Freundlich												
k_F (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{-1/nF}	0,1	0,1	0,1	2,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
n_F	0,6	0,8	0,6	1,4	0,6	0,9	0,7	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9
R^2	0,890	0,892	0,924	0,868	0,877	0,887	0,931	0,902	0,887	0,927	0,908	0,951
EMR (%)	45,6	59,8	46,2	55,5	87,8	100,6	70,1	93,1	34,0	89,9	58,5	91,5
Dubinín-Radushkevich												
q_s (mg g ⁻¹)	568,9	492,5	528,2	273,0	528,0	354,9	300,7	48,5	304,1	199,2	131,8	48,5
$B \times 10^3$ (mol ² kJ ⁻²)	93,2	59,3	107,4	20,1	91,4	50,6	77,7	65,8	73,1	69,8	54,6	48,7
E (kJ mol ⁻¹)	2,3	2,1	2,9	5,0	2,3	3,1	2,5	2,8	2,6	2,7	3,0	3,2
R^2	0,959	0,972	0,971	0,984	0,952	0,977	0,987	0,980	0,970	0,994	0,987	0,998
EMR (%)	18,4	18,9	23,4	14,8	12,9	16,7	23,8	17,7	18,3	14,1	15,9	13,0
Sips												
q_{mS} (mg g ⁻¹)	363,2	362,9	334,6	238,2	337,0	274,4	223,2	157,7	217,3	155,4	106,5	44,5
$k_S \times 10^3$ (L mg ⁻¹)	3,3	3,2	2,9	3,4	3,3	3,4	3,1	3,3	3,5	3,3	3,5	3,3
m	8,4	6,3	6,4	4,8	9,4	5,9	5,1	6,4	7,3	4,7	4,7	5,2
R^2	0,996	0,996	0,988	0,998	0,997	0,997	0,997	0,999	0,999	0,997	0,994	0,999
EMR (%)	4,8	2,6	2,1	1,1	4,9	4,4	3,0	1,9	2,4	4,8	1,5	1,5
Tóth												
q_{mT} (mg g ⁻¹)	2142,4	1412,6	6169,5	490,8	2276,1	712,6	1141,7	778,0	840,5	677,4	339,7	156,4
$k_T \times 10^3$ (mg L ⁻¹) ^{mT}	27,55	1,40	719,43	163,11	12,51	21,39	11,27	5,62	7,53	5,41	5,68	1,21
m_T	1,4	1,1	1,0	2,2	1,3	1,6	1,3	1,2	1,3	1,2	1,4	1,1
R^2	0,901	0,911	0,916	0,935	0,889	0,912	0,922	0,896	0,894	0,920	0,906	0,941
EMR (%)	25,4	22,0	20,5	31,9	33,5	34,5	39,7	34,5	47,9	32,6	26,5	46,0

Tabela 15: Parâmetros de equilíbrio para a biossorção do corante azul brilhante pelas nanopartículas de *S. platensis*.

Modelo	pH=4				pH=6				pH=8			
	298 K	308 K	318 K	328 K	298 K	308 K	318 K	328 K	298 K	308 K	318 K	328 K
Langmuir												
q_m (mg g ⁻¹)	1656,2	1093,8	530,9	403,6	1950,8	974,1	651,7	316,8	1188,9	1212,9	210,2	163,1
$k_L \times 10^3$ (L mg ⁻¹)	6,75	10,48	3,97	3,60	4,18	8,31	2,79	3,41	6,49	5,77	3,68	2,82
R_L	0,19	0,13	0,28	0,30	0,27	0,16	0,35	0,31	0,19	0,21	0,33	0,35
R^2	0,983	0,983	0,987	0,988	0,951	0,962	0,984	0,975	0,956	0,949	0,977	0,989
EMR (%)	7,6	8,5	4,8	4,3	17,3	10,9	5,3	10,5	16,6	20,1	5,7	4,6
Freundlich												
k_F (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{-1/nF}	57,3	79,7	14,0	9,6	32,3	58,1	9,3	6,8	45,5	40,0	5,9	3,0
n_F	1,9	2,4	1,9	1,9	1,6	2,3	1,7	1,8	2,0	1,9	2,0	1,8
R^2	0,977	0,963	0,988	0,965	0,914	0,903	0,977	0,941	0,900	0,895	0,988	0,977
EMR (%)	8,4	10,6	5,6	9,5	24,1	19,7	9,9	16,4	25,3	28,8	5,4	6,5
Dubinín-Radushkevich												
q_s (mg g ⁻¹)	1056,5	820,3	334,5	256,6	1120,7	725,3	369,1	202,9	819,2	813,9	131,4	98,7
$B \times 10^3$ (mol ² kJ ⁻²)	2,8	2,1	6,5	8,3	5,5	3,3	9,7	9,7	4,0	4,3	5,4	11,9
E (kJ mol ⁻¹)	13,4	15,4	8,8	7,8	9,5	12,3	7,2	7,2	11,2	10,8	9,6	6,5
R^2	0,870	0,876	0,848	0,903	0,954	0,947	0,919	0,966	0,970	0,976	0,879	0,864
EMR (%)	22,8	18,4	18,1	16,3	18,4	14,2	17,8	11,9	13,1	12,9	17,8	16,6
Sips												
q_{mS} (mg g ⁻¹)	1619,4	1048,3	572,8	325,2	1173,3	760,5	496,2	217,3	848,3	830,2	280,4	148,1
$k_S \times 10^3$ (L mg ⁻¹)	8,1	11,5	3,3	5,5	9,7	12,4	4,7	6,5	11,4	10,8	1,9	3,4
m	2,2	1,1	0,9	1,3	2,2	1,9	1,3	1,9	2,1	2,3	0,8	1,1
R^2	0,998	0,993	0,998	0,992	0,998	0,991	0,998	0,997	0,995	0,996	0,991	0,991
EMR (%)	4,8	4,8	1,9	3,9	2,3	4,9	2,1	4,1	4,2	3,9	3,5	4,9
Tóth												
q_{mT} (mg g ⁻¹)	1433,7	1053,9	597,5	312,5	1202,5	777,6	514,2	240,2	861,7	894,9	316,5	147,1
$k_T \times 10^3$ (mg L ⁻¹) ^{mT}	0,67	0,16	0,11	10,61	827,91	21,56	3,80	11,47	292,41	30,32	15,46	0,93
m_T	1,3	1,1	0,8	1,6	2,6	2,0	1,4	1,7	2,5	2,0	1,5	1,1
R^2	0,993	0,994	0,997	0,993	0,978	0,985	0,997	0,987	0,987	0,975	0,987	0,990
EMR (%)	5,2	4,4	1,9	3,0	11,9	6,3	2,7	7,9	9,6	15,4	10,5	4,8

Tabela 16: Parâmetros de equilíbrio para a biossorção do corante vermelho nº 40 pelas nanopartículas de *S. platensis*.

Modelo	pH=4				pH=6				pH=8			
	298 K	308 K	318 K	328 K	298 K	308 K	318 K	328 K	298 K	308 K	318 K	328 K
Langmuir												
q_m (mg g ⁻¹)	503,4	499,2	225,2	169,1	275,7	271,2	232,3	148,3	266,2	260,1	171,7	137,8
$k_L \times 10^3$ (L mg ⁻¹)	5,28	4,95	12,91	17,00	10,56	9,02	3,87	10,00	9,49	7,73	4,52	6,08
R_L	0,26	0,27	0,12	0,10	0,13	0,14	0,32	0,17	0,16	0,19	0,31	0,25
R^2	0,987	0,986	0,989	0,983	0,985	0,985	0,980	0,986	0,982	0,975	0,961	0,977
EMR (%)	4,7	2,1	3,8	4,6	4,5	5,3	6,1	5,0	4,5	7,3	8,0	7,5
Freundlich												
k_F (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{-1/nF}	20,3	18,4	31,8	31,9	30,8	25,2	6,6	17,0	26,4	19,9	6,3	8,1
n_F	2,1	2,1	3,4	4,0	3,0	2,8	2,0	3,1	2,9	2,6	2,1	2,4
R^2	0,977	0,976	0,974	0,980	0,968	0,963	0,962	0,966	0,944	0,934	0,926	0,945
EMR (%)	7,9	8,2	5,6	4,3	6,9	7,9	11,1	6,7	9,4	12,6	16,5	11,5
Dubinín-Radushkevich												
q_s (mg g ⁻¹)	348,0	340,1	182,6	137,8	223,8	214,9	154,1	117,7	211,7	200,9	120,8	103,2
$B \times 10^3$ (mol ² kJ ⁻²)	6,1	6,2	1,3	0,7	3,4	3,8	8,9	2,2	3,5	4,3	8,5	5,6
E (kJ mol ⁻¹)	9,1	8,9	19,6	26,7	12,1	11,5	7,5	15,1	11,9	10,8	7,7	9,4
R^2	0,881	0,888	0,802	0,712	0,788	0,837	0,925	0,807	0,884	0,932	0,957	0,923
EMR (%)	15,9	15,8	15,9	19,3	12,1	12,0	14,0	11,2	10,5	10,2	11,3	10,2
Sips												
q_{mS} (mg g ⁻¹)	468,7	454,1	227,1	180,9	274,5	256,3	182,7	142,7	237,9	217,5	127,1	113,5
$k_S \times 10^3$ (L mg ⁻¹)	6,1	6,0	11,7	13,9	10,6	10,0	8,5	10,7	11,4	10,4	7,6	8,4
m	1,1	1,1	1,2	0,8	1,3	1,1	1,4	1,1	1,3	1,6	1,9	1,6
R^2	0,998	0,998	0,999	0,995	0,995	0,996	0,997	0,996	0,998	0,998	0,995	0,998
EMR (%)	2,0	2,1	0,7	2,1	2,5	2,3	2,7	2,2	1,6	1,7	4,0	2,1
Tóth												
q_{mT} (mg g ⁻¹)	642,3	627,5	382,7	300,4	444,1	425,1	309,0	253,6	419,6	398,2	245,1	214,5
$k_T \times 10^3$ (mg L ⁻¹) ^{mT}	14,72	21,88	7,30	2,69	4,20	23,16	95,43	30,19	159,35	354,87	510,22	397,67
m_T	2,0	2,0	2,2	2,1	2,0	2,3	2,3	2,5	2,7	2,8	2,7	2,8
R^2	0,982	0,982	0,967	0,948	0,967	0,969	0,973	0,953	0,967	0,967	0,958	0,961
EMR (%)	5,4	5,2	4,9	5,5	5,9	5,9	5,2	6,0	5,6	5,0	6,7	5,5

A partir dos valores do parâmetro m do modelo de Sips, para os corantes azul brilhante e vermelho nº 40 ($m \leq 2,3$ e próximo de 1,0 na maioria dos casos), pode-se inferir que para estes corantes, a bioissorção aproximou-se mais da teoria da monocamada, visto que, a curva de equilíbrio tende ao modelo de Langmuir para valores de $m=1,0$ (BLÁZQUEZ *et al.*, 2010). Por outro lado, para o corante amarelo tartrazina (Tabela 14) os valores do parâmetro m ($m \geq 4,7$) mostram que a bioissorção ocorreu via formação de multicamadas, corroborando o formato das isotermas de bioissorção do tipo V (ver Figura 24).

5.7 TERMODINÂMICA DE BIOISSORÇÃO

Os valores de ΔG , ΔH^0 e ΔS^0 foram estimados a partir dos parâmetros do modelo de Sips (visto que foi o mais adequado para representar os dados experimentais), levando em consideração a massa molar dos corantes (MILONJIC, 2007; LIU, 2009; CARDOSO *et al.*, 2011a; DOTTO *et al.*, 2012a). As Tabelas 17, 18 e 19 apresentam os parâmetros termodinâmicos para a bioissorção dos corantes, amarelo tartrazina, azul brilhante e vermelho nº 40, respectivamente.

Tabela 17: Parâmetros termodinâmicos para a bioissorção do corante amarelo tartrazina pelas nanopartículas de *S. platensis*.

pH	Temperatura (K)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
4	298	-17,5	-10,9	0,02
	308	-18,0		
	318	-18,2		
	328	-18,3		
6	298	-17,0	-20,9	-0,01
	308	-17,3		
	318	-17,4		
	328	-17,6		
8	298	-16,4	-42,4	-0,09
	308	-16,0		
	318	-15,6		
	328	-13,6		

Tabela 18: Parâmetros termodinâmicos para a biossorção do corante azul brilhante pelas nanopartículas de *S. platensis*.

pH	Temperatura (K)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
4	298	-32,8	-63,5	-0,10
	308	-33,7		
	318	-29,9		
	328	-30,7		
6	298	-32,5	-62,0	-0,10
	308	-33,1		
	318	-30,5		
	328	-30,1		
8	298	-32,1	-74,9	-0,18
	308	-32,9		
	318	-26,6		
	328	-27,3		

Tabela 19: Parâmetros termodinâmicos para a biossorção do corante vermelho n° 40 pelas nanopartículas de *S. platensis*.

pH	Temperatura (K)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
4	298	-27,9	-3,3	-0,02
	308	-28,7		
	318	-29,6		
	328	-30,4		
6	298	-27,9	-19,8	-0,03
	308	-28,6		
	318	-28,2		
	328	-29,1		
8	298	-27,7	-32,4	-0,01
	308	-28,2		
	318	-26,9		
	328	-27,7		

Os valores negativos de ΔG apresentados nas tabelas 17, 18 e 19 mostram que a bioadsorção dos três corantes pelas nanopartículas de *S. platensis* foi espontânea e favorável. Desta forma nenhuma energia externa é necessária para que a bioadsorção ocorra. A natureza exotérmica do processo de bioadsorção dos três corantes pelas nanopartículas de *S. platensis* pode ser verificada pelos valores negativos de ΔH^0 (Tabelas 17, 18 e 19). Na maioria dos casos, os valores de ΔS^0 foram negativos, indicando que a desordem na interface sólido-líquido diminui durante o processo de bioadsorção. Comparando os valores de ΔH^0 com seu respectivo ΔS^0 pode ser inferido que a entalpia contribui mais do que a entropia para a obtenção dos valores negativos de ΔG . Isso mostra que a bioadsorção dos corantes pelas nanopartículas de *S. platensis* foi um processo controlado pela entalpia. Estes resultados estão de acordo com SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN (2010), os quais, afirmaram que na maioria dos casos, a bioadsorção utilizando algas é um processo exotérmico.

Alguns autores obtiveram comportamento termodinâmico semelhante. ELKADY *et al.*, (2011), utilizando cascas de ovos para a bioadsorção do corante remazol vermelho 198, verificaram que o processo foi espontâneo, favorável ($-973,8 \text{ J mol}^{-1} < \Delta G < -6,9 \text{ J mol}^{-1}$) e exotérmico ($-3,3 \text{ kJ mol}^{-1} < \Delta H^0 < -1,1 \text{ kJ mol}^{-1}$). Além disso, estes autores obtiveram valores negativos para ΔS^0 , e atribuíram este fato ao aumento da temperatura, o qual causa uma maior mobilidade dos corantes, facilitando sua migração da fase sólida para a fase líquida (ELKADY *et al.*, 2011). PICCIN *et al.*, (2011a), na adsorção do corante vermelho nº 40 por quitosana, obtiveram valores negativos para ΔG ($-15,6 \text{ kJ mol}^{-1}$), ΔH^0 ($-112,7 \text{ kJ mol}^{-1}$) e ΔS^0 ($-0,338 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e concluíram que o processo foi espontâneo, favorável, e que a desordem do sistema diminuiu durante a adsorção. DOGAR *et al.*, (2010), na bioadsorção de azul de metileno pela alga *Ulothrix* sp., verificaram que o processo foi exotérmico e obtiveram valores de $-11,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a variação da entalpia.

5.8 OTIMIZAÇÃO DA BIOSSORÇÃO

Nos itens 5.5, 5.6 e 5.7 deste trabalho foi verificado que as condições mais adequadas para a bioadsorção dos três corantes, em relação à massa de bioadsorvente, pH e temperatura, foram, respectivamente, 250 mg L^{-1} de nanopartículas, pH=4 e temperatura de 298 K (25°C). Para o prosseguimento do estudo, a temperatura e a massa de bioadsorvente foram mantidas e, a faixa de pH foi novamente estudada em valores abaixo de 4. Desta forma, a bioadsorção foi otimizada

em relação ao pH, taxa de agitação e tempo de contato, utilizando-se para tal, um planejamento experimental fatorial 3^3 . A Tabela 20 apresenta a matriz resposta do planejamento experimental fatorial para a biossorção dos três corantes pelas nanopartículas de *S. platensis*.

Tabela 20: Matriz resposta do planejamento experimental utilizado na biossorção dos três corantes.

Experimento	pH	Taxa de agitação (rpm)	Tempo de contato (min)	Q _{amarelo} (mg g ⁻¹)*	Q _{azul} (mg g ⁻¹)*	Q _{vermelho} (mg g ⁻¹)*
1	4	400	100	212,1 ± 1,0	1193,8 ± 1,3	213,3 ± 1,1
2	4	400	60	209,6 ± 1,2	1072,1 ± 1,1	202,2 ± 2,0
3	4	400	20	189,4 ± 0,9	501,5 ± 0,5	180,0 ± 1,4
4	4	225	100	151,5 ± 1,0	924,6 ± 0,9	224,4 ± 0,6
5	4	225	60	149,0 ± 1,5	790,0 ± 1,1	217,8 ± 0,3
6	4	225	20	131,3 ± 1,7	373,3 ± 2,1	188,9 ± 0,7
7	4	50	100	111,1 ± 1,5	649,0 ± 1,5	102,2 ± 0,5
8	4	50	60	106,1 ± 0,5	507,9 ± 1,3	95,5 ± 1,0
9	4	50	20	85,9 ± 1,3	245,1 ± 1,0	66,7 ± 1,0
10	3	400	100	224,8 ± 2,2	1360,1 ± 2,2	235,6 ± 1,5
11	3	400	60	219,7 ± 1,9	1213,1 ± 1,7	224,4 ± 1,0
12	3	400	20	199,5 ± 1,5	623,3 ± 1,1	202,2 ± 1,2
13	3	225	100	202,0 ± 1,3	1078,5 ± 1,2	291,1 ± 0,5
14	3	225	60	197,0 ± 1,7	943,8 ± 1,0	275,6 ± 0,6
15	3	225	20	169,2 ± 2,0	450,2 ± 0,8	242,2 ± 0,7
16	3	50	100	161,6 ± 0,3	860,5 ± 0,5	268,9 ± 1,3
17	3	50	60	156,6 ± 0,8	764,3 ± 1,1	257,8 ± 1,1
18	3	50	20	138,9 ± 1,5	360,5 ± 1,0	204,4 ± 0,5
19	2	400	100	227,3 ± 1,5	1565,6 ± 2,3	393,3 ± 1,8
20	2	400	60	219,7 ± 1,5	1399,0 ± 1,4	382,2 ± 1,4
21	2	400	20	197,0 ± 1,1	732,3 ± 1,8	311,1 ± 1,2
22	2	225	100	222,2 ± 2,5	1572,1 ± 1,3	380,0 ± 1,1
23	2	225	60	214,7 ± 1,0	1405,4 ± 0,9	368,9 ± 0,5
24	2	225	20	194,4 ± 0,4	725,9 ± 1,6	308,9 ± 0,9
25	2	50	100	202,0 ± 1,6	847,7 ± 1,2	344,4 ± 0,5
26	2	50	60	197,0 ± 1,7	757,9 ± 1,4	335,6 ± 0,2
27	2	50	20	181,8 ± 1,2	354,1 ± 1,5	291,1 ± 1,0

*média ± erro padrão (n=3).

A partir da matriz resposta do planejamento experimental (Tabela 20), foram gerados gráficos de Pareto para verificar a significância do pH, taxa de agitação e do tempo de contato na capacidade de biossorção dos três corantes. Os gráficos de Pareto para os corantes, amarelo tartrazina, azul brilhante e vermelho n° 40, estão apresentados na Figura 27.

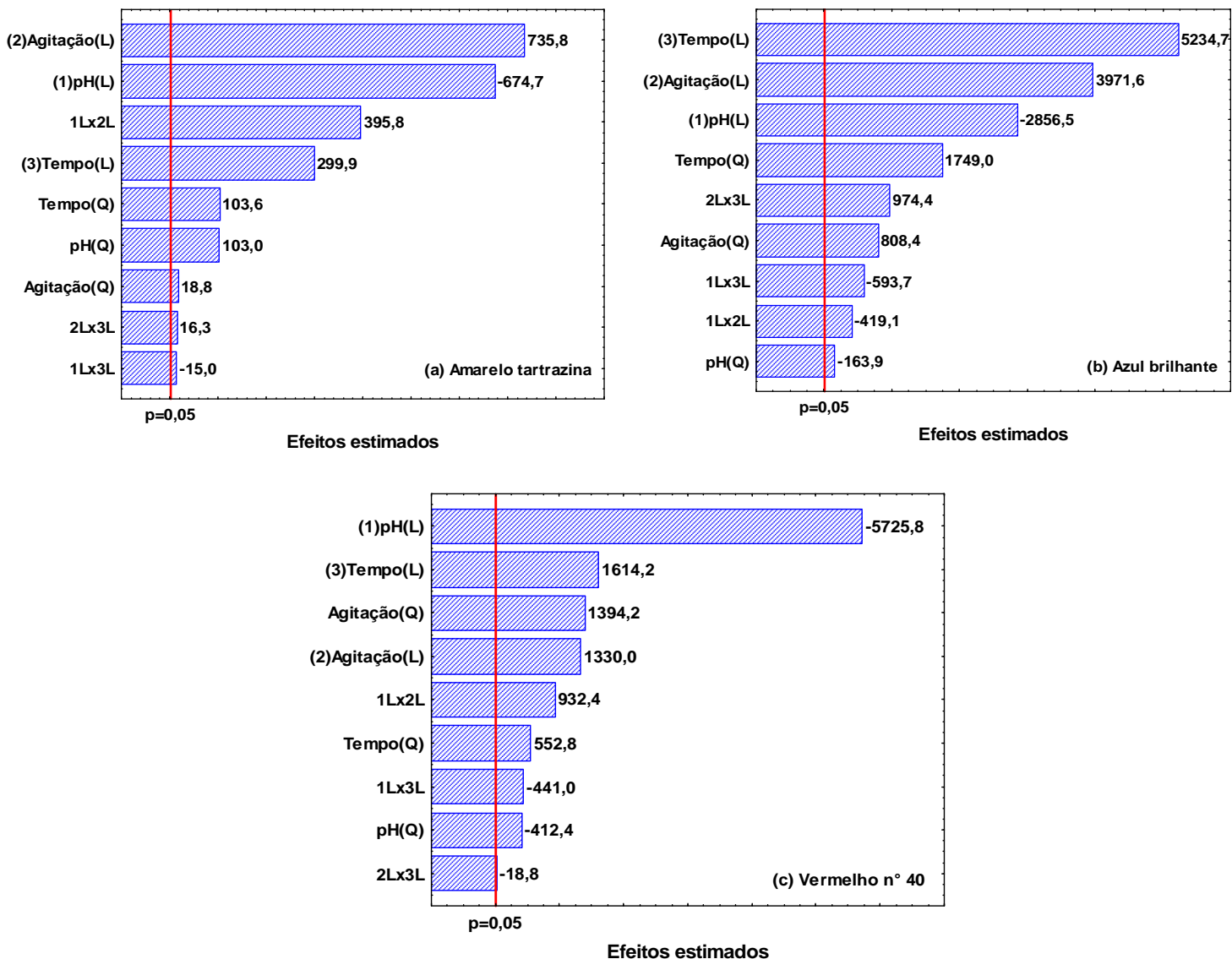


Figura 27: Gráficos de Pareto para a capacidade de biossorção dos corantes: (a) amarelo tartrazina, (b) azul brilhante e (c) vermelho n° 40.

Como pode ser observado na Figura 27, todos os efeitos principais, tanto lineares quanto quadráticos, e também os efeitos de interação, foram significativos

($p \leq 0,05$) na capacidade de bioadsorção dos três corantes pelas nanopartículas de *S. platensis*.

As Equações 54, 55 e 56 apresentam, respectivamente, as capacidades de bioadsorção dos corantes, amarelo tartrazina, azul brilhante e vermelho n° 40 em função do pH (x_1), taxa de agitação (x_2) e do tempo de contato (x_3).

$$q_{\text{amarelo}} = 191,4 - 7,5x_1^2 - 1,4x_2^2 - 7,6x_3^2 - 28,4x_1 + 31,0x_2 + 12,6x_3 + 20,4x_1x_2 - 0,8x_1x_3 + 0,8x_2x_3 \quad (54)$$

$$q_{\text{azul}} = 1028,7 + 17,1x_1^2 - 84,5x_2^2 - 182,8x_3^2 - 172,4x_1 + 239,7x_2 + 315,9x_3 - 31,0x_1x_2 - 43,9x_1x_3 - 72,0x_2x_3 \quad (55)$$

$$q_{\text{vermelho}} = 280,1 + 11,2x_1^2 - 38,0x_2^2 - 15,1x_3^2 - 90,2x_1 + 21,0x_2 + 25,4x_3 + 18,0x_1x_2 - 8,5x_1x_3 - 0,4x_2x_3 \quad (56)$$

Para verificar se os modelos estatísticos (Equações 54, 55 e 56) foram preditivos e significativos, foi utilizada a análise de variância e o teste F de Fischer. A Tabela 21 apresenta os valores do teste F, e os coeficientes de determinação (R^2) para as Equações 54, 55 e 56.

Tabela 21: Valores do teste F e do coeficiente de determinação (R^2) para os modelos estatísticos da bioadsorção dos três corantes pelas nanopartículas de *S. platensis*.

Corante	Modelo	R^2	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}^*	$F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$
Amarelo tartrazina	Equação 54	0,9913	556,2	2,1	264,9
Azul brilhante	Equação 55	0,9681	39,6	2,1	18,8
Vermelho n° 40	Equação 56	0,9546	25,1	2,1	11,9

*Valor obtido na tabela de Fischer (0,05) para 9 graus de liberdade da regressão e 44 graus de liberdade do resíduo.

Os altos valores do coeficiente de determinação ($R^2 > 0,95$) (Tabela 21) mostram que os três modelos estatísticos foram significativos para representar a bioadsorção dos corantes pelas nanopartículas de *S. platensis*. Além disso, pode ser observado na Tabela 21 que os valores de $F_{\text{calculado}}$ foram mais de dez vezes maiores em relação aos respectivos valores de F_{tabelado} . Isso demonstra que os modelos foram preditivos (MYERS & MONTGOMERY, 2002). Desta forma, superfícies de resposta baseadas nos modelos foram utilizadas para representar os dados experimentais de bioadsorção em função das variáveis independentes. As superfícies de resposta para a

bioadsorção dos corantes, amarelo tartrazina, azul brilhante e vermelho n° 40, pelas nanopartículas de *S. platensis* estão apresentadas na Figura 28.

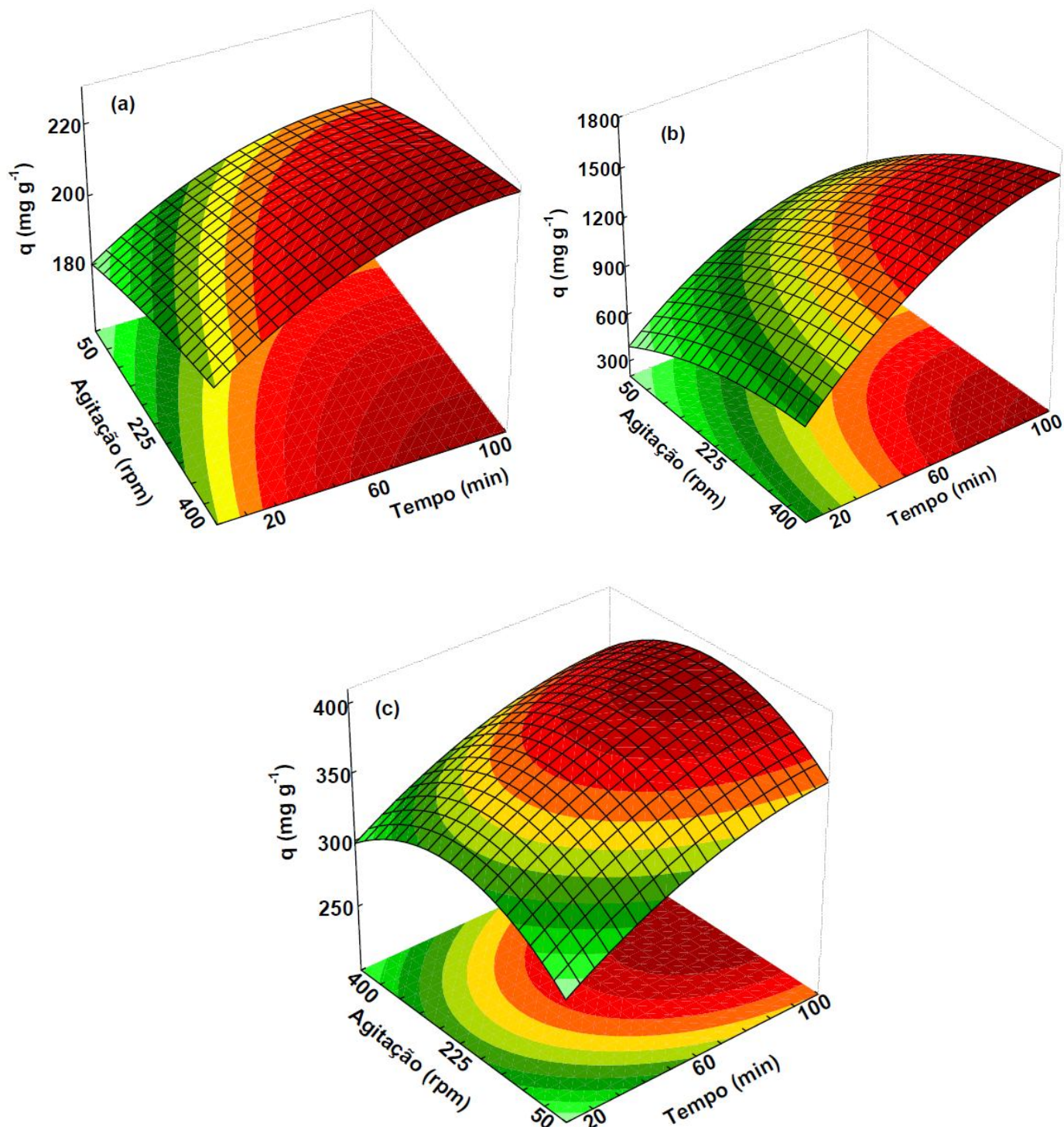


Figura 28: Superfícies de resposta para a capacidade de bioadsorção dos corantes: (a) amarelo tartrazina, (b) azul brilhante e (c) vermelho n° 40 (pH=2).

As superfícies de resposta (Figura 28) estão apresentadas em pH 2 devido ao forte efeito linear negativo deste fator sobre a capacidade de bioadsorção dos três corantes (Figura 27). Isso mostra que a diminuição do pH de 4 para 2 causou um aumento na capacidade de bioadsorção dos três corantes pelas nanopartículas de *S. platensis*. Este comportamento pode ser explicado com base no ponto de carga zero das nanopartículas e de sua maior disponibilidade de grupos funcionais em função da diminuição do pH, como já mencionado detalhadamente nos itens 5.5. e 5.6 deste trabalho (CRINI & BADOT, 2008; DOTTO *et al.*, 2012a).

O efeito da taxa de agitação foi similar para os corantes amarelo tartrazina (Figura 28 (a)) e azul brilhante (Figura 28 (b)) e, diferente para o corante vermelho nº 40 (Figura 28 (c)). Para os corantes amarelo tartrazina e azul brilhante, o aumento da taxa de agitação de 50 para 400 rpm causou um aumento na capacidade de bioadsorção. Isso ocorreu devido a que o aumento da taxa de agitação leva a uma maior mobilidade do sistema e, em consequência disso, a resistência à transferência de massa externa é diminuída facilitando as interações das nanopartículas com os corantes (DOTTO & PINTO, 2011a). Por outro lado, para o corante vermelho nº 40, a taxa de agitação apresentou um comportamento quadrático alcançando a máxima capacidade de bioadsorção em 225 rpm (Figura 28 (c)). Quando a taxa de agitação foi aumentada de 50 para 225 rpm, a resistência externa à transferência de massa foi diminuída levando a um aumento na capacidade de bioadsorção (no tempo considerado), entretanto, um novo aumento para 400 causou uma diminuição na resposta. Esse comportamento pode ser explicado devido a que altas taxas de agitação podem causar o rompimento de interações intermoleculares físicas entre as nanopartículas e o corante vermelho nº 40, levando a uma diminuição na capacidade de bioadsorção. DOTTO & PINTO (2011b) obtiveram um comportamento similar na adsorção dos corantes azul brilhante e amarelo crepúsculo por quitosana. CENGIZ *et al.*, (2012) verificaram o efeito da taxa de agitação na bioadsorção do corante vermelho astrazon utilizando *Posidonia oceanica*. Estes autores observaram que um aumento na taxa de agitação de 100 rpm para 300 rpm causou um aumento na capacidade de bioadsorção, porém, um novo aumento para 400 rpm teve efeito negativo. CENGIZ *et al.*, (2012) atribuíram esse comportamento a uma possível dessorção de moléculas de corante fracamente ligadas, a qual foi causada pelo aumento na turbulência do sistema.

A Figura 28 mostra que na bioadsorção dos três corantes pelas nanopartículas de *S. platensis*, o aumento do tempo de contato de 20 para 100 min causou um aumento na capacidade de bioadsorção. Isso ocorreu porque durante a bioadsorção, a superfície das nanopartículas foi progressivamente ocupada pelas moléculas de

corante. ARAVINDHAN *et al.*, (2007) estudando a bioadsorção de um corante amarelo básico pela alga *Caulerpa scalpelliformis* obtiveram capacidades máximas de bioadsorção em 100 min. Em geral, a capacidade de bioadsorção aumenta em função do tempo, alcançando um valor relativamente constante e, após isso, a quantidade de corante removida da solução não se altera significativamente (AKSU, 2005; AKSU & TEZER, 2005; CRINI & BADOT, 2008).

As condições de ótimo para a bioadsorção dos três corantes pelas nanopartículas de *S. platensis* foram obtidas a partir das superfícies de resposta (Figura 28) e dos modelos estatísticos (Equações 52, 53 e 54), e estão apresentadas na Tabela 22.

Tabela 22: Condições de ótimo e suas respectivas capacidades de bioadsorção dos três corantes pelas nanopartículas de *S. platensis*.

Corante	Condições de ótimo			Capacidade de bioadsorção (mg g ⁻¹)*
	pH	Taxa de agitação (rpm)	Tempo de contato (min)	
Amarelo tartrazina	2	400	100	228,2
Azul brilhante	2	400	100	1653,0
Vermelho n° 40	2	225	100	400,3

*Valores obtidos pelos modelos estatísticos (Equações 52, 53 e 54).

Comparando-se as capacidades de bioadsorção obtidas neste estudo (Tabela 22) com os valores das Tabelas 2 (bioadsorventes) e 3 (nanomateriais adsorventes), pode-se afirmar que as nanopartículas de *S. platensis* são um potencial nanobioadsorvente que pode ser utilizado para a remoção de corantes alimentícios de soluções aquosas. As nanopartículas de *S. platensis* são também um material promissor para o uso no pós-tratamento de efluentes contendo corantes alimentícios, uma vez que são obtidas de uma biomassa renovável, por um processo simples e possuem boas capacidades de bioadsorção em um tempo de processo relativamente aceitável.

5.9 CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO

A cinética de bioadsorção dos três corantes pelas nanopartículas de *S. platensis* foi verificada nas mesmas condições de pH (2, 3 e 4) e taxa de agitação (50, 225 e 400 rpm) utilizadas no planejamento experimental (item 5.8), com o intuito de obter informações mais detalhadas em relação ao comportamento do processo ao longo do

tempo. As curvas cinéticas de bioadsorção nas diferentes condições de pH e taxa de agitação estão apresentadas nas Figuras 29 (amarelo tartrazina), 30 (azul brilhante) e 31 (vermelho n° 40).

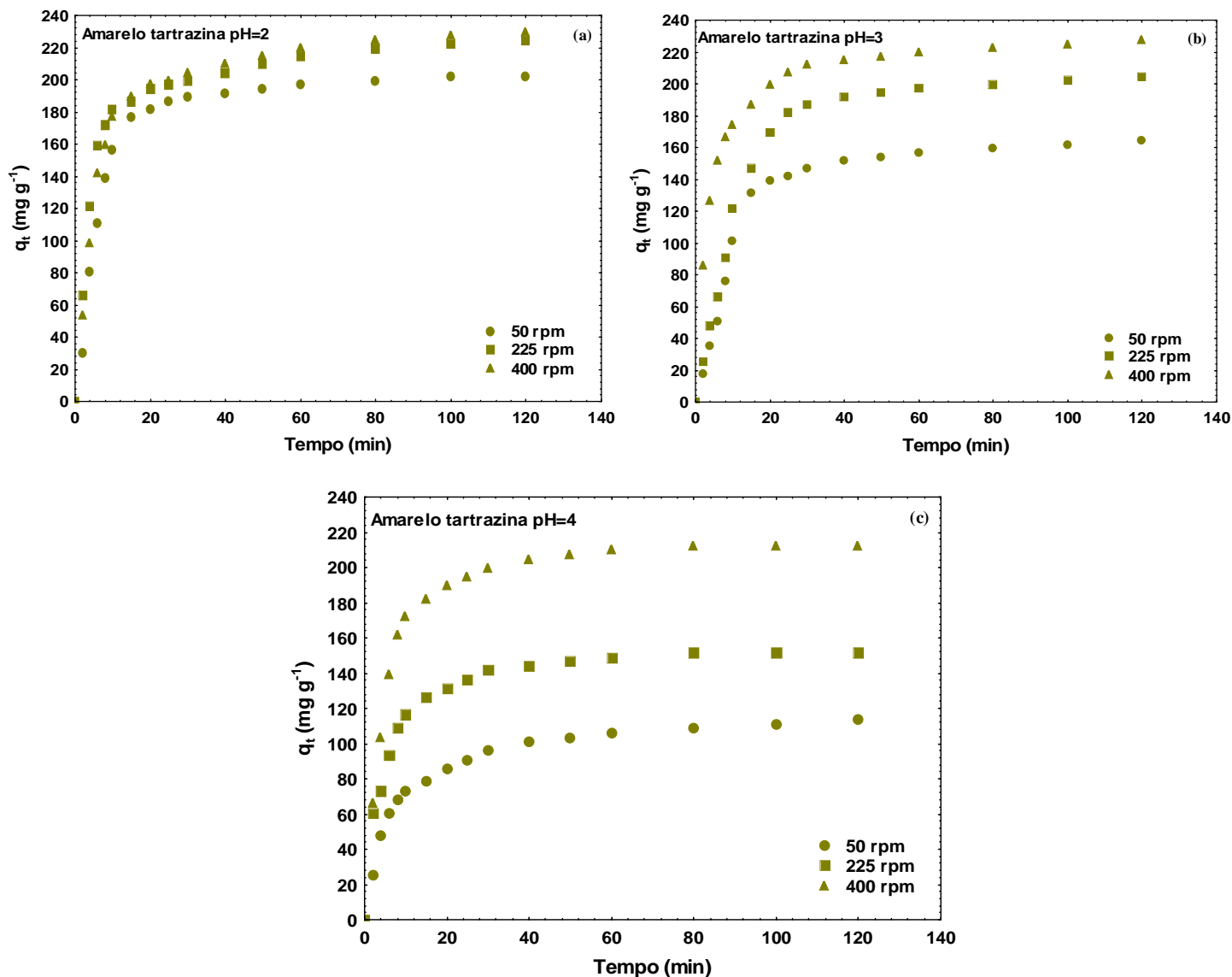


Figura 29: Efeito do pH e da taxa de agitação na cinética de bioadsorção do corante amarelo tartrazina: (a) pH=2, (b) pH=3 e (c) pH=4.

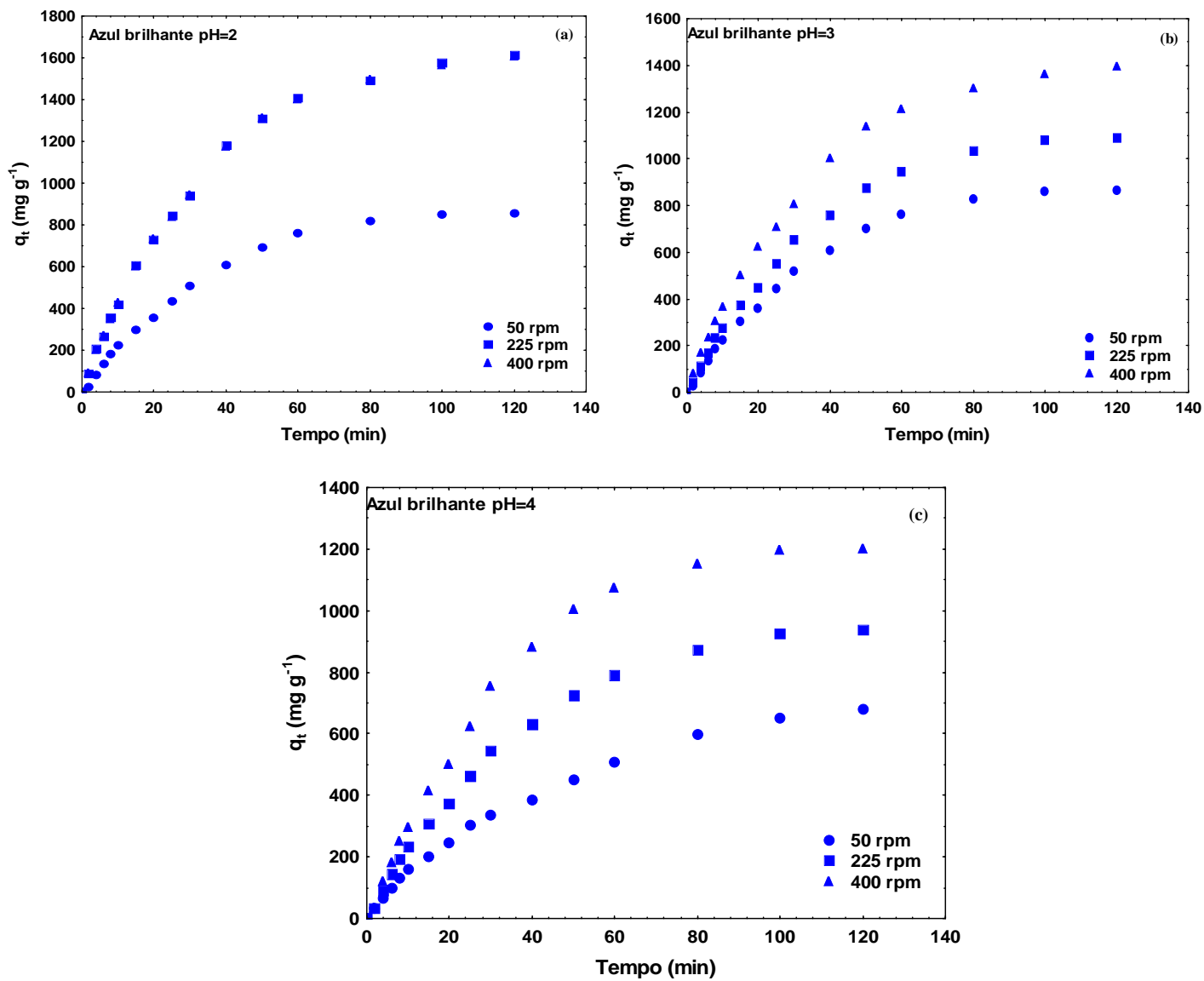


Figura 30: Efeito do pH e da taxa de agitação na cinética de biossorção do corante azul brilhante: (a) pH=2, (b) pH=3 e (c) pH=4.

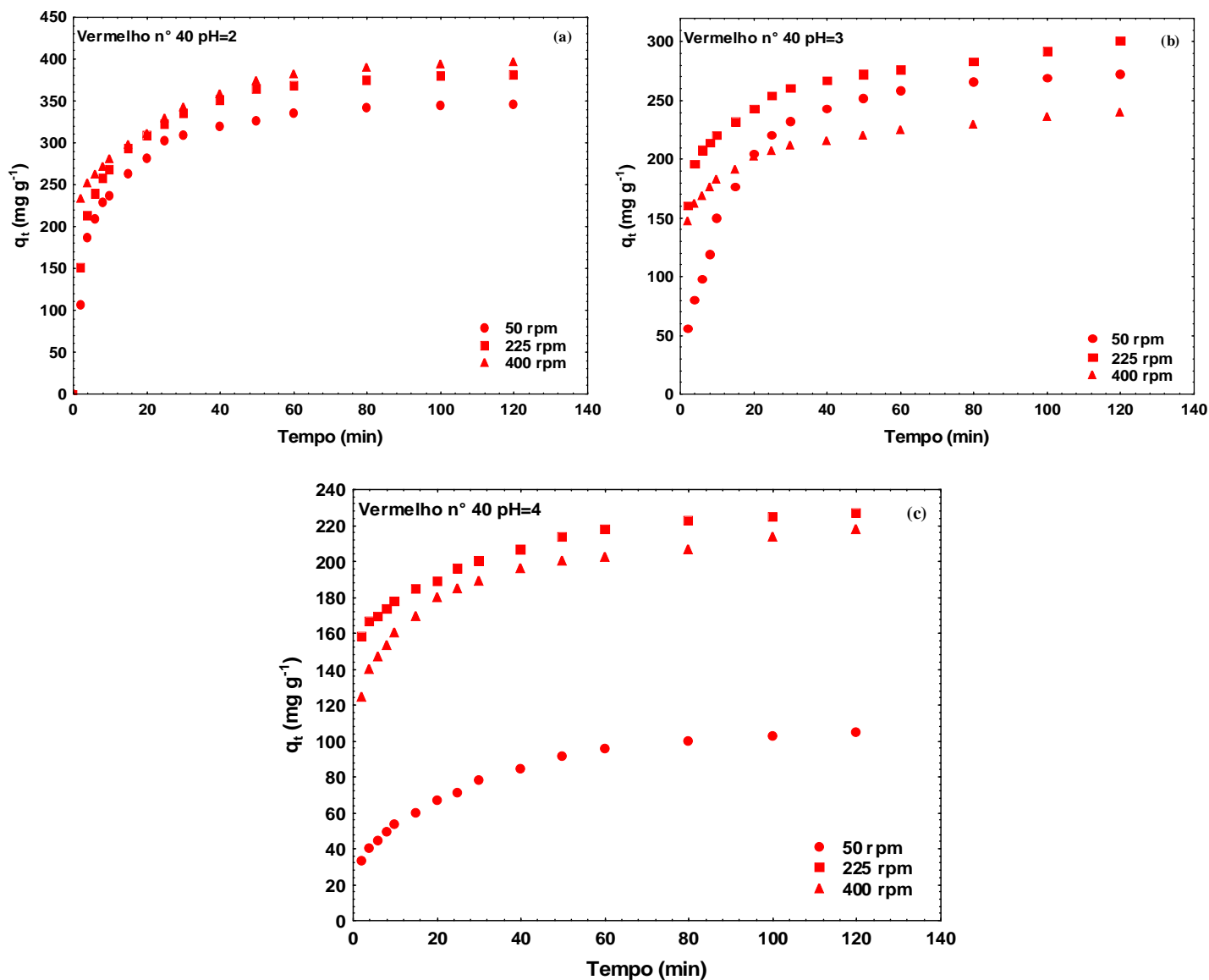


Figura 31: Efeito do pH e da taxa de agitação na cinética de biossorção do corante vermelho n° 40: (a) pH=2, (b) pH=3 e (c) pH=4.

Com pode ser verificado nas Figuras 29, 30 e 31, a biossorção dos três corantes pelas nanopartículas de *S. platensis* foi um processo de cinética rápida. Cerca de 70%-90% das saturações foram alcançadas em 30 min para o corante amarelo tartrazina (Figura 29), 60 min para o corante azul brilhante (Figura 30) e 40 min para o corante vermelho n° 40 (Figura 31). Após este tempo, a taxa de biossorção diminuiu consideravelmente. Do ponto de vista de um processo de biossorção, esta informação é muito importante, pois, mostra que a maior parcela dos corantes é removida antes da primeira hora. Comportamento similar foi obtido por DOTTO & PINTO (2011a) na adsorção de corantes utilizando quitosana, onde verificaram que

cerca de 80% da saturação foi alcançada em 30 min. CENGIZ *et al.*, (2012) na biossorção do corante vermelho astrazon utilizando *Posidonia oceanica* verificaram que mais de 70% da saturação foi alcançada em 20 min.

As curvas cinéticas apresentadas nas Figuras 29 (amarelo tartrazina) e 30 (azul brilhante) mostram que a capacidade de biossorção foi favorecida pelo aumento da taxa de agitação e pela diminuição do pH. Para o corante vermelho nº 40 (Figura 31), o mesmo efeito em relação ao pH foi observado, porém, a taxa de agitação teve pouca influência em pH 2, e apresentou um efeito negativo na capacidade de biossorção, quando aumentada de 225 para 400 rpm, em valores de pH de 3 e 4. Estes resultados corroboram com os obtidos no item 5.8 deste trabalho, e já estão suportados pelas explicações dos itens 5.5, 5.6 e 5.8.

Para obter informações sobre a biossorção dos corantes pelas nanopartículas de *S. platensis* e também uma Equação adequada para representar os dados experimentais, os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, Avrami e Bangham (Tabela 8) foram ajustados às curvas cinéticas. As Tabelas 23 (amarelo tartrazina), 24 (azul brilhante) e 25 (vermelho nº 40) apresentam os parâmetros cinéticos, os coeficientes de determinação (R^2) e os erros médios relativos (EMR) para o ajuste das curvas cinéticas com os modelos mencionados.

Os altos valores do coeficiente de determinação ($R^2 > 0,96$) e os baixos valores do erro médio relativo (EMR < 10,0%) apresentados nas Tabelas 23 e 24 mostram que, os modelos de pseudo-primeira ordem e Avrami foram adequados para representar os dados experimentais cinéticos da biossorção dos corantes amarelo tartrazina e azul brilhante pelas nanopartículas de *S. platensis*. Para a biossorção do corante vermelho nº 40 (Tabela 25) os modelos mais adequados foram o de Elovich e o de Avrami ($R^2 > 0,96$ e EMR < 9,0%). Para fins de comparação, o modelo de Avrami foi escolhido como o mais apropriado para representar a cinética de biossorção dos três corantes pelas nanopartículas de *S. platensis*.

Muitos autores mostraram que o modelo de Avrami foi o mais adequado para representar seus dados experimentais cinéticos, como por exemplo, CESTARI *et al.*, (2004) na adsorção de corantes aniônicos por esferas de quitosana; ROYER *et al.*, (2009) na adsorção do corante alaranjado brilhante utilizando silicato organofuncionalizado e DOTTO *et al.*, (2012c) na adsorção do corante amarelo tartrazina utilizando quitina e quitosana. Como o modelo de Avrami apresenta três parâmetros, geralmente ajusta-se bem em curvas cinéticas exponenciais (LOPES *et al.*, 2003) e, além disso, apresenta a vantagem de possuir o parâmetro k_{AV} que é independente da concentração inicial e da ordem da reação, e desta forma serve como comparação da velocidade de biossorção para diferentes sistemas.

Tabela 23: Parâmetros cinéticos para a biossorção do corante amarelo tartrazina pelas nanopartículas de *S. platensis*.

Modelos	pH=2			pH=3			pH=4		
	50 rpm	225 rpm	400 rpm	50 rpm	225 rpm	400 rpm	50 rpm	225 rpm	400 rpm
Pseudo-primeira ordem									
q_1 (mg g ⁻¹)	197,4	209,5	216,4	160,6	202,2	214,8	104,2	145,0	205,3
k_1 (min ⁻¹)	0,1388	0,2083	0,1576	0,0857	0,0812	0,1982	0,1216	0,1747	0,1799
R ²	0,991	0,979	0,985	0,983	0,993	0,978	0,965	0,974	0,991
EMR (%)	5,7	4,0	4,0	9,1	5,5	4,4	6,5	4,5	2,7
Pseudo-segunda ordem									
q_2 (mg g ⁻¹)	219,2	227,8	238,8	185,8	233,6	232,6	116,7	157,8	223,9
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,00084	0,00132	0,00090	0,00054	0,00041	0,00129	0,00138	0,00165	0,00117
R ²	0,970	0,984	0,987	0,961	0,972	0,999	0,995	0,995	0,991
EMR (%)	10,2	4,2	4,9	14,7	11,4	0,7	2,8	2,0	3,2
Elovich									
a (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,0264	0,0312	0,258	0,0251	0,0198	0,312	0,0478	0,0435	0,303
b (g mg ⁻¹)	126,5	476,9	199,3	34,2	40,9	541,6	54,2	248,3	331,9
R ²	0,898	0,933	0,934	0,909	0,923	0,961	0,978	0,963	0,932
EMR (%)	17,9	9,0	11,0	22,1	18,4	6,2	6,5	6,2	9,4
Avrami									
q_{AV} (mg g ⁻¹)	197,4	209,5	216,4	160,6	202,2	214,8	104,2	145,0	205,3
k_{AV} (min ⁻¹)	0,1388	0,2083	0,1576	0,0857	0,0812	0,1982	0,1216	0,1747	0,1799
n	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
R ²	0,991	0,979	0,985	0,983	0,993	0,978	0,965	0,974	0,991
EMR (%)	5,7	4,0	4,0	9,1	5,5	4,4	6,5	4,5	2,7
Bangham									
k_0 (L ² mg ⁻¹)	0,383	0,517	0,454	0,210	0,257	0,534	0,184	0,335	0,479
σ	0,225	0,174	0,211	0,308	0,315	0,171	0,242	0,183	0,184
R ²	0,744	0,787	0,805	0,792	0,815	0,850	0,907	0,861	0,788
EMR (%)	23,0	11,4	14,8	33,5	28,8	8,2	10,9	11,9	12,3

Tabela 24: Parâmetros cinéticos para a biossorção do corante azul brilhante pelas nanopartículas de *S. platensis*.

Modelos	pH=2			pH=3			pH=4		
	50 rpm	225 rpm	400 rpm	50 rpm	225 rpm	400 rpm	50 rpm	225 rpm	400 rpm
Pseudo-primeira ordem									
q_1 (mg g ⁻¹)	914,2	1666,0	1661,3	923,8	1159,6	1453,7	741,7	999,1	1282,7
k_1 (min ⁻¹)	0,0267	0,0293	0,0294	0,0271	0,0267	0,0284	0,0200	0,0253	0,0277
R ²	0,997	0,999	0,999	0,998	0,999	0,999	0,996	0,999	0,996
EMR (%)	5,6	3,0	1,9	8,1	5,8	2,3	6,3	5,4	4,7
Pseudo-segunda ordem									
q_2 (mg g ⁻¹)	1085,8	1689,8	1623,2	834,9	954,1	1358,4	765,5	1047,0	1392,8
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,00003	0,00002	0,00004	0,00008	0,00006	0,00004	0,00004	0,00003	0,00003
R ²	0,985	0,954	0,937	0,900	0,958	0,927	0,968	0,959	0,967
EMR (%)	25,9	16,4	27,8	47,5	20,7	25,3	14,9	17,8	31,2
Elovich									
a (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,0026	0,0015	0,0015	0,0026	0,0021	0,0017	0,0029	0,0023	0,0018
b (g mg ⁻¹)	32,3	68,5	68,8	33,6	41,5	57,3	18,9	33,4	47,3
R ²	0,986	0,988	0,988	0,987	0,988	0,988	0,998	0,991	0,981
EMR (%)	21,6	9,5	9,2	16,9	14,0	8,7	2,9	12,5	21,2
Avrami									
q_{AV} (mg g ⁻¹)	884,6	1656,7	1651,0	900,3	1132,6	1444,0	861,2	986,0	1225,7
k_{AV} (min ⁻¹)	0,0214	0,0282	0,0283	0,0227	0,0228	0,0272	0,0261	0,0236	0,0193
n	1,06	1,01	1,02	1,08	1,06	1,02	0,86	1,03	1,13
R ²	0,998	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
EMR (%)	8,7	2,8	2,0	6,3	4,7	2,5	6,8	4,8	6,5
Bangham									
k_0 (L ² mg ⁻¹)	0,266	0,357	0,359	0,276	0,308	0,362	0,165	0,266	0,324
σ	0,654	0,822	0,819	0,649	0,696	0,750	0,672	0,675	0,725
R ²	0,966	0,980	0,980	0,968	0,976	0,984	0,993	0,977	0,968
EMR (%)	35,5	18,6	12,1	28,8	21,9	11,1	10,7	22,4	28,4

Tabela 25: Parâmetros cinéticos para a biossorção do corante vermelho n° 40 pelas nanopartículas de *S. platensis*.

Modelos	pH=2			pH=3			pH=4		
	50 rpm	225 rpm	400 rpm	50 rpm	225 rpm	400 rpm	50 rpm	225 rpm	400 rpm
Pseudo-primeira ordem									
q_1 (mg g ⁻¹)	325,0	352,2	351,3	261,8	263,4	212,6	95,1	201,0	192,5
k_1 (min ⁻¹)	0,1627	0,1831	0,2852	0,0777	0,3074	0,3712	0,0784	0,5685	0,3042
R^2	0,969	0,937	0,839	0,993	0,901	0,892	0,908	0,883	0,885
EMR (%)	6,1	8,4	11,3	4,9	8,5	8,3	13,8	8,7	9,1
Pseudo-segunda ordem									
q_2 (mg g ⁻¹)	356,1	384,3	378,2	302,6	282,2	226,4	108,0	213,0	206,0
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,00066	0,00070	0,00116	0,00031	0,00172	0,00276	0,00096	0,00409	0,00237
R^2	0,997	0,989	0,937	0,995	0,972	0,966	0,962	0,952	0,964
EMR (%)	1,7	3,4	6,9	3,9	4,3	4,5	8,5	5,4	4,9
Elovich									
a (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,0181	0,0178	0,0220	0,0157	0,0311	0,0432	0,0474	0,0539	0,0429
b (g mg ⁻¹)	386,8	627,2	2678,3	55,8	3053,7	6316,1	27,1	31847,2	2330,7
R^2	0,971	0,988	0,993	0,969	0,998	0,999	0,991	0,997	0,999
EMR (%)	5,8	3,2	2,3	8,7	1,2	0,7	4,1	1,5	0,9
Avrami									
q_{AV} (mg g ⁻¹)	343,1	391,4	668,6	268,9	332,6	290,8	133,9	427,6	255,9
k_{AV} (min ⁻¹)	0,2956	0,3816	0,3907	0,1097	0,5692	0,5933	0,1834	0,4014	0,5467
n	0,62	0,48	0,20	0,84	0,28	0,22	0,45	0,13	0,26
R^2	0,995	0,998	0,995	0,998	0,998	0,999	0,997	0,997	0,999
EMR (%)	2,6	1,5	2,0	2,8	1,2	0,7	2,8	1,2	0,8
Bangham									
k_0 (L ² mg ⁻¹)	0,714	0,829	0,996	0,333	0,773	0,664	0,130	0,688	0,559
σ	0,208	0,196	0,157	0,319	0,142	0,123	0,292	0,103	0,139
R^2	0,945	0,973	0,994	0,931	0,994	0,998	0,989	0,998	0,996
EMR (%)	8,4	5,1	1,9	14,9	1,8	1,1	3,3	1,1	1,5

Nas Tabelas 23 (amarelo tartrazina) e 24 (azul brilhante), pode ser verificado que o aumento na taxa de agitação e a diminuição do pH provocaram um aumento no valor do parâmetro q_{AV} , confirmando que a capacidade de biossorção destes corantes é favorecida nestas condições. Para o corante vermelho n° 40 (Tabela 25), os valores de q_{AV} apresentaram esta mesma tendência em relação ao pH. Já, a taxa de agitação

apresentou um efeito negativo nos valores de q_{AV} , quando aumentada de 225 para 400 rpm, em pH 3 e 4. Na maioria dos casos, os valores de k_{AV} , na bioissorção dos três corantes (Tabelas 23, 24 e 25) aumentaram, de forma diretamente proporcional em função da taxa de agitação, mostrando que o processo ocorre mais rapidamente em altas taxas de agitação. Em relação aos valores do parâmetro n de Avrami, verifica-se que, para os corantes amarelo tartrazina e azul brilhante, a bioissorção tendeu a uma reação de primeira ordem e, a bioissorção do corante vermelho nº 40 foi de ordem fracionária.

5.10 TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Para identificar as etapas de transferência de massa que ocorreram na bioissorção dos corantes, a capacidade de bioissorção foi graficada em função da raiz quadrada do tempo (WEBER & MORRIS, 1963; WU *et al.*, 2009c). O gráfico de q_t em função de $t^{1/2}$ apresenta uma multilinearidade, onde cada porção linear representa um mecanismo de transferência de massa (WEBER & MORRIS, 1963; EL-KHAIARY & MALASH, 2011). A primeira porção é relativa à transferência de massa externa ou etapa de bioissorção instantânea. A segunda porção é a etapa de bioissorção gradual onde a difusão intrapartícula é o mecanismo controlador. A terceira porção é relativa ao equilíbrio final (WEBER & MORRIS, 1963; WU *et al.*, 2009c; EL-KHAIARY & MALASH, 2011). Os gráficos de Weber e Morris para a bioissorção dos três corantes pelas nanopartículas de *S.platensis* nas diferentes taxas de agitação estão apresentados na Figura 32. Os gráficos de Weber e Morris estão apresentados apenas em pH 2, pois, em pH 3 e 4 foi observado comportamento similar. Para fins de cálculo dos parâmetros de transporte e do número de Biot, todas as condições de pH e taxa de agitação foram utilizadas.

Como pode ser verificado na Figura 32, a bioissorção dos corantes, amarelo tartrazina (Figura 32 (a)), azul brilhante (Figura 32 (b)) e vermelho nº 40 (Figura 32 (c)) apresentou multilinearidade em duas fases distintas. A porção linear inicial é atribuída à transferência de massa externa. A segunda porção mostra a etapa de bioissorção gradual onde a difusão intrapartícula controla o processo. Isso demonstra que os mecanismos de transferência de massa externa e difusão intrapartícula ocorreram simultaneamente durante a bioissorção dos três corantes pelas nanopartículas de *S. platensis*.

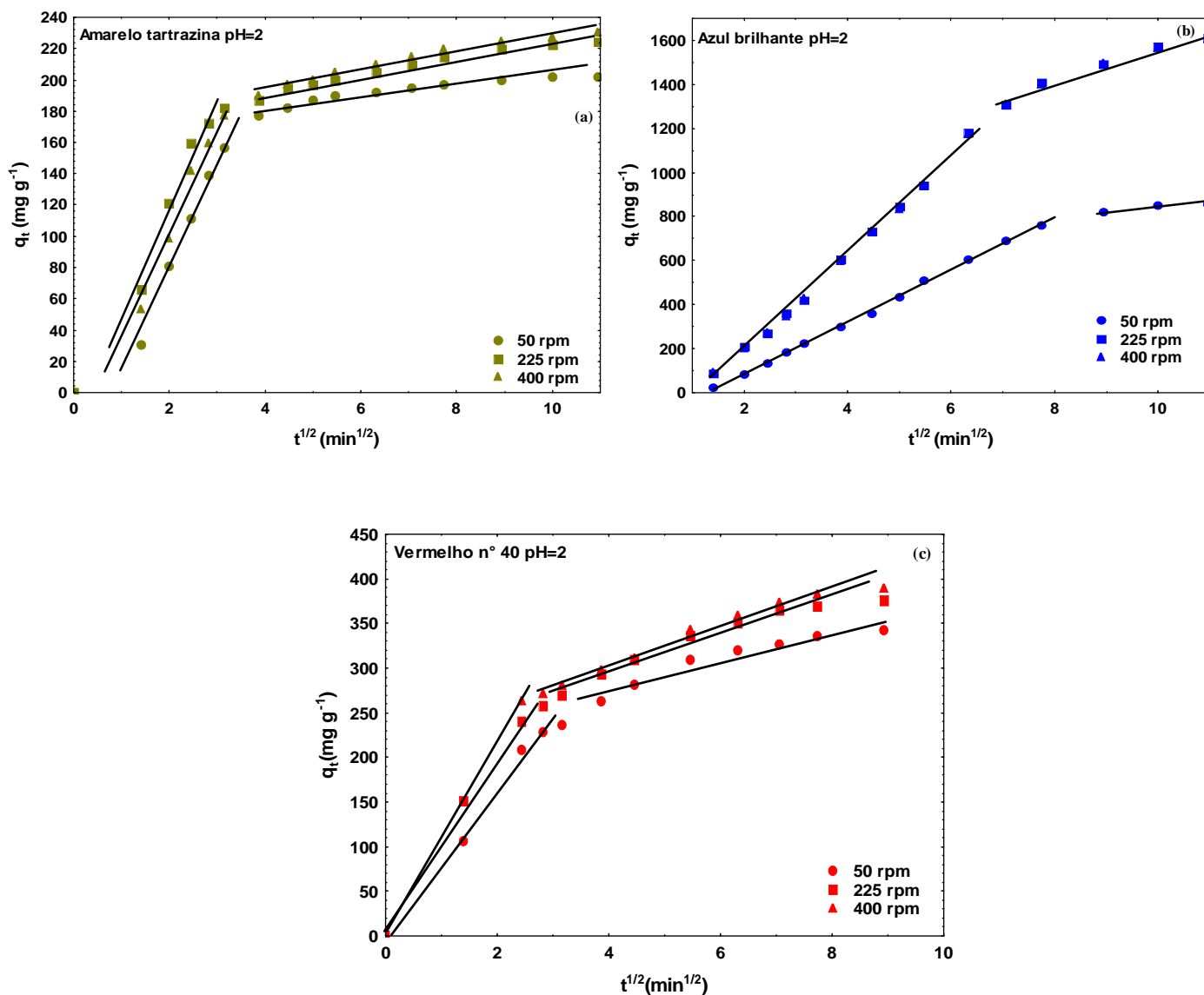


Figura 32: Gráficos de Weber e Morris para a biossorção dos corantes alimentícios pelas nanopartículas de *S. platensis*: (a) amarelo tartrazina, (b) azul brilhante e (c) vermelho n° 40.

Para estimar o coeficiente externo de transferência de massa (k_f) e a difusividade intrapartícula (D_{int}), os dados experimentais da primeira porção linear dos gráficos de Weber e Morris foram ajustados à Equação 24 e, os dados experimentais da segunda porção linear foram ajustados à solução do modelo HSDM (Equação 31). Os coeficientes de transferência de massa (k_f e D_{int}) e o número de Biot (Equação 36) para a biossorção dos três corantes pelas nanopartículas de *S. platensis*, nas diferentes condições de pH e taxa de agitação estão apresentados na Tabela 26.

Tabela 26: Coeficientes de transferência de massa (k_f e D_{int}) e número de Biot (Bi) para a bioadsorção dos corantes pelas nanopartículas de *S. platensis*.

Corante	pH	Taxa de agitação (rpm)	Equação 24			Equação 31			Biot
			$k_f \times 10^8$ ($m s^{-1}$)	R^2	EMR (%)	$D_{int} \times 10^{18}$ ($m^2 s^{-1}$)	R^2	EMR (%)	
Amarelo tartrazina	2	50	2,84	0,980	0,3	1,57	0,984	2,1	3,01
		225	4,00	0,986	0,3	1,18	0,978	3,1	5,69
		400	4,79	0,994	0,1	1,61	0,955	7,9	4,89
	3	50	1,60	0,986	0,2	1,34	0,979	4,9	2,02
		225	1,63	0,957	2,7	1,23	0,984	5,7	2,28
		400	4,76	0,957	4,5	3,00	0,977	5,5	2,74
	4	50	1,56	0,952	5,5	2,36	0,991	3,6	1,22
		225	3,45	0,951	3,8	2,93	0,984	2,7	2,13
		400	4,14	0,969	1,2	2,80	0,988	5,4	2,69
Azul brilhante	2	50	2,68	0,972	2,0	0,70	0,955	6,8	0,95
		225	6,68	0,994	1,3	2,10	0,993	0,2	0,80
		400	6,75	0,994	1,3	2,09	0,998	0,1	0,81
	3	50	2,74	0,968	2,1	0,75	0,954	7,5	1,05
		225	3,59	0,977	2,4	0,97	0,954	4,5	1,07
		400	5,38	0,988	1,5	1,94	0,999	0,8	0,80
	4	50	1,67	0,956	1,8	1,03	0,999	0,2	0,53
		225	2,86	0,968	2,2	1,55	0,961	5,2	0,60
		400	4,41	0,993	1,3	1,17	0,962	2,8	1,22
Vermelho nº 40	2	50	8,19	0,994	0,2	3,21	0,992	1,1	2,46
		225	9,97	0,955	0,9	2,36	0,992	2,7	4,07
		400	11,40	0,986	0,5	1,92	0,996	1,4	5,73
	3	50	3,59	0,958	0,3	4,30	0,979	6,2	1,04
		225	9,51	0,957	3,5	1,15	0,967	7,3	10,33
		400	10,80	0,965	0,8	1,37	0,971	3,2	9,89
	4	50	1,75	0,958	0,4	1,82	0,988	5,4	1,65
		225	7,81	0,957	2,3	1,65	0,998	1,0	8,14
		400	9,32	0,994	0,2	1,66	0,979	5,4	9,65

Como pode ser observado na Tabela 26, o modelo externo de transferência de massa (Equação 24) apresentou um bom ajuste com os dados experimentais da primeira porção dos gráficos de Weber e Morris ($R^2 > 0,95$ e $EMR < 6,00\%$). Da mesma forma, o modelo HSDM (Equação 31) apresentou um bom ajuste com os dados

experimentais da segunda porção dos gráficos de Weber e Morris ($R^2 > 0,95$ e $EMR < 8,00\%$). Isso confirma os mecanismos de transferência de massa (WEBER & MORRIS, 1963; McKAY *et al.*, 1986; WU *et al.*, 2009c).

Na Tabela 26, dois aspectos podem ser observados em relação aos valores de k_f . O primeiro aspecto é que, em geral, os valores de k_f aumentaram em função da diminuição do pH. Este comportamento sugere que a diminuição do pH leva a um aumento na taxa de bioissorção e, conseqüentemente, a contribuição da transferência de massa externa é diminuída. Isso ocorreu, pois, em baixos valores de pH os grupos sulfonados dos corantes são rapidamente dissociados; em paralelo, a superfície das nanopartículas foi mais facilmente protonada, conseqüentemente as interações eletrostáticas foram favorecidas, facilitando a transferência de massa externa. A mesma dependência de k_f com o pH foi demonstrada por PICCIN *et al.*, (2011b), na adsorção do corante vermelho nº 40 por quitosana. O segundo aspecto mostra que o aumento da taxa de agitação causou um aumento nos valores de k_f . Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que um aumento na taxa de agitação causa um aumento na dissipação de energia e da turbulência na zona de mistura, levando a um aumento na mobilidade do sistema. Desta forma, ocorre uma diminuição na espessura do filme líquido externo à partícula, diminuindo a resistência externa e, conseqüentemente, facilitando a transferência através da camada externa. Comportamento similar foi observado por outros autores (DOTTO & PINTO 2011a; OCAMPO-PEREZ *et al.*, 2011; LEYVA-RAMOS *et al.*, 2012).

Os valores da difusividade intrapartícula (Tabela 26) não apresentaram tendência em relação ao pH e a taxa de agitação, entretanto, foram maiores para os corantes amarelo tartrazina e vermelho nº 40. Isso ocorreu devido a menor estrutura (Figuras 9 e 10) e tamanho molecular (Tabela 9) destes corantes, e também de seus maiores valores de difusividade molecular (Tabela 9). Estes fatores contribuíram para a transferência de massa dentro das nanopartículas. Comportamento semelhante foi obtido por LEYVA-RAMOS *et al.*, (2012) na adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado. Os valores de D_{int} obtidos neste trabalho estão na grandeza de 10^{-18} $m^2 s^{-1}$ (Tabela 26). Valores de difusividade intrapartícula na faixa de 10^{-18} a 10^{-15} $m^2 s^{-1}$ foram obtidos por SUSHANTA & UDAY (2008) na adsorção de Cr(III) e Cr(VI) de soluções aquosas utilizando dióxido de titânio cristalino.

Em relação ao número de Biot (Tabela 26), foram obtidos menores valores na bioissorção do corante azul brilhante. Isso mostra que a transferência de massa externa foi mais importante na bioissorção deste corante. Apesar disso, na bioissorção dos três corantes, a transferência de massa externa e a difusão intrapartícula devem ser consideradas. COONEY (1993) afirma que para $Bi < 0,5$ ocorre a completa

dominância da resistência externa, enquanto que, para $Bi > 30$, ocorre o completo domínio da resistência à difusão intrapartícula. Com base nos valores do número de Biot apresentados na Tabela 26, pode ser inferido que, em todas as condições, a bioadsorção dos três corantes pelas nanopartículas de *S. platensis* foi controlada simultaneamente pela transferência de massa externa e pela difusão intrapartícula.

Apesar de o modelo HSDM fornecer respostas satisfatórias para diversos processos de adsorção e bioadsorção em fase líquida, este modelo considera que as partículas são homogêneas (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990). No caso deste trabalho, foi verificado que as nanopartículas possuem cerca de 1% de porosidade (Tabela 13). Desta forma estes espaços vazios estão preenchidos com líquido durante a bioadsorção, sendo que, é necessário verificar de forma mais realista de que forma ocorre a transferência de massa dentro da partícula. Para tal utilizou-se o modelo heterogêneo apresentado na Equação 37.

Substituindo a Equação 46 na Equação 37 e rearranjando, podemos escrever:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_s (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon_p D_p \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \rho_s (1 - \varepsilon_p) D_s \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (57)$$

Considerando que o equilíbrio de bioadsorção pode ser representado pela parcela linear isoterma de Sips em baixas concentrações, a relação entre q e C pode ser escrita como:

$$q = k_s q_{ms} C \quad (58)$$

Então:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_s q_{ms} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (59)$$

e

$$\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} = k_s q_{ms} \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \quad (60)$$

Substituindo as Equações 59 e 60 na Equação 57 e reescrevendo em termos de q , temos:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\varepsilon_p D_p + k_s q_{ms} \rho_s (1 - \varepsilon_p) D_s}{\varepsilon_p + k_s q_{ms} \rho_s (1 - \varepsilon_p)} \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (61)$$

Como pode ser verificado, a Equação 61 é análoga ao modelo HSDM (Equação 26), desta forma, foi obtida uma relação entre a difusividade intrapartícula (D_{int}) e as difusividades no poro (D_p) e na superfície (D_s), como mostrado na Equação 62:

$$D_{int} = \frac{\varepsilon_p D_p + k_s q_{ms} \rho_s (1 - \varepsilon_p) D_s}{\varepsilon_p + k_s q_{ms} \rho_s (1 - \varepsilon_p)} \quad (62)$$

O valor de D_p pode ser estimado pela Equação 63 (RUTHVEN, 1984):

$$D_p = \frac{D_m \varepsilon_p}{\tau} \quad (63)$$

Onde, a difusividade molecular (D_m) pode ser obtida pela Equação 42 (WILKE & CHANG, 1955), a porosidade pode ser obtida pela Equação 46 (CREMASCO, 2012) e o fator de tortuosidade (τ) pode ser estimado pela Equação 64 (VALDERRAMA *et al.*, 2008):

$$\tau = \frac{(2 - \varepsilon_p)^2}{\varepsilon_p} \quad (64)$$

Finalmente, aplicando os valores das propriedades da partícula (ε_p e ρ_s), dos parâmetros de isothermas (k_s e q_{ms}) e das difusividades D_{int} (Tabela 26) e D_p (Equação 63), a difusividade superficial (D_s) pode ser obtida a partir da Equação 62. A Tabela 27 apresenta os valores das difusividades intrapartícula (D_{int}), no poro (D_p) e superficial (D_s) para a biossorção dos três corantes pelas nanopartículas de *S. platensis*, em todas as condições de pH e taxa de agitação. O fator de tortuosidade obtido para as nanopartículas de *S. platensis* foi de 440,4. Os valores da tortuosidade para carvões ativados variam de 2 a 6 (SUZUKI, 1990). Para materiais bioadsorventes, valores de até 13500 já foram relatados (FIGUEIREDO *et al.*, 2000). De acordo com INGLEZAKIS & POULOPOULOS (2006), a tortuosidade depende de cada material e, o valor obtido neste trabalho pode ser considerado alto.

Tabela 27: Valores das difusividades intrapartícula (D_{int}), no poro (D_P) e superficial (D_S) para a biossorção dos três corantes pelas nanopartículas de *S. platensis*.

Corante	pH	Taxa de agitação (rpm)	$D_{int} \times 10^{18}$ ($m^2 s^{-1}$)	$D_P \times 10^{16}$ ($m^2 s^{-1}$)	$D_S \times 10^{18}$ ($m^2 s^{-1}$)	Contribuição de D_P (%)*	Contribuição de D_S (%)*
Amarelo tartrazina	2	50	1,57		1,56	0,12	99,88
		225	1,18		1,17	0,17	99,83
		400	1,61		1,60	0,12	99,88
	3	50	1,34		1,34	0,18	99,82
		225	1,23	7,05	1,22	0,19	99,81
		400	3,00		2,99	0,08	99,92
		50	2,36		2,35	0,17	99,83
		225	2,93		2,92	0,14	99,86
4	400	2,80		2,79	0,14	99,86	
Azul brilhante	2	50	0,70		0,69	0,04	99,96
		225	2,10		2,09	0,01	99,99
		400	2,09		2,08	0,01	99,99
	3	50	0,75		0,74	0,04	99,96
		225	0,97	6,13	0,96	0,03	99,97
		400	1,94		1,93	0,01	99,99
		50	1,03		1,02	0,03	99,97
		225	1,55		1,54	0,02	99,98
4	400	1,17		1,16	0,03	99,97	
Vermelho nº 40	2	50	3,21		3,20	0,04	99,96
		225	2,36		2,35	0,06	99,94
		400	1,92		1,91	0,07	99,93
	3	50	4,30		4,29	0,03	99,97
		225	1,15	6,85	1,14	0,13	99,87
		400	1,37		1,36	0,11	99,89
		50	1,82		1,81	0,09	99,91
		225	1,65		1,64	0,10	99,90
4	400	1,66		1,65	0,10	99,90	

*Considerando que as difusividades no poro e superficial em paralelo (RUTHVEN, 1984).

Na Tabela 27, pode ser observado que os valores de D_{int} e D_S foram muito semelhantes e cerca de duas ordens de grandeza menores em relação aos valores de D_P . Em consequência disso, em todas as condições, a contribuição da difusividade superficial (D_S) no mecanismo difusivo intrapartícula foi maior que 99,8% (Tabela 27).

Estes resultados permitem afirmar que a difusão superficial pode ser considerada o único mecanismo difusivo intrapartícula que atua no processo de bioadsorção dos corantes pelas nanopartículas de *S. platensis*. OCAMPO-PEREZ *et al.*, (2010) na adsorção de piridina em carvão ativado granular, mostraram que a difusão superficial contribuiu mais de 93,5% do total da difusão intrapartícula, sendo então o mecanismo controlador do processo.

Sumariamente, pode-se afirmar que, na bioadsorção dos três corantes pelas nanopartículas de *S. platensis*, a transferência de massa externa e a difusão intrapartícula atuaram simultaneamente, sendo que, o principal mecanismo difusivo intrapartícula foi a difusão superficial.

5.11 INTERAÇÕES ENTRE OS CORANTES E AS NANOPARTÍCULAS

As interações entre as nanopartículas de *S. platensis* e os corantes foram avaliadas mediante espectroscopia dispersiva de raios X (EDX) e análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Estas análises foram realizadas antes e após o processo de bioadsorção (em condições ácidas). A Tabela 28 apresenta a composição elementar das nanopartículas antes e após a bioadsorção com os três corantes.

Tabela 28: Composição elementar das nanopartículas de *S. platensis* antes e após o processo de bioadsorção (em condições ácidas).

Elemento	Percentual (%)*			
	Antes da bioadsorção	Após a bioadsorção de amarelo tartrazina	Após a bioadsorção de azul brilhante	Após a bioadsorção de vermelho nº 40
C	54,2 ± 0,9 ^a	58,1 ± 1,2 ^b	67,1 ± 0,5 ^c	58,8 ± 0,7 ^b
N	33,7 ± 0,3 ^a	24,5 ± 0,6 ^b	15,8 ± 0,5 ^c	24,3 ± 0,5 ^b
O	9,1 ± 0,4 ^a	13,8 ± 0,3 ^b	12,3 ± 0,2 ^c	13,3 ± 0,4 ^b
P	1,7 ± 0,1 ^a	0,7 ± 0,1 ^b	0,6 ± 0,1 ^b	0,5 ± 0,1 ^b
S	1,3 ± 0,1 ^a	2,9 ± 0,2 ^b	4,2 ± 0,1 ^c	3,1 ± 0,1 ^b

*média ± desvio padrão (n=5). Letras iguais na mesma linha: não existe diferença significativa (p>0,05) e, letras diferentes na mesma linha: existe diferença significativa (p≤0,05).

A Tabela 28 mostra a presença de C, N, O, P e S na superfície das nanopartículas antes da bioadsorção. Após a bioadsorção dos três corantes, os percentuais de C, O e S foram aumentados significativamente (p≤0,05), conseqüentemente, os percentuais de N e P diminuíram. Além disso, os maiores

aumentos de C e S foram observados após a biossorção do corante azul brilhante (Tabela 28). O primeiro fato é devido a ligação das moléculas de corante com as nanopartículas. As moléculas de corante possuem anéis aromáticos e grupamentos sulfonados (Figuras 9 e 10), levando a um aumento nos percentuais de carbono enxofre e oxigênio. O segundo fato se deve a que o corante azul brilhante possui mais carbonos e grupamentos sulfonados em sua estrutura, o que causou um maior aumento nos percentuais de C e S. Os resultados da Tabela 28 confirmam a interação das nanopartículas com os corantes. Entretanto, apenas com os dados de EDX (Tabela 28), não é possível afirmar que grupamentos das nanopartículas e dos corantes estão envolvidos na interação. Para tal, foi realizada análise de infravermelho (FT-IR). A Figura 33 apresenta os espectros vibracionais na região do infravermelho para as nanopartículas de *S. platensis* antes e após o processo de biossorção.

O espectro vibracional das nanopartículas de *S. platensis* antes da biossorção (Figura 33 (a)) apresenta as bandas mais intensas por volta de 3370, 2920, 2859, 1659, 1535, 1224, 1149, 1021, 852 e 762 cm^{-1} . O estiramento da ligação O–H sobreposto ao grupamento NH_2 pode ser observado em 3370 cm^{-1} . As bandas em 2920 e 2859 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico de grupos CH_2 . A torção do grupo NH_2 pode ser identificada em 1659 e 1535 cm^{-1} . As bandas 1224, 1149, 1021 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento das ligações C–N de amina ou amida. De acordo com ÇELEKLI *et al.*, (2010), as bandas na região de 750-900 cm^{-1} são relativas aos estiramentos das ligações –P–O, –S–O, –CH em estruturas aromáticas. Após a biossorção dos corantes (Figuras 33 (b, c e d)) algumas mudanças nos números de onda foram observadas. A banda em 3370 cm^{-1} (figura 33 (a)) foi modificada para 3290 (Figura 33 (b)) e 3360 cm^{-1} (Figuras 33 (c e d)), mostrando que os grupamentos O–H estiveram envolvidos na ligação com os corantes. As bandas entre 2750-3000 cm^{-1} e 1000-1500 cm^{-1} foram também modificadas, sugerindo que os amino grupos foram responsáveis pelas interações com os corantes. Em estudos recentes, DOTTO & PINTO (2011a) e GAO *et al.*, (2011) mostraram que estas mudanças nas bandas são consequência da atração eletrostática dos grupamentos amina e O–H com os grupos sulfonados dos corantes. SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN (2010) reportaram que grupos funcionais, como por exemplo, aminas e hidroxilas, presentes na superfície da biomassa de algas e cianobactérias são considerados responsáveis pela remoção de corantes de soluções aquosas.

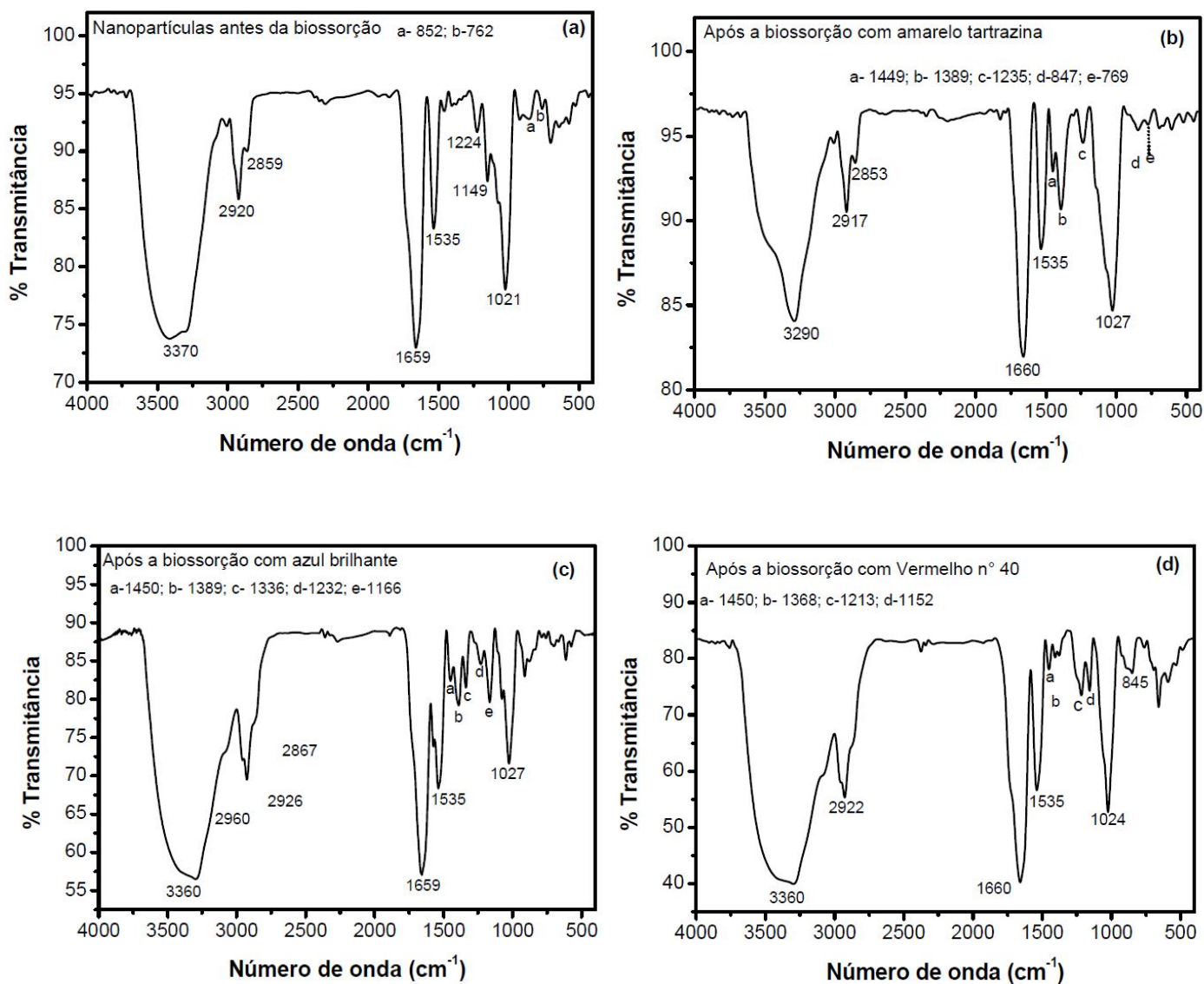


Figura 33: Espectros vibracionais na região do infravermelho para as nanopartículas de *S. platensis* antes e após o processo de biosorção.

O possível mecanismo de interação é apresentado a seguir: Em condições ácidas, os átomos de hidrogênio (H^+) na solução causam a protonação dos grupos amina e hidroxila presentes na superfície das nanopartículas. Em paralelo, os corantes são dissolvidos, e seus grupamentos sulfonados são dissociados na forma de $D-SO_3^-$. Então, a biosorção ocorre via interações eletrostáticas entre os grupos amina e hidroxila das nanopartículas e os grupos sulfonados dos corantes. Mecanismos de interação similares foram reportados por outros autores (AKSU, 2005; SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2010).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho, nanopartículas de *S. platensis* foram preparadas, caracterizadas e utilizadas para a remoção de três corantes alimentícios (amarelo tartrazina, azul brilhante e vermelho nº 40) de soluções aquosas pelo processo de biossorção. O potencial bioadsorvente das nanopartículas foi comparado com o de micropartículas de *S. platensis* e a biossorção dos três corantes foi estudada mediante isothermas de equilíbrio, termodinâmica, otimização estatística e análise cinética. O mecanismo de transferência de massa e as interações entre as nanopartículas e os corantes foram elucidados.

A condição mais adequada para a preparação das nanopartículas de *S. platensis* pela técnica de agitação mecânica foi o uso de 10000 rpm por 20 min. Nesta condição, foram obtidas nanopartículas estáveis, monodispersas, com forma elipsoidal-esférica e diâmetro médio de 215,6 nm. As nanopartículas apresentaram diversos grupamentos funcionais em sua superfície e um caráter totalmente amorfo. Quando comparadas com as micropartículas, as nanopartículas apresentaram características mais apropriadas, como por exemplo, área superficial específica, volume de poros e sítios acessíveis, possuindo assim, potencial superior para a biossorção dos três corantes.

No estudo de equilíbrio, foram obtidas isothermas do tipo V para a biossorção do corante amarelo tartrazina e do tipo I para a biossorção dos corantes azul brilhante e vermelho nº 40. Além disso, foi verificado que, para os três corantes, a biossorção foi favorecida em meio ácido e temperatura de 25 °C, sendo o modelo de Sips o mais adequado para representar os dados experimentais. As condições ótimas para a biossorção foram pH 2, 400 rpm e 100 min para os corantes amarelo tartrazina e azul brilhante, e pH 2, 225 rpm e 100 min para o corante vermelho nº 40. Nestas condições, as capacidades de biossorção foram, respectivamente, 228,2, 1653,0 e 400,3 mg g⁻¹, para os corantes amarelo tartrazina, azul brilhante e vermelho nº 40. O modelo cinético de Avrami foi o mais adequado para representar a biossorção dos três corantes pelas nanopartículas de *S. platensis*.

Os valores do número de Biot ($0,53 \leq Bi \leq 10,33$) mostraram que, em todas as condições, a biossorção dos três corantes pelas nanopartículas de *S. platensis* foi controlada simultaneamente pela transferência de massa externa e pela difusão intrapartícula. A contribuição da difusividade superficial (D_s) no mecanismo difusivo

intrapartícula foi maior que 99,8%. A biossorção dos três corantes pelas nanopartículas de *S. platensis*, em condições ácidas, ocorreu principalmente por quimiosorção, devido a interações eletrostáticas entre os grupos amina e hidroxila das nanopartículas e os grupos sulfonados dos corantes.

6.2 TRABALHOS FUTUROS

No que tange a área de pesquisa do pós-tratamento de efluentes contendo poluentes específicos, pelo processo de biossorção, muito trabalho ainda é necessário na busca por alternativas limpas, de baixo custo e fácil aplicação. Seguem abaixo algumas linhas de pesquisa inovadoras para dar prosseguimento ao conhecimento desenvolvido neste trabalho.

- Utilização de outras biomassas para a obtenção de nanobioadsorventes potenciais pra a remoção de corantes e outros poluentes pelo processo de biossorção;
- Modelagem diferencial e molecular de processos de biossorção;
- Pré-tratamento e/ou modificações de diferentes biomassas para aplicação na biossorção de poluentes;
- Uso de nanobioadsorventes para a remoção de poluentes em sistemas multi-soluto;
- Uso de nanobioadsorventes para a remoção de poluentes de efluentes reais;
- Uso de um tratamento limpo, posterior à biossorção, para a degradação completa dos corantes, como por exemplo, a fotocatalise solar;
- Desenvolvimento de bioadsorventes que tornem o processo de biossorção independente de operações paralelas de separação, como as atualmente usadas, filtração, sedimentação e centrifugação.

Além das pesquisas já mencionadas, um estudo detalhado para tornar a biossorção de corantes por nanopartículas de *S. platensis* um processo cíclico, autossuficiente e sem geração de resíduos secundários está proposto na Figura 34. O estudo detalhado das operações propostas na Figura 34 pode tornar este processo aplicável a nível industrial.

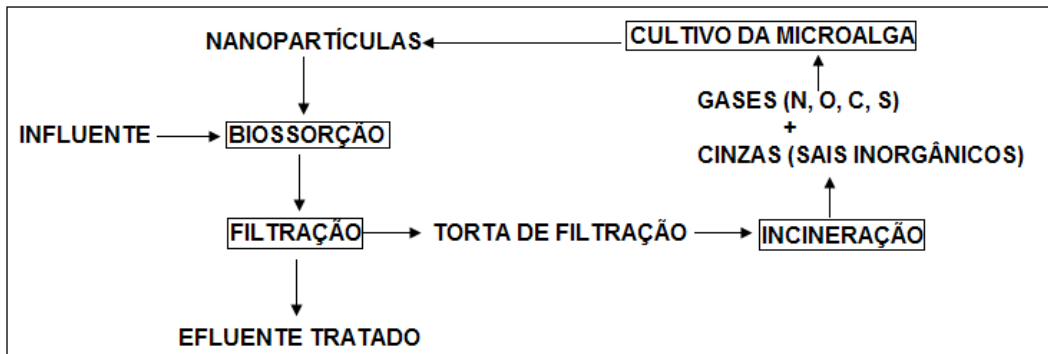


Figura 34: Escopo inicial de um processo industrial autossuficiente para a biossorção de poluentes orgânicos utilizando nanopartículas de *S. platensis*.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A.O.A.C. Official Methods of Analysis. Ed. AOAC. Washington D.C. (1995).
- ABSALAN, G.; ASADI, M.; KAMRANA, S.; SHEIKHIAN, L.; GOLTZ, D.M. Removal of reactive red-120 and 4-(2-pyridylazo) resorcinol from aqueous samples by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles using ionic liquid as modifier. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 476-484 (2011).
- AKAR, S.T.; AKAR, T.; ÇABUK, A. Decolorization of a textile dye, reactive red 198 (RR198), by *Aspergillus parasiticus* fungal biosorbent. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26, 399-405 (2009).
- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Process Biochemistry*, 40, 997-1026 (2005).
- AKSU, Z.; TEZER, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*, 40, 1347-1361 (2005).
- AMIN, K.A.; ABDEL HAMEID II, H.; ABD ELSTTAR, A.H. Effect of food azo dyes tartrazine and carmoisine on biochemical parameters related to renal, hepatic function and oxidative stress biomarkers in young male rats. *Food and Chemical Toxicology*, 48, 2994-2999 (2010).
- ANTON, N.; BENOIT, J.P.; SAULNIER, P. Design and production of nanoparticles formulated from nano-emulsion templates: A review. *Journal of Controlled Release*, 128, 185-199 (2008).
- ANVISA: AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Decreto no 55.871/65 de 26 de março de 1965. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>. Portaria no 540/97, de 27 de outubro de 1997. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>. (2002).
- ANVISA: AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resoluções nº 382 a 388, de 9 de agosto de 1999. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>. (1999).
- ARAVINDHAN, R.; RAO, J.R.; NAIR, B.U. Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green alga *Caulerpa scalpelliformis*. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 68-76 (2007).
- AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. I: General Theory. *Journal of Chemical Physics*, 7, 1103-1112 (1939).
- BADRUZZAMAN, M.; WESTERHOFF, P.; KNAPPE, D.R.U. Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research*, 38, 4002-4012 (2004).

- BANGHAM, D.H.; BURT, F.P. The behavior of gases in contact with glass surfaces. Proceedings of Royal Society of London A: Mathematical and Physical Characteristics, 105, 481-488 (1924).
- BARKA, N.; ABDENNOURI, M.; EL MAKHFOUK, M. Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 42, 320-326 (2011).
- BASHAN, L.E.; BASHAN, Y. Immobilized microalgae for removing pollutants: Review of practical aspects. Bioresource Technology, 101, 1611-1627 (2010).
- BINUPRIYA, A.R.; SATHISHKUMAR, M.; KU, C.S.; YUN, S.Y. Sequestration of Reactive Blue 4 by free and immobilized *Bacillus subtilis* cells and its extracellular polysaccharides. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 76, 179-185 (2010).
- BLÁZQUEZ, G.; CALERO, M.; HERNÁNIZ, 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, 160, 615-622 (2010).
- BRAR, S.K.; VERMA, M. Measurement of nanoparticles by light-scattering techniques. Trends in Analytical Chemistry, 30, 4-17 (2011).
- BRUCE, J.; PECORA, R. Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics. Dover publications. New York (2000).
- CARDOSO, N.F.; LIMA, E.C.; CALVETE, T.; PINTO, I.S.; AMAVISCA, C.V.; FERNANDES, T.H.M.; PINTO, R.B.; ALENCAR, W.S. Application of Aqai Stalks As Biosorbents for the Removal of the Dyes Reactive Black 5 and Reactive Orange 16 from Aqueous Solution. Journal of Chemical Engineering and Data, 56, 1857-1868 (2011a).
- CARDOSO, N.F.; LIMA, E.C.; PINTO, I.S.; AMAVISCA, C.V.; ROYER, B.; PINTO, R.B.; ALENCAR, W.S.; PEREIRA, S.F.P. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. Journal of Environmental Management, 92, 1237-1247 (2011c).
- CARDOSO, N.F.; PINTO, R.B.; LIMA, E.C.; CALVETE, T.; AMAVISCA, C.V.; ROYER, B.; CUNHA, M.L.; FERNANDES, T.H.M.; PINTO, I.S. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. Desalination, 269, 92-103 (2011b).
- ÇELEKLI, A.; BOZKURT, H. Bio-sorption of cadmium and nickel ions using *Spirulina platensis*: Kinetic and equilibrium studies. Desalination, 275, 141-147 (2011).

- ÇELEKLI, A.; YAVUZATMAC, M.; BOZKURT, H. An eco-friendly process: Predictive modeling of copper adsorption from aqueous solution on *Spirulina platensis*. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 123-129 (2010).
- CENGIZ, S.; TANRIKULU, F.; AKSU, S. An alternative source of adsorbent for the removal of dyes from textile waters: *Posidonia oceanica* (L.). *Chemical Engineering Journal*, 189/190, 32-40 (2012).
- CESTARI, A.R.; VIEIRA, E.F.S.; DOS SANTOS, A.G.P.; MOTA, J.A.; ALMEIDA, V.P. Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 380–386 (2004).
- CESTARI, A.R.; VIEIRA, E.F.S.; TAVARES, A.M.G.; BRUNS, R.E. The removal of the indigo carmine dye from aqueous solutions using cross-linked chitosan- Evaluation of adsorption thermodynamics using a full factorial design. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 566-574 (2008).
- CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, B.P.; GUHA, A.K. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 299, 146-152 (2007).
- CHEN, A.H.; CHEN, S.M. Biosorption of azo dyes from aqueous solution by glutaraldehyde-crosslinked chitosans. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1111-1121 (2009).
- CHEN, C.Y.; CHANG, J.C.; CHEN, A.H. Competitive biosorption of azo dyes from aqueous solution on the template crosslinked-chitosan nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 430-441 (2011).
- CHEN, Y.H. Synthesis, characterization and dye adsorption of ilmenite nanoparticles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 136-139 (2011).
- CHOJNACKA, K.; CHOJNACKI, A.; GORECKA, H. Biosorption of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. *Chemosphere*, 59, 75-84 (2005).
- 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*, 84, 520-527 (2011).
- CHOY, K.K.H.; KO, D.C.K.; CHEUNG, C.W.; PORTER, J.F.; MCKAY, G. Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271, 284-295 (2004).
- CONAMA: CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357/2005 de 17 de Março de 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/conama>. (2005).

- COONEY, D.O. Comparison of simple adsorber breakthrough curve method with exact solution. *American Institute of Chemical Engineering Journal*, 39, 355-358 (1993).
- COSTA, J.A.V.; COLLA, L.M.; DUARTE, P.F.F. Improving *Spirulina platensis* biomass yield using a fed-batch process. *Bioresource Technology*, 92, 237-241 (2004).
- COSTA, J.A.V.; MORAIS, M.G. The role of biochemical engineering in the production of biofuels from microalgae. *Bioresource Technology*, 102, 2-9 (2011).
- CRANK, J. *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press. Oxford (1975).
- CREMASCO, M.A. *Fundamentos de Transferência de Massa*. Editora UNICAMP. Campinas (2008).
- CREMASCO, M.A. *Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidomecânicos*. Blucher. São Paulo (2012).
- 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*, 33, 399-447 (2008).
- DAS, N.; VIMALA, R.; KARTHIKA, P. Biosorption of heavy metals: An overview. *Indian Journal of Biotechnology*, 7, 159-169 (2008).
- DEBRASSI, A.; CORREA, A.F.; BACCARIN, T.; NEDELKOB, N.; WANIEWSKI, A.S.; SOBCZAK, K.; DŁUZEWSKI, P.; GRENECHE, J.M.; RODRIGUES, C.A. Removal of cationic dyes from aqueous solutions using N-benzyl-O-carboxymethylchitosan magnetic nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 183, 284-293 (2012).
- DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1-9 (2009).
- DESMORIEUX, H.; DECAEN, N. Convective drying of *Spirulina* in thin layer. *Journal Food Engineering*, 77, 64-70 (2006).
- DO, D.D. *Dynamics of Adsorption in Heterogeneous Solids*. Elsevier Science. Amsterdam (1997).
- DOGAR, C.; GURSES, A.; IKYILDIZ, M.; OZKAN, E. Thermodynamics and kinetic studies of biosorption of a basic dye from aqueous solution using green algae *Ulothrix* sp. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 76, 279-285 (2010).
- DOTTO, G.L.; ESQUERDO, V.M.; VIEIRA, M.L.G.; PINTO, L.A.A. Optimization and kinetic analysis of food dyes biosorption by *Spirulina platensis*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 91, 234-241 (2012b).

- 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*, 103, 123-130 (2012a).
- 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*, 187, 164-170 (2011a).
- DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. *Carbohydrate Polymers*, 84, 231-238 (2011b).
- DOTTO, G.L.; VIEIRA, M.L.G.; GONÇALVES, J.O.; PINTO, L.A.A. Remoção dos Corantes Azul brilhante, Amarelo Crepúsculo e Amarelo Tartrazina de Soluções Aquosas Utilizando Carvão Ativado, Terra Ativada, Terra Diatomácea, Quitina e Quitosana: Estudos de Equilíbrio e Termodinâmica. *Química Nova*, 34, 1193-1199 (2011).
- DOTTO, G.L.; VIEIRA, M.L.G.; PINTO, L.A.A. Kinetics and Mechanism of Tartrazine Adsorption onto Chitin and Chitosan. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 51, 6862-6868 (2012c).
- DUBININ, M.M.; RADUSHKEVICH, L.V. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chemical Zentrum*, 1, 875 (1947).
- ELKADY, M.F.; IBRAHIM, A.M.; EL-LATIF, M.M.A. Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads. *Desalination*, 278, 412-423 (2011).
- EL-KHAIARY, M.I.; MALASH, G.F. Common data analysis errors in batch adsorption studies. *Hydrometallurgy*, 105, 314-320 (2011).
- ELOVICH, S.J. The nature of the chemisorption of carbon monoxide on manganese dioxide. *Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity*. London (1957).
- ESTRADA, J.E.P.; BESCÓS, P.B.; FRESNO, A.M.V. Antioxidant activity of different fractions of *Spirulina platensis* protean extract. *IL Farmaco*, 56, 497-500 (2001).
- FAN, H.; YANG, J.; GAO, T.; YUAN, H. Removal of a low-molecular basic dye (Azure Blue) from aqueous solutions by a native biomass of a newly isolated *Cladosporium* sp.: Kinetics, equilibrium and biosorption simulation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 386-392 (2012).
- FAN, W.; YAN, W.; XU, Z.; NI, H. Formation mechanism of monodisperse, low molecular weight chitosan nanoparticles by ionic gelation technique. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 90, 21-27 (2012).

- FANG, L.; ZHOU, C.; CAI, P.; CHEN, W.; RONG, X.; DAI, K.; LIANG, W.; GU, J.; HUANG, Q. Binding characteristics of copper and cadmium by cyanobacterium *Spirulina platensis*. *Journal Hazardous Materials*, 190, 810-815 (2011).
- FDA: US FOOD AND DRUGS ADMINISTRATION. Color additives. Disponível em <http://www.fda.gov/ForIndustry/ColorAdditives/ColorAdditivesinSpecificProducts/InFood/default.htm>. (2012).
- FIGUEIREDO, S.A.; BOAVENTURA, R.A.; LOUREIRO, J.M. Color removal with natural adsorbents: modeling, simulation and experimental. *Separation and Purification Technology*, 20, 129-141 (2000).
- FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environment International*, 30, 953-971 (2004).
- FREUNDLICH, H.M.F. Über die adsorption in lösungen. *Journal Physical Chemistry*, 57, 385-470 (1906).
- FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92, 407-418 (2011).
- FURTADO, M. Corantes: Indústria de alimentos adere aos corantes naturais. *Química e Derivados*, 421, 9-20 (2003).
- GAO, J.F.; ZHANG, Q.; WANG, J.H.; WU, X.L.; WANG, S.Y.; PENG, Y.Z. Contributions of functional groups and extracellular polymeric substances on the biosorption of dyes by aerobic granules. *Bioresource Technology*, 102, 805-813 (2011).
- GEANKOPLIS, C.J. *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. Ciudad Del México. Compañía editorial continental (1998).
- GHAEDI, M.; SADEGHIAN, B.; PEBDANI, A.A.; SAHRAEI, R.; DANESHFAR, A.; DURAN, C. Kinetics, thermodynamics and equilibrium evaluation of direct yellow 12 removal by adsorption onto silver nanoparticles loaded activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 187, 133-141 (2012).
- GILES, C.H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm: Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, 755-765 (1974).
- GOKHALE, S.V.; JYOTI, K.K.; LELE, S.S. Kinetic and equilibrium modeling of chromium (VI) biosorption on fresh and spent *Spirulina platensis/Chlorella vulgaris* biomass. *Bioresource Technology*, 99, 3600-3608 (2008).
- GOKHALE, S.V.; JYOTI, K.K.; LELE, S.S. Modeling of chromium (VI) biosorption by immobilized *Spirulina platensis* in packed column. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 735-743 (2009).

- GONG, R.; DING, Y.; LIU, H.; CHEN, Q.; LIU, Z. Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *Spirulina maxima* biomass. *Chemosphere*, 58, 125-130 (2005).
- 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*, 31, 353-359 (2008).
- GUPTA, V.K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Journal of Environmental Management*, 90, 2313-2342 (2009).
- HAMDAR, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 381-394 (2007).
- HAMEED, B.H.; MAHMOUD, D.K.; AHMAD, A.L. Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 499-506 (2008).
- HAO, X.; QUACH, L.; KORAH, J.; SPIEKER, W.A.; REGALBUTO, J.R. The control of platinum impregnation by PZC alteration of oxides and carbon. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 219, 97-107 (2004).
- HO, Y.S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety Environmental Protection*, 76, 183-191 (1998).
- INGLEZAKIS, V.J.; POULOPOULOS, S.G. Adsorption, ion exchange and catalysis: Design of operations and environmental applications. Elsevier. Amsterdam (2006).
- IRAM, M.; GUO, C.; GUAN, Y.; ISHFAQ, A.; LIU, H. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 1039-1050 (2010).
- JAIN, S.; JAYARAM, R.V. Removal of basic dyes from aqueous solution by low-cost adsorbent: Wood apple shell (*Feronia acidissima*). *Desalination*, 250, 921-927 (2010).
- JAVADZADEH, Y.; AHADI, F.; DAVARAN, S.; MOHAMMADI, G.; SABZEVARI, A.; ADIBKIA, K. Preparation and physicochemical characterization of naproxen-PLGA nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 81, 498-502 (2010).
- KANAMADI, R.D.; AHALYA, N.; RAMACHANDRA, T.V. Low cost biosorbents for dye removal. CES Technical Report 113 (2006).

- KHAMBHATY, Y.; MODY, K.; BASHA, S. Efficient removal of Brilliant Blue G (BBG) from aqueous solutions by marine *Aspergillus wentii*: Kinetics, equilibrium and process design. *Ecological Engineering*, 41, 74-83 (2012).
- KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H. Hazardous organic pollutants in colored wastewaters. New Science Publishers. New York (2009).
- KOUSHA, M.; DANESHVAR, E.; SOHRABI, M.S.; JOKAR, M.; BHATNAGAR, A. Adsorption of acid orange II dye by raw and chemically modified brown macroalga *Stoechospermum marginatum*. *Chemical Engineering Journal*, 192, 67-76 (2012).
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403 (1918).
- LEYVA-RAMOS, R.; GEANKOPLIS, C.J. Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids. *Chemical Engineering Science*, 40, 799-807 (1985).
- LEYVA-RAMOS, R.; OCAMPO-PEREZ, R.; MENDOZA-BARRON, J. External mass transfer and hindered diffusion of organic compounds in the adsorption on activated carbon cloth. *Chemical Engineering Journal*, 183, 141-151 (2012).
- LI, X.; ANTON, N.; ARPAGAUS, C.; BELLETEIX, F.; VANDAMME, T.F. Nanoparticles by spray drying using innovative new technology: The Büchi Nano Spray Dryer B-90. *Journal of Controlled Release*, 147, 304-310 (2010).
- LIMA, E.C.; ROYER, B.; VAGHETTI, J.C.P.; SIMON, N.M.; DA CUNHA, B.M.; PAVAN, F.A.; BENVENUTTI, E.V.; CATALUÑA-VESES, R.; AIROLDI, C. Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution Kinetics and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*, 155, 536–550 (2008).
- LIU, Y. Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated? *Journal of Chemical Engineering and Data*, 54, 1981-1985 (2009).
- LIU, Z.F.; ZENG, G.M.; ZHONG, H.; YUAN, X.Z.; JIANG, L.; FU, H.Y.; MA, X.L.; ZHANG, J.C. Effect of saponins on cell surface properties of *Penicillium simplicissimum*. Performance on adsorption of cadmium(II). *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 86, 364-369 (2011).
- LOPES, E.C.N.; ANJOS, F.S.C.; VIEIRA, E.F.S.; CESTARI, A.R. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 263, 542-547 (2003).

- LUO, P.; ZHAO, Y.; ZHANG, B.; LIU, J.; YANG, Y.; LIU, J. Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. *Water Research*, 44, 1489-1497 (2010).
- 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*, 55, 4638-4649 (2010).
- MANE, V.S.; MALL, I.D.; SRIVASTAVA, V.C. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. *Journal of Environmental Management*, 84, 390-400 (2007).
- MATHEWS, A.P.; WEBER, W.J. Effects of external mass transfer and intraparticle diffusion on adsorption rates in slurry reactors. *AIChE Symposium*, 73, 91-98 (1976).
- McCANN, D.; BARRETT, A.; COOPER, A.; CRUMPLER, A.; DALEN, L.; GRIMSHAW, K.; KITCHIN, E.; LOK, K.; PORTEOUS, L.; PRINCE, E.; SONUGA-BARKE, E.; WARNER, J.O.; STEVENSON, J. Food additives and hyperactive behavior in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomized, double-blinded, placebo-controlled trial. *The Lancet*, 370, 1560-1567 (2006).
- McKAY, G.; BINO, M.J.; ALTEMEM, A. External mass transfer during the adsorption of various pollutants onto activated carbon. *Water Research*, 20, 435-442 (1986).
- METCALF; EDDY. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. McGraw Hill. Boston (2003).
- MEZOHEGYI, G.; VAN DER ZEE, F.P.; FONT, J.; FORTUNY, A.; FABREGAT, A. Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. *Journal of Environmental Management*, 102, 148-164 (2012).
- MILONJIC, S.K. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 72, 1363-1367 (2007).
- MOHAN, S.V.; RAMANAIAH, S.V.; SARMA, P.N. Biosorption of direct azo dye from aqueous phase onto *Spirogyra* sp. 102: Evaluation of kinetics and mechanistic aspects. *Biochemical Engineering Journal*, 38, 61-69 (2008).
- MUZZARELLI, C.; STANIC, V.; GOBBI, L.; TOSI, G.; MUZZARELLI, R.A.A. Spray-drying of solutions containing chitosan together with polyuronans and characterisation of the microspheres. *Carbohydrate Polymers*, 57, 73-82 (2004).
- MYERS, R.H.; MONTGOMERY, D.C. *Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments*. John Wiley & Sons. New York (2002).

- NISOLA, G.M.; CHO, E.; BELTRAN, A.B.; HAN, M.; KIM, Y.; CHUNG, W.J. Dye/water separation through supported liquid membrane extraction. *Chemosphere*, 80, 894-900 (2010).
- OCAMPO-PEREZ, R.; LEYVA-RAMOS, R.; ALONSO-DAVILA, P.; RIVERA-UTRILLA, J.; SANCHEZ-POLO, M. Modeling adsorption rate of pyridine onto granular activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 165, 133-141 (2010).
- OCAMPO-PEREZ, R.; LEYVA-RAMOS, R.; MENDOZA-BARRON, J.; GUERRERO-CORONADO, R.M. Adsorption rate of phenol from aqueous solution onto organobentonite: Surface diffusion and kinetic models. *Journal of Colloid and Interface Science*, 364, 195-204 (2011).
- OFOMAJA, A.E.; HO, Y.S. Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. *Dyes and Pigments*, 74, 60-66 (2007).
- 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*, 100, 1297-1303 (2009).
- PATEL, R.; SURESH, S. Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by *Aspergillus foetidus*. *Bioresource Technology*, 99, 51-58 (2008).
- PICCIN, J.S.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C red n°40 binding by chitosan. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28, 295-304 (2011a).
- PICCIN, J.S.; DOTTO, G.L.; VIEIRA, M.L.G.; PINTO, L.A.A. Kinetics and mechanism of the food dye FD&C Red 40 adsorption onto chitosan. *Journal of Chemical Engineering and Data*, 56, 3759-3765 (2011b).
- 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*, 95, 16-20 (2009).
- PRADO, M.A.; GODOY, H.T. Corantes Artificiais em Alimentos. *Alimentos e Nutrição*, 14, 237-250 (2003).
- QIU, H.; PAN, L.L.; ZHANG, Q.J.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal Zhejiang University Science*, A 10, 716-724 (2009).
- RAMACHANDRA, T.V.; AHALYA, N.; KANAMADI, R.D. Biosorption: Techniques and Mechanisms. CES Technical Report 110 (2007).
- RAO, J.P.; GECKELER, K.E. Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters. *Progress in Polymer Science*, 36, 887-913 (2011).
- RODRIGUES, M.S.; FERREIRA, L.S.; MONTEIRO DE CARVALHO, J.C.; LODI, A.; FINOCCHIO, E.; CONVERTI, A. Metal biosorption onto dry biomass of

- Arthrospira (Spirulina) platensis* and *Chlorella vulgaris*: Multi-metal systems. Journal of hazardous materials, 217/218, 246-255 (2012).
- ROYER, B.; CARDOSO, N.F.; LIMA, E.C.; RUIZ, V.S.O.; MACEDO, T.R.; AIROLDI, C. Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution. Journal of Colloid and Interface Science, 336, 398-405 (2009).
- RUSSO, M.E.; DI NATALE, F.; PRIGIONE, V.; TIGINI, V.; MARZOCHELLA, A.; VARESE, G.C. Adsorption of acid dyes on fungal biomass: Equilibrium and kinetics characterization. Chemical Engineering Journal, 162, 537-545 (2010).
- RUTHVEN, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons. New York (1984).
- SAEED, A.; SHARIF, M.; IQBAL, M. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. Journal of Hazardous Materials, 179, 564-572 (2010).
- SALEHI, R.; ARAMI, M.; MAHMOODI, N.M.; BAHRAMI, H.; KHORRAMFAR, S. Novel biocompatible composite (Chitosan–zinc oxide nanoparticle): Preparation, characterization and dye adsorption properties. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 80, 86-93 (2010).
- SALIMI, M.N.; BRIDSON, R.H.; GROVER, L.M.; LEEKE, G.A. Effect of processing conditions on the formation of hydroxyapatite nanoparticles. Powder Technology, 218, 109-118 (2012).
- 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, 280, 1-13 (2011).
- SANGHI, R.; BHATTACHARYA, B. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. Coloration Technology, 118, 256-269 (2002).
- 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, 42, 138-157 (2011).
- SAWYER, C.N.; McCARTY, P.L.; PARKIN, G.F. Chemistry for Environmental Engineering and Science. McGraw Hill. Boston (2004).
- SCHMIDELL, W.; SOARES, H.M.; ETCHEBEHERE, C.; MENES, R.J.; BERTOLA, N.C.; CONTRERAS, E.M. Tratamento biológico de águas residuárias. Gráfica Paper Print. Florianópolis (2007).
- 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 of Hazardous Materials, 154, 973-980 (2008).

- SINGH, K.P.; GUPTA, S.; SINGH, A.K.; SINH, S. Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1462-1473 (2011).
- SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. *Journal of Chemical Physics*, 16, 490-495 (1948).
- SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. Editora LTC. Rio de Janeiro (2000).
- SOLISIO, C.; LODI, A.; SOLETTI, D.; CONVERTI, A. Cadmium biosorption on *Spirulina platensis* biomass. *Bioresource Technology*, 99, 5933-5937 (2008).
- SONETAKA, N.; FAN, H.J.; KOBAYASHI, S.; CHANG, H.N.; FURUYA, E. Simultaneous determination of intraparticle diffusivity and liquid film mass transfer coefficient from a single-component adsorption uptake curve. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1447-1451 (2009).
- SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *Journal of Environmental Management*, 91, 1915-1929 (2010).
- SUSHANTA, D.; UDAY, C.G. Kinetics, isotherm and thermodynamics for Cr(III) and Cr(VI) adsorption from aqueous solutions by crystalline hydrous titanium oxide. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 40, 67-77 (2008).
- SUZUKI, M. *Adsorption Engineering*. Kodansha. Tokyo (1990).
- TAN, C.Y.; LI, M.; LIN, Y.M.; LU, X.Q.; CHEN, Z.L. Biosorption of Basic Orange from aqueous solution onto dried *A. filiculoides* biomass: Equilibrium, kinetic and FTIR studies. *Desalination*, 266, 56-62 (2011).
- TANAKA, T. Reproductive and neurobehavioral effects of Allura Red AC administered to mice in the diet. *Toxicology*, 92, 169-177 (1994).
- TANG, H.; ZHOU, W.; ZHANG, L. Adsorption isotherms and kinetics studies of malachite green on chitin hydrogels. *Journal of Hazardous Materials*, 209/210, 218- 225 (2012).
- TÓTH, J. Calculation of the BET-compatible surface area from any type I isotherms measured above the critical temperature. *Journal of Colloid Interface Science*, 225, 378-383 (2000).
- VALDERRAMA, C.; GAMISANS, X.; DE LAS HERAS, X.; FARRÁN, A.; CORTINA, J.L. Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: Intraparticle diffusion coefficients. *Journal of Hazardous Materials*, 157, 386-396 (2008).

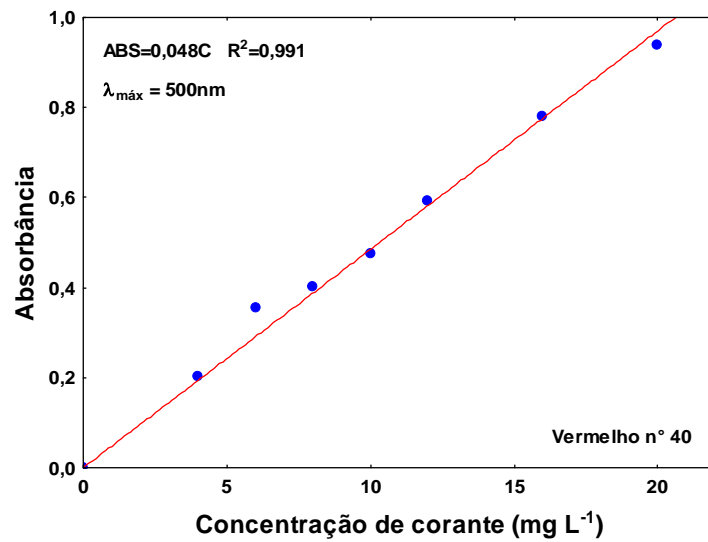
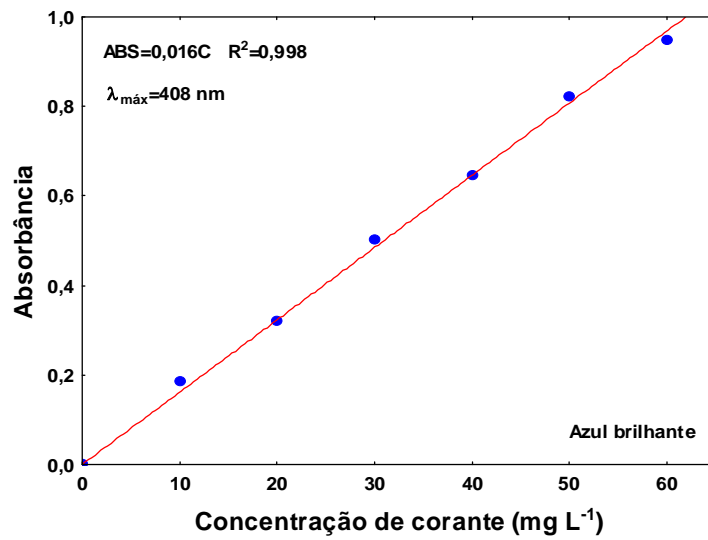
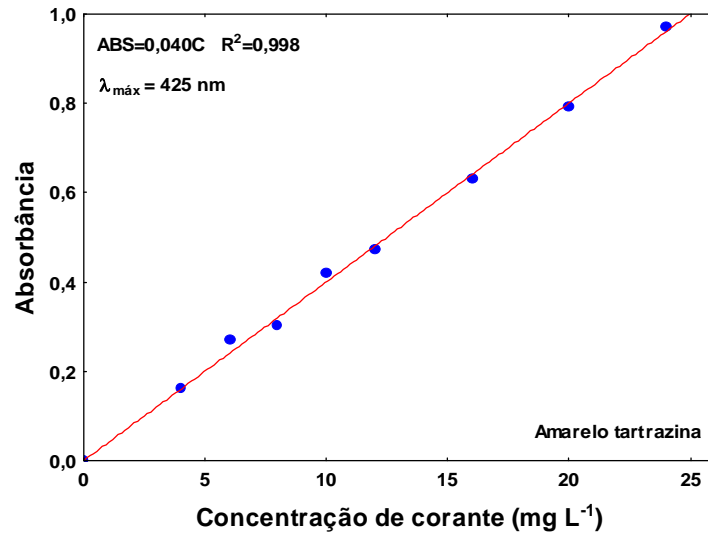
- VERMA, A.K.; DASH, R.R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 93, 154-168 (2012).
- VOLESKY, B. Biosorption for the next century: Biohydrometallurgy and the Environment toward the Mining of the 21st Century. *International Biohydrometallurgy Symposium Proceedings*. Amsterdam (1999).
- VONSAHK, A. *Spirulina platensis* (Arthrospira) Physiology, cell-biology and biotechnology. Taylor & Francis. London (1997).
- WAN NGAH, W.S.; TEONG, L.C.; HANAFIAH, M.A.K.M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 83, 1446-1456 (2011).
- WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption of carbon from solutions. *Journal of Sanitary Engineering: Division of American Society of Civil Engineering*, 89, 31-63 (1963).
- WILKE, C.R.; CHANG, P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, 1, 264-268 (1955).
- WON, S.W.; HAN, M.H.; YUN, Y.S. Different binding mechanisms in biosorption of reactive dyes according to their reactivity. *Water Research*, 42, 4847-4855 (2008).
- WU, F.C.; TSENG, R.L.; HUANG, S.C.; JUANG, R.S. Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review. *Chemical Engineering Journal*, 151, 1-9 (2009a).
- 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*, 150, 366-373 (2009b).
- WU, F.C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 153, 1-8 (2009c).
- XU, Y.Y.; ZHOU, M.; GENG, H.J.; HAO, J.J.; OU, Q.Q.; QI, S.D.; CHEN, H.L.; CHEN, X.G. A simplified method for synthesis of Fe₃O₄@PAA nanoparticles and its application for the removal of basic dyes. *Applied Surface Science*, 258, 3897-3902 (2012).
- YANG, Y.; WANG, G.; WANG, B.; LI, Z.; JIA, X.; ZHOU, Q.; ZHAO, Y. Biosorption of Acid Black 172 and Congo Red from aqueous solution by nonviable *Penicillium* YW 01: Kinetic study, equilibrium isotherm and artificial neural network modeling. *Bioresource Technology*, 102, 828-834 (2011).

YU, J.X.; LI, B.H.; SUN, X.M.; JUN, Y.; CHI, R.A. Adsorption of methylene blue and rhodamine B on baker's yeast and photocatalytic regeneration of the biosorbent. *Biochemical Engineering Journal*, 45, 145-151 (2009).

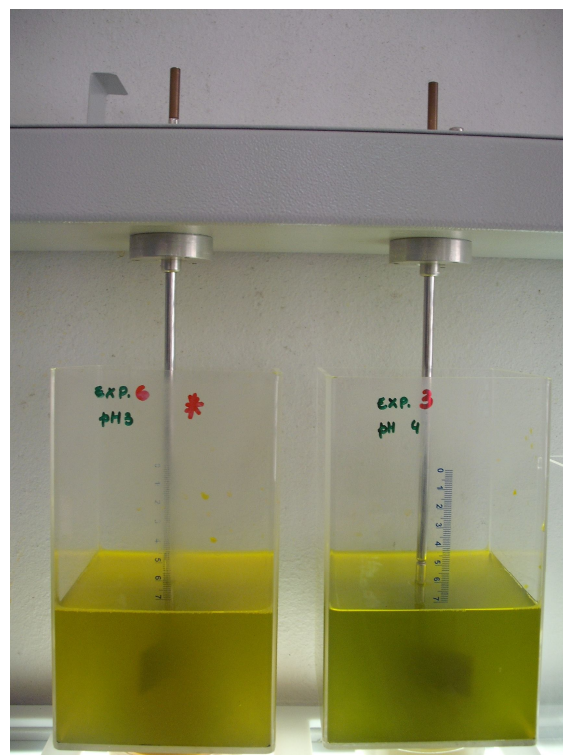
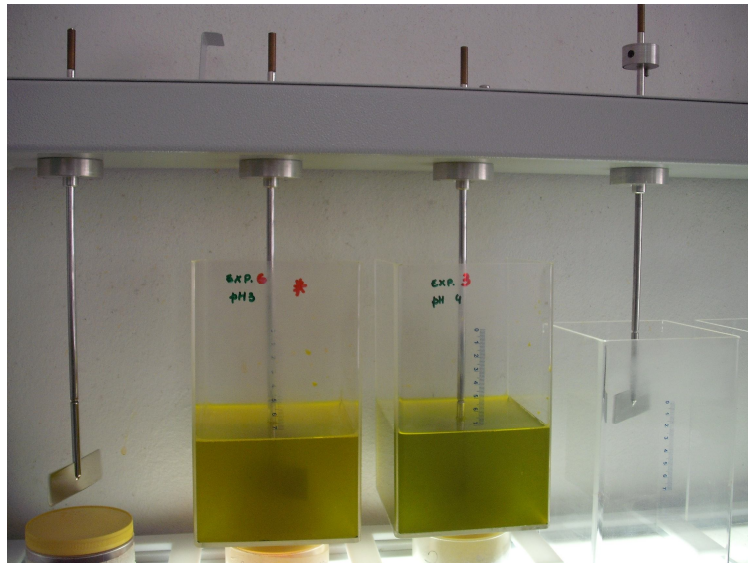
ZHOU, L.; JIN, J.; LIU, Z.; LIANG, X.; SHANG, C. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions by the ethylenediamine-modified magnetic chitosan nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 1045-1052 (2011).

APÊNDICES

APÊNDICE 1: CURVAS PADRÕES DOS CORANTES



APÊNDICE 2: EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA OS ENSAIOS DE BIOSORÇÃO



APÊNDICE 3: IMAGENS FOTOGRÁFICAS DA BIOMASSA DE *S. platensis*



APÊNDICE 4: PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA VINCULADA A TESE

A) ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

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

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**, 103, 123-130 (2012).

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

DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Analysis of mass transfer kinetics in the biosorption of synthetic dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles. **Biochemical Engineering Journal**, 68, 85-90 (2012).

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**, proof., (2012) <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2012.05.005>.

B) ARTIGOS ACEITOS PARA PUBLICAÇÃO EM PERIÓDICOS

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**, (2012) accepted manuscript.

CARDOSO, N.F.; LIMA, E.C.; ROYER, B.; SOUZA, F.E.; 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 effluent. **Journal of Hazardous Materials**, (2012) accepted manuscript.

C) ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS

ESQUERDO, V.M.; VIEIRA, M.L.G.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Biossorção do Corante Azul Brilhante Utilizando Biomassa Seca de *Spirulina platensis*. **Anais do Congresso brasileiro de engenharia química em iniciação científica-COBEQIC**, Maringá-PR, 2011.

DOTTO, G.L.; VIEIRA, M.L.G.; ESQUERDO, V.M.; PINTO, L.A.A. Biossorção de Azo-corantes Utilizando *Spirulina platensis*: Equilíbrio e Termodinâmica. **Anais do VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada**, Salvador-BA, 2011.

DOTTO, G.L.; GONÇALVES, J.O.; ESQUERDO, V.M.; VIEIRA, M.L.G. ; PINTO, L.A.A. Isotermas de Equilíbrio e Termodinâmica da Biossorção do Corante Azul Brilhante Utilizando *Spirulina platensis*. **Anais do XXXV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP)**, Vassouras-RJ, 2011.

DOTTO, G.L.; ESQUERDO, V.M.; VIEIRA, M.L.G.; PINTO, L.A.A. Otimização da Biossorção do Corante Amarelo Tartrazina Utilizando Biomassa de *Spirulina platensis*.

Anais do XXXV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP), Vassouras-RJ, 2011.

DOTTO, G.L.; VIEIRA, M.L.G.; ESQUERDO, V.M.; PINTO, L.A.A. Cinética de Biossorção do Corante Azul Brilhante por Nanopartículas de *Spirulina platensis*. **Anais do encontro brasileiro sobre adsorção e simpósio ibero-americano sobre adsorção**, Recife-PE, 2012.

D) RESUMOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS

DOTTO, G.L.; GONÇALVES, J.O.; ESQUERDO, V.M.; VIEIRA, M.L.G. ; PINTO, L.A.A. Isotermas de Equilíbrio e Termodinâmica da Biossorção do Corante Azul Brilhante Utilizando *Spirulina platensis*. **Livro de resumos do XXXV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP)**, Vassouras-RJ, 223, 2011.

DOTTO, G.L.; ESQUERDO, V.M.; VIEIRA, M.L.G.; PINTO, L.A.A. Otimização da Biossorção do Corante Amarelo Tartrazina Utilizando Biomassa de *Spirulina platensis*. **Livro de resumos do XXXV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP)**, Vassouras-RJ, 224, 2011.

ESQUERDO, V.M.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Biossorção de corantes alimentícios utilizando biomassa seca de *Spirulina platensis*. **Anais da 10^o Mostra da Produção Universitária (MPU)**, Rio Grande-RS, 2011.

VIEIRA, M.L.G.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Efeito da Taxa de Agitação na Biossorção do Corante Azul brilhante por *Spirulina platensis*. **Anais da 10^o Mostra da Produção Universitária (MPU)**, Rio Grande-RS, 2011.

DOTTO, G.L.; VIEIRA, M.L.G.; ESQUERDO, V.M.; PINTO, L.A.A. Biossorção de Azocorantes Utilizando *Spirulina platensis*: Equilíbrio e Termodinâmica. **Livro de resumos do VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada**, Salvador-BA, 2011.

DOTTO, G.L.; VIEIRA, M.L.G. ; ESQUERDO, V.M.; GONÇALVES, J.O.; PINTO, L.A.A. Uso de nanopartículas de *Spirulina platensis* para a remoção de corantes sintéticos de soluções aquosas. **Livro de resumos do Colóquio Anual de Engenharia Química**, Rio de Janeiro-RJ, 2011.