



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO DE JOINVILLE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS
MECÂNICAS

Tatiane Cristina da Silva Minatti

**Nanocompósito Celulose Bacteriana e Hidroxiapatita para Remoção de Zinco de
Efluentes Industriais**

JOINVILLE

2020

Tatiane Cristina da Silva Minatti

Nanocompósito Celulose Bacteriana e Hidroxiapatita para Remoção de Zinco de Efluentes Industriais

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Orientadora: Profa. Dra. Derce de Oliveira Souza Recouvreux

Coorientadora: Profa. Dra. Regina Vasconcellos Antônio

JOINVILLE

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Minatti, Tatiane Cristina da Silva
Nanocompósito celulose bacteriana e hidroxiapatita para
remoção de zinco de efluentes industriais / Tatiane
Cristina da Silva Minatti ; orientador, Derce de Oliveira
Souza Recouvreux, coorientador, Regina Vasconcellos
Antônio, 2020.
95 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Campus Joinville, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciências Mecânicas, Joinville, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2. celulose
bacteriana, hidroxiapatita, adsorção, remoção de zinco. 3.
nanocompósito, efluentes industriais. I. Recouvreux, Derce
de Oliveira Souza. II. Antônio, Regina Vasconcellos. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas. IV. Título.

Tatiane Cristina da Silva Minatti

Nanocompósito Celulose Bacteriana e Hidroxiapatita para Remoção de Zinco de Efluentes Industriais

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Claudimir Antonio Carminatti
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Alexandre Mikowski
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Gabriel Benedet Dutra
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Prof. Dr. Régis Kovacs Scalice
Coordenador do Programa

Profa. Dra. Derce de Oliveira Souza Recouvreux
Orientadora

Joinville, 2020.

Este trabalho é dedicado à minha mãe, meu esposo, meu filho, pai, irmãs e irmão que sempre me incentivaram e estiveram ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Derce pelos ensinamentos, atenção e dedicação primordiais para o alcance dos objetivos e para a realização deste sonho.

À Profa. Dra. Regina pela contribuição ao tema, suporte e coorientação;

Ao meu esposo Marcelo e meu filho Caetano, aos meus pais (Neusa e Valmor), irmãos (Fabiane, Cristiane e Valmor Jr) e meus sogros (Valdir e Edeltraude) pelo apoio, incentivo e por acreditarem em mim;

À colega de laboratório Letícia por auxiliar na fase experimental e pelo incentivo e sugestões.

Ao colega Ricardo Brandes pela contribuição no desenvolvimento dos estudos experimentais.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) pelas análises microscópicas.

Aos professores Claudimir Antonio Carminatti, Alexandre Mikowski e Gabriel Benedet Dutra por aceitarem participar da banca examinadora da dissertação e pelas contribuições.

“O saber a gente aprende com os mestres e com os livros. A sabedoria, se aprende é com a vida e com os humildes” (Cora Coralina).

RESUMO

Efluentes industriais contendo altas concentrações de metais pesados, que não foram adequadamente removidos pelas técnicas convencionais de tratamento de efluentes, podem ser tóxicos para os seres vivos, como os íons metálicos de zinco (Zn^{2+}) dos processos de galvanoplastia. A adsorção tem se mostrado bastante eficiente como tecnologia aplicada à remoção dos íons Zn^{2+} de efluentes industriais, considerando-se a variedade de materiais adsorventes. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo principal desenvolver um material adsorvente constituído de celulose bacteriana (CB) e hidroxiapatita (HAp), estudando a sua capacidade para adsorção de íons Zn^{2+} , em efluentes industriais. O nanocompósito celulose bacteriana e hidroxiapatita (CB-HAp) foi produzido pela síntese de HAp nas nanofibras de CB. A capacidade de remoção de íons Zn^{2+} de soluções aquosas foi avaliada através de titulação complexométrica. Ensaio de cinética e isoterma foram realizados para definição dos modelos de adsorção. As caracterizações foram realizadas através de microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por campo (MEV-FEG), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX), método de infiltração de etanol e espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES). O MEV-FEG dos nanocompósitos CB-HAp revelou a síntese e adesão da HAp nas nanofibras de CB. A presença de P e Ca nos espectros EDS provaram a incorporação bem sucedida da HAp. O FTIR revelou a modificação dos grupos funcionais, o que sugeriu a interação entre os componentes. A difração de raios-X exibiu os picos de reflexões principais atribuídos aos planos de difração característicos de celulose tipo I e HAp na CB. A capacidade máxima de adsorção de íons Zn^{2+} pelo nanocompósito CB-HAp foi de 39,75 mg g⁻¹. A cinética de adsorção de Zn^{2+} seguiu o modelo de pseudossegunda ordem e o modelo de Langmuir. Este trabalho demonstrou que o nanocompósito CB-HAp apresenta propriedades adequadas e potencial para ser aplicado como adsorvente de íons Zn^{2+} em efluentes industriais.

Palavras-chave: Celulose bacteriana. Hidroxiapatita. Adsorção. Remoção de Zinco.

ABSTRACT

Wastewater containing high concentrations of heavy metals that have not been appropriately removed by conventional wastewater treatment techniques can be toxic, as zinc (Zn^{2+}) metal ions from electroplating process. The adsorption has been shown to be very efficient as a technology applied to the removal of Zn^{2+} ions from wastewater, considering the variety of adsorbent materials. In this context, this work has as main objective to develop an adsorbent material constituted of bacterial cellulose (BC) and hydroxyapatite (HAp) and to study its capacity for adsorption of Zn^{2+} ions, aiming at the application in wastewater. The bacterial cellulose and hydroxyapatite (BC-HAp) nanocomposite was produced by the synthesis of HAp in BC nanofibers. The ability of nanocomposite to remove Zn^{2+} ions of aqueous solutions was assessed using complexometric titration. Kinetics and isotherm tests were performed to define the adsorption models. The characterizations were carried out using scanning electron microscopy with a field emission gun (SEM-FEG), dispersive energy spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction, ethanol infiltration method and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The SEM-FEG of BC-HAp nanocomposite revealed the synthesis and adhesion of HAp in BC nanofibers. The presence of P and Ca in the EDS spectra proved the successful incorporation of HAp. The FTIR revealed the modification of the functional groups, which suggested the interaction between the components. X-ray diffraction showed the main reflection peaks attributed to the characteristic diffraction planes of cellulose type I and HAp in BC. The maximum adsorption capacity of Zn^{2+} ions by the BC-HAp nanocomposite was 39.75 mg g^{-1} . The adsorption kinetics of Zn^{2+} followed the pseudo-second order model and the Langmuir model. This work demonstrated that the BC-HAp nanocomposite had adequate properties and potential to be applied as an adsorbent for Zn^{2+} ions in wastewater.

Keywords: Bacterial cellulose. Hydroxyapatite. Adsorption. Zinc removal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Espécies químicas do zinco em função do pH.	23
Figura 2 - Apresentação esquemática dos mecanismos de formação de cristais de hidroxiapatita nas nanofibras CB.	34
Figura 3 - Estrutura da hidroxiapatita com Zn incorporado. Em (a) os átomos Ca1, Ca2, estão representados na cor amarela e azul; os átomos de O, H e Zn são mostrados como esferas vermelha, preta e verde, respectivamente. Os grupos fosfato são mostrados como tetraedro cinza. Em (b) mostra uma visão detalhada da coordenação local do Zn incorporada na estrutura do HAP.	36
Figura 4 - Moléculas de glicose unidas por ligações do tipo $\beta(1\rightarrow4)$ glicosídicas, formando o biopolímero celulose.	38
Figura 5 - Estrutura química da molécula de celulose, as linhas pontilhadas representam as ligações de hidrogênio intra e intermolecular.	39
Figura 6 - Fluxograma descritivo do planejamento experimental.	40
Figura 7 - Hidrogel de CB. Em (a) a membrana hidrogel produzida na superfície do meio de cultivo. Em (b) a membrana hidrogel purificada.	49
Figura 8 - Hidrogel de CB (ciclo 0) e do nanocompósito CB-HAp (ciclos 1, 2, 3, 4, 5) na forma de hidrogel e secos sob circulação de ar.	50
Figura 9 - Massa da membrana de CB e dos nanocompósitos CB-HAp secos.	51
Figura 10 - Micrografias de membrana de CB. Em (a) a superfície da membrana de CB, ampliação 20.000 \times . Em (b), (c) e (d) a vista do corte de uma membrana de CB, ampliações 3000 \times , 5000 \times e 10000 \times , respectivamente.	53
Figura 11 - Micrografias dos nanocompósitos CB-HAp, relativos aos ciclos 1, 2, 3, 4 e 5 respectivamente. Ampliações 3000 \times , 5000 \times e 10000 \times	54
Figura 12 - Micrografia obtidas do nanocompósito CB-HAp5. Aglomerados de nanoHAp conectados às nanofibras de CB. Ampliação 50000 \times	55
Figura 13 - Resultados da análise EDS. Gráficos do número de raios-X detectados em função de suas energias em amostras dos nanocompósitos CB-HAp.	57
Figura 14 - Espectro de FTIR-ATR de CB e dos nanocompósitos CB-HAp.	59

Figura 15 - Padrões de difração de raios-X de CB pura e do nanocompósito CB-HAp3 (três ciclos).	61
Figura 16 - Porosidade dos nanocompósitos CB-HAp1, CB-HAp2, CB-HAp3, CB-HAp4 e CB-HAp5.	62
Figura 17 - Efeito do tempo de contato sobre a capacidade de adsorção do zinco dos nanocompósitos CB-HAp.	65
Figura 18 - Efeito da temperatura sobre a capacidade de adsorção do zinco pelas nanocompósitos adsorventes, em diferentes concentrações iniciais do adsorvato, de acordo com dados experimentais e aplicadas ao modelo de Langmuir.	71
Figura 19 - Efeito da temperatura sobre a capacidade de adsorção do zinco pelas nanocompósitos adsorventes, em diferentes concentrações iniciais do adsorvato, de acordo com dados experimentais e aplicadas ao modelo de Freundlich.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Porcentagem de Ca e P nas amostras dos nanocompósitos CB-HAp antes do processo de adsorção.....	56
Tabela 2 - Vibrações típicas observadas em CB e nos nanocompósitos CBHAp1, CB-HAp2, CB-HAp3, CB-HAp4 e CB-HAp5.....	59
Tabela 3 - Parâmetros cinéticos para a adsorção de íons Zn^{2+} obtidos dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem.....	68
Tabela 4 - Parâmetros dos modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich aplicados aos dados experimentais de adsorção zinco pelos nanocompósitos CB-HAp1, CB-HAp2, CB-HAp3, CB-HAp4, CB-HAp5.....	73
Tabela 5 - Comparação da capacidade de adsorção para Zn^{2+} para diferentes adsorventes.....	75
Tabela 6 - Simulação da aplicação dos nanocompósitos CB-HAp em valores de zinco de efluentes reais gerados por uma indústria de galvanoplastia.....	76
Tabela 7 - Análise ICP das soluções de zinco após ensaios cinéticos de adsorção dos nanocompósitos CB-HAp1, CB-HAp2, CB-HAp3, CB-HAp4 e CB-HAp5. Os valores representam a média de triplicatas.....	77
Tabela 8 - Análise ICP de soluções de zinco após ensaios de isothermas de adsorção usando os nanocompósitos CB-HAp1, CB-HAp2, CB-HAp3, CB-HAp4, CB-HAp5, a 25 °C.....	77
Tabela 9 - Análise ICP das soluções de zinco após ensaios de adsorção pelos nanocompósitos CB-HAp1, CB-HAp2, CB-HAp3, CB-HAp4, CB-HAp5, a 35 °C.....	78
Tabela 10 - Análise ICP das soluções de zinco após ensaios de isothermas de adsorção pelo CB-0 e nanocompósitos CB-HAp1, CB-HAp2, CB-HAp3, CB-HAp4, CB-HAp5, a 55 °C.....	79
Tabela 11 - Análises EDX em amostra do nanocompósito CB-HAp3.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CB	Celulose bacteriana
CHA	Hidroxiapatita de cálcio
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DFT	Teóricos em função de densidade
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
EDTA	Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético
EDX	Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
HAp	Hidroxiapatita
ICP-AES	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução com Emissão de Campo
MFC	Nanocelulose microfibilada
SBF	Simulated body fluid
XAE	Espectroscopia de absorção de raios-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS.....	17
1.1.1	Objetivo Geral.....	17
1.1.2	Objetivos Específicos.....	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	POLUIÇÃO POR METAIS PESADOS.....	18
2.1.1	Zinco.....	21
2.2	REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTE	23
2.3	ADSORÇÃO	26
2.3.1	Cinética de adsorção	27
2.3.1.1	Modelo de pseudoprimeira ordem.....	27
2.3.1.2	Modelo de pseudosegunda ordem	28
2.3.2	Isotermas de adsorção.....	29
2.3.2.1	Isoterma de Langmuir	29
2.3.2.2	Isoterma de Freundlich.....	30
2.4	ADSORVENTES	31
2.4.1	Hidroxiapatita	32
2.4.2	Biopolímeros	37
2.4.2.1	Celulose.....	38
2.4.2.2	Celulose bacteriana	38
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	PRODUÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE	41
3.1.1	Produção de Membrana de Celulose Bacteriana.....	41
3.1.2	Preparação do Nanocompósito CB-HAp.....	42
3.2	CARACTERIZAÇÃO.....	42

3.2.1	Morfologia e Microestrutura	43
3.2.2	Composição Química.....	43
3.2.3	Grupos Funcionais e Ligações Químicas	43
3.2.4	Estrutura Cristalina	44
3.2.5	Porosidade.....	44
3.3	CAPACIDADE DE ADSORÇÃO.....	45
3.3.1	Cinética de Adsorção de Íons de Zinco	45
3.3.2	Isotermas de Adsorção.....	46
3.3.3	Análise de ICP-AES - Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado	47
3.3.4	Análise de Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX)	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1	PRODUÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE	48
4.1.1	Produção de Hidrogel de Celulose Bacteriana	48
4.1.2	Preparação do Nanocompósito CB-HAp.....	49
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	51
4.2.1	Análise Morfológica e Microestrutural.....	51
4.2.2	Análise da Composição Química	56
4.2.3	Análise das Características Estruturais e Ligações Químicas	58
4.2.4	Análise da Estrutura Cristalina.....	60
4.2.5	Porosidade.....	61
4.3	AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO	63
4.3.1	Ensaio Cinéticos de Adsorção	63
4.3.2	Isotermas de Adsorção.....	69
4.3.3	Comparação da adsorção de zinco para diferentes adsorventes	74
4.3.4	Simulação da aplicação dos nanocompósitos CB-HAp em efluentes reais.	75

4.3.5	Análises Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)	76
4.3.6	Análises EDX.....	79
5	CONCLUSÕES	81
6	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	83

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos principais problemas relacionado à poluição ambiental é a contaminação de recursos hídricos por metais pesados; que em altas concentrações podem ser nocivos para o homem e demais seres de vida aquática. Uma das causas desta contaminação ocorre pelo lançamento no meio ambiente de efluentes industriais; que apresentam elevados níveis de metais. Geralmente estes efluentes não foram adequadamente tratados; devido às dificuldades operacionais das técnicas convencionais aplicadas na remoção dos metais. O zinco é considerado um elemento essencial à nutrição e metabolismo dos seres humanos e os efeitos da ingestão de doses elevadas estão relacionadas à deficiência na absorção de cobre, pelo organismo e alterações nas atividades linfáticas, interferindo na imunidade (PLUM et al., 2010).

Os processos de galvanização, que consistem na aplicação de camadas metálicas sobre uma peça geram grandes volumes de efluentes líquidos. Este resíduo é oriundo do descarte dos banhos saturados e das águas de lavagem, que possuem elevada carga de toxicidade devido à presença de metais (cromo, cobre, zinco, níquel, cádmio e chumbo). Estes efluentes requerem processos de tratamento eficientes para alcançar os níveis de concentração e parâmetros estabelecidos pela legislação ambiental.

Os métodos disponíveis para tratamento de efluentes com metais pesados são os processos de precipitação química, troca iônica, osmose reversa e adsorção (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003 apud PICHINELLI, 2015), sendo a precipitação química dos metais na forma de hidróxidos, a técnica mais comumente empregada. Um dos principais fatores que influenciam a precipitação química é o pH, pois controla o potencial de solubilidade dos metais. Metais como o zinco apresentam um ponto de mínima solubilidade numa faixa de pH 9,0 e 9,5, e precipitando em valores na faixa de 8,0 a 8,5. Outros metais como níquel e cádmio precipitam em valores de pH entre 10 e 11 (CAVALCANTI, 2012).

Diante de algumas limitações apresentadas por estes dois métodos e pela busca de alternativas para a remoção de metais de efluentes industriais, a adsorção vem sendo uma técnica de crescente aplicação.

A adsorção é um processo de transferência de massa que envolve o acúmulo de substâncias na interface de duas fases, como interfaces líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido ou líquido-sólido. A substância adsorvida é denominada de adsorvato e a superfície onde ocorre a adsorção é denominada de adsorvente (GISI et al. 2016). Os processos de adsorção se destacam como uma alternativa econômica e eficiente, em especial se o adsorvente for de baixo custo, de fácil obtenção e ecologicamente amigável (KHULBE; MATSUURA, 2018). Os estudos de equilíbrio da cinética e das isotermas de adsorção são importantes para determinar a eficácia do processo.

Novos materiais adsorventes com melhor desempenho de adsorção e mais sustentáveis estão sendo pesquisados e desenvolvidos. Polissacarídeos nanoestruturados, como a celulose, podem ser modificados com a inserção de outros grupos funcionais, como hidroxilas (OH⁻), servindo assim como um *template* para a síntese de outros materiais, como a hidroxiapatita (HOKKANEN et al., 2016).

Estudos em aplicações na área ambiental apontam a utilização de hidroxiapatita como um material que possui alta capacidade de remoção de metais pesados presentes na água e efluentes industriais (ICONARU et al., 2018; ZENG et al., 2018; HOKKANEN et al., 2016; NISHIYAMA et al., 2016; SIMONESCU et al., 2016; JOSHI, 2014; SKWAREK, 2014). Os estudos apontam que a adsorção pode ocorrer por diferentes reações como troca iônica, complexação de superfície com grupos fosfatos, cálcio e hidroxila, ou ainda por coprecipitação de novas fases parcialmente solúveis.

Neste contexto, este trabalho tem por objetivo principal desenvolver um material adsorvente constituído de celulose bacteriana e hidroxiapatita, visando sua aplicação para a remoção de metais pesados de efluentes industriais, em especial íons de zinco.

1.1 OBJETIVOS

Nas seções a seguir estão descritos o objetivo geral e os objetivos específicos dessa pesquisa.

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver um material adsorvente constituído de celulose bacteriana e hidroxiapatita para a remoção de íons de zinco de efluentes industriais

1.1.2 Objetivos Específicos

Entre os objetivos específicos deste trabalho pretende-se:

- a) Produzir um material adsorvente constituído de celulose bacteriana e hidroxiapatita, através da síntese biomimética da hidroxiapatita nas nanofibras de celulose bacteriana;
- b) Caracterizar físico-quimicamente e morfologicamente o material obtido para conhecer e compreender a influência da estrutura e composição do material no processo de adsorção;
- c) Avaliar a capacidade do material adsorvente para remoção de íons de zinco de soluções aquosas, através das curvas cinéticas e das isotermas de adsorção.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Muitos estudos apresentam a aplicação de compósitos nas áreas de engenharia ambiental para melhoria dos controles das atividades geradoras de resíduos e efluentes. Entre estes, cita-se o uso de compostos como a hidroxiapatita em combinação com outros materiais, formando um compósito adsorvente de metais pesados de águas e efluentes industriais (ICONARU et al., 2018; HOKKANEN et al., 2016; NISHIYAMA et al., 2016; SIMONESCU et al., 2016; SKWAREK, 2014).

O atendimento aos parâmetros legais das concentrações de metais pesados, como o zinco (Resolução CONAMA 430/2011), presentes nos efluentes gerados pelos processos de galvanoplastia e as dificuldades operacionais das técnicas convencionais de remoção dos metais aplicadas nas estações de tratamento de efluentes foram considerados como os fatores relevantes deste trabalho de pesquisa.

A pesquisa e desenvolvimento de novos materiais como alternativa para o tratamento de efluentes é de grande interesse para a área de engenharia e de processos industriais, que buscam um melhor desempenho operacional, aliado à viabilidade econômica, contribuindo para a garantia da qualidade dos recursos hídricos e a prevenção da poluição ambiental.

2.1 POLUIÇÃO POR METAIS PESADOS

A questão mais premente atualmente é o aumento de locais contaminados, tanto em número quanto em área, resultado do rápido crescimento das atividades industriais que levaram a danos ao ecossistema devido à excessiva poluição. Além disso, muitas indústrias têm o potencial de poluir os recursos hídricos com diferentes resíduos, tais como compostos orgânicos e inorgânicos e metais.

Poluição ambiental, particularmente de metais pesados e íons nas águas residuais, é mais um dos problemas do mundo industrializado. A água é considerada poluída quando apresenta baixo índice de oxigênio ou substâncias tóxicas a outros seres de vida aquática. Os metais pesados são os principais poluentes das águas marinhas, terrestres, águas residuais industriais e até mesmo águas tratadas; devido sua toxicidade. Os metais pesados, devido a sua toxicidade, possuem alta densidade quando comparados a outros metais mais leves, como por exemplo, o alumínio e o magnésio (CAVALCANTI, 2012).

A toxicidade dos metais pesados em seres humanos ocorre devido à afinidade dos cátions metálicos pelo enxofre que está presente nas enzimas que controlam a velocidade das reações metabólicas do organismo. Além disso, os metais pesados apresentam grande risco ambiental, pois se fixam em solos e sedimentos, além de contaminar a fauna aquática por meio da bioconcentração (CAVALCANTI, 2012).

Os principais metais tóxicos são: prata (Ag), arsênio (As), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), mercúrio (Hg), níquel (Ni), chumbo (Pb), antimônio (Sb), selênio (Se), ferro (Fe) e zinco (Zn). Dentre eles, o arsênio, cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio, níquel e zinco são também metais listados como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - EPA (NUNES, 2012).

A dissolução de metais na água ocorre de forma natural quando há o contato com rochas e com o solo. Os metais estão presentes nas águas naturais em baixas concentrações e nestes níveis não apresentam riscos à saúde. Metais como cobre e zinco são necessários para catalisar ações enzimáticas do organismo (CAVALCANTI, 2012).

Do ponto de vista ambiental, o metal pesado pode ser definido como aquele elemento químico que, em determinadas concentrações e dependendo do tempo de exposição a ele, oferece risco à saúde e ao ambiente, prejudicando a atividade dos organismos vivos. O grau de toxicidade dos metais depende do grau de oxidação do íon metálico e da forma na qual se encontra no meio, sendo que a forma iônica do metal é a mais tóxica (NUNES, 2012).

Quando presentes nos efluentes industriais, os metais devem ser removidos antes da etapa de tratamento biológico para não inibir a ação dos microrganismos deste meio, prejudicando a eficiência do tratamento, principalmente se estes metais estiverem dissolvidos (CAVALCANTI, 2012; NUNES, 2012)

As atividades industriais mais comuns geradoras de efluentes e lodos contendo metais pesados são as indústrias de galvanoplastia. Outros processos geradores de metais seriam as decapagens, anodizações, fabricação de circuitos impressos e os catalisadores de indústrias químicas e petroquímicas (CAVALCANTI, 2012).

A galvanoplastia pode ser descrita como o processo de depositar diversas camadas metálicas sobre um objeto através da aplicação dos princípios fundamentais que regem o fenômeno da eletrólise, como reações de oxidação e redução. Esta técnica de revestimento ocorre por processos químicos e eletrolíticos em superfícies metálicas, plásticas ou em borrachas, com a finalidade de proteção contra a corrosão, aumento de espessura e dureza (recobrimento de finas camadas em metais mais fracos), para a melhoria da aparência da peça ou objetos; com função decorativa ou embelezamento (VALENZUELA, 2008). A galvanização consiste em revestir de zinco a superfície do aço, servindo como um método de proteção contra a corrosão.

Os efluentes gerados pela galvanoplastia ou eletrodeposição são prejudiciais aos corpos hídricos em que serão lançados devido à presença de metais tóxicos (cromo hexavalente, cádmio, cobre, zinco, níquel), cianetos, sulfuretos e fluoretos, e também pela condição de alcalinidade (pH acima de 10) e/ou acidez (pH abaixo de 2), provenientes das etapas de desengraxe e decapagem (VALENZUELA, 2008).

A atividade de galvanoplastia é considerada crítica ambientalmente pelo elevado consumo de água pela utilização de produtos químicos, sendo necessário que se tomem medidas de prevenção e controle para que não ocorra contaminação ambiental pelo descarte dos efluentes gerados.

No âmbito jurídico federal, a legislação ambiental Resolução Conama n. 430 publicada em 2011 (complementa e altera a Resolução Conama n.357/2005) dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores. Em seu Art. 3º determina que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos na referida Resolução e em outras normas aplicáveis (BRASIL, 2011).

2.1.1 Zinco

O zinco é um elemento químico com simbologia Zn, número atômico 30 e massa atômica 65,38 u. Classificado na tabela periódica como um metal de transição, o zinco se apresenta na forma sólida em temperatura ambiente (PUBCHEM, 2004).

O zinco está presente naturalmente em rochas e sedimentos, nas águas naturais, superficiais e subterrâneas. Muitos sais de zinco como cloreto de zinco e sulfato de zinco são muito solúveis em água e por isso são de fácil ocorrência em efluentes industriais (CAVALCANTI, 2012). Alguns estudos descrevem a presença de zinco nos sistemas de drenagem pluviais devido à ação da corrosão de estruturas de aço galvanizado em regiões de clima muito úmido ou regiões costeiras marinhas, onde fatores ambientais como chuvas e condensações na superfície de materiais zincados, alterações na acidez atmosférica, presença de íons cloreto e SO₂, podem promover a dissolução do zinco e seu escoamento para os sistemas naturais (solo e água). Apesar de ser um elemento essencial para muitas formas de vida, sua presença a longo prazo e em altas concentrações pode danificar o meio ambiente (VELEVA et al., 2010).

O zinco é empregado nas indústrias galvânicas, de pigmentos para tintas e corantes, cosméticos, produtos farmacêuticos e inseticidas (VALENZUELA, 2008). Esta variedade de aplicações do zinco, principalmente na indústria do aço é devida ao

seu potencial mais negativo do que o do aço carbono, sendo também relativamente resistente à corrosão quando em ambientes de pH neutro (VELEVA et al., 2010).

São conhecidos os efeitos tóxicos letais do zinco em peixes e algas. Nos peixes forma compostos nas mucosas das guelras mesmo estando presente em baixas concentrações (VALENZUELA, 2008; CAVALCANTI, 2012).

O zinco em reduzidas concentrações é essencial ao organismo dos seres humanos e não causa efeitos nocivos, sendo considerado um oligoelemento essencial e necessário à nutrição humana, desempenhando funções metabólicas e de formação de enzimas vitais. A exposição a altas doses de zinco que possam vir a causar uma intoxicação aguda é um evento raro. Os sintomas associados a níveis de zinco em excesso para a saúde humana são a deficiência na absorção de cobre, alterações nas funções linfáticas, relacionadas a imunidade, e distúrbios gastrintestinais. A deficiência de zinco no organismo humano causa um impacto mais prejudicial à saúde, como distúrbios de crescimento, desenvolvimento e imunidade (PLUM et al., 2010).

Em concentração acima do limite estabelecido em legislação, que é de 5,0 mg L⁻¹, o zinco é tóxico, conferindo sabor à água (DELIYANNI et al., 2007 apud PEREIRA, 2008).

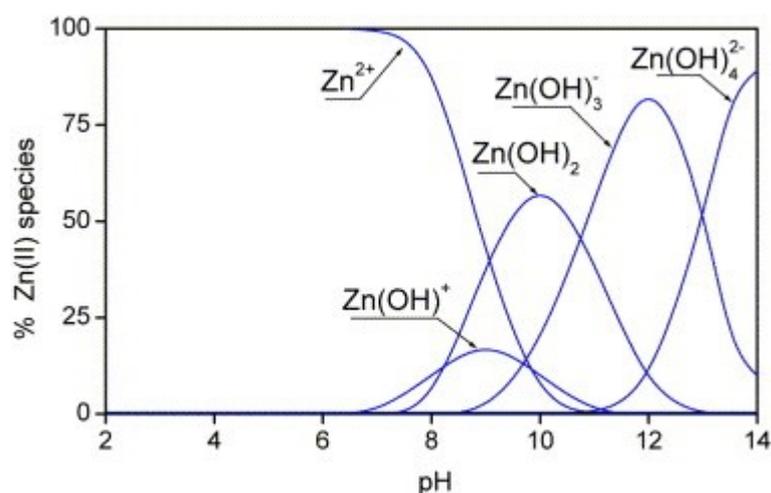
O zinco é um dos metais mais utilizados em galvanoplastia para proteção anticorrosão e acabamento em peças metálicas (SENTHILKUMAR et al., 2006 apud PEREIRA, 2008). A comercialização do zinco correspondeu a 15% do total da produção no ano de 2009, entre os minérios não ferrosos, sendo a principal aplicação como aço galvanizado para as indústrias do ramo da construção civil e automobilística (IBRAM, 2015).

As soluções que apresentam zinco em sua composição são as geradas nos processos de deposição de zinco através dos banhos ácidos ou alcalinos da etapa de tratamento, e as águas de lavagem da etapa de pós-tratamento (PEREIRA, 2008).

Os metais apresentam comportamentos distintos de acordo com o pH da solução na qual se encontram. O zinco possui um ponto de mínima solubilidade na faixa de pH entre 8,0 e 8,5 (CAVALCANTI, 2012).

A Figura 1 demonstra que o zinco presente em solução aquosa é principalmente presente na forma de íons Zn^{2+} até pH 7. A espécie química na forma de $Zn(OH)^+$ aparece na faixa de pH de 7 a 11, enquanto as partículas neutras de $Zn(OH)_2$ tendem a precipitar em pH 7,5 e tornarem-se predominantes em pH 10. As espécies carregadas negativamente $Zn(OH)_3^-$ e $Zn(OH)_4^{2-}$ predominam em pH > 12 (SHEHA, 2007).

Figura 1 - Espécies químicas do zinco em função do pH.



Fonte: Sheha (2007), com permissão.

2.2 REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES

Os metais pesados presentes nos efluentes industriais devem ser removidos antes da etapa de tratamento biológico, uma vez que sua toxicidade pode inibir a ação dos microrganismos responsáveis pela oxidação da matéria orgânica e antes do lançamento deste efluente no corpo hídrico (NUNES, 2012).

As principais técnicas de tratamento de efluentes utilizadas para remoção de metais pesados são a precipitação química, a troca iônica, a osmose reversa, evaporação, a separação por membranas e a adsorção. Mas a maioria destes métodos apresenta limitações operacionais, com baixa porcentagem de remoção e ineficácia

para remoção dos metais em concentrações mais elevadas (HOKKANEN et al., 2016; TCHOBANOGLOUS et al., 2003 apud PICHINELLI, 2015).

Para a remoção da maioria dos metais solúveis nos efluentes, a precipitação química é o processo mais comumente empregado. Os íons metálicos solúveis dissolvidos nos efluentes têm a solubilidade diminuída por meio da alteração do equilíbrio químico com a adição de um produto químico (coagulante), que ao reagir com os metais em solução formam hidróxidos (OH^-) ou sulfetos (S^{2-}), formando precipitados. Para ocorrência da precipitação contribuem dois fatores: a concentração do metal na solução e o pH (CAVALCANTI, 2012).

A precipitação química de metais como cobre, zinco, cádmio e níquel, na forma de hidróxidos, ocorre por ajustes do pH do efluente para faixas de 8,5 a 9,0. Cada metal possui um pH ótimo de insolubilidade (CAVALCANTI, 2012).

Na precipitação química pode ocorrer a situação dos metais manterem-se solúveis mesmo estando na faixa de pH requerida para precipitação de seus hidróxidos, pois encontram-se complexados por ligantes como cianeto, fazendo com que não se alcancem os níveis permitidos para descarte do efluente tratado (CAVALCANTI, 2012).

A troca iônica é uma reação química na qual o íon de uma solução com determinada carga (cátions ou ânions) são trocados com o íon de um meio estacionário, em geral uma resina. As resinas são presas em colunas através das quais passa a solução (CAVALCANTI, 2012).

As resinas são classificadas como catiônicas (fortemente e fracamente ácidas) ou aniônicas (fortemente ou fracamente básicas). Em efluentes de galvanoplastia, a aplicação de resinas catiônicas propicia a troca dos íons de hidrogênio (H^+) por íons metálicos positivos. Conseqüentemente, a resina anexa os íons metálicos e a solução incorpora os íons H^+ por adsorção. Resinas aniônicas trocam os íons hidroxila por íons negativos como cromatos, sulfatos, cloretos e cianetos. A escolha da resina para uma aplicação particular dependerá do íon ou íons que serão removidos (CAVALCANTI, 2012).

As resinas de troca iônica consistem em matriz polimérica e de alguns grupos funcionais fixados à matriz (matriz de poliestireno em matriz poliacrílica) (CAVALCANTI, 2012).

As limitações do tratamento de efluentes através de troca iônica são a necessidade de um tratamento prévio do efluente, como a filtração ou aplicação de carvão ativado para remoção de matéria orgânica e sólidos em suspensão, para evitar a colmatação dos poros da resina, a regeneração da resina e a necessidade de tratamento do líquido do efluente gerado na regeneração da resina (CAVALCANTI, 2012).

Na osmose, a água passa através de uma membrana semipermeável que bloqueia a passagem de sais ou outros solutos. Duas soluções com diferentes concentrações salinas, que estão separadas pela membrana semipermeável, quando atingem o equilíbrio, tendem a ter a mesma concentração de contaminantes. Isto devido à migração que ocorre de forma natural, por pressão osmótica, da água pura em direção à água salina, para que elas se misturem e passem a ter concentrações iguais de sais. Na osmose reversa ocorre o fenômeno contrário – para que ela ocorra é necessário impor uma pressão superior à pressão osmótica sobre a solução mais concentrada, para que ela seja forçada a passar pela membrana em direção à solução menos concentrada (CAVALCANTI, 2012).

Mundialmente, a osmose reversa é usada principalmente para dessalinização. Os principais materiais utilizados na fabricação das membranas semipermeáveis são a poliamida, acetato de celulose e náilon. Não se consegue separar totalmente os sólidos dissolvidos devido ao tamanho e à carga dos íons, como por exemplo, íons metálicos maiores e de altíssima carga positiva, como Ni^{2+} e o Zn^{2+} , não atravessam a membrana com facilidade (CAVALCANTI, 2012).

Os processos de adsorção se destacam como uma alternativa econômica e eficiente, em especial se o adsorvente for de baixo custo, de fácil obtenção e ecologicamente amigável (HOKKANEN et al. 2016, KHULBE; MATSUURA, 2018).

2.3 ADSORÇÃO

A adsorção é uma das técnicas mais efetivas no tratamento de águas e águas residuárias. Este processo é empregado nas indústrias para reduzir os níveis de compostos nocivos ao meio ambiente dos seus efluentes (AMARASINGHE e WILLIAMS, 2007).

A adsorção é um processo de transferência de massa que envolve o acúmulo de substâncias na interface de duas fases, como líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido ou líquido-sólido. A substância adsorvida é denominada de adsorvato e a superfície onde ocorre a adsorção é denominada de adsorvente (GISI et al. 2016).

As propriedades dos adsorvato e adsorventes são bastante específicas e dependem de seus constituintes. As substâncias do adsorvato são adsorvidos na superfície do adsorvente pela ação de dois tipos de adsorção: fisiosorção (física) e a quimiosorção (química), podendo ocorrer os dois tipos ao mesmo tempo (NASCIMENTO et al., 2014).

A fisiosorção corresponde a interações intermoleculares entre a partícula e os átomos superficiais; ocorrendo por forças de atração, chamadas dipolo permanente ou induzido ou forças de Van der Waals, que tornam as moléculas fisicamente presas ao adsorvente. Essas interações são fracas, porém duradouras, sendo exotérmicas e reversíveis. O equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa (NASCIMENTO et al., 2014).

A quimiosorção (química) envolve fortes interações e ligações covalentes como, por exemplo, quando gases entram em contato com superfícies metálicas limpas. Este fenômeno envolve uma modificação ou deformação parcial dos orbitais atômicos, sendo exotérmico, e irreversível (NASCIMENTO et al., 2014). Geralmente a adsorção química é a técnica mais utilizada para a remoção de íons de metais pesados em solução aquosa, devido às forças de interação mais fortes e pela maior capacidade de adsorção. Além disso, os grupos funcionais na superfície dos adsorventes fornecem

interações significativas com metais pesados, resultando na separação adsortiva de metais pesados da água (KHULBE; MATSUURA, 2018).

2.3.1 Cinética de adsorção

Os estudos de equilíbrio de adsorção são importantes para determinar a eficácia da adsorção. A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula. Modelos cinéticos têm sido desenvolvidos para testar os dados experimentais e selecionar as condições ótimas de uma futura aplicação do processo de remoção em escala industrial. As informações cinéticas permitem avaliar a velocidade de adsorção e o tempo necessário para remover os contaminantes, a quantidade adsorvida e o tempo de residência do adsorvato. Além disso, é necessário conhecer a taxa de adsorção para avaliar a capacidade de um adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). Para isso, foram sugeridos diversos modelos cinéticos. Os mais empregados são os apresentados a seguir.

Diversos modelos cinéticos têm sido sugeridos. Contudo, os modelos de pseudoprimeira ordem (LAGERGREN, 1898), e de pseudossegunda ordem (HO et al., 1996) tem sido utilizado para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorvato.

2.3.1.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

Um das primeiras equações estabelecidas para adsorção em superfícies sólidas em um sistema de adsorção sólido/líquido foi a equação cinética de Lagergren, 1898, também conhecida como equação cinética de pseudoprimeira ordem. O modelo de pseudoprimeira ordem pressupõe uma adsorção física como mecanismo

dominante (NASCIMENTO et al., 2014). A forma linear da equação da pseudoprimeira ordem é dada pela Equação 1.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t \quad (1)$$

onde,

q_e é a quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio (mg g^{-1}) (metal/adsorvente);

q_t é a quantidade de adsorvato retido no tempo (t) (mg g^{-1}) (metal/adsorvente);

t é o tempo de reação (min);

k_1 é a constante de velocidade da reação de pseudoprimeira ordem (min^{-1}). A

constante k_1 pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\log(q_e - q)$ versus t .

2.3.1.2 Modelo de pseudossegunda ordem

O modelo cinético de pseudossegunda ordem é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato (MOHAN et al., 2006). Este modelo também tem sido empregado para descrever muitos processos de absorção que envolvem um mecanismo químico, normalmente denominado quimiossorção (ZHANG et al., 2017). A Equação 2 representa o modelo linear de pseudossegunda ordem:

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

onde,

q_e é a quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio (mg g^{-1}) (metal/adsorvente);

q_t é a quantidade de adsorvato retido no tempo (t) (mg g^{-1}) (metal/adsorvente);

t é o tempo de reação (min);

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

A partir da reta do gráfico de t/q versus t , os valores das constantes k_2 e q_e podem ser calculados. A constante k_2 é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial h ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), para $t \rightarrow 0$, como mostra a Equação 3:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (3)$$

2.3.2 Isotermas de adsorção

2.3.2.1 Isoterma de Langmuir

Um dos modelos teóricos mais simples de isotermas de adsorção é o de Langmuir, que foi proposto para descrever a adsorção de gases sobre sólidos. Essa teoria afirma que há um constante bombardeamento de moléculas na superfície e uma correspondente evaporação (dessorção) das moléculas adsorvidas de forma a manter o equilíbrio. A teoria de Langmuir considera que a superfície do sólido (substrato) é coberta por muitos sítios de mesma energia, onde cada sítio é ocupado por uma molécula de adsorvato, as moléculas adsorvidas não interagem entre si (ausência de ligações intermoleculares laterais), a adsorção é completa quando há a formação de uma monocamada e a adsorção é um processo de equilíbrio dinâmico entre as moléculas adsorvidas (monocamada) e as moléculas livres (LANGMUIR, 1918 apud NASCIMENTO et al., 2014).

O modelo de Langmuir pode ser escrito na forma da Equação 4.

$$q_e = \frac{q_{max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (4)$$

onde as constantes $q_{m\acute{a}x}$ e k_L são determinadas da expressão linear representada pela Equação 5:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} k_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (5)$$

onde

C_e a concentração do adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg L^{-1}),

q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no tempo de equilíbrio (mg g^{-1})

$q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1}) e k_L (L mg^{-1}) são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e a energia de adsorção, respectivamente.

Um gráfico linear de C_e/q_e *versus* C_e confirmará a validade do modelo de Langmuir para o processo. A equação de reta obtida apresentará o coeficiente angular correspondente a $1/q_{\text{máx}}$ e coeficiente linear correspondente a $1/q_{\text{máx}} k_L$.

2.3.2.2 Isoterma de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Esse modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada. O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (FREUNDLICH, 1906 apud FEBRIANTO, 2009).

A isoterma de Freundlich corresponde a uma correlação logarítmica entre a entalpia de adsorção e a concentração do adsorvato. À medida que a adsorção acontece, a energia de adsorção diminui (FREUNDLICH, 1906). O modelo empírico de Freundlich é usado para descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas, que é representado pela seguinte Equação 6.

$$q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad (6)$$

onde,

C_e é a concentração do adsorvato adsorvido no tempo de equilíbrio (mg L^{-1});

q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no tempo de equilíbrio (mg g^{-1});

K_f e n são as constantes de Freundlich indicando a capacidade de adsorção e intensidade de adsorção, respectivamente. A intersecção e inclinação do gráfico linear de $\ln q_e$ vs $\ln C_e$ fornece os valores de K_f e n (ANIRUDHAN; RADHAKRISHNAN, 2007).

A forma linear da isoterma de Freundlich é mostrada na Equação 7.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

2.4 ADSORVENTES

O fenômeno de adsorção depende de um conhecimento prévio das características e propriedades físico-químicas do adsorvente; como área superficial, tamanho dos poros, densidade, grupos funcionais da superfície do adsorvente e hidrofobicidade, pois estas são fatores determinantes para a capacidade e taxa de adsorção (DOMINGUES, 2005 apud NASCIMENTO et al. 2014).

Os materiais adsorventes podem ser de origem mineral, orgânica ou biológica, sendo os mais comumente utilizados: carvão ativado, zeólitas, argilas, biomassa, resíduos industriais ou agrícolas e materiais poliméricos (resinas e polímeros hiperreticulados) (KHULBE; MATSUURA, 2018).

Pereira (2008) utilizou adsorvente a base de rejeitos de fibras vegetais (bagaço de cana de açúcar e serragem de madeira) modificadas quimicamente para remoção de íons de zinco de efluentes gerados no processo de galvanoplastia.

Pichinelli (2015) estudou o desempenho da lama vermelha natural e ativada como material adsorvente para remoção de níquel (II) e zinco (II) de soluções aquosas.

Alguns estudos relataram o uso de minerais fosfatados na remoção de metais pesados; citando a hidroxiapatita (HAp) como um material que apresentou resultados eficientes na remoção destes poluentes; devido sua alta afinidade por metais pesados,

baixa solubilidade em água, estabilidade e baixo custo (ICONARU et al., 2018; HOKKANEN et al., 2016; NISHIYAMA et al., 2016; SIMONESCU et al., 2016; JOSHI, 2014; SKWAREK, 2014;).

Zeng et al. (2018) estudaram um adsorvente contendo hidroxiapatita carbonatada obtida a partir de cascas de ovo, com silicone de baixo custo (Si-CHAP) produzido pela técnica de precipitação sonoquímica. A Si-CHAP foi usada na remoção de Zn^{+2} em soluções aquosas. Este estudo descreveu que sob condições otimizadas a eficiência de remoção de zinco poderia chegar a 96,2%.

Em um estudo apresentado por Sheha (2007) foram preparados adsorventes usando hidroxiapatita de cálcio (CaHAP) e hidroxiapatita de bário (BaHAP) pelo método úmido a partir de soluções aquosas com razão molar Ca/P igual a 1,67. O potencial destes adsorventes sintetizados na remoção de Zn^{2+} foi avaliado em reator contínuo sob diferentes condições experimentais e ambas as formas de HAp resultaram numa eficiência de remoção de 98% trabalhando com pH na faixa de 6-8.

Outros trabalhos utilizaram nanopartículas de HAp preparadas pelo método de precipitação química como adsorvente para os metais chumbo, cobre, cádmio e zinco. Os experimentos de adsorção foram realizados em lotes, com otimização dos parâmetros, como tempo de contato adsorvente-adsorvato, dosagem do adsorvente HAp, pH da concentração inicial, concentração das soluções de metais analisados e temperatura. Nos resultados deste estudo apresentado por Joshi (2014), analisando diferentes parâmetros do processo de adsorção evidenciou-se a seguinte tendência na capacidade de remoção entre os metais: Pb^{2+} (chumbo) > Cu^{2+} (cobre) > Cd^{2+} (cádmio) > Zn^{2+} (zinco).

2.4.1 Hidroxiapatita

A hidroxiapatita (HAp) sintetizada apresenta similaridade com a fase mineral da hidroxiapatita presente nos ossos e dentina do corpo humano, tanto na sua composição química e estrutural, quanto biológica. Este fator propicia sua escolha

como um dos principais materiais para reposição do tecido ósseo em aplicações biomédicas e odontológicas (CAMPBELL, 2003).

A HAp está presente nos ossos e dentes dos vertebrados como o principal componente inorgânico destes tecidos. Esta apatita biológica, representa 5% da massa do corpo humano de um adulto, sendo que deste percentual, 55% corresponde à composição dos ossos, 96% do esmalte dentário e 70% da dentina (GUASTALDI et al., 2010).

A fórmula química da HAp é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; sendo um fosfato de cálcio não estequiométrico e que apresenta um déficit de cálcio de até 10% em relação à hidroxiapatita estequiométrica (GOUVEIA, 2008).

A estrutura cristalina da HAp permite substituições catiônicas e aniônicas com facilidade; incorporando em sua estrutura metade dos elementos químicos. Os íons Ca^{2+} podem ser substituídos por um grande número de cátions metálicos como: K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} (GUASTALDI et al., 2010).

A HAp é considerada um biomaterial promissor para aplicações que envolvem a engenharia de tecidos, já que apresenta propriedades de biocompatibilidade e osteoindução excelentes (HUTCHENS, 2006).

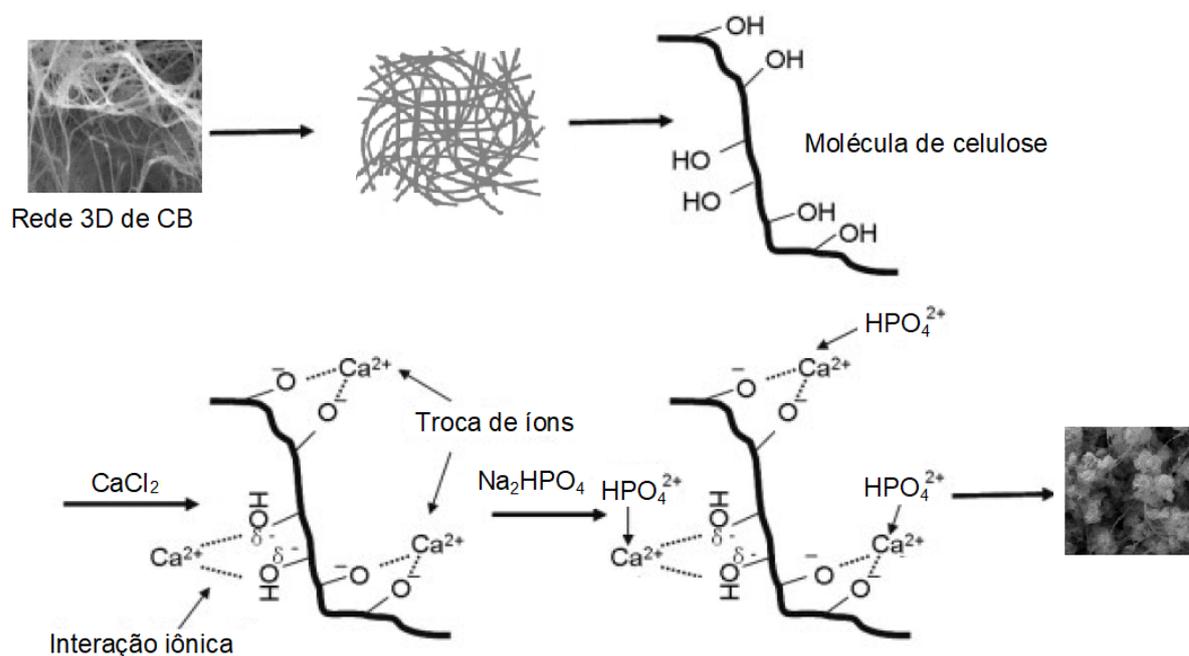
Como métodos de obtenção de recobrimentos de fosfato de cálcio podem ser citados: plasma spray, sol-gel, eletrólise e biomimético (GUASTALDI et al., 2010).

Este último método de biomineralização é o que mais se aproxima do processo natural e biológico de formação de apatita no organismo humano e dos animais; uma vez que mimetiza o processo de formação dos ossos e dentes através da utilização de uma solução de composição, pH e temperatura similares ao plasma sanguíneo denominada fluido corporal simulado (SBF) (GUASTALDI et al., 2010).

Hutchens et al. (2006), descrevem que a celulose sintetizada por micro-organismos como uma rede de nanofibras, que pode ser usada como um molde para a biomineralização da hidroxiapatita pelo método biomimético. Esse biocompósito apresentaria um elevado potencial para aplicações como biomaterial ortopédico.

A Figura 2 ilustra esquematicamente os mecanismos biomiméticos de deposição de cristais de hidroxiapatita na superfície das nanofibras da CB, que consistem na imersão de membranas de nanocelulose em soluções de CaCl_2 e Na_2HPO_4 alternadas, contendo íons de Ca^{2+} e HPO_4^{2-} , respectivamente, em pH, molaridade e temperatura específicas, permitindo a formação de nanocristais de hidroxiapatita (SHI et al., 2008).

Figura 2 - Apresentação esquemática dos mecanismos de formação de cristais de hidroxiapatita nas nanofibras CB.



Fonte: Modificado de Shi et al. (2008).

O interesse pelo uso de HAp como material adsorvente em processos industriais (tratamento de efluentes industriais e em solos contaminados) foi apresentado nos estudos de muitos autores, que motivados pela capacidade de adsorção da HAp e pelo tamanho nanométrico de seus cristais, aplicaram a HAp como material para remoção de cádmio de soluções aquosas (JEANJEAN et al., 1994). Esses autores concluíram que a HAp se mostrava como um material de valor promissor como adsorvente de metais em efluentes industriais e que outros estudos deveriam contribuir para encontrar as condições ideais para aplicação como adsorvente para os demais metais pesados que contaminam o meio ambiente. Krestou et al. (2004) documentaram em sua pesquisa a

afinidade da HAp pelo urânio, estudando o mecanismo que a HAp utiliza para a imobilização do urânio, quando aplicada para remoção deste metal em água subterrânea contaminada.

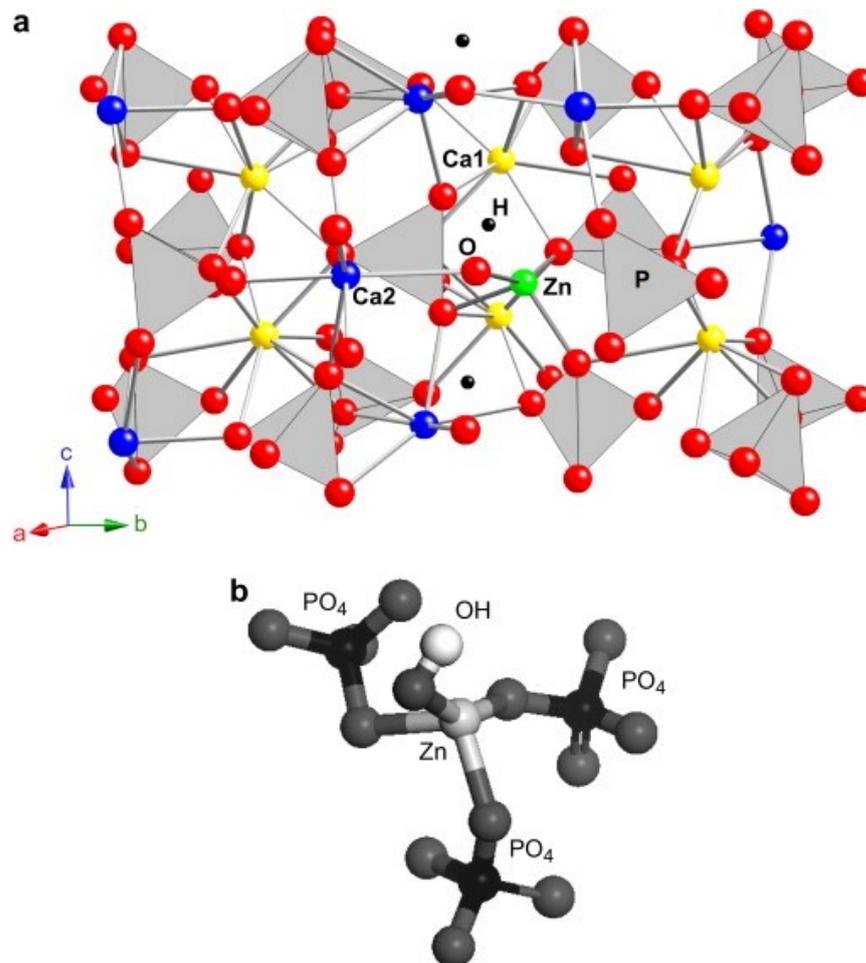
HOKKANEN et al. (2016) utilizaram nanocompósito CHA/MFC, nanocelulose microfibrilada (MFC) e hidroxiapatita de cálcio (CHA) para adsorção de Cr (VI) de soluções aquosas. As nanoestruturas da CHA interagem efetivamente com as estruturas de celulose o que resultando no aprimoramento das propriedades dos nanocompósitos; devido ao reduzido tamanho das partículas e elevada área superficial específica.

Estudos em aplicações na área ambiental apontam a utilização de hidroxiapatita como um material que possui alta capacidade de remoção de metais pesados presentes na água e efluentes industriais (ICONARU et al., 2018; ZENG et al., 2018; HOKKANEN et al., 2016; NISHIYAMA et al., 2016; SIMONESCU et al., 2016; JOSHI, 2014; SKWAREK, 2014). Os estudos apontam que a adsorção pode ocorrer por diferentes reações como troca iônica, complexação de superfície com grupos fosfatos, cálcio e hidroxila, ou ainda por coprecipitação de novas fases parcialmente solúveis.

Tang et al. (2009), examinaram a estrutura de coordenação do Zn incorporado em hidroxiapatita, através de uma modelagem teórica e de espectroscopia de absorção de raios X. Os cálculos teóricos em função de densidade (DFT) mostram que o Zn favorece o site Ca2 sobre o site Ca1 e favorece a coordenação tetraédrica. Os resultados da espectroscopia de absorção de raios-X (XAE) sugerem um ambiente de coordenação dominante para o Zn incorporado, e nenhuma evidência foi observada para outras fases contendo Zn. O ajuste da estrutura XAE das amostras sintéticas confirmou que o Zn ocorre na coordenação tetraédrica. Os resultados de XAE são consistentes com o modelo de DFT que indica o local de Ca2 mais preferido para a substituição de Zn. A Figura 3 mostra a estrutura da HAp com Zn incorporado. Na Figura 3(a) está representada a estrutura da HAp com suas ligações de Ca, P, O e H. Os átomos Ca1 e Ca2, estão representados na cor amarela e azul; os átomos de O, H e Zn são mostrados como esferas vermelha, preta e verde, respectivamente. Os grupos fosfato são

mostrados como tetraedro cinza. A Figura 3(b) mostra uma visão detalhada da coordenação local do Zn incorporada na estrutura do HAP.

Figura 3 - Estrutura da hidroxiapatita com Zn incorporado. (a) os átomos Ca1, Ca2, estão representados na cor amarela e azul; os átomos de O, H e Zn são mostrados como esferas vermelha, preta e verde, respectivamente. Os grupos fosfato são mostrados como tetraedro cinza. (b) mostra uma visão detalhada da coordenação local do Zn incorporada na estrutura do HAP.



Fonte: Tang et al. (2009), com permissão.

2.4.2 Biopolímeros

Biopolímeros são polímeros ou copolímeros sintetizados por organismos vivos, como o milho, a mandioca, a batata, a celulose, a quitina e a quitosana, entre outros. Já os polímeros sintéticos são produzidos pelo homem, derivados do petróleo, e, portanto, não são renováveis.

As fontes renováveis possuem um ciclo de vida mais curto quando comparadas às fontes fósseis. Além de outros fatores como os impactos ambientais da extração e refino de petróleo, a escassez deste recurso e o seu alto custo, são fatores que influenciam a busca pelo desenvolvimento e uso de biopolímeros (BRITO, 2011).

Outro fator que impulsiona o interesse pelos biopolímeros ou polímeros de origem natural é o aumento da consciência pela preservação ambiental e maior preocupação com a saúde, uma vez que os biopolímeros apresentam um potencial de degradabilidade natural no meio ambiente, como resultado da ação de microorganismos (bactérias, fungos e algas). Desta forma, torna-se mais fácil o descarte de materiais constituídos de biopolímeros, contribuindo para uma diminuição do impacto ambiental no descarte dos resíduos. Este seria um dos fatores de maior preocupação ambiental atualmente, o acúmulo de resíduos gerados pelo consumo de materiais produzidos com polímeros não biodegradáveis (BRITO, 2011).

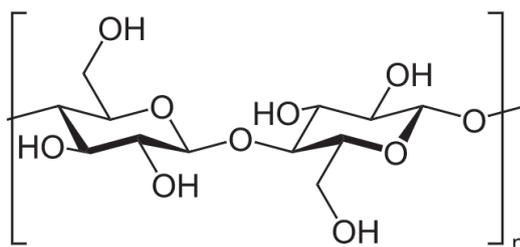
Muitos biopolímeros estão recebendo crescente interesse em pesquisa e exploração de suas propriedades ambientalmente corretas, como materiais nanoestruturados para adsorção de metais (O'CONNELL et al., 2008).

2.4.2.1 Celulose

A celulose é o polissacarídeo mais abundante da terra, barato e facilmente disponível. A celulose é sintetizada por plantas e por alguns microrganismos, tais como, fungos, algas e bactérias (MOON et al, 2011).

A celulose é um biopolímero que apresenta fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$. É um homopolímero linear não ramificado, formado por moléculas de glicose unidas por ligações do tipo $\beta(1 \rightarrow 4)$ glicosídicas (Figura 4). Cada resíduo de glicose está rotacionado aproximadamente 180° em relação ao resíduo vizinho. Celobiose é a unidade estrutural de repetição (CHAWLA et al., 2009).

Figura 4 - Moléculas de glicose unidas por ligações do tipo $\beta(1 \rightarrow 4)$ glicosídicas, formando o biopolímero celulose.



Fonte: Neurotiker, 2014 - Domínio público - disponível no repositório digital da Wikimedia Commons.

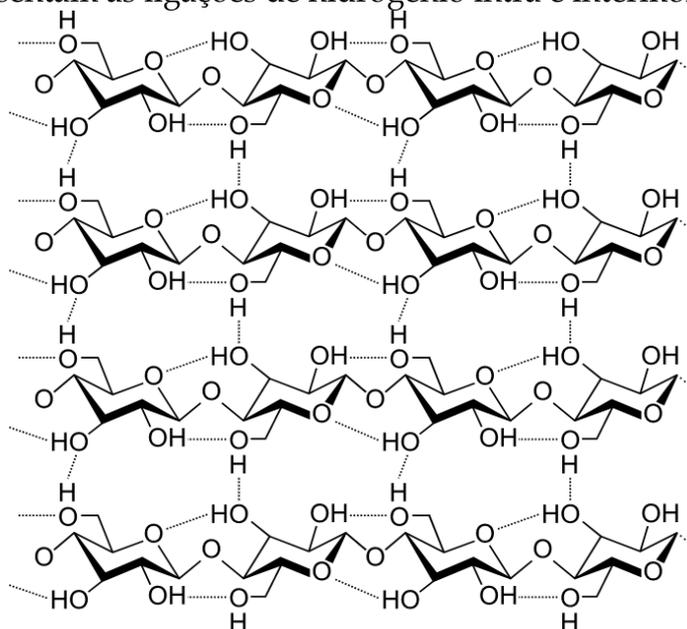
2.4.2.2 Celulose bacteriana

A biossíntese de celulose também pode ser realizada por diferentes tipos de bactérias, denominada de celulose bacteriana (CB) ou nanocelulose bacteriana (NCB), sendo que a celulose produzida por bactérias do gênero *Komagataeibacter* apresenta características especiais (KLEMM et al., 2006). Essas bactérias são estritamente aeróbicas, não patogênicas, Gram-negativas e utilizam diversas fontes de carbono presentes em seu meio de nutrição para o seu desenvolvimento. As moléculas de glicose são polimerizadas na membrana celular e excretadas para o meio de cultivo.

Desse modo, produzem extracelularmente grandes quantidades de celulose de um modo organizado, formando uma membrana gelatinosa na interface entre o ar e líquido do meio de cultivo. Esta membrana é constituída por nanofibras de celulose entrelaçadas, sendo que quando cultivadas estaticamente, adquirem o formato do frasco em que o inóculo é cultivado (CZAJA et al., 2006). Já em condições de cultivo agitado, o formato da massa gelatinosa pode variar, desde aglomerados de massas irregulares até esferas (CHAWLA et al., 2009; BRANDES, 2017).

A nanoestrutura da CB é única, caracterizada por uma elevada pureza, devido à ausência de lignina e hemicelulose. Possui elevada cristalinidade (60-90%), elevada resistência mecânica e estrutura em rede tridimensional (3D) constituída de nanofibras. Essas propriedades são resultantes das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares que mantêm as cadeias de celulose unidas (KLEMM et al., 2006). A CB tem uma elevada capacidade de absorver e reter água (mais de 90% de sua massa) (CZAJA et al., 2006). A Figura 5 apresenta a estrutura química da molécula de celulose e as ligações de hidrogênio intra e intermolecular formadas pelas cadeias de celulose.

Figura 5 - Estrutura química da molécula de celulose, as linhas pontilhadas representam as ligações de hidrogênio intra e intermolecular.



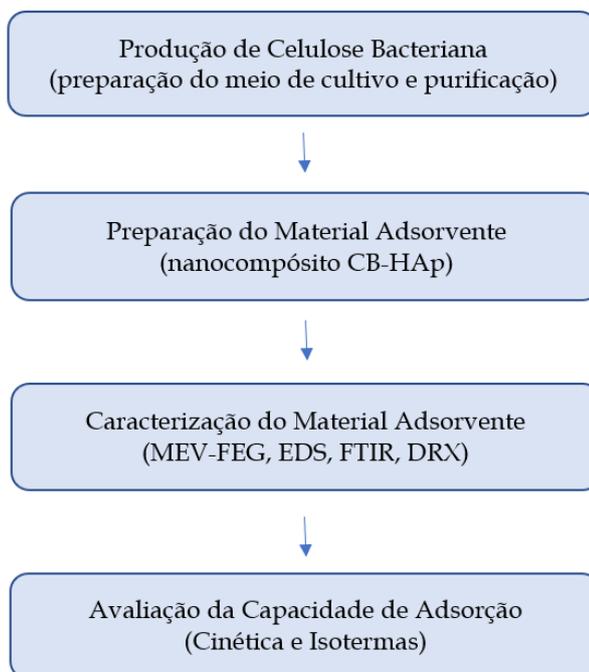
Fonte: Laghi (2013) - Domínio público - disponível no repositório digital da Wikimedia Commons.

A nanocelulose tem potencial para ser aplicada como nanomaterial, uma vez que é um polissacarídeo nanoestruturado; que pode ser adaptado com outros grupos funcionais; devido a seus grupos OH-, servindo como um template para a sintetização de outros materiais, como a hidroxiapatita (HOKKANEN et al., 2016). Esta combinação de dois ou mais materiais naturais tornou-se uma técnica cada vez mais interessante para o desenvolvimento de biomateriais, permitindo combinações de materiais com propriedades que não poderiam ser alcançadas utilizando um material individual.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção estão descritos os materiais, os métodos experimentais e as técnicas de análises que foram empregadas neste estudo. A Figura 5 apresenta o fluxograma do planejamento experimental realizado, apontando os processos e análises desenvolvidos em cada etapa do trabalho.

Figura 5 - Fluxograma descritivo do planejamento experimental.



Fonte: Autora (2019).

3.1 PRODUÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

3.1.1 Produção de Membrana de Celulose Bacteriana

A bactéria *Komagataeibacter hansenii*, linhagem ATCC 23769, obtida da "Coleção da Cultura Tropical (CCT)" (Fundação André Tosello), Campinas - SP, foi utilizada para a produção de celulose bacteriana (CB).

O meio de nutrientes para o cultivo do inóculo teve a seguinte composição: manitol (25 g L^{-1}), extrato de levedura ($5,0 \text{ g L}^{-1}$) e bactopectona ($3,0 \text{ g L}^{-1}$). Os reagentes foram diluídos em água destilada e o pH foi ajustado para 6,6 utilizando soluções de HCl 1 M e NaOH 1 M (Recouvreux et al., 2011). Na sequência a solução obtida foi esterilizada em autoclave a $121 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 20 minutos. O cultivo do inóculo foi realizado em frasco de Erlenmeyer de 125 mL contendo 30 mL de meio de cultura e 5% (v/v) de inóculo obtido de uma cultura estoque de *K. hansenii*. Os frascos foram mantidos a $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, em condições estáticas, durante três dias.

Para a produção de CB foi utilizada a seguinte composição de meio de cultivo: glicerol (20 g L^{-1}), bactopectona (3 g L^{-1}), extrato de levedura (5 g L^{-1}). Optou-se por usar glicerol como fonte de carbono por ser um subproduto da produção de biodiesel, obtendo-se assim um material com alto valor agregado. Os reagentes para o meio de cultivo foram diluídos em água destilada, o pH foi ajustado para 6,6 utilizando soluções de HCl 1M e NaOH 1 M e a solução foi esterilizada em autoclave a $121 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 20 minutos. Ao meio de cultivo estéril foram adicionados 20% (v/v) do inóculo previamente preparado. O cultivo foi mantido sob condições estáticas, a $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ em incubadora com controle de temperatura. Após dez dias de cultivo, a membrana hidrogel formada na superfície do meio de cultivo foi retirada, lavada com água destilada e submetida ao tratamento de purificação.

O tratamento de purificação consistiu na imersão do hidrogel de CB em uma solução de NaOH a 0,1 M, em banho-Maria a $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos, para remover resíduos bacterianos e do meio de cultivo. Após o tratamento de purificação o hidrogel

de CB foi lavado com água destilada até atingir pH neutro. Finalizando, o hidrogel de CB foi novamente lavado com água destilada e armazenado em solução de etanol 10%, em refrigerador, para uso futuro.

3.1.2 Preparação do Nanocompósito CB-HAp

Para produzir os nanocompósitos de CB-HAp foi utilizado o método biomimético de mineralização de acordo com a metodologia proposta por Hutchens et al. (2006). Para isso, amostras de hidrogel de CB (diâmetro 62,5 mm × espessura 1,45 mm) foram incubadas por 24 h, sob agitação de 130 rpm e temperatura de 25°C, em solução aquosa de cloreto de cálcio (CaCl_2 , 100 mM), com pH ajustado em 4,83. Subsequentemente, as amostras foram lavadas com água ultrapura novamente incubadas por mais 24 h, sob as mesmas condições, em solução de fosfato dissódico (Na_2HPO_4 , 60 mM) e pH em 8,36. Foram realizados cinco ciclos de incubação.

Para o ensaio de adsorção, as amostras de CB-HAp obtidas foram secas em estufa sob circulação de ar, a 30°C, até massa constante. Para as caracterizações as amostras foram liofilizadas a -55 °C (L101, LioTop, Liobras). Posteriormente à secagem as amostras dos nanocompósitos foram pesadas em balança analítica (marca Bel, precisão 0,0001 g).

3.2 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos materiais é de fundamental importância para definir seu comportamento. A caracterização dos materiais produzidos foi realizada em relação à sua microestrutura e morfologia utilizando microscopia eletrônica. A análise qualitativa e quantitativa da composição química foi realizada utilizando a espectroscopia de dispersão em energia. Para a determinação da composição estrutural e físico-química utilizou-se a espectroscopia de infravermelho com

transformada de Fourier. A estrutura cristalina foi avaliada através de difração de raios-X e a porosidade foi avaliada através do método de infiltração em etanol.

3.2.1 Morfologia e Microestrutura

A microestrutura e morfologia das amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. As visualizações das amostras foram realizadas em um microscópio JEOL JSM-6701F. As amostras liofilizadas foram fixadas sobre um suporte de alumínio e a superfície recoberta com uma camada de 30 nm de ouro, utilizando um metalizador Leica EM SCD 500.

3.2.2 Composição Química

A técnica de espectroscopia por dispersão em energia (EDS) é uma técnica de microanálise qualitativa e quantitativa que pode fornecer informações sobre a composição química de uma amostra. A EDS da marca Thermo Scientific, acoplada ao FEG, foi utilizada para a determinação da composição química das amostras dos materiais desenvolvidos neste trabalho.

3.2.3 Grupos Funcionais e Ligações Químicas

O ensaio por Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é usada para medir a capacidade que determinada substância tem para absorver, transmitir, ou refletir radiação infravermelha. A partir dos espectros pode-se interpretar os tipos de ligações químicas presentes através das bandas de transições. A FTIR foi realizada com o objetivo de fornecer evidências dos principais grupos funcionais presentes na estrutura dos materiais desenvolvidos, podendo identificar sua composição química. Para a análise FTIR as amostras secas foram analisadas em espectrômetro (Agilent Technologies, modelo Cary 600 Series FTIR Spectrometer), no

Laboratório Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. Os espectros no infravermelho foram obtidos na faixa de número de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} .

3.2.4 Estrutura Cristalina

A análise dos difratogramas de raios-X permite a identificação de planos de difração, tamanhos de cristais, cálculo da porcentagem de cristalinidade. Os ensaios foram realizados no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios-X da UFSC (LDRX-UFSC), com radiação $\text{CuK}\alpha$, para identificar as principais fases cristalinas das amostras de CB e do nanocompósito CB-HAp3 (três ciclos de deposição de HAp). Amostras foram colocadas sobre uma placa de alumínio e medidas com ângulo 2θ em relação à superfície da amostra, num intervalo de 5° a 40° , com variação de $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

3.2.5 Porosidade

A porosidade do nanocompósito CB-HAp foi medida através do método de infiltração de etanol, ou seja, pelo Princípio de Arquimedes, utilizando a norma ASTM C20-00 (ASTM, 2015). As amostras CB-HAp1, CB-HAp2, CB-HAp3, CB-HAp4 e CB-HAp5 foram pesadas em balança analítica (Shimadzu, AY220, precisão de quatro casas decimais) para obtenção do valor de massa inicial ou massa seca (m_s). Na sequência as amostras foram transferidas para um frasco de Erlenmeyer, adicionando o volume de 50 ml de álcool etílico (96°GL) e mantendo o mesmo sob vácuo por 20 minutos para esgotar as bolhas de ar. Após o excesso de água da superfície das amostras foi retirado suavemente utilizando um papel absorvente e imediatamente pesadas novamente para obtenção da massa saturada (m_{sat}). Os ensaios foram realizados em triplicata. A porosidade (Φ) dos nanocompósitos foi definida através do cálculo expresso pela Equação (8):

$$\Phi(\%) = \left(\frac{(m_{sat} - m_s) / \rho_{solvente}}{V_a} \right) 100 \quad (8)$$

onde,

$\Phi(\%)$ é a porosidade;

m_{sat} é a massa saturada da amostra (g);

m_d é a massa seca da amostra (g);

$\rho_{solvente}$ é a densidade do etanol (0,789 g/cm³);

V_a é o volume calculado através da geometria da amostra (cm³).

3.3 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO

3.3.1 Cinética de Adsorção de Íons de Zinco

Para o estudo cinético de adsorção de íons de Zinco (Zn²⁺) da solução aquosa foram realizados experimentos em batelada usando os nanocompósitos CB-HAp preparados. Para isto, 25 mg de cada nanocompósito CB-HAp em 150 mL de solução aquosa de zinco (concentração inicial 100 mg L⁻¹ concentração inicial), pH 6, foram adicionados em frascos de Erlenmeyer de 250 mL e o efeito do tempo de contato adsorvato-adsorvente na eficiência da adsorção Zn²⁺ foi avaliado. Os frascos foram agitados em um agitador orbital a 30 °C em velocidade de 150 rpm. Por um período de 270 minutos, a cada intervalo de 15 minutos, foram coletadas amostras da solução e a concentração dos íons Zn²⁺ na solução aquosa foi determinada via titulação complexométrica com EDTA e (0,008 mmol L⁻¹, pH 10), utilizando-se negro de eriocromo T como indicador. A quantidade adsorvida de íons de Zn²⁺, q (mg g⁻¹), foi calculada usando a Equação 9.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (9)$$

onde,

q_e é a capacidade de adsorção (mg g^{-1});

C_o é a concentração inicial de adsorvato (mg L^{-1});

C_e é concentração de adsorvato em equilíbrio (mg L^{-1});

V é volume da solução (L) e

m é a massa adsorvente (g).

Os resultados da capacidade de remoção de íons Zn^{2+} foram utilizados para determinar os mecanismos envolvidos no processo de adsorção do Zn^{2+} pelos nanocompósitos CB-HAp produzidos e os principais parâmetros que governam a cinética de adsorção. O modelo de pseudoprimera ordem (Equação 1) pressupõe uma adsorção física como mecanismo dominante e o modelo de pseudossegunda ordem (Equação 2 e Equação 3) supõe que a adsorção química é o mecanismo dominante. Os dois modelos foram utilizados no estudo cinético.

3.3.2 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção descrevem como o adsorvato interage com o adsorvente em função da temperatura. Neste estudo, foi realizada a análise matemática a partir dos modelos de isoterma de Langmuir (Equação 5) e de Freundlich (Equação 7).

Para os ensaios das isotermas de adsorção foram utilizadas quatro concentrações de adsorvato (íons Zn^{2+}), 25 mg L^{-1} , 50 mg L^{-1} , 100 mg L^{-1} e 200 mg L^{-1} , todas em pH 6 e preparadas a partir de uma concentração de 1000 mg L^{-1} de íons Zn^{2+} . A quantidade de adsorvente (CB-HAp) foi fixada em 10 mg. O adsorvato e o adsorvente foram colocados em frasco de Erlenmeyer de 125 ml sob agitação em agitador orbital (150 rpm) e em três temperaturas diferentes: 25, 35 e 55 °C. Após agitação no tempo de contato de 40 minutos de contato, em cada temperatura, foi determinada a concentração dos íons Zn^{2+} na solução aquosa por titulação complexométrica com EDTA. Os ensaios foram realizados em triplicata.

3.3.3 Análise de ICP-AES - Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado

As amostras das soluções aquosas após a realização dos ensaios de cinética e isotermas de adsorção foram analisadas em espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) (marca VARIAN RL VISTA) para identificação da quantidade de zinco e cálcio residuais presentes nestas amostras. Estas análises foram realizadas no Inova Laboratório e Engenharia (Joinville, SC).

3.3.4 Análise de Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX)

As amostras do nanocompósito CB-HAp3, após a realização dos ensaios de isotermas de adsorção, foram analisadas por EDX (marca SHIMADZU, 800 hs) para identificação do percentual de Zn, Ca e P presentes nestas amostras. Estas análises foram realizadas no Inova Laboratório e Engenharia (Joinville, SC).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste estudo. Primeiramente será abordada a produção do material adsorvente utilizando a síntese biomimética de HAp em celulose bacteriana obtendo o nanocompósitos CB-HAp. Na sequência a caracterização dos materiais produzidos antes do processo de adsorção será apresentada. Finalizando, a avaliação do nanocompósito CB-HAp como material adsorvente para adsorção de zinco de soluções aquosas, através de estudo cinético e de modelos de isothermas de adsorção será exposta.

4.1 PRODUÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

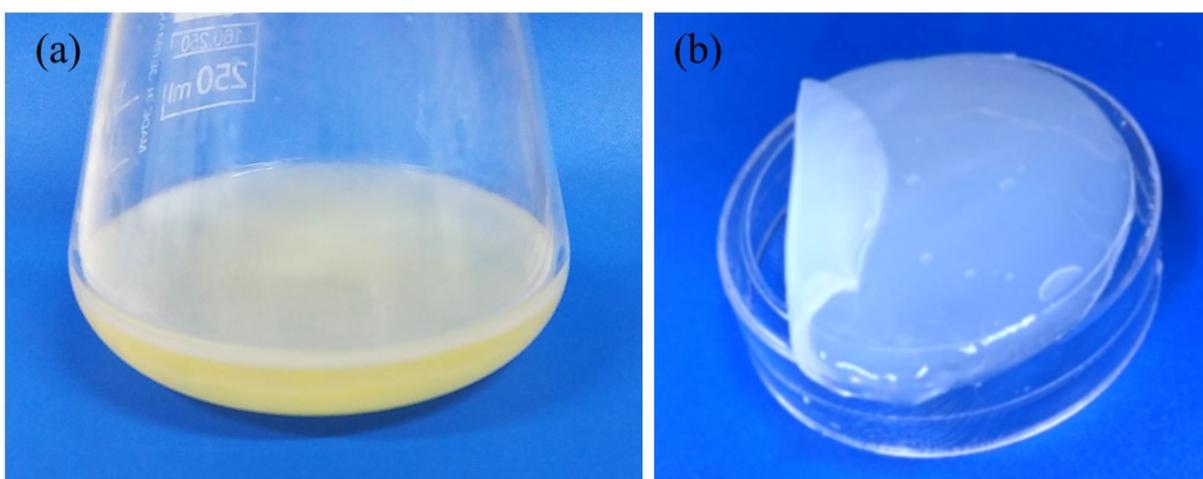
4.1.1 Produção de Hidrogel de Celulose Bacteriana

Hidrogel de CB foi sintetizado pela bactéria *K. hansenii*, na superfície do meio de cultura, em cultivo estático. A Figura 6 mostra o hidrogel produzido durante sete dias de cultivo da bactéria. No estado úmido, o hidrogel de CB, após o processo de purificação, se apresenta na forma de uma membrana transparente, homogênea e altamente resistente. As dimensões das membranas variam de acordo com o recipiente do cultivo da bactéria. Uma característica marcante da CB é a moldabilidade, pois adquire o formato do recipiente do cultivo da bactéria. A espessura média (24 unidades) das membranas produzidas foi de 1,45 mm e o diâmetro 62 mm.

Como pode ser observada na Figura 6(a), a celulose é sintetizada pelas bactérias na forma de um hidrogel que se desenvolve na superfície do meio de cultura. Esse mecanismo é uma estratégia de sobrevivência das bactérias, uma vez que elas são estritamente aeróbicas, possibilitando assim maior acesso ao oxigênio (CZAJA et al., 2006). O hidrogel de CB se forma devido à grande quantidade de água que interagem com as moléculas de celulose, através de ligações de hidrogênio com as hidroxilas (grupo OH⁻) livres na superfície da molécula de celulose - cada molécula de glicose da cadeia de celulose possui três hidroxilas livres (CHAWLA et al., 2009). A Figura 6(b)

apresenta a membrana hidrogel após ter sido submetida ao tratamento de purificação com uma solução NaOH 0,1 M. O processo de purificação visa à retirada de resíduos bacterianos e os contaminantes do meio de cultivo. Após esse processo o hidrogel de CB foi lavado com água destilada até atingir pH neutro. Finalizando a lavagem com água destilada o material foi armazenado em solução de etanol 10% (v/v), em refrigerador, para uso futuro.

Figura 6 - Hidrogel de CB. Em (a) a membrana hidrogel produzida na superfície do meio de cultivo. Em (b) a membrana hidrogel purificada.



Fonte: Autora (2019).

4.1.2 Preparação do Nanocompósito CB-HAp

O nanocompósito CB-HAp foi produzido utilizando o método biomimético de mineralização de acordo com a metodologia proposta por Hutchens et al. (2006). A Figura 8 apresenta imagens das amostras de CB e dos nanocompósitos de CB-HAp nos diferentes ciclos de deposição de HAp na superfície das nanofibras de CB, na forma de hidrogel e secos à 30 °C sob circulação de ar. A CB produzida pela bactéria *K. hansenii*, após o tratamento de purificação, se apresenta na forma de um hidrogel homogêneo, resistente, contendo aproximadamente 99% de água.

A Figura 8 (a) mostra os hidrogéis na forma natural hidrogel de CB pura (ciclo 0) e os nanocompósitos CB-HAp (ciclos 1, 2, 3, 4, 5) e a Figura 8 (b) mostra a membrana de CB pura (ciclo 0) e os nanocompósitos CB-HAp (ciclos 1, 2, 3, 4, 5) secos sob circulação de ar.

O processo de produção do nanocompósito CB-HAp consistiu na incubação de membranas de CB em solução aquosa de CaCl_2 durante 24 horas, e subsequentemente, em solução aquosa de Na_2HPO_4 , em pH e molaridade para cada incubação. Foram realizados cinco ciclos de incubação, mostrados na Figura 8. Como pode ser observado na Figura 8 (a) a estrutura gelatinosa e translúcida de CB pura tornou-se branca, opaca, e aparentemente mais rígida, após ter sido submetida ao tratamento de incorporação de HAp ao longo dos ciclos de deposição da HAp. A Figura 8 (b) mostra as amostras após serem secas à $30\text{ }^\circ\text{C}$ sob circulação de ar durante 24 horas.

Figura 7 - Hidrogel de CB (ciclo 0) e do nanocompósito CB-HAp (ciclos 1, 2, 3, 4, 5) na forma de hidrogel e secos sob circulação de ar.

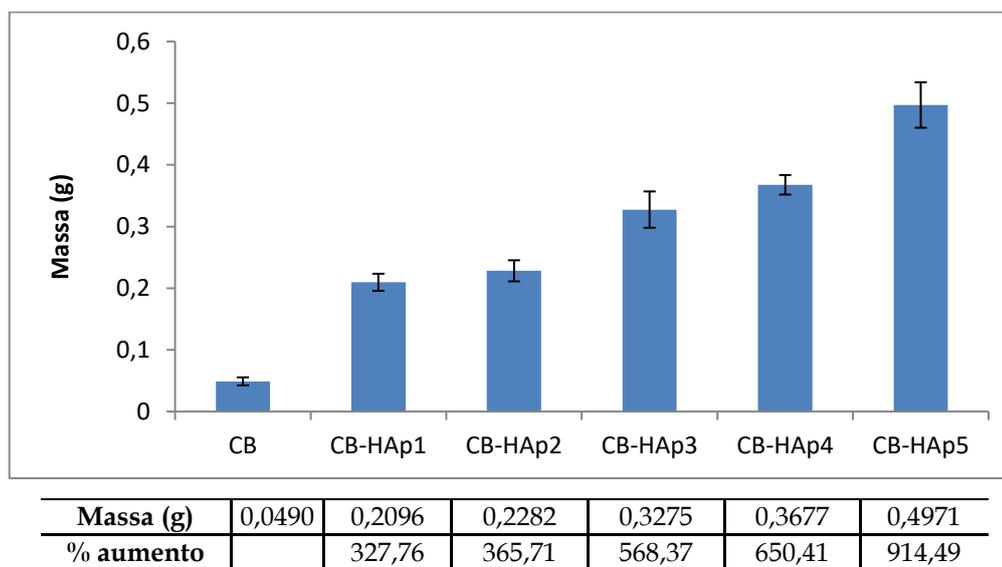


Fonte: Autora (2019).

A Figura 8 apresenta o resultado da determinação da massa média da membrana de CB e dos nanocompósitos CB-HAp secos a $30\text{ }^\circ\text{C}$ sob circulação de ar. É notável o

acréscimo de massa nas amostras em função dos ciclos de incubação, com aumento de 914% entre a membrana de CB e o nanocompósito de CB-HAp após cinco ciclos de deposição de HAp.

Figura 8 - Massa da membrana de CB e dos nanocompósitos CB-HAp secos.



Fonte: Autora (2019).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

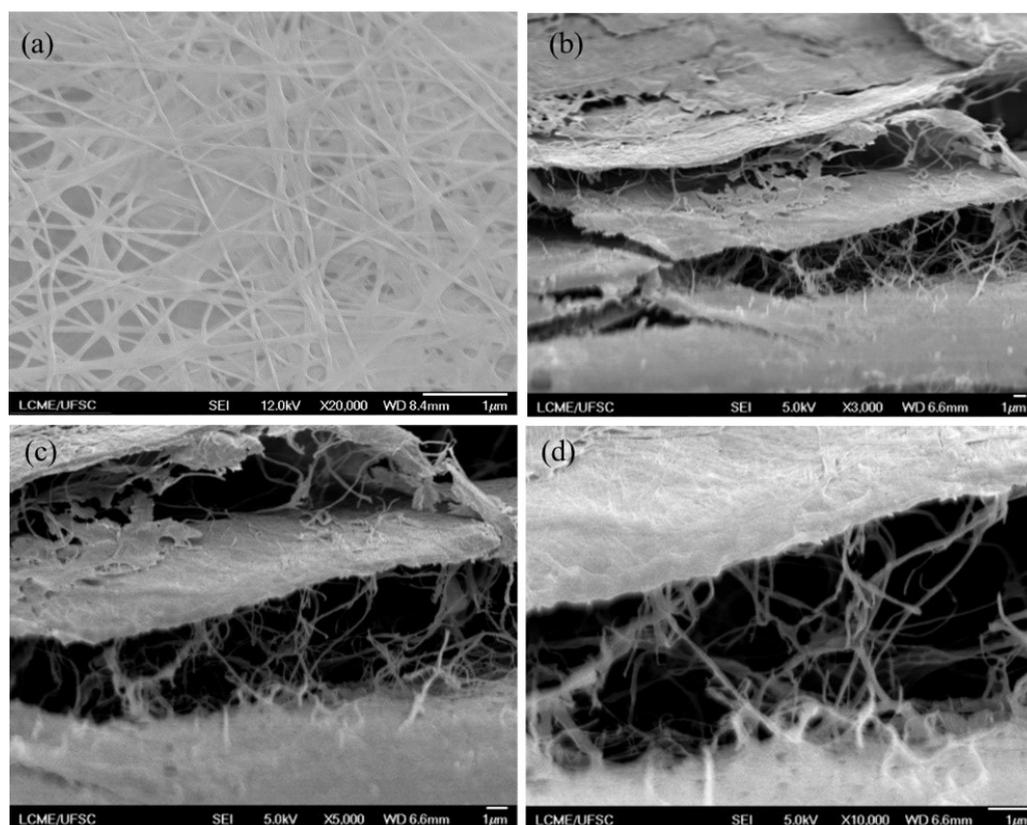
A caracterização dos materiais é de fundamental importância para definir o seu comportamento. Os materiais obtidos foram caracterizados quanto à sua microestrutura e morfologia, composição química, características estruturais (grupos funcionais e de ligações químicas), estrutura cristalina, porosidade e capacidade de adsorção. Os resultados obtidos serão apresentados a seguir.

4.2.1 Análise Morfológica e Microestrutural

A análise morfológica e microestrutural das amostras dos nanocompósitos CB-HAp obtidas por MEV-FEG permitiu observar as multicamadas características das

membranas de CB. A celulose é sintetizada pelas bactérias a partir de um complexo enzimático presente na membrana celular que sintetiza e excreta esses exopolissacarídeos glicólicos. Quando cultivado de forma estática, este material sintetizado se deposita na superfície do meio de cultivo, quando cultivados de forma estática, formando densas camadas de nanofibras de celulose. As multicamadas de nanofibras de CB se formam devido o movimento bacteriano aleatório (CZAJA et al., 2004). A Figura 9 mostra a morfologia e microestrutura de membrana de CB em micrografias obtidas por MEV-FEG. A Figura 9 (a) mostra uma imagem obtida da superfície da membrana onde é possível observar uma densa rede de nanofibras de celulose entrelaçadas. Nas Figura 9 (b), (c) e (d) são apresentadas imagens do corte transversal realizado na membrana de CB, onde permite visualizar as multicamadas de celulose formadas. É possível visualizar também a interação entre as camadas que são conectadas por nanofibras.

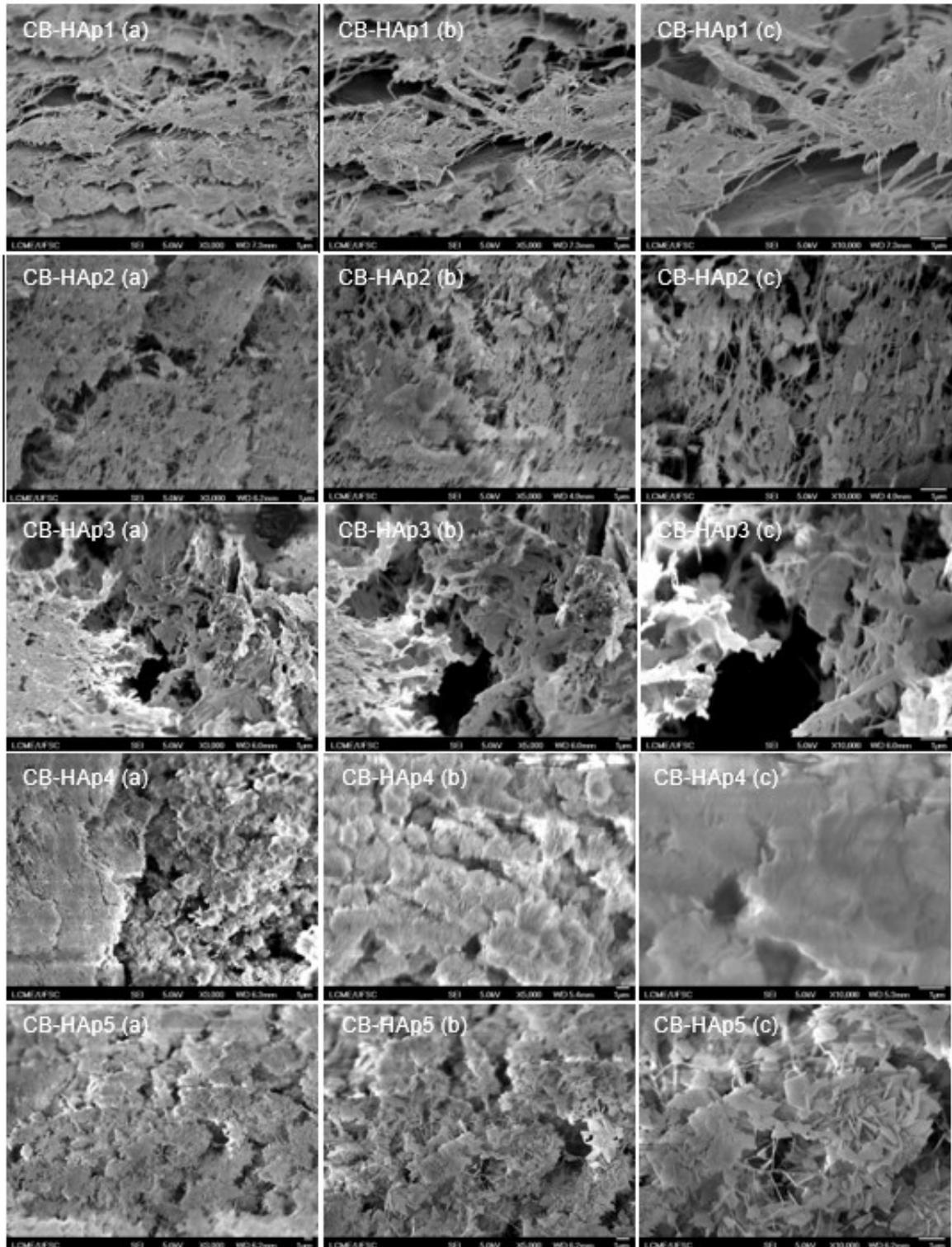
Figura 9 - Micrografias de membrana de CB. Em (a) a superfície da membrana de CB, ampliação 20.000 \times . Em (b), (c) e (d) a vista do corte de uma membrana de CB liofilizadas, ampliações 3000 \times , 5000 \times e 10000 \times , respectivamente.



Fonte: Autora (2019).

A caracterização morfológica foi utilizada para observar a microestrutura dos nanocompósitos CB-HAP, bem como a distribuição e deposição da HAp na rede de nanofibras de CB. Os nanocompósitos foram denominados de CB-HAp1, CB-HAp2, CB-HAp3, CB-HAp4 e CB-HAp5, relativos aos ciclos 1, 2, 3, 4 e 5 de síntese de HAp respectivamente. As micrografias dos nanocompósitos obtidas do FEG são mostradas na Figura 10, relativas aos cinco ciclos de incubação para a síntese da HAp nas nanofibras de CB. Para cada um dos ciclos foram apresentadas micrografias com ampliações 3000 \times , 5000 \times e 10000 \times . Assim, em CB-HAp1 (a) a ampliação é 3000 \times , CB-HAp1 (b) a ampliação é 5000 \times e CB-HAp1 (c) a ampliação é 10000 \times . E assim sucessivamente aos demais ciclos.

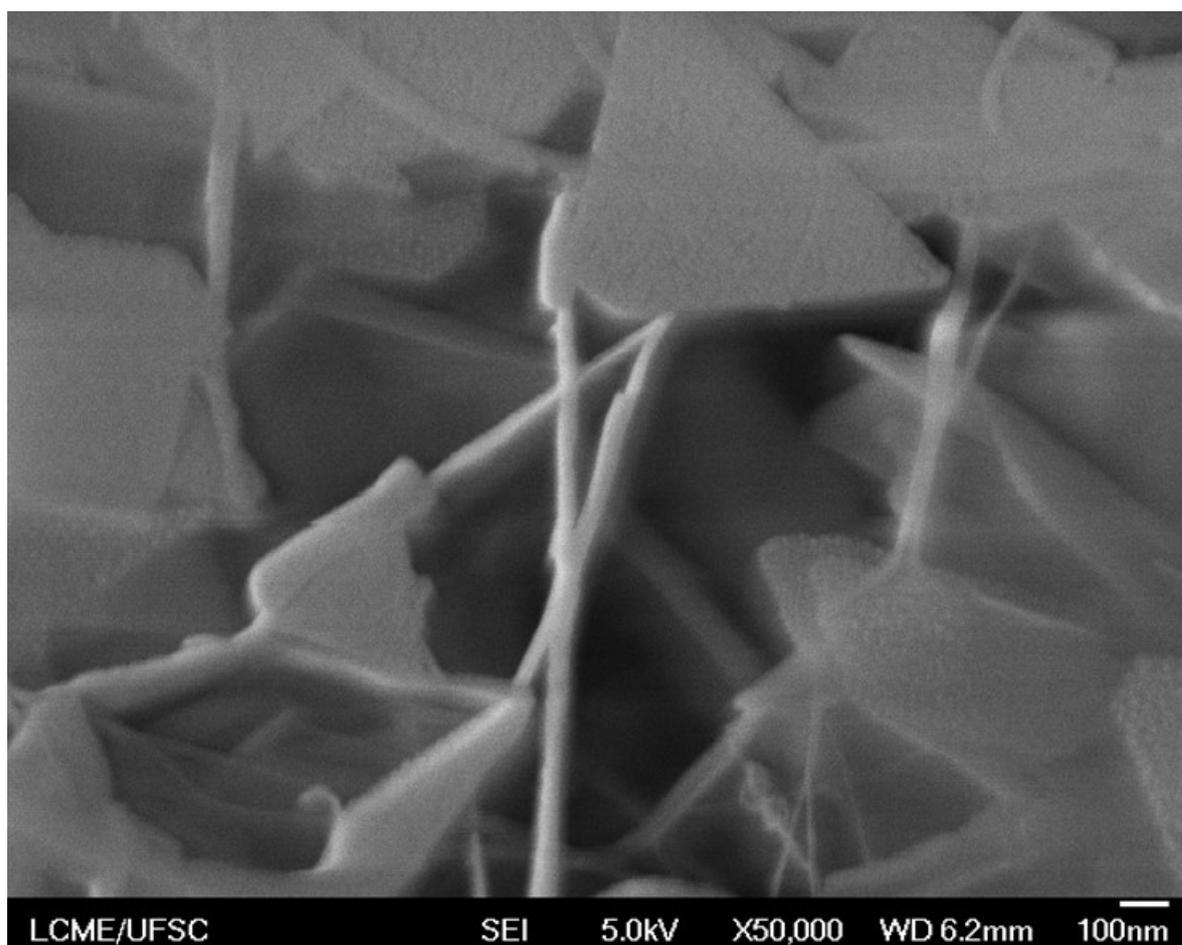
Figura 10 - Micrografias dos nanocompósitos CB-HAp, relativos aos ciclos 1, 2, 3, 4 e 5 respectivamente. Ampliações 3000×, 5000× e 10000×.



Fonte: Autora (2019).

A análise das micrografias mostra que partículas de HAp micrométricas são compostas de aglomerados de partículas nanométricas, como é possível observar na Figura 11 os aglomerados de HAp, em escala nanométrica, conectados às nanofibras de CB.

Figura 11 - Micrografia obtidas do nanocompósito CB-HAp5. Aglomerados de nanoHAp conectados às nanofibras de CB. Ampliação 50000×.



Fonte: Autora (2019).

4.2.2 Análise da Composição Química

Gráficos do número de raios-X detectados em função de suas energias são apresentados na Figura 12. Os raios-X característicos permitem que os elementos presentes na amostra sejam identificados.

A análise EDS foi realizada para determinar a composição química dos nanocompósitos CB-HAp. Os elementos químicos fósforo (P) e Cálcio (C) foram quantificados em termos de percentuais. A média de cinco leituras foi apresentada na Tabela 1. As micrografias do FEG indicando a região analisada e o gráfico mostrando a intensidade dos elementos são mostradas na Figura 12. Os resultados obtidos indicam a formação de uma camada rica em cálcio e fósforo, que confirma, portanto, a deposição de hidroxiapatita no polímero celulósico.

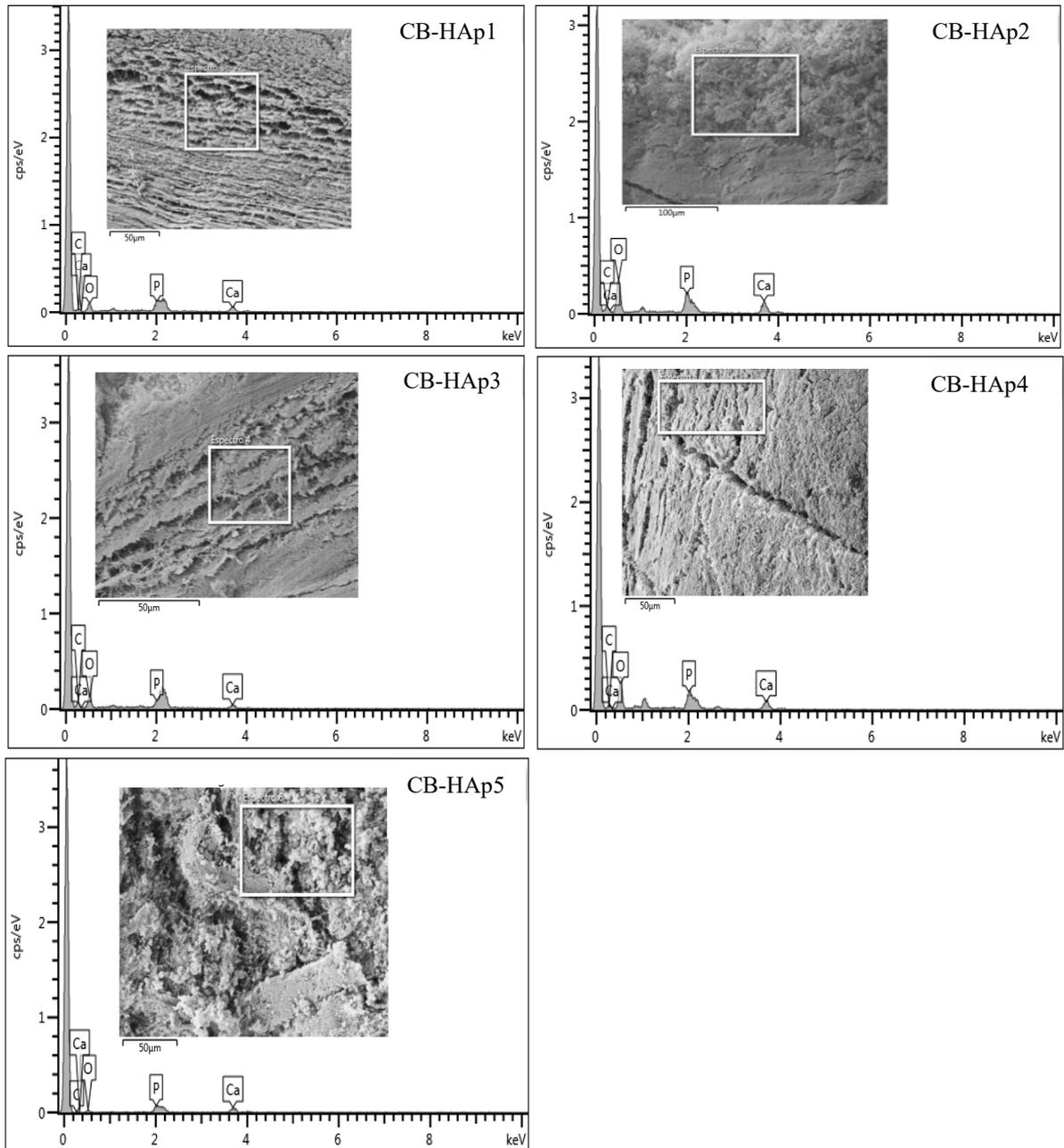
Tabela 1 - Porcentagem de cálcio (Ca) e fósforo (P) nas amostras dos nanocompósitos CB-HAp antes do processo de adsorção.

	CB-HAp1	CB-HAp2	CB-HAp3	CB-HAp4	CB-HAp5
P	19,46%	13,39%	9,82%	15,41%	25,47%
Ca	26,73%	21,91%	15,62%	25,92%	48,49%
Razão Ca:P	1,36	1,63	1,56	1,42	1,90

Fonte: Autora (2019).

A razão Ca:P foi determinado para todos os nanocompósitos e foi apresentada na Tabela 1. Somente a amostra CB-HAp5, que contou com cinco ciclos de deposição de HAp, obteve a razão Ca:P maior que a estequiométrica característica da HAp, onde a razão é de 1,67. A hidroxiapatita preparada por precipitação de soluções aquosas normalmente resultam em menor razão Ca:P, que pode variar entre 1,33 e 1,67 (Mortier et al., 1989). Grupos funcionais da superfície de materiais desempenham um papel decisivo para a modificação das propriedades da superfície (Liu et al., 2002). A CB possui hidroxilas livres que podem induzir a deposição de HAp na sua superfície.

Figura 12 - Resultados da análise EDS. Gráficos do número de raios-X detectados em função de suas energias em amostras dos nanocompósitos CB-HAp.



Fonte: Autora (2019).

4.2.3 Análise das Características Estruturais e Ligações Químicas

As análises de FTIR foram realizadas com o objetivo de identificar os principais grupos funcionais e ligações químicas presentes nas amostras dos materiais.

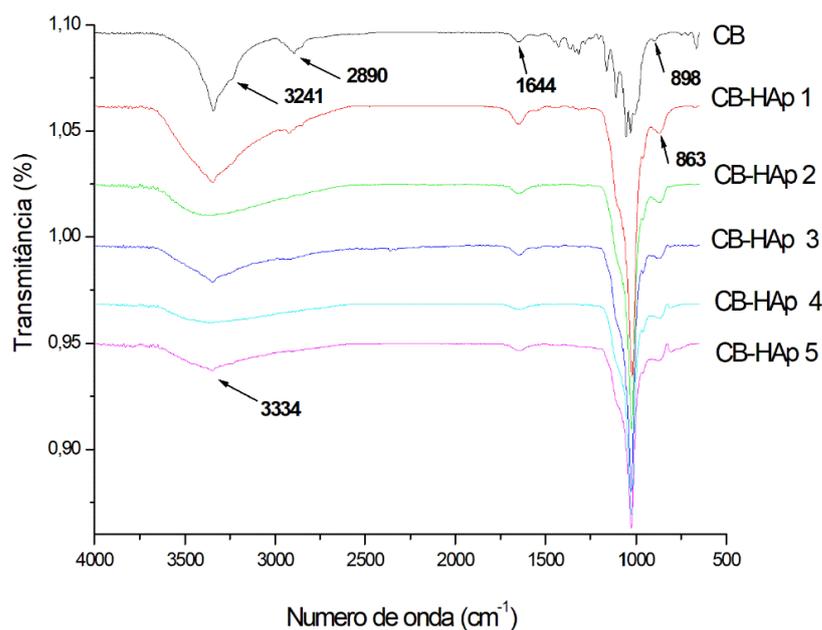
Os espectros de FTIR obtidos das amostras de CB e dos nanocompósitos CB-HAp1, CB-HAp2, CB-HAp3, CB-HAp4 e CB-HAp5 liofilizados são mostrados na Figura 13. O espectro da amostra de CB apresenta as bandas de absorção 3450, 3241, 2890, 1644, 1428 e 1064 cm^{-1} atribuídas a grupos funcionais químicos característicos na estrutura da celulose (GÓMEZ-ORDÓÑEZ; RUPÉREZ, 2011). As bandas de absorção atribuída ao grupo hidroxila e à ligação de hidrogênio foram observadas entre 3450 e 3241 cm^{-1} . A banda 2890 cm^{-1} atribuída ao alongamento CH dos grupos CH_2 e CH_3 , a banda 1644 cm^{-1} atribuída à flexão grupo OH da água, a banda 1428 cm^{-1} atribuída à flexão simétrica de CH_2 e a banda 1064 cm^{-1} envolvendo o alongamento C-O foram observadas. Essas bandas foram também observadas em outras pesquisas (SASKA et al., 2011).

As bandas na região entre 3500 a 3200 cm^{-1} , atribuídas às hidroxilas da celulose foram observadas com menor intensidade nos espectros dos nanocompósitos CB-HAp1, CB-HAp2, CB-HAp3, CB-HAp4 e CB-HAp5 quando comparados com os espectros da CB pura. Essa alteração na intensidade sugere que os cristais HAp afetaram os grupos hidroxila da celulose, o que confirma forte interação entre o grupo OH e a HAp. A interação química entre CB e HAp estabiliza o nanocompósito para que ele possa manter a integridade mecânica (YIN et al., 2011).

A banda 863 cm^{-1} observadas nos nanocompósitos CB-HAp podem ser atribuídas ao modo de alongamento do ânion HPO_4^{3-} , indicando que os cristais de HAp cresceram na superfície das amostras de CB (APFELBAUM, et al., 1992). A banda 898 cm^{-1} pode ser atribuída à ligação β glicosídica entre as unidades de açúcar (RECOUVREUX, 2008) e a banda 3334 cm^{-1} ao estiramento de O-H conforme demonstrado por Hokkanen et al. 2016. Ma et al. (1994) e Xu et al. (1994) sugeriram que o mecanismo de adsorção dominante está envolvido na interação do Zn com

grupos funcionais da superfície da hidroxiapatita, como HPO, e na coprecipitação de Zn com Ca na estrutura da apatita. A Tabela 2 sintetiza a vibrações típicas observadas em CB e nos nanocompósitos CBHAp1, CB-HAp2, CB-HAp3, CB-HAp4 e CB-HAp5.

Figura 13 - Espectro de FTIR-ATR de CB e dos nanocompósitos CB-HAp.



Fonte: Autora (2019).

Tabela 2 - Vibrações típicas observadas em CB e nos nanocompósitos CBHAp1, CB-HAp2, CB-HAp3, CB-HAp4 e CB-HAp5.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições*
3450	grupo hidroxila e à ligação de hidrogênio
3241	grupo hidroxila e à ligação de hidrogênio
2890	alongamento CH dos grupos CH_2 e CH_3
1644	flexão grupo OH da água
1428	flexão simétrica de CH_2
1064	alongamento C-O
3500 a 3200	hidroxilas da celulose
863	modo de alongamento de HPO_4^{3-}
898	Ligação β glicosídica entre as unidades de açúcar
3334	Estiramento de O-H

Fonte: *(Gómez-Ordóñez;Rupérez, 2011; Saska et al., 2011; Yin et al., 2011; Apfelbaum, et al., 1992;

Recouvreux, 2008; Hokkanen et al. 2016.)

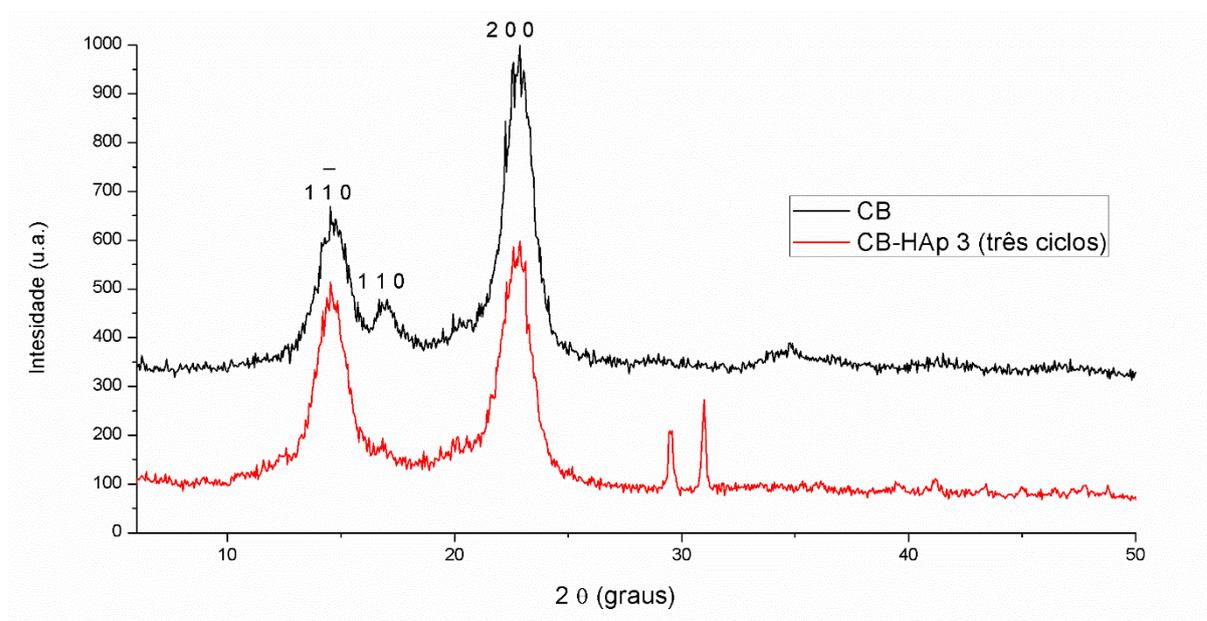
4.2.4 Análise da Estrutura Cristalina

Para investigar a estrutura cristalina da membrana de CB e do nanocompósito CB-HAp foi realizado o ensaio de difração de raios-X. A Figura 14 compara espectros de difração de raios-X da CB e CB-HAp3. O espectro de CB exibe picos de reflexões principais 2θ em $14,5^\circ$, $16,8^\circ$ e $22,7^\circ$, que são atribuídos aos planos de difração $(1\bar{1}0)$ (110) e (220) característicos de celulose tipo I. Os amplos picos de difração indicam que a CB não é um material totalmente cristalino (Watanabe et al., 1998). O nanocompósito CB-HAp3 exibe os picos característicos de celulose que são atribuídos aos planos de difração $(1\bar{1}0)$ e (220) . Entretanto, o pico atribuído ao plano de difração (110) da celulose tipo I foi afetado no nanocompósito CB-HAp3. Os picos de reflexões principais 2θ em $29,55^\circ$ e $31,8^\circ$ no nanocompósito CB-HAp3 podem ser atribuídos aos planos de difração (002) e (211) indicando a síntese da HAp nas nanofibras de CB (YIN et al., 2011). De acordo com Hutchens et al. (2006), a diminuição da intensidade das reflexões dos picos observados na amostra CB em comparação com o plano verificado na amostra CB pura ocorre em função da deposição de HAp nas nanofibrilas de CB. Esses dados de DRX estão de acordo com os nanocompósitos CB-HAp obtidos pela imersão de películas CB em soluções de SBF e fosfato de cálcio (WAN et al., 2007; WAN et al., 2006; HONG et al., 2006).

A análise do difratograma das amostras de HAp permite avaliar qualitativamente sua cristalinidade; no qual observa-se que os picos de difração de raios-X acentuados e agudos tem maior cristalinidade do que as amostras que apresentem picos de difração largos e de baixa intensidade (ARAUJO, 2006).

Segundo o estudo de Skwarek (2014), a capacidade de adsorção de íons pela hidroxiapatita aumenta com a diminuição da cristalinidade e aumento da área superficial específica do adsorvente. A sua propriedade nanocristalina explica porque a eficiência de remoção para íons metálicos é maior do que a do carvão ativado.

Figura 14 - Padrões de difração de raios-X de CB pura e do nanocompósito CB-HAp3 (três ciclos).

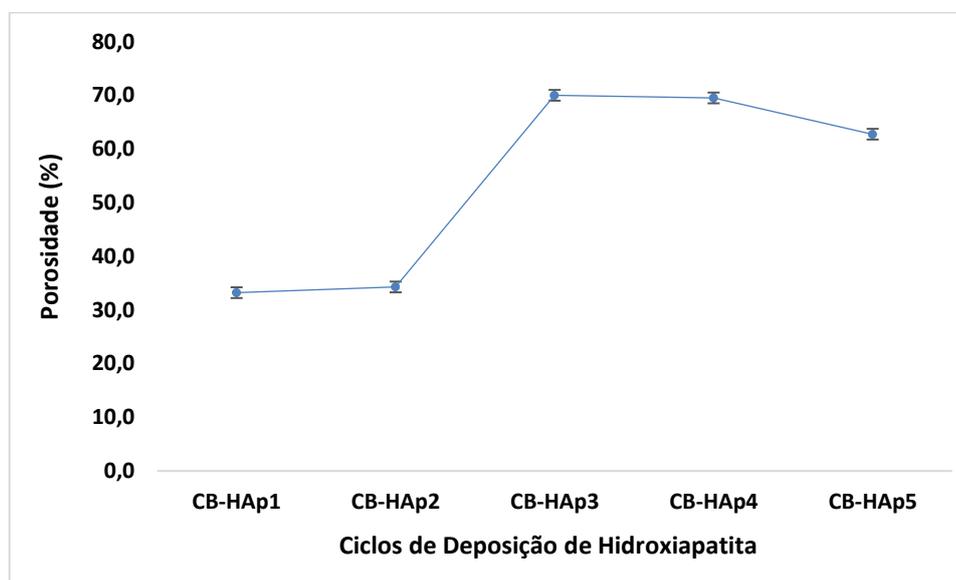


Fonte: Autora (2019).

4.2.5 Porosidade

A porosidade foi obtida conforme o método de infiltração de etanol e os valores estão apresentados na Figura 15. O uso do etanol como solvente para medir a porosidade dos nanocompósitos permite a infiltração facilmente nos poros das amostras e não induz ao encolhimento ou inchamento das mesmas (AZHAR et al., 2014). A porosidade é umas das propriedades fundamentais a ser avaliada para definir a aplicação pretendida de HAp. Para aplicação em processo de adsorção a configuração dos poros deve seguir dimensões apropriadas para acomodar o material a ser adsorvido (JOSHI, 2014).

Figura 15 – Porosidade dos nanocompósitos CB-HAp1, CB-HAp2, CB-HAp3, CB-HAp4 e CB-HAp5.



Fonte: Autora (2019).

Conforme observado na Figura 15 as amostras secas em estufa (30 °C) apresentaram valores que variaram na faixa de 30 a 70% de porosidade. Outro fator que pode ser observado na Figura 15 é que até três ciclos de deposição (CB-HAp3) ocorreu aumento no percentual de porosidade. As amostras CB-HAp4 e CB-HAp5, que apresentam maior quantidade de HAp em sua composição, tiveram valores de porosidade reduzido de 69,53% e 62,77%, respectivamente quando comparado com CB-HAp3 que teve um valor percentual de porosidade de 70,02%. No estudo de MAJI et al. (2015) os suportes (*scaffolds*) preparados com nanopartículas de hidroxiapatita, quitosana e gelatina apresentaram um maior valor para porosidade igual a 72%, para a amostra que continha até 30% do massa de HAp em sua composição, observando que com o aumento da porcentagem de HAp nas amostras ocorria o obstrução dos poros do *scaffold* pelo excesso de formação de aglomerados de HAp.

Anita et al. (2018) em seu trabalho produziram *scaffolds* de HAp porosa preparados pelo método de replicação polimérica usando celulose como aglutinante

natural. Esses *scaffolds* de HAp porosa e celulose reportaram uma porosidade considerada alta igual a 75%.

Azhar et al. (2014) em seu estudo sobre fabricação e caracterização de nanocompósito quitosana-gelatina/nanohidroxiapatita-polianilina obteve resultados de porosidade variando na faixa de 83,6 a 95,3%. Outro estudo semelhante de aplicação de gelatina, hidroxiapatita e quitosana em *scaffolds* obteve um valor de 65% para porosidade (MAJI, DASGUPTA; 2014).

Rahman et al. (2019) pesquisaram a fabricação e biocompatibilidade de compósitos hidroxiapatita/colágeno/quitosana, que apresentaram resultados de porosidade entre 90,64 e 96,21%, considerados valores recomendados para aplicação como materiais de substituição óssea, cuja métrica recomendada é igual ou acima de 90% de porosidade.

Liu et al. (2012), utilizando o método de Arquimedes, mostrou que *scaffolds* carbono poroso e hidroxiapatita possuem uma porosidade alta, de $83,5 \pm 0,3\%$, permitindo sua aplicação como *scaffolds* para cultura celular *in vitro*.

4.3 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO

4.3.1 Ensaios Cinéticos de Adsorção

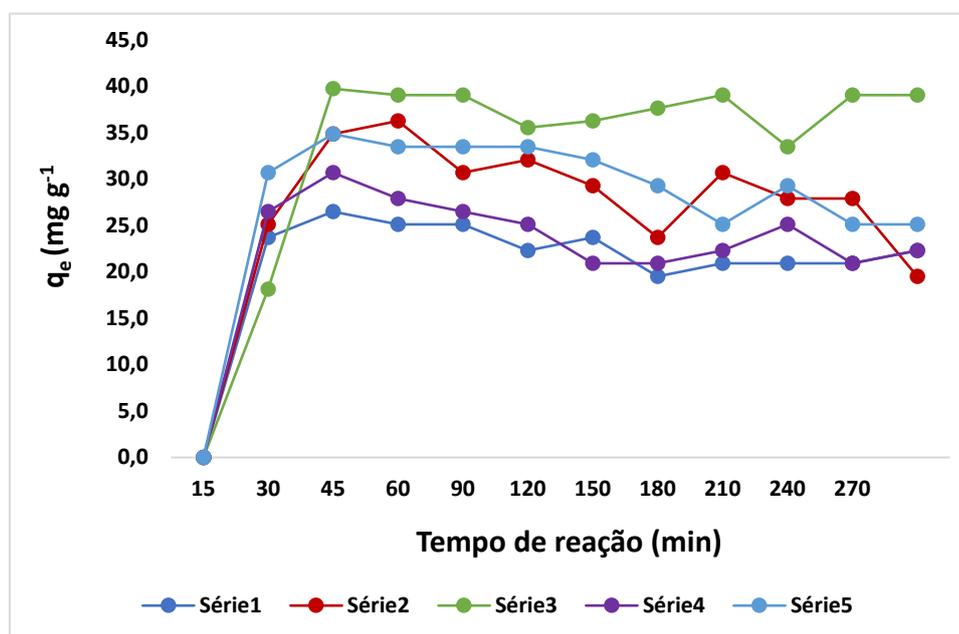
A cinética de adsorção consiste na avaliação da remoção do adsorvato presente em uma fase fluida em função do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato. O tempo de contato é um parâmetro importante porque indica o comportamento cinético da adsorção para um adsorvente em uma determinada concentração inicial de adsorvato (Nascimento et al., 2014).

Os ensaios cinéticos foram conduzidos nas condições operacionais previamente definidas (25 mg dos nanocompósito CB-HAp correspondentes aos diferentes ciclos de deposição de hidroxiapatita nas nanofibras de CB) e concentração inicial de espécies iônicas de zinco de 100 mg L^{-1}). As amostras foram analisadas via titulação

complexométrica e o balanço de massa efetuado para a determinação da capacidade de adsorção.

A Figura 16 mostra o efeito do tempo de contato sobre a capacidade de adsorção do zinco pelos nanocompósitos CB-HAp. Os experimentos cinéticos indicaram que a adsorção de íons de zinco pelos nanocompósitos CB-HAp ocorreu de uma forma rápida, basicamente nos primeiros 45 minutos. Os melhores desempenhos na capacidade de adsorção foram observados pelos nanocompósitos CB-HAp2, CB-HAp3 e CB-HAp5. O CB-HAp3 foi o que teve melhor desempenho entre todos, registrando $39,75 \text{ mg g}^{-1}$ no tempo de 30 minutos. O CB-HAp2 apresentou a capacidade de adsorção igual a $36,26 \text{ mg g}^{-1}$ no tempo de 45 minutos e o CB-HAp5 no intervalo de 30 minutos registrou um valor igual a $34,87 \text{ mg g}^{-1}$. Os nanocompósitos CB-HAp1 e CB-HAp4 apresentaram capacidade de adsorção menores de $26,50 \text{ mg g}^{-1}$ e $30,69 \text{ mg g}^{-1}$ em 30 minutos. Foi possível verificar que em 45 minutos atingiu-se o tempo de saturação.

Figura 16 - Efeito do tempo de contato sobre a capacidade de adsorção do zinco dos nanocompósitos CB-HAp.



Fonte: Autora (2019).

No estudo de adsorção de íons de zinco de soluções aquosas por nanopartículas de hidroxiapatita sintetizadas realizado por Joshi (2014), os adsorventes foram preparados pelo método de precipitação química e aplicados na adsorção de chumbo, cobre, cádmio e zinco. As concentrações das soluções de zinco variaram de 50 mg L⁻¹ a 150 mg L⁻¹ e a massa do adsorvente variou de 0,05 mg a 0,125 mg. Este estudo avaliou diferentes parâmetros como por exemplo: massa do adsorvente, pH inicial da solução, temperatura e concentração inicial dos metais no adsorvato na realização dos experimentos em batelada. Os experimentos cinéticos apontaram duas fases do processo, uma adsorção rápida inicial e um segundo período de adsorção de Zn²⁺ mais lento. A adsorção máxima foi alcançada no tempo de equilíbrio 30 minutos, em pH 7, sendo o valor de íons Zn²⁺ adsorvido de 31,84 mg por grama de HAp. Joshi (2014) constatou que o aumento da concentração inicial de zinco aumentava a capacidade de adsorção pela HAp e pela cinética do processo concluiu que ocorreu a saturação da HAp pelos íons Zn²⁺, sugerindo a possibilidade de adsorção de superfície em

monocamada. No estudo de Joshi (2014), o modelo cinético mais favorável foi o de pseudossegunda ordem e o processo de adsorção foi correlacionado à equação de Langmuir. O aumento de pH também aumentou a taxa de remoção de íons e a quantidade de íons adsorvidas pela HAp. O aumento da massa do adsorvente HAp influenciou positivamente a porcentagem de remoção de Zn^{2+} , que sofreu um aumento de 12,09 para 24,71%, devido a maior área superficial disponível no adsorvente. Porém, o acréscimo da dosagem do adsorvente teve efeito negativo sobre a capacidade de adsorção de Zn^{2+} , que diminuiu de 24,18 para 19,76 mg g⁻¹, este fenômeno deve-se à divisão no fluxo ou no gradiente de concentração entre o soluto na solução e a concentração do soluto na superfície do adsorvente (VADIVELAN et al., 2005; KUMAR et al., 2010 apud JOSHI, 2014).

Meski et al. (2011) utilizaram a análise fatorial para estudar o processo de adsorção de zinco por hidroxiapatita que foi preparada pelo método de precipitação e calcinação à temperatura de 600 °C a 800 °C, com valores de razão molar Ca/P na faixa 1,667 a 2. As condições experimentais do estudo foram pH igual a 5, concentração do adsorvato (Zn^{2+}) variando na faixa de 35 a 85 mg L⁻¹ e tempo de contato adsorvente-adsorvato de 2 horas a 20 °C. O maior valor atingido para capacidade de adsorção (experimental) foi igual a 11,14 mg g⁻¹, adequada ao modelo de pseudossegunda ordem, para o adsorvente HAp com Ca/P igual a 1,667, calcinado a 600 °C e massa adsorvente igual 4,5 g L⁻¹ aplicada na solução de concentração igual a 85 mg L⁻¹. Os autores concluíram através dos resultados e análises estatísticas que o aumento na temperatura de calcinação diminuiu a adsorção de zinco, enquanto o aumento da dosagem de adsorvente afetou positivamente a capacidade de adsorção do zinco.

O tempo de equilíbrio para o processo de adsorção, para os diferentes nanocompósitos analisados, determinado para as condições experimentais realizadas, foi de 45 minutos. Ao atingir o equilíbrio termodinâmico do processo, o acúmulo de massa que ocorre na superfície do sólido adsorvente se encerra. Sem uma alteração nas condições experimentais não será mais possível a incorporação de maior quantidade de íons zinco no nanocompósito CB-HAp. Dessa forma, é desnecessário estender o

processo por tempo superior ao tempo de equilíbrio, nas condições experimentais do planejamento realizado.

Os dados experimentais deste estudo, obtidos da adsorção, foram aplicados aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem (Lagergren e Svenska, 1898) (Equação 1) e pseudosegunda ordem (Ho e Mckay, 1999) (Equação 2), sendo os resultados dos parâmetros obtidos das linearizações estão resumidos na Tabela 3.

A aplicação dos modelos cinéticos indicou que o modelo de pseudosegunda ordem fornece uma melhor correlação com dados de adsorção experimental do que o modelo de pseudoprimeira ordem, em relação ao fator de correlação (R^2). O modelo cinético de pseudosegunda ordem é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato (MOHAN et al., 2006). Este modelo também tem sido empregado para descrever muitos processos de absorção que envolve um mecanismo químico, normalmente denominado quimiossorção (ZHANG et al., 2017). Isso sugere que o processo de adsorção realizado pode ser adsorção química através compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvato e o adsorvente (HO, 2006).

O valor de R^2 para o modelo de pseudosegunda ordem foi de 0,9926 considerado como alto valor de correlação. O parâmetro q_e refere-se à quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio. Como pode ser observado na Tabela 3, o maior valor para q_e foi igual a 39,84 mg g⁻¹ reportado pelo nanocompósito CBHAp3.

Os resultados obtidos por Hokkanen et al. (2016) no estudo de adsorção de Cr (VI) foram capacidade de adsorção igual a 114,79 mg g⁻¹ e 3,79 mg g⁻¹ para CHA/MFC e apenas MFC; respectivamente. Concluindo que a modificação da celulose microfibrilada com hidroxiapatita de cálcio aumentou consideravelmente as propriedades de adsorção. Neste estudo a eficiência de remoção do Cr (VI) foi influenciada pelos fatores: pH da solução, concentração inicial da solução de Cr (VI), massa do adsorvente e tempo de contato. A cinética de adsorção seguiu o modelo de

pseudossegunda ordem com melhor descrição da isoterma pelo modelo de Langmuir; com alto coeficiente de correlação ($>0,99$).

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos para a adsorção de íons Zn^{2+} obtidos dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem.

	Modelo pseudoprimeira ordem			
	q_e (<i>experimental</i>) ($mg\ g^{-1}$)	q_e (<i>calculado</i>) ($mg\ g^{-1}$)	K_1 (min^{-1})	R^2
CB-HAp1	26,50	1,6842	0,0286	0,8326
CB-HAp2	4,8496	1,6065	0,0428	0,7758
CB-HAp3	5,7306	5,8600	0,0391	0,7258
CB-HAp4	3,0525	4,1448	0,0281	0,9210
CB-HAp5	1,7277	4,3102	0,0350	0,9119
	Modelo pseudossegunda ordem			
	q_e ($mg\ g^{-1}$)	K_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	h ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	R^2
CB-HAp1	20,8333	0,0093	4,0486	0,9926
CB-HAp2	27,1739	0,0066	4,8496	0,9800
CB-HAp3	39,8406	0,0036	5,7306	0,9851
CB-HAp4	21,5054	0,0066	3,0525	0,9867
CB-HAp5	24,6914	0,0028	1,7277	0,9848

Fonte: Autora (2019).

Sheha (2007) preparou através de método úmido hidroxiapatita de cálcio (CaHAP) e hidroxiapatita de bário (BaHAP), a partir de soluções aquosas com relação molar catiônica C/P de 1,67. O potencial das hidroxiapatitas sintetizadas na remoção de Zn^{2+} de soluções aquosas foi investigado em reator descontínuo sob diferentes condições experimentais. Como resultados deste estudo, apresentou-se uma

capacidade máxima de remoção de Zn^{2+} igual a $102,04 \text{ mg g}^{-1}$ e $36,62 \text{ mg g}^{-1}$ para CaHAP e BaHAP, respectivamente; correspondendo a uma eficiência de remoção superior a 98% no pH inicial em torno de 6-8. O tempo de equilíbrio foi estabelecido em 20 e 60 min para CaHAP e BaHAP. O processo de adsorção seguiu a cinética de pseudo-primeira ordem. O modelo de isoterma de Langmuir com adsorção em monocamada foi o que melhor se ajustou aos valores experimentais. A análise dos resultados dos experimentos de cinética demonstrou que a remoção de Zn^{2+} ocorreu em duas etapas distintas. A primeira envolveu uma rápida remoção de zinco quantitativamente predominante, enquanto a segunda exibiu uma remoção subsequente contínua até que o equilíbrio, que pode ser explicada provavelmente devido à alta disponibilidade de sítios ativos no material adsorvente e com a ocupação gradual desses sítios, a adsorção tornou-se menos eficiente. O zinco mostrou uma maior afinidade pelo nanocompósito CaHAP do que a BaHAP. Sheha (2007) avaliou a recuperação do zinco das hidroxiapatitas sintetizadas pelo processo de dessorção com usando os seguintes agentes de eluição: ácido clorídrico, água bidestilada, cloreto de cálcio, bário híbrido e cloreto de cobre; sendo este último o que alcançou o melhor resultado de recuperação.

4.3.2 Isotermas de Adsorção

O estudo de isotermas de adsorção é semelhante ao estudo de cinética. Para as isotermas a massa do adsorvente e o volume de solução contendo o adsorvato permanecem fixos e a concentração do soluto é que varia. A agitação, o tempo de contato entre o adsorvato e adsorvente e a temperatura também são mantidos constantes. A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. O tempo de contato deverá ser maior que o tempo de equilíbrio determinado na cinética. Os experimentos de isotermas de adsorção permitem determinar a capacidade

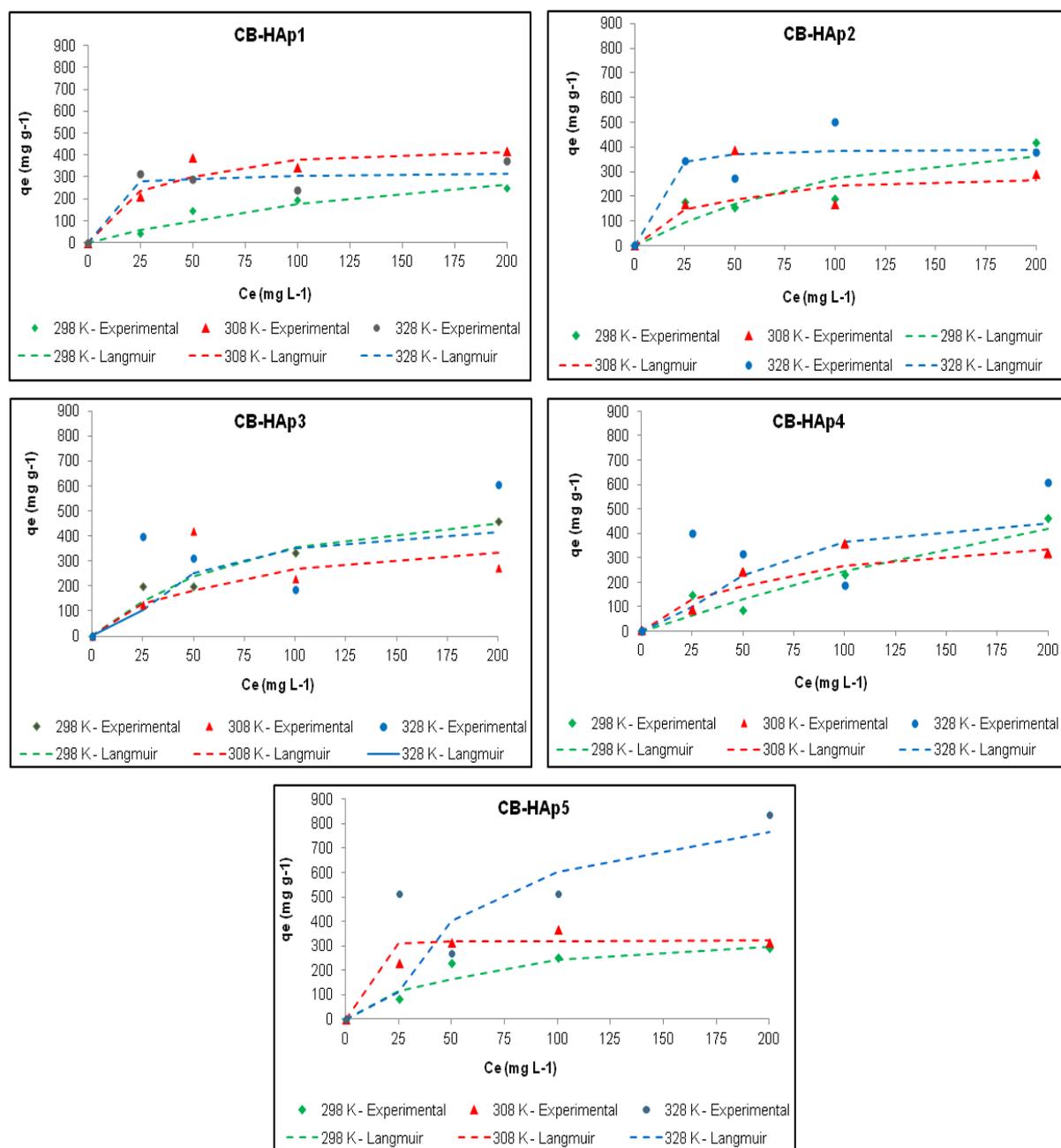
máxima de adsorção e a interação adsorvato-adsorvente de acordo com a temperatura (Nascimento et al., 2014).

A Figura 17 e a Figura 18 apresentam os resultados obtidos neste estudo. O gráfico relaciona a concentração do adsorvato na fase líquida e na fase sólida e os resultados dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

No estudo das isotermas pelo modelo de Langmuir o aumento da temperatura teve efeito positivo sobre a capacidade de adsorção do Zn^{2+} . Na Figura 18, as isotermas realizadas na temperatura estabelecida em 328 K (55 °C) foram as que resultaram em maior capacidade de adsorção.

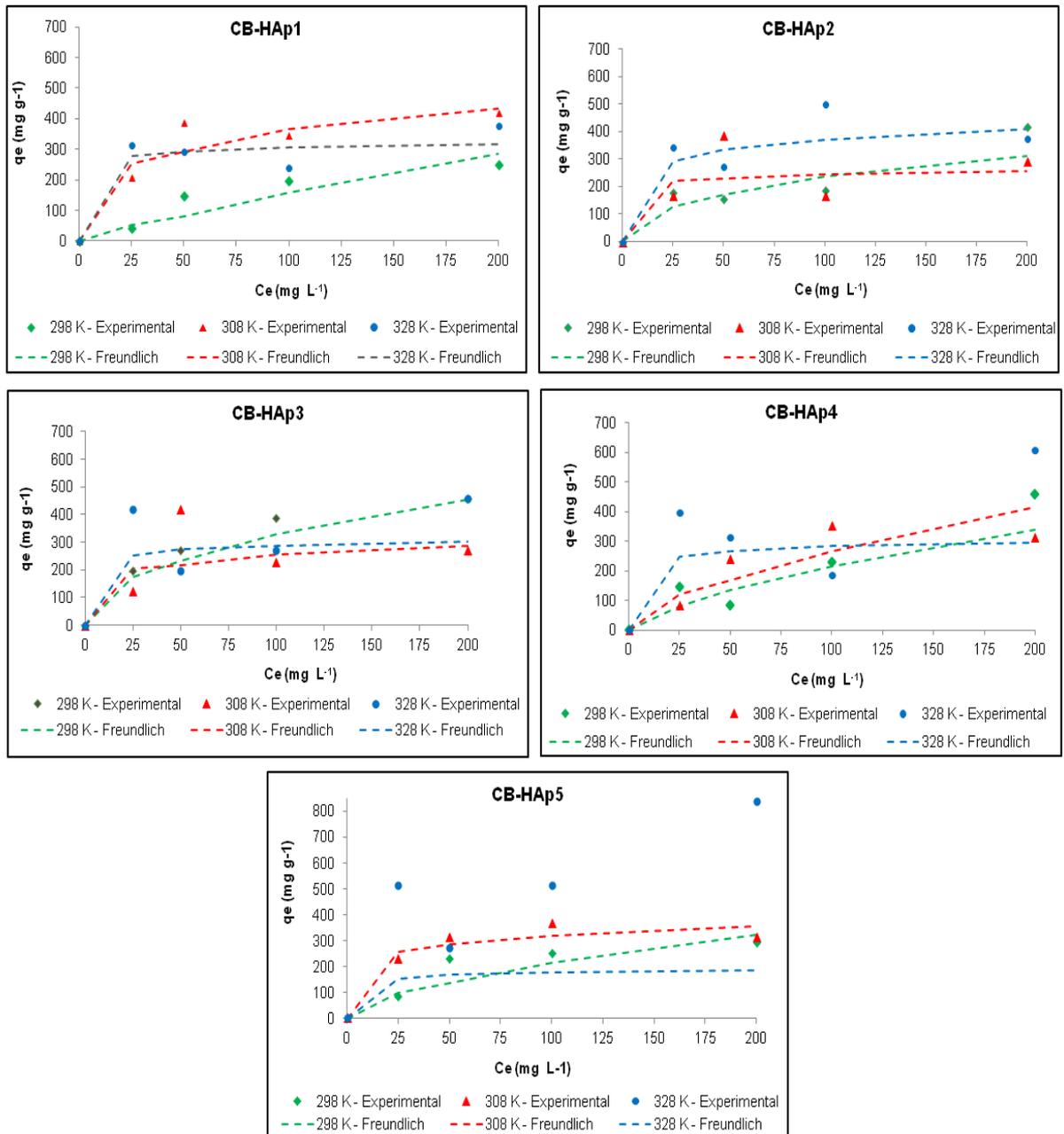
Joshi (2014) em seu estudo também observou um aumento na capacidade de adsorção dos íons Zn^{2+} com comitante ao aumento de temperatura da solução; indicando que o processo era endotérmico. Essa correlação e dependência entre a temperatura e a quantidade de íons de Zn^{2+} adsorvidos pode ser devido ao fato de que um possível mecanismo de interação na reação entre os íons de Zn^{2+} e os sítios catiônicos da HAp, que é favorecida em temperaturas mais altas.

Figura 17 - Efeito da temperatura sobre a capacidade de adsorção de íons de zinco (Zn^{2+}) pelos nanocompósitos adsorventes, em diferentes concentrações iniciais do adsorvato, de acordo com dados experimentais e aplicadas ao modelo de Langmuir.



Fonte: Autora (2019).

Figura 18 - Efeito da temperatura sobre a capacidade de adsorção de íons de zinco (Zn^{2+}) pelos nanocompósitos adsorventes, em diferentes concentrações iniciais do adsorvato, de acordo com dados experimentais e aplicadas ao modelo de Freundlich.



Fonte: Autora (2019).

Tabela 4 - Parâmetros dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich aplicados aos dados experimentais de adsorção zinco pelos nanocompósitos CB-HAp1, CB-HAp2, CB-HAp3, CB-HAp4, CB-HAp5.

<i>Isotermas</i>		<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>		
<i>Adsorventes</i>	q_{max} (mg L ⁻¹)	K_L (mg L ⁻¹)	R^2	$1/n$	K_f	R^2	
25 °C	CB-HAp1	519,1660	0,0058	0,5270	0,8195	4,0329	0,8441
	CB-HAp2	540,1915	0,0116	0,5970	0,3866	39,9897	0,6341
	CB-HAp3	<u>590,2568</u>	0,0183	<u>0,9412</u>	0,4144	53,6502	0,9829
	CB-HAp4	1316,9897	0,0027	0,1145	0,6416	12,3530	0,6340
	CB-HAp5	379,8992	0,0206	0,9201	0,5548	18,2712	0,7604
35 °C	CB-HAp1	<u>447,7724</u>	0,0660	<u>0,9860</u>	0,2301	132,3321	0,5860
	CB-HAp2	290,2560	0,0582	0,8309	0,0601	186,1854	0,0217
	CB-HAp3	284,7847	0,0907	0,9577	0,1524	130,0631	0,0945
	CB-HAp4	422,1204	0,0212	0,8324	0,5697	21,6411	0,6608
	CB-HAp5	322,1378	1,8128	0,5949	0,1327	178,2939	0,5089
55 °C	CB-HAp1	380,8470	0,0615	0,9098	0,0505	243,6049	0,0597
	CB-HAp2	<u>392,7868</u>	0,5032	<u>0,9652</u>	0,1261	213,3444	0,1986
	CB-HAp3	509,0746	0,0262	0,8200	0,0865	220,9989	0,0393
	CB-HAp4	575,0558	0,0197	0,3918	0,1093	216,9110	0,0402
	CB-HAp5	707,6799	0,0367	0,9096	0,1791	214,6525	0,1945

Fonte: Autora (2019).

Na Tabela 4 são apresentados os resultados para os parâmetros de adsorção e fatores de regressão para os modelos de Langmuir e Freundlich em diferentes

temperaturas. O modelo de isoterma de Langmuir ajustou-se muito bem aos dados de adsorção experimental. A capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$) de íons Zn^{2+} aumentou com a temperatura, devido ao aumento de energia fornecida ao sistema que facilita a adsorção. Os nanocompósitos CB-HAp3, CB-HAp1 e CB-HAp2 foram os que refletiram melhor afinidade pelos íons Zn, considerando os maiores valores para $q_{\text{máx}}$ 590,26 mg L^{-1} , 447,77 mg L^{-1} e 392,79 mg L^{-1} , respectivamente. Estes valores para $q_{\text{máx}}$ também observaram os valores do coeficiente R^2 de cada para os nanocompósitos descritos; o maior valor para o coeficiente R^2 foi de 0,9860 a 35 °C (CB-HAp1). O nanocompósito CB-HAp2 apresentou o segundo valor mais elevado para o coeficiente R^2 igual a 0,9652 a 55 °C. O nanocompósito CB-HAp3 atingiu um valor de R^2 igual a 0,9412 a 25 °C.

4.3.3 Comparação da adsorção de zinco para diferentes adsorventes

A capacidade de adsorção do nanocompósito CB-HAp3 foi comparada a outros dados de materiais adsorventes aplicados na remoção de Zn reportados em literatura, conforme apresentado na Tabela 5. O valor de $q_{\text{máx}}$, obtido pelo modelo de Langmuir, revela que o adsorvente possui uma capacidade de adsorção dentro da faixa dos demais materiais citados; destacando-se que o adsorvente nanocompósito CB-HAp foi desenvolvido com materiais biodegradáveis e facilmente disponíveis.

Tabela 5 - Comparação da capacidade de adsorção para Zn^{2+} para diferentes adsorventes.

<i>Adsorventes</i>	$q_{máx}$ ($mg\ g^{-1}$)	<i>Referência</i>
CaHAp	102,04	Sheha (2007)
BaHAp	36,62	
HAp nanopós (ultrasson)	57,51	Iconaru et al. (2018)
Si-CHAp	83,00	Zeng (2018)
HAp nanopartículas (pó)	31,84	Joshi (2014)
HAp nanopartículas (pellets)	21,76	
HAp pó (calcinadas)	11,14	Meski, 2011
Nanotubos carbono	43,66	Lu, Chiu (2005)
Bagaço cana-de-açúcar modificado	54,64	Pereira (2008)
Serragem de madeira modificada	60,98	Annadural et al. (2003) apud Kurniawan et al. (2006)
Casca de banana	5,68	
Carvão ativado	20,00	Kurniawan et al. (2006)
Cinzas volantes de carvão	0,2 - 0,8	Hong et al. (2009)
CB-HAp3	39,75	Presente estudo

Fonte: Autora (2020).

4.3.4 Simulação da aplicação dos nanocompósitos CB-HAp em efluentes reais.

A Tabela 6 apresenta a simulação teórica da aplicação do nanocompósito que reportou a melhor eficiência na capacidade de remoção de Zn^{2+} , em $mg\ g^{-1}$, em valores do parâmetro zinco total de um efluente industrial gerado pelo processo de galvanoplastia, para os quais se teve acesso aos relatórios de análise laboratoriais do efluente no período de janeiro a julho de 2019.

Tabela 6 - Simulação da aplicação dos nanocompósitos CB-HAp em valores de zinco de efluentes reais gerados por uma indústria de galvanoplastia.

	jan/19	fev/19	mar/19	abr/19	mai/19	jun/19	jul/19
Zn (mg L ⁻¹) (efluentes real)	353,00	216,00	434,00	38,00	214,00	1962,00	1308,00
Massa CB-HAp(g) (para tratar o efluente real)	8,88	5,43	10,92	0,96	5,38	49,36	32,91
$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)= 39,75							

Fonte: Autora (2019).

O valor da capacidade máxima de adsorção obtida pelo nanocompósito CB-HAp3, que foi igual a 39,75 mg g⁻¹, foi aplicado para simular a remoção de zinco de um efluente (bruto) real, gerado no processo de galvanoplastia. Pode-se verificar através da Tabela 6, que a massa (g) de adsorvente (CB-HAp3) requerida para remover o zinco presente neste efluente. Pela análise destes valores conclui-se que o nanocompósito (CB-HAp) desenvolvido teria um melhor desempenho se aplicado como material adsorvente para polimento final no tratamento de efluentes industriais, pois nesta etapa a concentração de zinco está reduzida.

4.3.5 Análises Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)

Os resultados do ensaio de ICP-AES realizado após os testes de adsorção dos íons Zn²⁺ são demonstrados pela Tabela 7 (cinética) e pelas Tabela 8, Tabela 9 e Tabela 10 para os experimentos das isotermas a 25 °C, 35 °C e 55 °C; respectivamente.

As análises de ICP-AES das soluções aquosas após a realização da cinética de adsorção dos íons de Zn²⁺ evidenciam que o nanocompósito CB-HAp3 foi o que obteve melhor eficiência na remoção dos íons, pois a solução residual apresentou apenas 2,347 mg L⁻¹ de íons de Zn²⁺, indicando que o restante foi adsorvido pelo nanocompósito.

Tabela 7 - Análise ICP das soluções de zinco após ensaios cinéticos de adsorção dos nanocompósitos CB-HAp1, CB-HAp2, CB-HAp3, CB-HAp4 e CB-HAp5. Os valores representam a média de triplicatas.

<i>Parâmetros</i>	<i>Adsorventes</i>	<i>Elemento</i>	<i>mg L⁻¹</i>
25 °C 100 mg L ⁻¹	CB-HAp1	Ca	58,099
		Zn	17,070
	CB-HAp2	Ca	37,921
		Zn	38,700
	CB-HAp3	Ca	80,886
		Zn	<u>2,347</u>
	CB-HAp4	Ca	44,244
		Zn	34,708
	CB-HAp5	Ca	34,356
		Zn	43,989

Fonte: Autora (2020).

Na Tabela 8 são apresentados os resultados de ICP-AES das amostras após a realização das isotermas a 25 °C, destacando-se os nanocompósitos CB-HAp2 com 1,206 mg L⁻¹ de Zn²⁺ e o CB-HAp3 com 2,366 mg L⁻¹, com os melhores desempenhos na remoção de íons Zn²⁺ em solução do adsorvato, com concentração inicial igual a 25 mg L⁻¹.

Tabela 8 - Análise ICP de soluções de zinco após ensaios de isotermas de adsorção usando os nanocompósitos CB-HAp1, CB-HAp2, CB-HAp3, CB-HAp4, CB-HAp5, a 25 °C.

	<i>Adsorventes</i>	<i>Elemento</i>	<i>25 mg L⁻¹</i>	<i>50 mg L⁻¹</i>	<i>100 mg L⁻¹</i>	<i>200 mg L⁻¹</i>
25 °C	CB-HAp1	Ca	4,300	5,517	7,601	7,174
		Zn	3,890	18,91	57,18	146,14
	CB-HAp2	Ca	4,204	4,566	5,520	7,815
		Zn	<u>1,206</u>	28,35	76,20	156,23
	CB-HAp3	Ca	1,624	3,964	3,824	7,881
		Zn	<u>2,366</u>	35,18	67,81	149,09
	CB-HAp4	Ca	6,330	3,542	3,130	4,350
		Zn	14,99	33,89	69,86	164,18
	CB-HAp5	Ca	3,491	1,659	2,217	3,034
		Zn	8,665	32,003	91,483	172,890

Fonte: Autora (2020).

Tabela 9 são apresentados os resultados de ICP-AES das amostras de solução do adsorvato após realização das isotermas a 35 °C, destacando-se os nanocompósitos CB-HAp1 com 3,916 mg L⁻¹ de Zn²⁺ e o CB-HAp5 com 3,898 mg L⁻¹, com melhores desempenhos na remoção de Zn²⁺ em solução do adsorvato com concentração inicial igual a 25 mg L⁻¹.

Tabela 9 - Análise ICP das soluções de zinco após ensaios de adsorção pelos nanocompósitos CB-HAp1, CB-HAp2, CB-HAp3, CB-HAp4, CB-HAp5, a 35 °C.

	<i>Adsorventes</i>	<i>Elemento</i>	<i>25 mg L⁻¹</i>	<i>50 mg L⁻¹</i>	<i>100 mg L⁻¹</i>	<i>200 mg L⁻¹</i>
35 °C	CB-HAp1	Ca	2,769	5,926	7,989	7,569
		Zn	3,916	19,31	68,51	140,1
	CB-HAp2	Ca	5,262	6,104	6,885	7,439
		Zn	6,109	23,87	72,10	158,6
	CB-HAp3	Ca	3,521	5,846	7,447	14,15
		Zn	10,39	19,81	68,61	251,9
	CB-HAp4	Ca	2,253	3,235	6,171	13,74
		Zn	10,56	33,16	65,66	183,9
	CB-HAp5	Ca	2,425	3,378	5,034	4,776
		Zn	3,898	27,31	77,64	190,0

Fonte: Autora (2020).

Na Tabela 10 são apresentados os resultados de ICP-AES das amostras de solução do adsorvato após realização das isotermas a 55 °C; destacando-se os nanocompósitos CB-HAp3 com 3,818 mg L⁻¹ de Zn²⁺ e o CB-HAp1 com 4,445 mg L⁻¹; com melhores desempenhos na remoção de Zn²⁺ em solução do adsorvato com concentração inicial igual a 25 mg L⁻¹.

A verificação dos resultados de ICP após ensaios de isotermas, conforme Tabelas 9, 10 e 11, permite concluir que o aumento da concentração do adsorvato afeta negativamente a capacidade de adsorção pelo nanocompósito, demonstrado pela quantidade de Zn²⁺ residual presente na solução.

Tabela 10 - Análise ICP das soluções de zinco após ensaios de isotermas de adsorção pelo CB-0 e nanocompósitos CB-HAp1, CB-HAp2, CB-HAp3, CB-HAp4, CB-HAp5, a 55 °C.

	<i>Adsorventes</i>	<i>Elemento</i>	<i>25 mg L⁻¹</i>	<i>50 mg L⁻¹</i>	<i>100 mg L⁻¹</i>	<i>200 mg L⁻¹</i>
55 °C	CB-HAp1	Ca	19,034	9,996	12,116	17,723
		Zn	4,445	19,061	60,554	162,420
	CB-HAp2	Ca	5,420	5,847	12,084	85,873
		Zn	7,021	27,964	71,043	328,330
	CB-HAp3	Ca	5,224	9,920	8,480	20,147
		Zn	<u>3,818</u>	28,986	72,384	154,650
	CB-HAp4	Ca	5,500	6,718	7,390	19,592
		Zn	4,859	33,128	75,030	154,830
	CB-HAp5	Ca	3,207	6,065	6,470	NR
		Zn	5,734	26,918	69,533	NR

Fonte: Autora (2020).

Joshi (2014) relatou em seu estudo que nos experimentos para analisar a influência da variação da concentração inicial de Zn^{2+} , que o aumento na concentração inicial de Zn^{2+} levou a uma diminuição na porcentagem de sua remoção. Como a concentração inicial de íons de zinco aumentou de 50 mg L⁻¹ para 150 mg L⁻¹, a porcentagem de remoção diminuiu de 32 para 17%. Porém, a capacidade de adsorção aumentou com o aumento da concentração inicial de íons de zinco. Isso ocorre porque a concentração inicial de Zn^{2+} fornece a força motriz para superar a resistência à transferência de massa dos íons Zn^{2+} entre a fase aquosa e a sólida. Para uma dosagem constante de adsorvente em concentrações iniciais mais altas de íons Zn^{2+} os sítios de adsorção ficam menos disponíveis.

4.3.6 Análises EDX

Foram realizadas análises de EDX em amostra do nanocompósito CB-HAp3 após a realização dos experimentos das isotermas de adsorção, a fim de identificar a presença de Zn, Ca e P. Os resultados da análise estão demonstrados na Tabela 11.

A amostra do nanocompósito CB-HAp3, que foi empregada no experimento da isoterma de adsorção na concentração de 25 mg L⁻¹ de Zn²⁺ e 25 °C apresentou um valor igual a 6,532% da massa da amostra de CB-HAp3. Este foi o melhor percentual de Zn encontrado nas amostras analisadas do CB-HAp3.

Os elementos Ca e P apresentaram percentuais elevados caracterizando a HAp.

Tabela 11 - Análises EDX em amostra do nanocompósito CB-HAp3.

<i>Adsorventes</i>	<i>Parâmetros</i>	<i>25 °C -100 mg L⁻¹</i>	<i>25 °C-200 mg L⁻¹</i>	<i>35 °C-25 mg L⁻¹</i>	<i>55 °C-50 mg L⁻¹</i>
CB-HAp3	Ca	57,%	54,37%	60,409%	59,180%
	P	38,32%	38,963%	38,036%	37,068%
	Zn	3,83%	6,532%	1,515%	3,255%

Fonte: Autora (2020).

5 CONCLUSÕES

Neste estudo foi possível desenvolver o nanocompósito CB-HAp a partir da síntese de hidrogel de CB pela bactéria *K. hansenii* seguido da síntese da hidroxiapatita pelo método biomimético. Observou-se acréscimo de massa nas amostras em função dos ciclos de incubação, com aumento de 914% entre a membrana de CB e o nanocompósito de CB-HAp, comprovando a deposição da HAp.

A análise morfológica e microestrutural das amostras dos nanocompósitos CB-HAp obtidas por MEV-FEG permitiu observar as multicamadas características das membranas de CB e os aglomerados de hidroxiapatita aderidos às redes de nanofibras de CB. A análise em EDS quantificou os elementos químicos fósforo (P) e Cálcio (C) em termos de percentuais confirmando a presença da hidroxiapatita.

Os espectros de FTIR obtidos das amostras de CB e dos nanocompósitos CB-HAp1, CB-HAp2, CB-HAp3, CB-HAp4 e CB-HAp5 apresentaram as bandas de absorção atribuídas aos grupos funcionais químicos característicos na estrutura da celulose e hidroxiapatita, a forte interação entre o grupo OH e HAp e também a interação do Zn com grupos funcionais da superfície da hidroxiapatita.

A análise de difração de Raios-X exibiu picos de reflexões principais atribuídos aos planos de difração característicos de celulose tipo I. A diminuição da intensidade das reflexões dos picos observados na amostra CB em comparação com o plano verificado na amostra CB pura ocorreu em função da deposição de HAp nas nanofibrilas de CB. As amostras dos nanocompósitos CB-HAp apresentaram valores de porosidade na faixa de 30 a 70%.

O nanocompósito constituído de CB e HAp obtido pelo método de precipitação química de soluções aquosas apresentou propriedades adequadas para ser aplicado como material adsorvente.

A capacidade máxima de incorporação de íons de Zn^{2+} pelo nanocompósito CB-HAp3, nas condições experimentais realizadas, foi $q_e = 39,75 \text{ mg } (Zn^{2+}) \text{ g}^{-1}$ (CB-HAp) a 25 °C. Este valor de q_e satura a matriz do nanocompósito de íons Zn^{2+} . Sendo assim

o nanocompósito CB-HAp3 foi o que apresentou o melhor desempenho de adsorção no presente estudo.

A cinética de adsorção de zinco pelo nanocompósito CB-HAp foi mais bem descrita pela equação de pseudosegunda ordem, enquanto o modelo de Langmuir se apresentou como o melhor modelo para descrever o comportamento de adsorção no equilíbrio isotérmico.

O tempo de equilíbrio para o processo de adsorção, para os diferentes nanocompósitos analisados, determinado para as condições experimentais realizadas, foi de 45 min.

De forma geral, o aumento da temperatura levou ao aumento da adsorção de Zn^{2+} .

Os resultados deste trabalho demonstraram que o nanocompósito CB-HAp é um bom adsorvente para íons de zinco, apresentando potencial para ser empregado para remoção de metais pesados de efluentes industriais.

Os estudos de adsorção que envolvem um metal isolado devem ser considerados como estudos preliminares, uma vez que os efluentes reais apresentam uma maior complexidade, devido a presença de outros compostos que podem interferir na seleção do adsorvente e demais variáveis citadas neste estudo. E considerando ainda que as pesquisas reportadas na literatura são insuficientes.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Estudar da influência de diferentes condições nos ensaios de adsorção como variação de pH, massa do adsorvente (nanocompósito CB-HAp), nanocompósito liofilizado na cinética e isotermas;
- Realizar ensaios de remoção para outros metais pesados;
- Realizar ensaios com aplicação dos nanocompósitos CB-HAp como material adsorvente em efluente real;
- Realizar ensaios com aplicação do nanocompósito CB-HAp como material adsorvente em tratamento de água;
- Realizar estudo de adsorção em sistema dinâmico (colunas de adsorção);
- Estudar dos mecanismos de dessorção dos íons Zn^{2+} .

REFERÊNCIAS

AMARASINGHE, B. M. W. P. K.; WILLIAMS, R. A. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 132, p. 299-309, 2007.

ANIRUDHAN, T. S.; RADHAKRISHNAN, P. G. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu (II) from aqueous solutions onto a new cation exchanger derived from tamarind fruit shell. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, n. 4, p. 702-709, 2007.

ANITA, J. L.; SUNDARESWARI, M.; RAVICHANDRAN, K.; BAVANILATHA, M. Physical characterization of porous hydroxyapatite scaffolds. **Rheumatology and Orthopedic Medicine**, v. 3, n. 3, p. 1-3, 2018.

APFELBAUM, F.; DIAB, H.; MAYER, I.; FEATHERSTONE, J. D. B. An FTIR study of carbonate in synthetic apatites, **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 45, n. 4, p. 277-282, 1992.

ARAUJO, T. S. **Produção de hidroxiapatita pura e dopada para aplicação em biosensores**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Sergipe, 2006, 99p.

ASTM C20 - 00 Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water. 2015.

AZHAR F. F.; OLAD, A.; SALEHI, R. Fabrication and characterization of chitosan-gelatin/nanohydroxyapatite-polyaniline composite with potential application in tissue engineering scaffolds. **Designed Monomers Polymers**, v. 17, n. 7, p. 654-667, 2014.

BHATNAGAR, A.; REPO, E.; LOU, S.; SILLANPAA, M. Calcium hydroxyapatite microfibrillated cellulose composite as a potential adsorbent for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v.283, n.1, p. 445-452, 2016.

BRANDES, R. **Nanocompósito esférico de celulose bacteriana/dióxido de titânio para aplicações em fotocatalise**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas, Joinville, 2017, 83p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio 2011**. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA): Brasília - DF, 2011. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>, Acesso em: 05 set. 2019.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes, **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

CAMPBELL, A. A. Bioceramics for implant coatings. **Materials Today**, vol. 6, n. 11, p. 26-30, 2003.

CAVALCANTI, José Eduardo W. A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**. 2ª ed. São Paulo: Engenho, 2012.

CHAWLA, P. R.; BAJAJ, I. B.; SURVASE, S. A.; SINGHAL, R. S. Microbial Cellulose: Fermentative Production and Applications. **Food Technology and Biotechnology**, v. 47, n. 2, p. 107-124, 2009.

CZAJA, W.; ROMANOVICZ, D.; BROWN JR, M. Structural investigations of microbial cellulose produced in stationary and agitated culture. **Cellulose**, v. 11, p. 403-411, 2004.

CZAJA, W.; KRYSZYNOWICZ, A.; BIELECKI, S.; BROWN JR, M. Microbial cellulose the natural power to heal wounds. **Biomaterials**, v. 27, n. 2, p. 145-151, 2006.

DUNNIVANT, F. M.; GINSBACH, J. W. **Flame Atomic Absorbance and Emission Spectrometry and Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry**. Whitman College. 2016. Disponível em <https://sites.google.com/whitman.edu/faasfaesicpms/home>. Acesso em: 31 ago. 2019.

FREUNDLICH, H. M. Over the Adsorption in Solution. **Journal of Physical Chemistry A**, 57, 385-470, 1906.

GISI, S. DE; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; MICHELE N. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p.10-40, 2016.

GÓMEZ-ORDÓÑEZ, E.; RUPÉREZ, P. FTIR-ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds. **Food Hydrocolloids**, v. 25, ed. 6, p. 1514-1520, 2011.

GOUVEIA, D. S. **Obtenção de pós de nanométricos de hidroxiapatita sintetizados com magnésio utilizando ultra-som**. Tese (Doutorado). Ciências Nucleares na área de Tecnologia Nuclear – Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP, 2008. 140 p.

GUASTALDI, A. C.; APARECIDA, A. H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. **Química Nova**, v.33, n.6, p. 1352-1358, 2010.

HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. **Environmental Technology**, v. 17, p. 71-77, 1996.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Hazardous Materials**, v. 136, p. 681-689, 2006.

HOKKANEN, S.; REPO, E.; WESTHOLM, L. J.; LOU, S.; SAINIO, T.; M. SILLANPÄÄ. Adsorption of Ni²⁺, Cd²⁺, PO₄³⁻ and NO₃⁻ from aqueous solutions by nanostructured microfibrillated cellulose modified with carbonated hydroxyapatite. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 64-74, 2014.

HOKKANEN, S.; BHATNAGAR, A.; REPO, E.; LOU, S.; SILLANPÄÄ, M. Calcium hydroxyapatite microfibrillated cellulose composite as a potential adsorbent for the removal of Cr(VI) from aqueous solution, **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 445-452, 2016.

HONG, K. J.; HO, Y. J.; YUN, S.T. Coal fly ash and synthetic coal fly ash aggregates as reactive media to remove zinc from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1, p. 235-246, 2009.

HONG, L.; WANG, Y.L.; JIA, S. R.; HUANG, Y.; GAO, C.; WAN, Y. Z.

Hydroxyapatite/bacterial cellulose nanocomposites synthesized via a biomimetic route. **Materials Letters**, v. 60, p.1710-3. 2006.

HUTCHENS, S. A.; BENSON, R. S.; EVANS, B. R.; O'NEILL, H. M.; RAWN, C. J.

Biomimetic synthesis of calcium-deficient hydroxyapatite in a natural hydrogel. **Biomaterials**, v. 27, n. 26, p. 4661-70, 2006.

ICONARU, S. L.; MOTELICA-HEINO, M.; GUEGAN, R.; PREDOI, M.V.; PRODAN,

A.M.; PREDOI, D. Removal of zinc ions using hydroxyapatite and study of ultrasound behavior of aqueous media. **Materials**, v. 11, n. 8, p. 1350-1365, 2018.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO - IBRAM. **Panorama da Mineração em**

Minas Gerais. Instituto Brasileiro de Mineração, Sindicato Nacional da Indústria da Extração do Ferro de Metais, Brasília: 2015, 280p. Disponível em:

<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00006212.pdf>. Acesso em: 01 set. 2019.

JEANJEAN, J.; VINCENT, U; FEDOROFF, M. Structural modification of calcium

hydroxyapatite induced by sorption of cadmium ions. **Journal of Solid State Chemistry**, v.108, n. 1, p. 68-72, 1994.

JOSHI, P. P. **Sorption study of heavy metals using hydroxyapatite nanoparticles**.

Tese (Doutorado). Sardar Patel University, Gujarat, 2014, 174p.

KHULBE, K. C.; MATSUURA, T. Removal of heavy metals and pollutants by

membrane adsorption techniques. **Applied Water Science**, v. 8, n. 1, p. 1-30, 2018.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer

and Sustainable Raw Material, **Angewandte Chemie**, v. 44, p. 3358 - 3393, 2005.

KRESTOU, A.; XENIDIS, A.; PANIAS, D. Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by hydroxyapatite. **Minerals Engineering**, v.17, p. 373–381, 2004.

KURNIAWAN, T. A.; CHAN, G. Y. S.; LO, W. H.; BABEL, S. Comparison of low-cost adsorbents for treating wastewater laden with heavy metals. **Science of The Total Environment**, v. 366, n. 2-3, p. 409-426, 2006.

LAGHI, L. **Cadenas de celulosa**. In: WIKIMEDIA COMMONS, a midiateca livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2013. Disponível em: < https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cellulose_strand.svg > sob domínio público. Acesso em: 02 ago 2020.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, set. 1918.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. **Handlingar Band**, v.24, p.1-39, 1898.

LIU, H.; XIA, L.; DAI, Y.; ZHAO, M.; ZHOU, Z.; LIU, H. Fabrication and characterization of novel hydroxyapatite/porous carbon composite scaffolds. **Materials Letters**, v. 66, n. 1, p. 36-38, 2012.

LIU, Q.; DING, J.; MANTE, F. K.; WUNDER, S. L.; BARAN, G. R. The role of surface functional groups in calcium phosphate nucleation on titanium foil: a self-assembled monolayer technique. **Biomaterials**, v.23, n.15, p.3103-11. 2002.

LU, C.; CHIU, H. Adsorption of zinc(II) from water with purified carbon nanotubes. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 1138-1145, 2005.

MA, Q. Y.; TRAINA, S. J.; LOGAN, T. J.; RYAN, J. A. Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni, and Zn on Pb immobilization by hydroxyapatite. **Environmental Science Technology**, v. 28, p.1219-1228, 1994.

MAJI, K.; DASGUPTA, S. Hydroxyapatite-chitosan and gelatin based scaffold for bone tissue engineering. **Transactions of the Indian Ceramic Society**, v. 73, n. 2, p. 110-114, 2014.

MAJI, K.; DASGUPTA, S.; KUNDU, B.; BISSOYI, A. Development of gelatin-chitosan-hydroxyapatite based bioactive bone scaffold with controlled pore size and mechanical strength. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, v. 26, n. 16, p. 1190-1209, 2015.

MELO, D. Q.; NETO, V.O. S.; OLIVEIRA, J. T.; BARROS, A. L.; GOMES, E. C. C.; RAULINO, G.S.C.; LONGUINOTTI, E.; NASCIMENTO, R. F. Adsorption equilibria of Cu²⁺, Zn²⁺, and Cd²⁺ on EDTA-functionalized silica spheres. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, p. 798–806, 2013.

MESKI, S.; ZIANI, S.; KHIREDINE, H.; BOUDBOUB, S.; ZAIDI, S. Factorial design analysis for sorption of zinc on hydroxyapatite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2-3, p. 1007-1017, 2011.

MOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, V. K. Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material activated carbon fabric cloth. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, p. 280-295, 2006.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites, **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 3941–3994, 2011.

MORTIER, A.; LEMAITRE, J.; RODRIQUE, L.; ROUXHET, P. G. Synthesis and thermal-behavior of well-crystallized calcium-deficient phosphate apatite. **Journal of Solid State Chemistry**, v.78, n.2, p.215-219, 1989.

NASCIMENTO, R. F; LIMA, A. C. A; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária, 2014.

NEUROTIKER. **Cellulose armchair**. In: WIKIMEDIA COMMONS, a midiateca livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2014. Disponível em: <
https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/07/Cellulose_Sessel.svg>
sob domínio público. Acesso em: 02 ago 2020.

NISHIYAMA, Y., HANAFUSA, T., YAMASHITA, J.; YAMAMOTO, Y.; ONO, T. Adsorption and removal of strontium in aqueous solution by synthetic hydroxyapatite. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.307, n.2, p.1279-1285, 2016.

NUNES, José A. **Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais**. 6^a ed. rev. e atual. Aracajú: J. Andrade, 2012.

O'CONNELL, D. W.; BIRKINSHAW, C.; T. F. O'DWYER. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 15, p. 6709-6724, 2008.

OLIVEIRA, F. P. **Influência do processamento na obtenção de biocerâmicas à base de hidroxiapatita**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008, 181p.

PEREIRA, F. V. **Remoção de íons zinco (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto, 2008, 131p.

PICHINELLI, B. C. **Estudo da adsorção de níquel (II) e zinco (II) em soluções aquosas por lama vermelha natural e ativada: influência do pH, isothermas, cinética e termodinâmica**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2015, 118p

PLUM, L. M.; RINK, L.; HASSE, H. The essential toxin: impact of zinc on human health. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 7, p. 1342-1365, 2010.

PUBCHEM. Bethesda (MD): Biblioteca Nacional de Medicina (EUA), Centro Nacional de Informação Biotecnológica; 2004. Disponível em: <
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Zinc>>. Acesso em: 03 ago 2020.

RECOUVREUX, D. O. S. **Desenvolvimento de novos biomateriais baseados em celulose bacteriana para aplicações biomédicas e de engenharia de tecidos**. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2008, 145p.

RECOUVREUX, D.; RAMBO, C. R.; BERTI, F. V.; CARMINATTI, C. A. Novel three-dimensional cocoon-like hydrogels for soft tissue regeneration. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, p. 151-157, 2011.

SASKA, S.; BARUD, H. S.; GASPAR, A. M. M.; MARCHETTO, R.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Bacterial Cellulose-Hydroxyapatite Nanocomposites for Bone Regeneration. **International Journal of Biomaterials**, v. 2011, p. 1687-8787, 2011.

SHEHA, R. R. Sorption behavior of Zn (II) ions on synthesized hydroxyapatites. **Journal Colloid and Interface Science**, v. 310, p. 18-26, 2007.

SHI, S.; CHEN, S.; ZHANG, X.; SHEN, W.; LI, X.; HU, W.; WANG, H. Biomimetic mineralization synthesis of calcium-deficient carbonate-containing hydroxyapatite in a three-dimensional network of bacterial cellulose. **Journal Chemical Technology Biotechnology**, v. 84, p. 285-290, 2009.

SIMONESCU, C. M.; PATESCU, R-E.; BUSUIOC, L. T.; ONOSE, C.; MELINESCU, A.; LILEA, V. Application of nano-hydroxyapatite synthesized by microwave in efficient removal of lead(II) and copper(II) from aqueous solutions. **Revista de Chimie**, v. 67, n.8, p. 1498-1503, 2016.

SKWAREK, Ewa. Adsorption of Zn on synthetic hydroxyapatite from aqueous solution. **Journal Separation Science and Technology**, v. 49, n. 11, p. 1654- 1662, 2014.

TANG, Y.; CHAPPELL, H. F.; DOVE, M. T.; REEDER, R. J.; LEE, Y. J. Zinc incorporation into hydroxylapatite. **Biomaterials**, v. 30, p. 2864–2872, 2009.

VALENZUELA, Julio. **Tratamento de efluentes em indústrias galvanotécnicas**. 2^a ed. São Paulo: Páginas e Letras, 2008.

VELEVA, L.; MERAZ, E.; ACOSTA, M. Zinc precipitation runoff from galvanised steel in humid tropical climate. **Corrosion Engineering, Science. and Technology**, v.45, n. 1, p. 76-83, 2010.

WAN, Y.Z.; HONG, L.; JIA, S. R.; HUANG, Y.; ZHU, Y.; WANG, Y. L. et al. Synthesis and characterization of hydroxyapatite-bacterial cellulose nanocomposites.

Composites Science Technology, v. 66, p.1825–32, 2006.

WAN, Y.Z.; HUANG, Y.; YUAN, C. D.; RAMAN, S.; ZHU, Y.; JIANG, H. J.; et al.

Biomimetic synthesis of hydroxyapatite/bacterial cellulose nanocomposites for biomedical applications. **Materials Science Engineering C**, v. 27, p. 855–64. 2007.

WATANABE, K.; TABUCHI, M.; MORINAGA, Y.; YOSHINAGA, F. Structural features and properties of bacterial cellulose produced in agitated culture. **Cellulose**, v. 5, n. 3, p. 187-200. 1998.

YIN, N.; CHEN, S.; OUYANG, Y.; TANG, L.; YANG, J.; WANG, H. Biomimetic mineralization synthesis of hydroxyapatite bacterial cellulose nanocomposites, **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 21, n. 6, p. 472-477, 2011.

XU, Y.; SCHWARTZ, F.W.; TRAINA, S. J. Sorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} on Hydroxyapatite Surfaces. **Environmental Science Technology**, v. 28, p. 1472-1480, 1994.

ZHANG, H.; GUA, L.; ZHANGA, L.; ZHENGGA, S.; WANA, H.; SUNA, J.; ZHUB, D.; XUA, Z. Removal of aqueous Pb (II) by adsorption on Al_2O_3 pillared layered MnO_2 . **Applied Surface Science**, v. 8, p. 406, 2017.

ZENG, R.; TANG, W.; LIU, X.; DING, C.; GONG, D. Adsorption of Zn^{2+} from aqueous solutions by Si-substituted carbonated hydroxylapatite: equilibrium, kinetics, and mechanisms. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 37, n. 6, 2018.