



JAÍZA RIBEIRO MOTA E SILVA

ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM ALGA MARINHA
Lithothamnium calcareum

LAVRAS – MG
2021

JAÍZA RIBEIRO MOTA E SILVA

ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM ALGA MARINHA

Lithothamnium calcareum

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos, linha de pesquisa em Saneamento Ambiental, para a obtenção do título de Doutora.

Prof. Dr. Luiz Fernando Coutinho de Oliveira
Orientador

Profa. Dra. Camila Silva Franco
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2021**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Silva, Jaíza Ribeiro Mota e.

Adsorção de íons metálicos em alga marinha *Lithothamnium calcareum* / Jaíza Ribeiro Mota e Silva. - 2021.

86 p. : il.

Orientador(a): Luiz Fernando Coutinho de Oliveira.

Coorientador(a): Camila Silva Franco.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2021.

Bibliografia.

1. Íons metálicos. 2. Biossorvente. 3. Adsorção. I. Oliveira,
Luiz Fernando Coutinho de. II. Franco, Camila Silva. III. Título.

JAÍZA RIBEIRO MOTA E SILVA

ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM ALGA MARINHA

Lithothamnium calcareum

ADSORPTION OF METAL IONS IN MARINE ALGAE

Lithothamnium calcareum

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos, linha de pesquisa em Saneamento Ambiental, para a obtenção do título de Doutora.

APROVADA em 30 de agosto de 2021.

Dr. Luiz Fernando Coutinho de Oliveira - UFLA

Dra. Camila Silva Franco - UFLA

Dr. Michael Silveira Thebaldi - UFLA

Dr. Ronaldo Fia - UFLA

Dra. Rosângela Francisca de Paula Vitor Marques - UninCor



Prof. Dr. Luiz Fernando Coutinho de Oliveira
Orientador

Profa. Dra. Camila Silva Franco
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2021**

Aos meus pais, Adilson e Jacqueline, dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por tornar tudo possível.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), especialmente ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos (PPGRH), pela oportunidade de realização do doutorado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (Fapemig) pela bolsa de estudos concedida.

Ao meu orientador, Prof. Luiz Fernando Coutinho de Oliveira, e à minha coorientadora, Profa. Camila Silva Franco, pelas orientações, contribuições e ensinamentos.

Aos professores do Departamento de Recursos Hídricos (DRH) e do Departamento de Engenharia Ambiental (DAM), pelas contribuições e ensinamentos.

Aos funcionários do Laboratório de Análise de Água do Departamento de Engenharia Ambiental, do Laboratório de Análise Foliar do Departamento de Química e do Laboratório de Análise de Solo do Departamento de Ciência do Solo, pelo auxílio.

Aos colegas da pós-graduação, pela boa convivência.

Aos alunos de iniciação científica, pelo auxílio.

Aos meus pais, Adilson e Jacqueline, e ao meu irmão, Alisson, pelo apoio e incentivo.

A todos que, de diferentes formas, contribuíram para a minha formação e crescimento profissional, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Devido à aceleração do desenvolvimento global e à industrialização, a contaminação de corpos hídricos decorrente do despejo de efluentes industriais é uma das principais ameaças ao ambiente e à saúde humana. A adsorção é considerada um processo auxiliar no tratamento de efluentes que apresentam elevada concentração de íons metálicos em sua composição. Neste sentido, devido à grande disponibilidade, capacidade de regeneração e baixo custo, as algas marinhas têm sido consideradas como promissoras adsorventes para a remoção de íons metálicos de efluentes industriais. Diante do exposto, objetivou-se avaliar a capacidade adsortiva dos íons metálicos Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Manganês (Mn) e Zinco (Zn) à alga marinha *Lithothamnium calcareum*, submetida à tratamento termoquímico, por meio de ensaios de cinética de adsorção, de adsorção em batelada e de mobilidade em coluna de leito fixo preenchida com alga marinha *Lithothamnium calcareum* e areia, tendo em vista o desenvolvimento de uma técnica simples para o tratamento de efluentes que apresentam elevada concentração de íons metálicos. Na cinética de adsorção, pesou-se 0,2 g de alga, quantidade transferida para frascos Erlenmeyer de 125 mL, aos quais adicionou-se 15 mL de solução em concentração de 5 mg L⁻¹ do íon metálico. Os frascos foram agitados a 60 rpm, por 2, 5, 10, 20, 60, 120, 180 e 240 minutos. Na adsorção em batelada, pesou-se 0,2 g de alga, quantidade transferida para frascos Erlenmeyer de 125 mL, aos quais adicionou-se 15 mL de solução em concentrações de 5, 10, 20, 50, 100, 250 e 500 mg L⁻¹ do íon metálico. Os frascos foram agitados a 60 rpm, por 24 horas. Em ambos os ensaios, após a agitação, as soluções sobrenadantes coletadas foram centrifugadas a 2000 rpm, por 5 minutos, e as concentrações remanescentes dos íons metálicos em estudo foram determinadas por espectrometria de absorção atômica. Os dados obtidos nos ensaios de cinética de adsorção foram ajustados pelos modelos Pseudoprimeira ordem, Pseudosegunda ordem e Elovich e os dados obtidos nos ensaios de adsorção em batelada foram ajustados pelos modelos Freundlich linear, Freundlich potencial, Langmuir e Sips. No ensaio de deslocamento, a coluna de leito fixo foi construída em tubo de PVC, com 20,02 cm de altura e 4,42 cm de diâmetro, preenchida com *Lithothamnium calcareum* e areia na proporção de 1:1 em massa. Os ensaios de mobilidade foram conduzidos com carga hidráulica constante e fluxo ascendente. Os elementos Pb, Cr, Mn e Zn foram avaliados individualmente, em concentrações iniciais iguais a 576,00; 668,15; 500,00 e 718,35 mg L⁻¹, respectivamente. A capacidade adsortiva foi avaliada pela construção de curvas de eluição, analisando-se o fator de retardamento, o coeficiente de partição e o balanço de massa dos elementos na coluna. As curvas de eluição foram integradas aplicando-se os modelos Gompertz, Logístico, Ratkowsky, Morgan-Mercer-Flodin (MMF) e Weibull. Os resultados obtidos nos ensaios de cinética de adsorção e de adsorção em batelada mostraram que a alga marinha *Lithothamnium calcareum* submetida à tratamento termoquímico se apresentou como um potencial material a ser empregado na adsorção de Pb, Cr, Mn e Zn. Os resultados obtidos nos ensaios de mobilidade em coluna de leito fixo mostraram que a mistura *Lithothamnium calcareum* e areia apresentou elevada capacidade adsortiva para Pb e baixa capacidade adsortiva para Cr, Mn e Zn.

Palavras-chave: Biossorvente. Cinética de adsorção. Deslocamento miscível. Elementos traço. Isoterma de adsorção.

ABSTRACT

Due to the acceleration of global development and industrialization, the contamination of water bodies resulting from the discharge of industrial effluents is one of the main threats to the environment and human health. Adsorption is considered an auxiliary process in the treatment of effluents that have a high concentration of metal ions in their composition. In this sense, due to their high availability, regeneration capacity and low cost, marine algae have been considered as promising adsorbents for the removal of metallic ions from industrial effluents. Given the above, the objective was to evaluate the adsorption capacity of the metallic ions Lead (Pb), Chromium (Cr), Manganese (Mn) and Zinc (Zn) to the marine algae *Lithothamnium calcareum*, submitted to thermochemical treatment, through kinetic tests adsorption, batch adsorption and mobility in a fixed bed column filled with *Lithothamnium calcareum* and sand, with a view to developing a simple technique for the treatment of effluents with a high concentration of metal ions. In the adsorption kinetics, 0.2 g of alga was weighed, amount transferred to 125 mL Erlenmeyer flasks, to which 15 mL of solution at a concentration of 5 mg L⁻¹ of the metal ion was added. The vials were shaken at 60 rpm for 2, 5, 10, 20, 60, 120, 180 and 240 minutes. In batch adsorption, 0.2 g of alga was weighed, the amount transferred to 125 mL Erlenmeyer flasks, to which 15 mL of solution was added in concentrations of 5, 10, 20, 50, 100, 250 and 500 mg L⁻¹ of the metallic ion. The flasks were shaken at 60 rpm for 24 hours. In both assays, after shaking, the collected supernatant solutions were centrifuged at 2000 rpm for 5 minutes, and the remaining concentrations of the metal ions under study were determined by atomic absorption spectrometry. The data obtained in the adsorption kinetics tests were fitted by the Pseudo-first order, Pseudo-second order and Elovich models and the data obtained in the batch adsorption tests were fitted by the linear Freundlich, potential Freundlich, Langmuir and Sips models. The fixed bed column was built in PVC tube, 20.02 cm high and 4.42 cm in diameter, filled with *Lithothamnium calcareum* and sand in a proportion of 1:1 by mass. Mobility tests were conducted with constant hydraulic load and upward flow. The elements Pb, Cr, Mn and Zn were evaluated individually, at initial concentrations equal to 576.00; 668.15; 500.00 and 718.35 mg L⁻¹, respectively. The adsorptive capacity was evaluated by constructing elution curves, analyzing the delay factor, the partition coefficient and the mass balance of the elements in the column. The elution curves were integrated by applying the Gompertz, Logistic, Ratkowsky, Morgan-Mercer-Flodin (MMF) and Weibull models. The results obtained in the adsorption kinetics and batch adsorption tests showed that the marine algae *Lithothamnium calcareum* submitted to thermochemical treatment presented itself as a potential material to be used in the adsorption of Pb, Cr, Mn and Zn. The results obtained in the mobility tests in a fixed bed column showed that the *Lithothamnium calcareum* and sand mixture presented high adsorptive capacity for Pb and low adsorptive capacity for Cr, Mn and Zn.

Keywords: Biosorbent. Adsorption kinetics. Miscible displacement. Trace elements. Adsorption isotherm.

LISTA DE FIGURAS

PRIMEIRA PARTE

Figura 1 - Alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i>	17
Figura 2 - Alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i> após extração e processamento.....	17
Figura 3 - Formas típicas de isotermas de adsorção.....	25
Figura 4 - Curva de eluição típica.	28
Figura 5 - Representação da ZTM.....	29
Figura 6 - Curvas de eluição para diferentes comprimentos da coluna de leito fixo.	30
Figura 7 - Curvas de eluição para diferentes concentrações iniciais da solução deslocadora.....	31
Figura 8 - Curvas de eluição para diferentes vazões da solução deslocadora.....	31
Figura 9 - Transporte de contaminantes em meios porosos por dispersão mecânica.....	32
Figura 10 - Retardamento da frente de contaminação.....	33

SEGUNDA PARTE

ARTIGO 1

Figura 1 - Alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i> utilizada no presente estudo.....	44
Figura 2 - Cinética de adsorção dos elementos Pb, Cr, Mn e Zn à alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i>	50
Figura 3 - Isoterma de adsorção dos elementos Pb, Cr, Mn e Zn à alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i>	55

ARTIGO 2

Figura 1 - Curva de distribuição granulométrica da mistura <i>Lithothamnium calcareum</i> e areia.	66
Figura 2 - Coluna utilizada nos ensaios de mobilidade.....	68
Figura 3 - Esquema do aparato utilizado nos ensaios de mobilidade em coluna de leito fixo contendo alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i> e areia	69
Figura 4 - Curva de eluição em função do tempo de aplicação da solução deslocadora.....	73
Figura 5 - Curvas de eluição do deslocamento das soluções de Pb, Cr, Mn e Zn na coluna leito fixo preenchida com <i>Lithothamnium calcareum</i> e areia.....	77
Figura 6 - Curvas de eluição ajustadas pelos modelos sigmoidais.....	81

LISTA DE TABELAS

PRIMEIRA PARTE

Tabela 1 - Composição química da alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i>	18
--	----

SEGUNDA PARTE

ARTIGO 1

Tabela 1 - Resultados obtidos nos ensaios de cinética de adsorção dos elementos Pb, Cr, Mn e Zn à alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i>	48
---	----

Tabela 2 - Remoção de Pb, Cr, Mn e Zn em função do tempo de contato com a alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i>	48
---	----

Tabela 3 - Parâmetros de ajuste dos modelos de cinética de adsorção	51
---	----

Tabela 4 - Modelagem cinética da adsorção de Zn em algas marinhas.	51
---	----

Tabela 5 - Resultados obtidos nos ensaios de adsorção em batelada dos elementos Pb, Cr, Mn e Zn à alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i>	53
---	----

Tabela 6 - Remoção de Pb, Cr, Mn e Zn em função da concentração inicial do elemento na solução....	53
--	----

Tabela 7 - Parâmetros de ajuste dos modelos de isoterma de adsorção.	56
---	----

ARTIGO 2

Tabela 1 - Características granulométricas do material adsorvente utilizado na coluna de leito fixo.	66
--	----

Tabela 2 - Condutividade hidráulica da água à 20° C.	70
---	----

Tabela 3 - Equações dos modelos ajustados utilizando o aplicativo Curve Expert Pro®.....	74
--	----

Tabela 4 - Atributos relacionados ao escoamento das soluções deslocadoras na coluna leito fixo preenchida com <i>Lithothamnium calcareum</i> e areia.....	74
---	----

Tabela 5 - Parâmetros obtidos por meio dos ensaios de mobilidade em coluna leito fixo preenchida com <i>Lithothamnium calcareum</i> e areia.....	75
--	----

Tabela 6 - Parâmetros de ajuste dos modelos sigmoidais	80
--	----

Tabela 7 - Balanço de massa dos elementos aplicados na coluna leito fixo preenchida com <i>Lithothamnium calcareum</i> e areia.....	82
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
APHA	American Public Health Association
AWWA	American Water Works Association
BET	Brunauer, Emmett, Teller
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DAM	Departamento de Engenharia Ambiental
DCS	Departamento de Ciência do Solo
DEG	Departamento de Engenharia
DQI	Departamento de Química
DRH	Departamento de Recursos Hídricos
DRX	Difração de raios X
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
PCZ	Ponto de carga zero
UFPA	Universidade Federal de Lavras
WEF	Water Environment Federation
ZTM	Zona de transferência de massa

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE.....	13
1	INTRODUÇÃO.....	13
2	REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1	Efluentes industriais	14
2.2	Alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i>	16
2.3	Processo de adsorção	20
2.3.1	Cinética de adsorção.....	23
2.3.2	Adsorção em batelada	24
2.3.3	Adsorção em coluna de leito fixo.....	27
3	DELINEAMENTO DA TESE.....	34
	REFERÊNCIAS.....	34
	SEGUNDA PARTE	41
	ARTIGO 1 – REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS POR ADSORÇÃO EM	
	ALGA MARINHA <i>Lithothamnium calcareum</i>	41
1	INTRODUÇÃO	42
2	MATERIAL E MÉTODOS	44
2.1	Tratamento da alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i>	45
2.2	Cinética de adsorção.....	45
2.3	Adsorção em batelada	47
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4	CONCLUSÃO.....	57
	REFERÊNCIAS.....	58
	ARTIGO 2 – REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS POR ADSORÇÃO EM	
	COLUNA DE LEITO FIXO COM ALGA MARINHA <i>Lithothamnium</i>	
	<i>calcareum</i>.....	63
1	INTRODUÇÃO	64
2	MATERIAL E MÉTODOS	65
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
4	CONCLUSÃO.....	83
	REFERÊNCIAS.....	83

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

A expansão da atividade industrial intensificou a contaminação dos corpos hídricos por elementos químicos tóxicos, provocando consequências negativas no meio ambiente e na saúde humana (KOBIELSKA et al., 2018; NOVAES et al., 2018).

Segundo Maharana et al. (2021), a presença destes elementos em corpos d'água é uma grande preocupação, pois eles persistem no ambiente. Tais substâncias podem adentrar no organismo humano por meio de ingestão ou contato da água contaminada com a pele ou mucosas, resultando no adoecimento do indivíduo (BRASIL, 2010).

Neste sentido, no intuito de reduzir a deterioração da qualidade dos corpos hídricos e, conseqüentemente, o adoecimento da população devido à contaminação por metais pesados, diferentes métodos de tratamento têm sido aplicados (CHATHA et al., 2017; NOGUEIRA et al., 2017; PENG et al., 2017), dentre os quais destaca-se a adsorção (CHENG et al., 2019; DABBAGH et al., 2019).

A adsorção, processo de transferência de massa entre os componentes de uma solução e um material sólido, é considerada um processo auxiliar no tratamento de efluentes que apresentam íons metálicos em sua composição, o que contribui para a minimização de impactos causados nos corpos hídricos (AMERI, 2020).

A cinética de adsorção descreve a velocidade com que o adsorvato é removido da solução e o tempo para que ocorra o equilíbrio entre a quantidade de adsorvato em solução e adsorvido na superfície do adsorvente (AHMAD; BHAT; BUANG, 2018).

A importância da isoterma de adsorção decorre de sua representação de como os elementos químicos se distribuem, no equilíbrio, entre a solução e o material adsorvente (RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN, 2019).

Na adsorção em coluna de leito fixo, a solução composta por contaminantes passa através de uma coluna contendo material adsorvente, sobre o qual os elementos químicos presentes na solução são adsorvidos (ABDOLALI et al., 2017).

Os resultados dos ensaios supracitados, associados a modelos físico-matemáticos, possibilitam a compreensão do comportamento dos elementos no meio poroso (PATEL, 2019).

Devido à sua alta disponibilidade, capacidade de regeneração e baixo custo (SALAMA et al., 2019; AMERI et al., 2020), as algas marinhas têm sido consideradas como promissoras

materiais adsorventes para a remoção de íons metálicos de efluentes industriais (BULGARIU; BULGARIU, 2020; LIN et al., 2020).

A alga marinha *Lithothamnium calcareum*, cuja característica principal inclui a presença de Carbonato de Cálcio em suas paredes celulares, possui elevado teor mineral e estrutura porosa, o que sugere sua aplicação na adsorção de íons metálicos provenientes de efluentes (FRANCO, 2015; ALMEIDA, 2018; VENEU et al., 2018).

De acordo com Amro e Abhary (2019), a elevada capacidade adsortiva das algas marinhas tem sido atribuída à presença de substâncias na superfície de suas paredes celulares, como alginato, quitina e proteínas, que contêm grupos funcionais como hidroxila, carboxila e sulfato, os quais atuam como locais de ligação para os íons metálicos.

O entendimento da capacidade da *Lithothamnium calcareum* em adsorver íons metálicos fornecerá subsídio técnico-científico para otimização do processo e obtenção de parâmetros para o dimensionamento de unidades operacionais destinadas à remoção destes elementos de efluentes industriais.

Estudos como este contribuirão para a consolidação de informações que poderão ser utilizadas como referência a uma alternativa para o tratamento de águas residuárias provenientes de atividades industriais que geram resíduos e efluentes contendo íons metálicos em seus processos produtivos.

Diante do exposto, objetivou-se avaliar a capacidade adsortiva da alga marinha *Lithothamnium calcareum*, submetida à tratamento termoquímico, por meio de ensaios de cinética de adsorção, de adsorção em batelada e de mobilidade em coluna de leito fixo preenchida com alga marinha *Lithothamnium calcareum* e areia, tendo em vista o desenvolvimento de uma técnica simples para o tratamento de efluentes que apresentam elevada concentração de íons metálicos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Efluentes industriais

Os metais representam a maior parte dos elementos químicos da tabela periódica e apresentam características como boa condução de energia e calor, brilho e maleabilidade (ATKINS; JONES, 2011).

Diversas são as atividades industriais responsáveis pela geração de efluentes com altas concentrações de metais, dentre elas, destaca-se:

- A drenagem ácida de mina, um fenômeno que se inicia quando rochas contendo minerais sulfetados são retiradas do subsolo pelas atividades de mineração e, quando dispostas na superfície terrestre, oxidam-se por reação com água e Oxigênio atmosféricos. De acordo com Hatje et al. (2017), os efluentes gerados nesse processo contêm elevada concentração de Manganês (Mn).

- A galvanoplastia, processo químico em que uma fina camada de metal é empregada sobre a superfície de um objeto, visando conferir proteção contra corrosão e/ou desgastes devido à sua manipulação. Os efluentes provenientes deste processo apresentam elevadas concentrações de Cromo (Cr) e Zinco (Zn) (ARORA, 2019).

- A indústria automobilística, a qual envolve o projeto, o desenvolvimento, a fabricação a publicidade, a venda de veículos automotores e produz efluentes com elevada concentração de Chumbo (Pb), Zn e Mn (AKPOMIE; DAWODU, 2015).

Alguns metais são, em baixas concentrações, essenciais para o metabolismo humano, porém, em concentrações elevadas, podem causar efeitos prejudiciais à saúde (CHOWDHURY et al., 2016).

Segundo Bilal et al. (2018), o Cr é cancerígeno, provoca distúrbios gastrointestinais e afeta negativamente o sistema reprodutor masculino; o Zn provoca ataxia (termo que se refere a um conjunto de sintomas que são caracterizados, principalmente, pela falta de coordenação dos movimentos de diferentes partes do corpo), insuficiência renal e hepática e degeneração macular (doença que ocorre em uma parte da retina chamada mácula e que leva a perda progressiva da visão central); e o Pb provoca graves problemas no sistema nervoso, no sistema imunológico e afeta negativamente o sistema reprodutor masculino.

Conforme Queiroz et al. (2021), o excesso de Mn no organismo humano pode desestabilizar o sistema nervoso central, causar espasmos musculares, confusão mental, problemas neurológicos e até propiciar o desenvolvimento de Parkinson, uma doença degenerativa que afeta os movimentos.

A elevada toxicidade dos elementos citados exige que as águas residuárias provenientes de atividades industriais sejam tratadas. Nesse sentido, visando a proteção do ambiente e a preservação da saúde humana, a Resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 2011) estabeleceu condições e padrões de lançamento para o descarte de efluentes industriais. A referida resolução estabelece como padrões de lançamento de Cr hexavalente, Cr

trivalente, Mn, Zn e Pb, elementos de interesse no presente estudo, os valores máximos de 0,1 mg L⁻¹; 1,0 mg L⁻¹; 1,0 mg L⁻¹; 5,0 mg L⁻¹ e 0,5 mg L⁻¹, respectivamente.

As técnicas convencionais empregadas para o tratamento de efluentes industriais e remoção de metais pesados consistem em evaporação, precipitação química, filtração por membrana, adsorção, entre outras. Cada uma das técnicas aplicadas tem suas vantagens e desvantagens, mas, a maioria, apresenta desvantagens como alto investimento inicial, altos custos de manutenção e problemas associados ao grande volume e toxicidade do resíduo gerado no processo de tratamento (CHENG et al., 2019).

O processo de adsorção, considerado como simples, versátil, econômico e eficaz, tem sido amplamente empregado para o tratamento de efluentes provenientes de atividades industriais (ARUMUGAM et al., 2018).

2.2 Alga marinha *Lithothamnium calcareum*

As algas são classificadas segundo critérios químicos, citológicos e morfológicos, de acordo com os tipos e as combinações de pigmentos fotossintetizantes presentes, a natureza química das substâncias de reserva e das paredes celulares, a ausência ou presença de flagelos, a presença ou ausência de membrana no retículo endoplasmático e o tipo e a complexidade do ciclo de vida (MIRZABAGHERI et al., 2014).

As macroalgas, comumente conhecidas como algas marinhas, são organismos multicelulares de grandes dimensões, que, com base no tipo de pigmento e em suas estruturas internas e externas, são divididas em: marrons - *Phaeophyta*, verdes - *Chlorophyta* e vermelhas - *Rhodophyta* (NEGREIROS et al., 2019).

Segundo Anastopoulos et al. (2015), as paredes celulares das algas marinhas são compostas por polissacarídeos, proteínas, lipídeos, entre outros componentes, e podem conter grupos funcionais, como Amina, Carboxil, Hidroxil, Sulfato, Fosfato, entre outros, que desempenham um papel importante na adsorção de metais de soluções aquosas. Os grupos funcionais presentes na superfície das algas marinhas atuam como sítios de ligação para os íons metálicos.

De acordo com Lin et al. (2020), levando em consideração diversos fatores ambientais, no geral, as algas marrons são mais eficientes na adsorção de metais pesados de soluções aquosas, seguidas pelas algas vermelhas e verdes. Ainda segundo os autores, a ordem de

eficiência de remoção de alguns dos metais de interesse nesse estudo pelas algas marrons é a seguinte: $Pb > Zn > Cr$.

A *Lithothamnium calcareum* é uma alga marinha não articulada, pertencente ao filo Rhodophyta, à ordem Corallinales e à família Hapalidiaceae (GUIRY; GUIRY, 2017). Em seu estado natural (Figura 1), apresenta coloração avermelhada, devido à presença de ficoeritrina, um pigmento vermelho encontrado em todas as algas marinhas pertencentes ao filo Rhodophyta e, após sua extração, passa a apresentar coloração esbranquiçada, conforme apresentado na Figura 2 (SARTORI, 2017).

Figura 1 – Alga marinha *Lithothamnium calcareum*.



Fonte: Oceana Minerals (2021).

Figura 2 – Alga marinha *Lithothamnium calcareum* após extração e processamento.



Fonte: Franco (2015).

Conforme Veneu et al. (2016), alga marinha calcária é um termo genérico que designa várias espécies de algas vermelhas calcificadas, assim, a *Lithothamnium calcareum*, após extração e processamento, também pode ser mencionada como calcário biogênico ou biodentrítico marinho e/ou granulado bioclástico.

A *Lithothamnium calcareum* é composta por Carbonato de Cálcio (CaCO_3) e Magnésio (MgCO_3) em suas paredes celulares (SILVA et al., 2021), sob a forma de cristais de Calcita, possuindo mais de 20 elementos em sua constituição (Tabela 1).

Tabela 1 – Composição química da alga marinha *Lithothamnium calcareum*.

Elemento	Quantidade	Unidade	Elemento	Quantidade	Unidade
Alumínio (Al)	0,85	%	Fósforo (P)	0,03	%
Antimônio (Sb)	<1,00	mg L ⁻¹	Ítrio (Y)	6,20	mg L ⁻¹
Arsênio (As)	4,00	mg L ⁻¹	Lantânio (La)	90,00	mg L ⁻¹
Bário (Ba)	44,00	mg L ⁻¹	Lítio (Li)	6,50	mg L ⁻¹
Berílio (Be)	<1,00	mg L ⁻¹	Magnésio (Mg)	2,00	%
Bismuto (Bi)	<10,00	mg L ⁻¹	Manganês (Mn)	0,02	%
Boro (B)	27,00	mg L ⁻¹	Mercúrio (Hg)	<50,00	µg L ⁻¹
Cádmio (Cd)	<1,00	mg L ⁻¹	Molibdênio (Mo)	<1,00	mg L ⁻¹
Cálcio (Ca)	>10,00	%	Níquel (Ni)	1,60	mg L ⁻¹
Chumbo (Pb)	4,30	mg L ⁻¹	Óxido de cálcio (CaO)	46,70	%
Cloreto (Cl)	2029,00	mg L ⁻¹	Potássio (K)	0,05	%
Cobalto (Co)	<3,00	mg L ⁻¹	Prata (Ag)	<1,00	mg L ⁻¹
Cobre (Cu)	3,80	mg L ⁻¹	Selênio (Se)	<1,00	mg L ⁻¹
Cromo (Cr)	4,80	mg L ⁻¹	Sódio (Na)	0,26	%
Enxofre (S)	>5000,00	mg L ⁻¹	Titânio (Ti)	0,02	%
Escândio (Sc)	<1,00	mg L ⁻¹	Tungstênio (W)	<10,00	mg L ⁻¹
Estanho (Sn)	<10,00	mg L ⁻¹	Vanádio (V)	<3,00	mg L ⁻¹
Estrôncio (Sr)	1776,00	mg L ⁻¹	Zinco (Zn)	7,00	mg L ⁻¹
Ferro (Fe)	0,23	%	Zircônio (Zr)	5,10	mg L ⁻¹
Flúor (F)	840,00	mg L ⁻¹			

Fonte: Adaptado de Franco (2015).

Desideri et al. (2016), ao avaliarem a presença de elementos essenciais e tóxicos em algas marinhas, constataram que a *Lithothamnium calcareum* apresentou, em comparação a outras algas marinhas, 30% (em peso seco) a mais de Ca em sua composição.

Silva et al. (2021), em estudo sobre a caracterização e a rastreabilidade de CaCO_3 na *Lithothamnium calcareum*, verificaram que a fração mineral da alga marinha é composta por Aragonita (50,3% em peso), Calcita magnésiana (45,3% em peso) e Calcita (4,4% em peso).

Os autores observaram que as partículas de CaCO_3 da *Lithothamnium calcareum* são granulares, com superfície irregular e constituem-se em um material ultra microporoso.

Veneu et al. (2016), investigando a adsorção de Cr por granulados bioclásticos (GB) provenientes de alga marinha *Lithothamnium calcareum*, verificaram, por microscopia eletrônica de varredura, que antes do processo de adsorção, a superfície do GB era bastante irregular, com predominância de cavidades de diferentes dimensões. Após o processo de adsorção os autores notaram a formação de uma camada de precipitados na superfície do GB.

No mesmo estudo, por meio de ensaio de energia dispersiva de raios X antes e após o processo de adsorção de Cr, os autores observaram que, antes do processo, o espectro do GB apresentava picos referentes aos elementos Ca, C (Carbono) e O (Oxigênio), característicos de minerais de CaCO_3 , e dos elementos Mg, Al e Silício (Si). Após o processo de adsorção os autores notaram o surgimento de um pico expressivo de Cr, um decréscimo no pico de Ca e aumento nos picos de Al, Si e O (VENEU et al., 2016).

Veneu et al. (2018), investigando a adsorção de Ni por GB provenientes de alga marinha *Lithothamnium calcareum*, verificaram, por fluorescência de raios X, que o material apresentava 45,5% de CaO, 3,5% de Óxido de Magnésio (MgO), 1,5% de Dióxido de Silício (SiO_2) e 1,2% de Óxido de Sódio (Na_2O). Os autores observaram, por realização de ensaio de difração de raios X, que o GB possui duas fases predominantes, Calcita e Aragonita.

Ainda segundo os autores, a carga superficial do GB é positiva na faixa de pH entre 2 e 4, sendo que o pH 4,2 corresponde ao ponto isoelétrico e, acima desse valor a carga superficial do GB torna-se negativa.

A caracterização morfológica, dos grupos funcionais de superfície, da área superficial e da composição química da alga marinha utilizada no presente estudo foi realizada por Almeida (2018), por meio de ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), área superficial específica (BET) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Pela MEV, o autor verificou que a *Lithothamnium calcareum* apresenta superfície irregular e que os tratamentos químico e termoquímico aplicados, removeram a camada externa da alga marinha, deixando suas cavidades mais expostas. De acordo com Kraysky-Self et al. (2016), essas cavidades são referentes aos conceptáculos, regiões que contém os órgãos reprodutores da *Lithothamnium calcareum*.

Na análise de DRX, Almeida (2018) constatou a ocorrência de picos de Carbonato de Cálcio na superfície da *Lithothamnium calcareum* e, pelo ensaio BET, o autor verificou que o

tratamento termoquímico promoveu aumento significativo da área superficial específica da *Lithothamnium calcareum*.

Pela análise FTIR, o autor concluiu que os tratamentos aplicados não afetaram a composição química da *Lithothamnium calcareum*, porém, apesar de brandos, podem ter sido suficientes para promover a abertura de novos poros e aumentar a área superficial para adsorção, uma vez que observou aumento de $3,0478 \text{ mg}^2 \text{ g}^{-1}$ em sua superfície específica.

Considerando a grande disponibilidade, o baixo custo, a possibilidade de reutilização, e o bom desempenho na adsorção de metais de soluções aquosas apresentado pelas algas marinhas, em especial pela *Lithothamnium calcareum*, segundo Anastopoulos et al. (2015) e Isam et al. (2019), este material pode ser considerado como promissor a ser utilizado na remoção de íons metálicos de efluentes industriais por adsorção.

2.3 Processo de adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa, pelo qual se pode estudar a capacidade de materiais sólidos em reter na sua superfície determinadas substâncias presentes em soluções, possibilitando a remoção de componentes dessas soluções (AMERI et al., 2020). O componente que fica retido na superfície do material sólido é denominado adsorvato e a superfície sólida que retém o adsorvato é denominada adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

Pode-se distinguir dois tipos de interação entre o adsorvato e o adsorvente: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). Na adsorção física, a interação entre o adsorvato e o adsorvente se dá devido a interações eletrostáticas, envolvendo uma quantidade relativamente baixa de energia e, neste caso, não há troca de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente. Na adsorção química, o adsorvato se liga fortemente à superfície do adsorvente, envolvendo uma elevada quantidade de energia e, neste caso, há troca de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química (AMRO; ABHARY, 2019).

Ressalta-se que a adsorção química é altamente específica e nem todos os materiais sólidos possuem, em sua superfície, sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Das moléculas presentes na solução, somente aquelas capazes de se ligar aos sítios ativos podem ser adsorvidas quimicamente. Por outro lado, a adsorção física é inespecífica e ocorre em toda a superfície adsorvente, por isso é considerada como não localizada, enquanto

a adsorção química, que só pode ocorrer nos sítios ativos, é considerada como localizada (AMRO; ABHARY, 2019).

O processo de adsorção é influenciado por fatores operacionais como pH, temperatura, dose de adsorvente, concentração inicial do adsorvato, tempo de contato, por características do adsorvente como área superficial, grupos funcionais de superfície e por características do adsorvato como polaridade, tamanho da molécula, entre outros (AMERI et al., 2020).

O pH da solução afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas presentes na superfície do adsorvente (ABDELFATTAH et al., 2016), ou seja, a carga superficial de cada espécie química presente na superfície do adsorvente dependerá do pH da solução.

A propensão de uma espécie química presente na superfície do adsorvente se tornar positiva ou negativamente carregada em virtude do pH, é o valor do mesmo requerido para que a sua carga superficial líquida seja nula, o considerado ponto de carga zero (PCZ). Para valores de pH inferiores ao PCZ, a carga superficial do adsorvente é positiva e a adsorção de ânions é favorecida, já para valores de pH superiores ao PCZ, a carga superficial do adsorvente é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (NASCIMENTO et al., 2014).

A importância do PCZ na adsorção é relativa à necessidade as cargas do adsorvato e do adsorvente precisam ser opostas, para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos, já que, se as cargas forem iguais, haverá repulsão eletrostática e o processo de adsorção será prejudicado (BEDEMO; CHANDRAVANSI; ZEWGE, 2016).

Bilal et al. (2018) relate que, em pH ácido, grupos carboxílicos encontram-se em estado protonado, devido ao excesso de H^+ na solução, assim, as forças repulsivas entre os grupos protonados e os íons metálicos positivamente carregados são prejudiciais ao processo de adsorção. Com o aumento do pH, grupos funcionais, como amina, carboxila e hidroxila sofrem desprotonação, o que aumenta a atração eletrostática aos íons metálicos, beneficiando o processo de adsorção.

No entanto, um grande aumento do pH da solução pode levar à precipitação dos íons metálicos, prejudicando a remoção dos íons metálicos por adsorção. Ramteke e Gogate (2016) afirmaram que, em condições alcalinas, a solubilidade dos íons metálicos é reduzida, tendendo a formar material complexado que pode precipitar, prejudicando a sua remoção de soluções aquosas.

A variação da temperatura afeta os processos termodinâmicos, conduzindo a uma mudança na capacidade de adsorção (BHATT; SREEDHAR; PADMAJA, 2015). O aumento

da temperatura leva à redução da viscosidade da solução, propiciando o aumento da mobilidade das espécies químicas do adsorvato e, conseqüentemente, aumento da colisão entre os íons metálicos e a superfície do adsorvente (AL-HOMAIDAN et al., 2014).

Em geral, em processos endotérmicos, um aumento na temperatura leva a um aumento da eficiência do processo, por outro lado, em processos exotérmicos, um aumento na temperatura leva a uma redução da eficiência (BILAL et al., 2018).

Neste sentido, Bilal et al. (2018), relata que o aumento da temperatura nem sempre influencia positivamente a capacidade adsortiva das algas marinhas. Diante disso e por questões ambientais e econômicas, recomenda-se que a remoção de íons metálicos de soluções aquosas por adsorção em algas marinhas, seja realizada à temperatura ambiente (BULGARIU; BULGARIU, 2017).

A dose de adsorvente expressa a quantidade de adsorvente por volume de solução. Estudos demonstram que o aumento da dose do adsorvente para mais do que o ideal, reduz a capacidade de adsorção, devido à sobreposição de partículas do material adsorvente (NAKKEERAN et al., 2016).

A remoção de íons metálicos por adsorção em algas marinhas depende significativamente da sua concentração inicial no meio aquoso. Em geral, o aumento da concentração inicial de íons metálicos resulta em aumento na taxa de adsorção, no entanto, este aumento não é linear (RANGABHASHIYAM et al., 2016).

Normalmente, em uma concentração inicial de íons metálicos muito elevada, os sítios ativos presentes na superfície da alga marinha são rapidamente ocupados pelos íons metálicos e a capacidade de adsorção logo tende a se estabilizar (BULGARIU; BULGARIU, 2017).

A remoção de íons metálicos de soluções aquosas utilizando algas marinhas como adsorvente é altamente dependente do tempo de contato. Geralmente, o processo de adsorção ocorre em duas etapas subsequentes: uma etapa inicial, na qual a quantidade de íons metálicos adsorvidos aumenta rapidamente nos primeiros 20 a 60 minutos de contato, seguida por uma etapa mais lenta, na qual os íons metálicos vão sendo adsorvidos gradualmente, até a estabilização da adsorção, momento após o qual quantidades adicionais de adsorvato não serão mais adsorvidas (BULGARIU; BULGARIU, 2017).

Na maioria dos processos adsortivos que utilizam algas marinhas como adsorvente, nenhuma remoção adicional significativa foi observada após 180 minutos de contato (BULGARIU; BULGARIU, 2017).

Visto que a adsorção é um fenômeno de superfície, quanto maior a área superficial específica do adsorvente, maior será a possibilidade de contato das moléculas do adsorvato com os sítios ativos presentes na superfície do adsorvente (CALDERÓN et al., 2020). Os grupos funcionais envolvidos no processo de adsorção encontram-se, em sua maioria, na superfície do adsorvente e atuam como locais de ligação para as moléculas do adsorvato. Desta forma, para compreender como as moléculas do adsorvato se ligam ao adsorvente é essencial identificar os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente (ANASTOPOULOS et al., 2015).

A polaridade do adsorvato, que está relacionada à distribuição dos elétrons ao redor do átomo, exerce grande influência no processo de adsorção, uma vez que, conforme a polaridade, a espécie química terá mais afinidade pela solução ou pela superfície do adsorvente (ZERAATKAR et al., 2016).

O tamanho da molécula influencia no processo de adsorção, tendo em vista que, embora apresente uma maior afinidade pela superfície do adsorvente, um maior raio atômico pode impedir o acesso do elemento químico aos poros dele (ZERAATKAR et al., 2016).

De acordo com Beni e Esmaili (2020), o processo de adsorção envolve uma combinação de vários mecanismos, como atração eletrostática, complexação, troca iônica, entre outros. No entanto, devido à grande quantidade os fatores que interferem no processo de adsorção, torna-se complexo compreender os mecanismos pelos quais os íons metálicos se ligam aos materiais adsorventes.

Neste sentido, o estudo da cinética, do equilíbrio de adsorção e do comportamento do adsorvato em um meio poroso, contendo o material adsorvente, são fundamentais para o entendimento dos mecanismos pelos quais a alga marinha *Lithothamnium calcareum* adsorve os íons metálicos.

2.3.1 Cinética de adsorção

O tempo de contato desempenha um papel importante na avaliação do processo de adsorção (BOUSHEHRAN; ESMAEILI; FOROUTAN, 2020). Usualmente, devido à grande disponibilidade de sítios ativos na superfície do material adsorvente, a taxa de adsorção é elevada no início do processo e, à medida em que o tempo passa, atinge um valor constante, pois os sítios ativos ficam saturados, ou seja, ocupados com os íons metálicos já adsorvidos.

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato em relação ao tempo, podendo ser descrita por modelos matemáticos que apresentem um bom ajuste aos dados

experimentais e que ofereçam perspectivas sobre os mecanismos envolvidos no processo de adsorção. Nesse sentido, os modelos Pseudoprimeira ordem, Pseudosegunda ordem e Elovich são comumente os mais utilizados (DANESHVAR et al., 2017; AMRO; ABHARY, 2019; AMERI et al., 2020).

O modelo de Pseudoprimeira ordem assume que a velocidade de remoção do soluto com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade de soluto adsorvida em qualquer tempo (AMRO; ABHARY, 2019). Normalmente, esse modelo é aplicado no início do processo de adsorção, em que a quantidade de sítios disponíveis na superfície do adsorvente é muito maior do que a de sítios ocupados pelas moléculas do adsorvato (DANESHVAR et al., 2017).

O modelo de Pseudosegunda ordem é baseado no pressuposto de que a capacidade de adsorção corresponde ao número de sítios disponíveis na superfície do adsorvente (AMRO; ABHARY, 2019). Geralmente, esse modelo pode ser aplicado a todos os dados experimentais ao longo do tempo de contato entre adsorvato e adsorvente (DANESHVAR et al., 2017).

Por fim, o modelo de Elovich assume que, havendo adsorção física entre duas fases, sem ocorrência de dessorção, a velocidade de adsorção decresce exponencialmente com a redução de sítios ativos na superfície do adsorvente (ANASTOPOULOS et al., 2015). Usualmente, esse modelo é aplicado para descrever o processo de adsorção sobre superfícies sólidas heterogêneas (DANESHVAR et al., 2017).

Tendo em vista que o tempo de contato indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente numa determinada concentração inicial do adsorvato (AMERI et al., 2020), o estudo da cinética de adsorção é fundamental quando se deseja avaliar a eficiência de materiais adsorventes a serem utilizados no tratamento de efluentes industriais que apresentam elevada concentração de íons metálicos em sua composição.

2.3.2 Adsorção em batelada

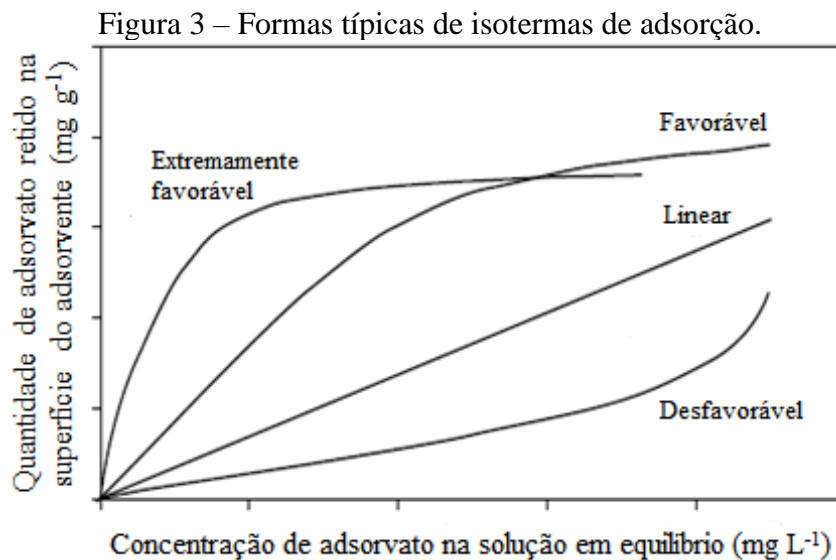
Quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, os íons tendem a se movimentar do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida permaneça constante, nesse momento, o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade adsorvativa do material adsorvente é determinada (NASCIMENTO et al., 2014).

Esse estado de equilíbrio significa que há igualdade da velocidade com que as moléculas são adsorvidas/dessorvidas na superfície do adsorvente, ou seja, no equilíbrio, a adsorção e

dessorção não deixam de ocorrer, mas as suas taxas são iguais (RANGABHASHIYAM et al., 2016).

A isoterma de adsorção descreve a relação entre a quantidade de adsorvato na solução e retida na superfície do adsorvente, mantidas constantes condições como pH e temperatura da solução. Em resumo, a isoterma de adsorção representa a distribuição, no equilíbrio, das moléculas do adsorvato entre a fase sólida e a fase líquida a temperatura constante (AMRO; ABHARY, 2019).

Na Figura 3 são apresentadas as formas mais comuns das isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de Moreira et al. (2008).

Pela análise da Figura 3, verifica-se que:

- Para a isoterma extremamente favorável, a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Nessa situação, adsorvato e adsorvente apresentam uma interação muito forte;
- Para a isoterma favorável, a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida;
- Para a isoterma linear, a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida;
- Para a isoterma desfavorável, a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida.

A capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode ser representada por meio de modelos matemáticos que apresentem um bom ajuste aos dados experimentais (AMRO; ABHARY, 2019). Nesse sentido, os modelos Freundlich, Langmuir e Sips são amplamente utilizados para descrever as isotermas de adsorção (ABDELFATTAH et al., 2016; DENIZ; KARABULUT, 2017; AMERI et al., 2020).

O modelo de Freundlich assume que a adsorção ocorre sobre superfícies heterogêneas, com a formação de multicamadas. Além disso, o modelo prevê que a distribuição de energia para os sítios ativos é essencialmente do tipo potencial (FREUNDLICH, 1906).

Dessa forma, o modelo considera que alguns sítios ativos são altamente energéticos e, nesse caso, a interação com o soluto adsorvido é forte, enquanto alguns sítios ativos são bem menos energéticos e, nesse caso, a interação com o soluto adsorvido é mais fraca (RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN, 2019).

A constante de capacidade de adsorção de Freundlich (K_f) e a constante relacionada à heterogeneidade da superfície (n), obtidas por meio do ajuste dos dados experimentais indicam, respectivamente, a extensão da adsorção e do grau de heterogeneidade da superfície do adsorvente (AMRO; ABHARY, 2019).

De acordo com Amro e Abhary (2019) quanto maior o valor de K_f maior é a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente e quanto maior o valor de n , mais forte é a interação entre o adsorvato e o adsorvente, indicando que a adsorção é favorável. Quando o valor de n é igual a 1, a adsorção é linear, indicando que todos os sítios ativos presentes na superfície do adsorvente possuem energias semelhantes. Por outro lado, quanto menor o valor de n , mais fraca é a interação entre o adsorvato e o adsorvente, indicando que a adsorção é desfavorável.

O modelo de Langmuir considera que há um número definido de sítios ativos na superfície do adsorvente, os quais possuem energias equivalentes, que cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida, ou seja, as moléculas adsorvidas não sofrem interação mútua e nem mudam de um sítio para outro, e que a adsorção cessa quando todos os sítios já estão ocupados, ou seja, com a formação de uma monocamada (LANGMUIR, 1916; RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN, 2019).

A constante de capacidade de adsorção de Langmuir (K_L), obtida por meio do ajuste dos dados experimentais, está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre o adsorvato e a superfície do adsorvente. Quanto maior o valor de K_L maior é a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente (AMRO; ABHARY, 2019).

Segundo Isam et al. (2019), um indicativo utilizado na avaliação do processo de adsorção é o fator de separação (R_L), o qual é calculado pelo emprego dos parâmetros do modelo de Langmuir. O valor de R_L indica se a adsorção é desfavorável ($R_L > 1$), favorável ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) ou irreversível ($R_L = 0$).

O modelo de Sips é uma combinação dos modelos de Freundlich e Langmuir, o qual prevê que, em concentrações baixas de adsorvato, a adsorção tem comportamento semelhante à isoterma de Freundlich e, em altas concentrações de adsorvato, a adsorção tem comportamento semelhante à isoterma de Langmuir (SIPS, 1948; ANASTOPOULOS et al., 2015).

A constante de capacidade de adsorção de Sips (K_S) e a constante relacionada à heterogeneidade da superfície (n_s), obtidas por meio do ajuste dos dados experimentais indicam, respectivamente, a extensão da adsorção e do grau de heterogeneidade da superfície do adsorvente.

De acordo com Anastopoulos et al. (2015), quanto maior o valor de K_S maior é a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente. Se n_s for igual a 1, o sistema é homogêneo e segue o modelo de Langmuir; se n_s for menor ou maior que 1, o sistema é heterogêneo e segue o modelo de Freundlich.

Tendo em vista que o equilíbrio de adsorção permite o entendimento de como o adsorvente efetivamente adsorverá os contaminantes (AMERI et al., 2020), o estudo da isoterma de adsorção é fundamental para a obtenção de informações relevantes para projeto e análise de um processo de remoção, por adsorção, de íons metálicos de efluentes industriais.

2.3.3 Adsorção em coluna de leito fixo

Segundo Pierangeli et al. (2007), o efeito poluente dos íons metálicos no ambiente depende, principalmente, da capacidade do material adsorvente em adsorvê-los e mantê-los retidos. Portanto, a capacidade adsorptiva do material adsorvente é uma informação importante nos estudos sobre o movimento de solutos em meios porosos, uma vez que, for ultrapassada, o íon metálico ficará potencialmente disponível para ser lixiviado (OLIVEIRA et al., 2013).

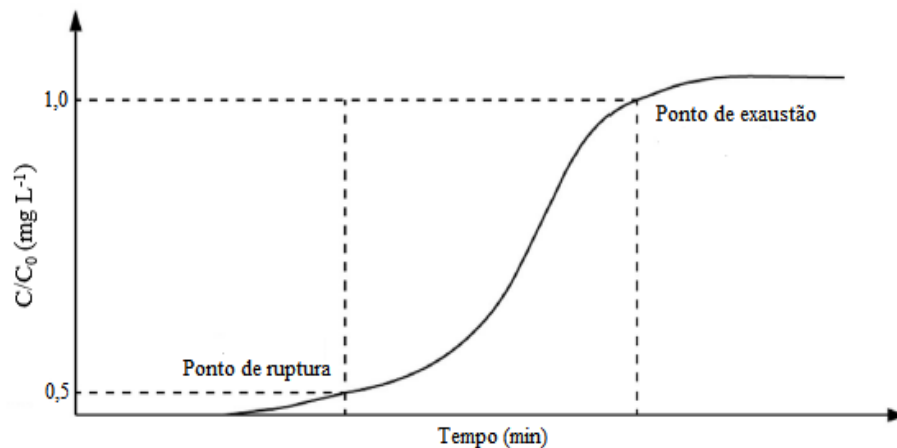
Em processos de adsorção em larga escala, utiliza-se com maior frequência, colunas de leito fixo de fluxo contínuo. Esse tipo de sistema é uma das configurações mais eficazes para o tratamento de grandes volumes de efluentes, permitindo um uso mais eficiente do material adsorvente (CALDERÓN et al., 2020).

Um sistema de leito fixo convencional é composto por uma coluna, na qual partículas do adsorvente, com características específicas, são colocadas em contato com a solução a ser tratada. A alimentação da coluna com a solução a ser tratada pode ser feita de forma ascendente ou descendente.

No interior da coluna, a concentração do adsorvato nas fases líquida e sólida varia no espaço e no tempo. O processo de adsorção começa logo na entrada da coluna. Inicialmente, a concentração do adsorvato efluente à coluna é baixa, uma vez que o material adsorvente pode, efetivamente, reter os compostos (adsorvatos) que entram na coluna. A concentração da solução efluente à coluna aumenta, à medida que o adsorvente retém o adsorvato, até que, no ponto de saturação do adsorvente, a concentração efluente se iguala à do afluente a coluna (ABDOLALI et al., 2017).

O estudo da dinâmica e eficiência do processo de adsorção em uma coluna de leito fixo é feito com base no desenvolvimento e na análise da curva de eluição, a qual, segundo Abdolali et al. (2017), descreve a relação entre o tempo de passagem da solução pela coluna e a razão da concentração de alimentação (Figura 4).

Figura 4 – Curva de eluição típica.



Fonte: Adaptado de Mazur et al. (2018).

O tempo de avanço da solução na coluna e o formato da curva de eluição fornecem informações importantes para a determinação da operação da coluna (CAZÓN; VIEIRA; DONATI, 2013). De acordo com Volesky (2003) a forma e inclinação da curva de eluição são resultados da relação de adsorção de equilíbrio, da transferência de massa na coluna e dos parâmetros de operação.

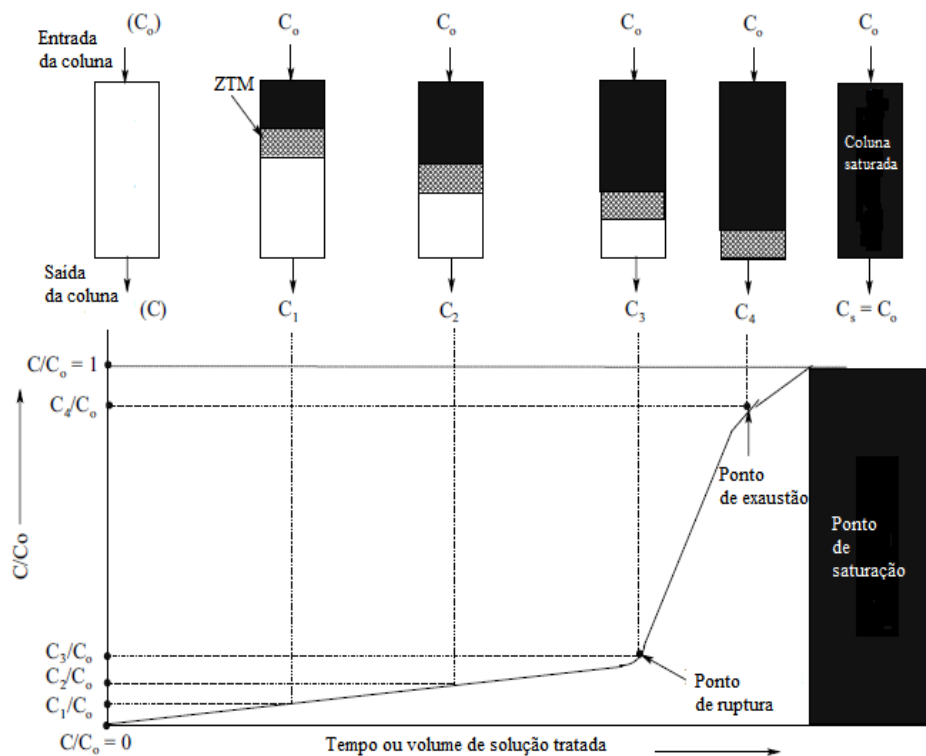
O desempenho de uma coluna de leito fixo está fortemente relacionado com o comprimento da coluna e com a forma da zona de transferência de massa (ZTM) que se desenvolve durante a passagem da solução pela coluna (CAZÓN; VIEIRA; DONATI, 2013).

A ZTM pode ser considerada como uma região dentro da coluna em que a concentração do adsorvato varia de 90 a 5% do seu valor de alimentação, ou seja, essa zona desenvolve entre a seção da coluna que está saturada e a que ainda contém adsorvente não saturado. Nessa região ocorre a maior parte da transferência de massa (CAZÓN; VIEIRA; DONATI, 2013).

Na entrada da coluna, o adsorvente é atingido com uma elevada concentração de adsorvato. Teoricamente, essa seria a região de maior transferência de massa, e a ZTM seria linear, resultando na imediata elevação na concentração efluente até o valor da concentração afluente à coluna. No entanto, em um sistema real, devido à resistência à transferência de massa, leva um tempo para que a ZTM se estabeleça (NASCIMENTO et al., 2014).

Esta zona de saturação parcial se move pela coluna na direção do escoamento. Quando a ZTM atinge o final da coluna, a concentração de adsorvato no efluente começa a aumentar gradualmente. A coluna é operacional até a ZTM alcançar o seu final e, após isso, o efluente é praticamente adsorvato livre. No final da passagem da solução pela coluna, a curva de eluição reflete a forma da ZTM (Figura 5).

Figura 5 – Representação da ZTM.

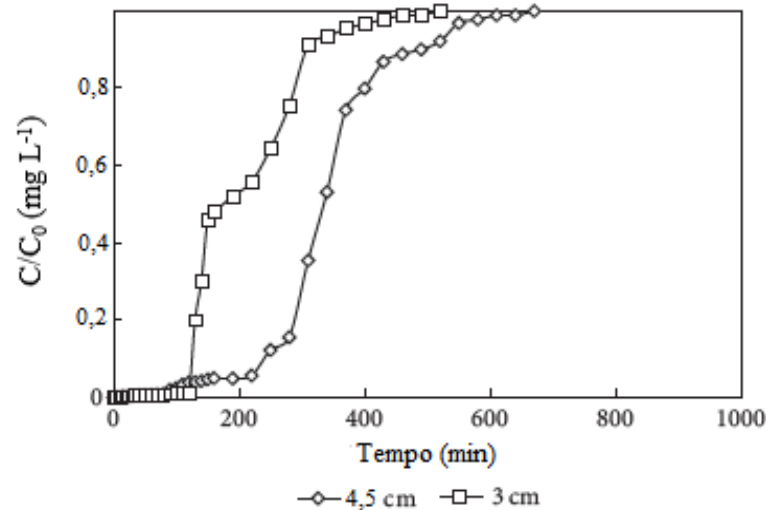


Fonte: Adaptado de Patel (2019).

A redução do comprimento da coluna, o aumento da concentração inicial do soluto e o aumento da velocidade do fluido através do leito, resultam em rápida saturação do material adsorvente e, conseqüente redução do tempo de atendimento da coluna (ABDOLALI et al., 2017).

De acordo com Abdolali et al. (2017), a adsorção de íons metálicos aumenta consideravelmente com o aumento do comprimento da coluna (Figura 6). Isso se deve ao aumento da quantidade de material adsorvente, e, conseqüentemente, de sítios de ligação disponíveis, o que permite que uma maior quantidade de íons metálicos seja adsorvida.

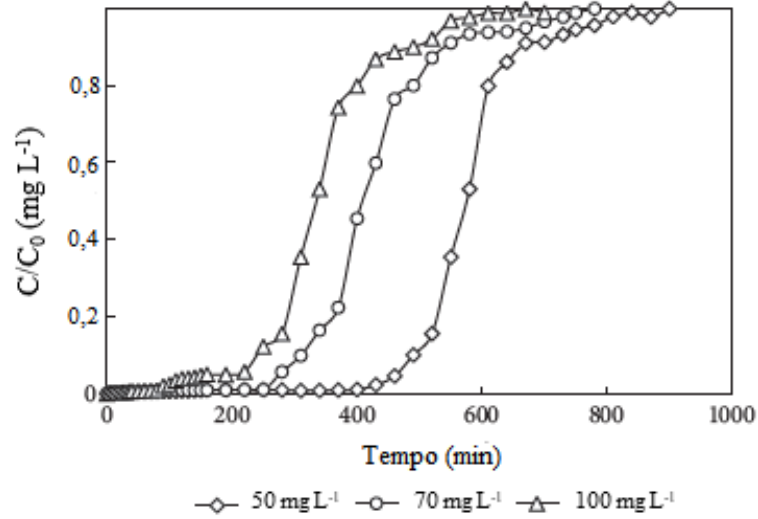
Figura 6 – Curvas de eluição para diferentes comprimentos da coluna de leito fixo.



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

Segundo os autores, a aplicação de uma maior concentração inicial do soluto resulta em rápida saturação da coluna e, em decorrência disso, a curva de eluição desloca-se para a esquerda (Figura 7).

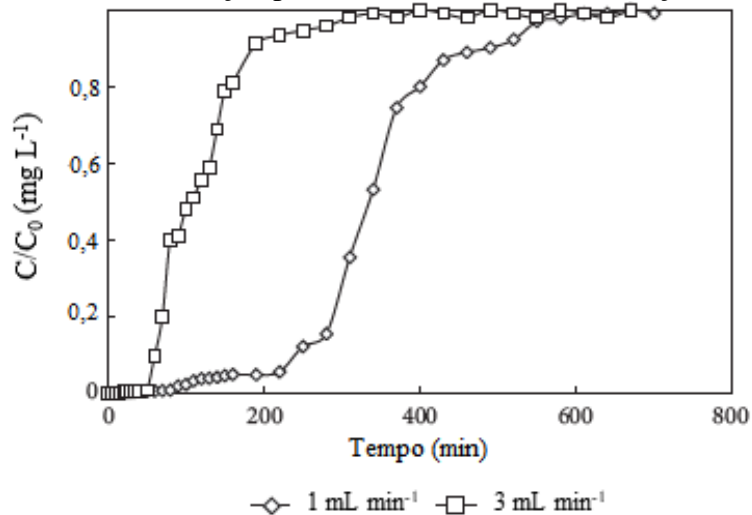
Figura 7 – Curvas de eluição para diferentes concentrações iniciais da solução deslocadora.



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

Os autores ainda destacam que, o aumento da vazão aplicada, reduz o tempo de atendimento da coluna, ou seja, reduz o volume de solução a ser tratada antes da saturação da coluna (Figura 8). Uma vazão menor, favorece a difusão, proporcionando maior tempo de permanência da solução na coluna, permitindo maior contato entre os íons metálicos presentes na solução e os sítios ativos disponíveis na superfície do material adsorvente, conseqüentemente, aumentando a capacidade de adsorção.

Figura 8 – Curvas de eluição para diferentes vazões da solução deslocadora.



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

A seguir, são apresentados alguns dos aspectos gerais relativos aos mecanismos físicos envolvidos no transporte de contaminantes em meios porosos saturados (PATEL, 2019):

- Transporte por advecção: ocorre devido ao fluxo da solução aplicada no meio poroso. Com o deslocamento da solução no meio poroso, os solutos se movimentam em velocidade igual à velocidade média da solução, sem alteração da sua concentração.

A água no estado líquido move-se quando há diferença de potencial entre os pontos de um sistema. Darcy, em 1956, por meio da medida do volume de água que fluía por unidade de tempo através de uma coluna preenchida com areia e submetida a uma diferença de potencial, estabeleceu uma equação que possibilitou a quantificação do movimento da água em meios porosos saturados.

Portanto, a expressão matemática que descreve o fluxo de água no meio poroso é denominada equação de Darcy, a qual leva em consideração a condutividade hidráulica do meio saturado, a diferença de potencial e o comprimento do meio poroso.

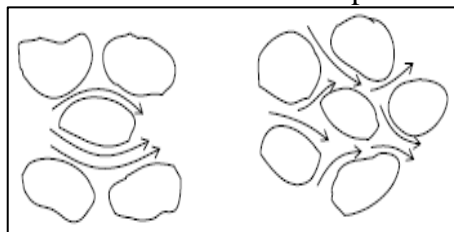
A condutividade hidráulica (K) expressa a facilidade com que um fluido escoar em um meio poroso. Portanto, essa característica do meio poroso é dependente da geometria do espaço poroso, da porosidade do material adsorvente e das propriedades do fluido, como massa específica e viscosidade (OLIVEIRA, 1999).

- Transporte por difusão molecular: ocorre devido ao gradiente de concentração existente em um fluido, em que o soluto se desloca de uma área de maior concentração para uma área de menor concentração. Esse processo ocorre independentemente do escoamento da solução e a difusão do soluto é proporcional ao gradiente de concentração.

O coeficiente de difusão molecular do soluto no meio poroso está relacionado à sua tortuosidade, que tem seu valor dependente da umidade do meio e independente da velocidade da solução nos poros e da distribuição do soluto no meio poroso.

- Transporte por dispersão mecânica: decorre da dispersão do soluto em canais individuais, do desenvolvimento de velocidades médias diferentes em canais diferentes, devido à variação das dimensões dos poros ao longo das linhas de fluxo ou do desvio da trajetória das partículas em decorrência da tortuosidade, reentrâncias e interligações entre os canais, conforme apresentado na Figura 9.

Figura 9 – Transporte de contaminantes em meios porosos por dispersão mecânica.



Fonte: Adaptado de PUC-Rio (2021).

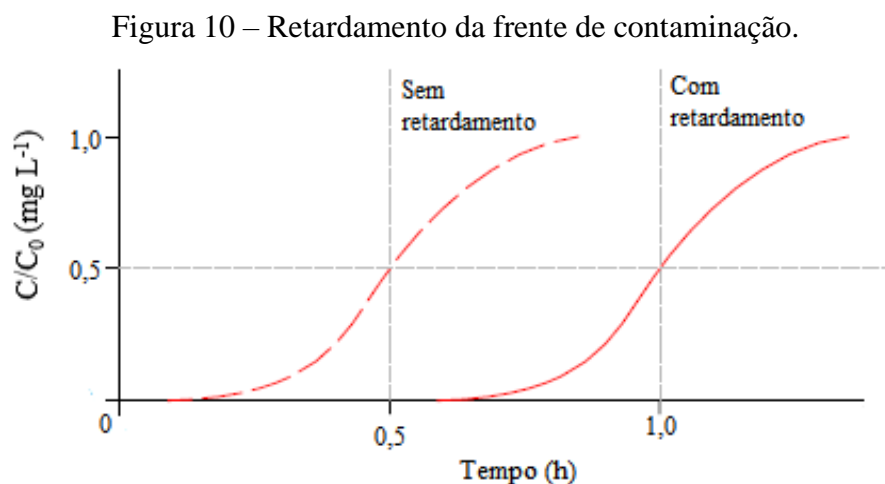
Nesta situação, o espalhamento do contaminante na direção do fluxo da solução é denominado dispersão longitudinal e o espalhamento do contaminante na direção perpendicular é denominado dispersão transversal.

O coeficiente de dispersão mecânica, por ser dependente da velocidade de deslocamento da solução no meio poroso, tem seu valor aumentado quanto maior a velocidade da solução no solo.

- Transporte por dispersão hidrodinâmica: tratando-se do movimento de solutos em meios porosos, os transportes por difusão molecular por dispersão mecânica são avaliados conjuntamente, assim, os coeficientes de difusão molecular e de dispersão mecânica são considerados aditivos, permitindo definir o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D).

A influência de cada um deles na dispersão hidrodinâmica pode ser verificada pelo número de Peclet (Pe). Quando $Pe < 0,01$ predomina o fluxo difusivo e quando $Pe \geq 50,00$ predomina o fluxo dispersivo, no intervalo ocorrem, simultaneamente, os fluxos difusivo e dispersivo (KORF et al., 2008).

O fenômeno denominado retardamento, o qual representa a redução da velocidade da frente de contaminação em relação à velocidade da solução, conforme ilustrado na Figura 10, apresenta grande influência na mobilidade de íons metálicos em colunas de leito fixo (van GENUCHTEN; WIERENGA, 1986).



Fonte: Adaptado de PUC-Rio (2021).

Uma forma de quantificar esse fenômeno e expressar a capacidade de retenção de íons metálicos em uma coluna de leito fixo é pelo cálculo do fator de retardamento (R), que é a razão entre a velocidade da solução e a velocidade da frente de contaminação.

O uso de programas computacionais auxilia no ajuste dos dados experimentais obtidos em ensaios de adsorção em coluna de leito fixo. O processo de adsorção na coluna pode ser descrito por modelos matemáticos que apresentem um bom ajuste aos dados experimentais e que ofereçam perspectivas sobre os mecanismos envolvidos no processo de adsorção. Nesse sentido, funções sigmoidais como Gompertz, Logística, Ratkowsky, Morgan-Mercer-Flodin (MMF) e Weibull são bastante empregadas (FLORENTINO; BOSCARO; PASSOS, 2010).

A utilização de coluna de leito fixo no processo de remoção, por adsorção, de íons metálicos de efluentes industriais apresenta vantagens como aumento de escala e possibilidade de automação. Além disso, uma quantidade representativa de solução pode ser continuamente tratada aplicando na coluna uma quantidade definida de adsorvente (ABDOLALI et al., 2017).

Tendo em vista que o movimento de íons metálicos em meios porosos não depende apenas dos fatores operacionais, mas também de mecanismos que, por sua vez, dependem de processos físicos, químicos e biológicos aos quais estes elementos estão submetidos (BENAISA et al., 2019), o estudo da mobilidade de íons metálicos em colunas de leito fixo é fundamental para o dimensionamento de unidades operacionais destinadas à remoção destes elementos de efluentes industriais.

3 DELINEAMENTO DA TESE

Os métodos utilizados e os resultados obtidos na presente tese são apresentados na segunda parte deste documento, composta por dois artigos, conforme segue:

Artigo 1 - REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS POR ADSORÇÃO EM ALGA MARINHA *Lithothamnium calcareum*

Artigo 2 - REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS POR ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO COM ALGA MARINHA *Lithothamnium calcareum*

REFERÊNCIAS

ABDELFATTAH, I. *et al.* Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 6, p. 176-183, 2016.

ABDOLALI, A. *et al.* Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column. **Bioresource Technology**, v. 229, p. 78-87, 2017.

AHMAD, A.; BHAT, A. H.; BUANG, A. Biosorption of transition metals by freely suspended and Ca-alginate immobilised with *Chlorella vulgaris*: Kinetic and equilibrium modeling. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 1361-1375, 2018.

AKPOMIE, K. G.; DAWODU, F. A. Physicochemical analysis of automobile effluent before and after treatment with an alkaline activated montmorillonite. **Journal of Taibah University for Science**, v. 9, p. 465-476, 2015.

AL-HOMAIDAN, A. A. *et al.* Biosorption of copper ions from aqueous solutions by *Spirulina platensis* biomass. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, p. 57-62, 2014.

ALMEIDA, A. E. S. **Remoção de ferro em água por adsorção em batelada e leito fixo utilizando alga marinha *Lithothamnium calcareum* em diferentes tratamentos**, 2018. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2018.

AMERI, A. *et al.* Application of algae as low cost and effective bio-adsorbent for removal of heavy metals from wastewater: a review study. **Environmental Technology Reviews**, v. 9, n. 1, p. 85-110, 2020.

AMRO, A.; ABHARY, M. K. Removal of Lead and Cadmium Ions from Water Using *Cladophora* Biomass. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 28, n. 5, p. 3589-3596, 2019.

ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 77-86, 2015.

ARORA, R. Adsorption of Heavy Metals—A Review. **Materials Today: Proceedings**, v. 18, p. 4745-4750, 2019.

ARUMUGAM, N. *et al.* Treatment of Wastewater Using Seaweed: A Review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 12, 2018.

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Bookman, 2011. 1048 p.

BEDEMO, A.; CHANDRAVANSI, B. S.; ZEWGE, F. Removal of trivalent chromium from aqueous solution using aluminum oxide hydroxide. **Springerplus**, v. 5, p. 1288-1299, 2016.

BENAISA, S. *et al.* Immobilization of Brown Seaweeds *Sargassum vulgare* for Fe³⁺ Removal in Batch and Fixed-Bed Column. **Water and Soil Pollution**, v. 230, v. 19, p. 2-13, 2019.

BENI, A. A.; ESMAEILI, A. Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 17, 2020.

BHATT, R.; SREEDHAR, B.; PADMAJA, P. Adsorption of chromium from aqueous solutions using crosslinked chitosan–diethylenetriaminepentaacetic acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 74, p. 458-466, 2015.

BILAL, M. *et al.* Biosorption: An interplay between marine algae and potentially toxic elements - A Review. **Marine Drugs**, v. 16, n. 2, p. 1-16, 2018.

BOUSHEHRIAN, M. M.; ESMAEILI, H.; FOROUTAN, R. Ultrasonic assisted synthesis of Kaolin/CuFe₂O₄ nanocomposite for removing cationic dyes from aqueous media. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, 103869, 2020.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Diretrizes para a priorização de áreas com populações sob risco de exposição a contaminantes químicos**. Brasília: 2010, 18p. Disponível em: <http://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2015/janeiro/06/Avaliacao-de-Risco---Diretrizes-MS.pdf> Acesso em: 15 jul. 2021.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 30 mar. 2011.

BULGARIU, L.; BULGARIU, D. **Sustainable Utilization of Marine Algae Biomass for Environmental Bioremediation**. In: Prospects and Challenges in Algal Biotechnology, p. 179-217, 2017. 39 p.

BULGARIU, L.; BULGARIU, D. **Bioremediation of Toxic Heavy Metals Using Marine Algae Biomass**. In: NAUSHAD M.; LICHTFOUSE E. (eds) Green Materials for Wastewater Treatment Environmental Chemistry for a Sustainable World, v. 38. Springer, 2020.

CALDERÓN, O. A. R. *et al.* Updates and Perspectives of Biosorption Technology: an Alternative for the Removal of Heavy Metals from Wastewater. **Current Pollution Reports**, v. 6, p. 8-27, 2020.

CAZÓN, J. P.; VIEIRA, M.; DONATI, E. Dynamic Cr(III) uptake by *Macrocystis pyrifera* and *Undaria pinnatifida* biomasses. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 16, n. 3, p. 1-11, 2013.

CHATHA, S. A. S.; ASGHER, M.; IQBAL, H. M. N. Enzyme-based solutions for textile processing and dye contaminant biodegradation - A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 16, p. 14005-14018, 2017.

CHENG, S. Y. *et al.* New Prospects for Modified Algae in Heavy Metal Adsorption. **Trends in Biotechnology**, v. 37, n. 11, p. 1255-1268, 2019.

CHOWDHURY, Z. Z. *et al.* Breakthrough curve analysis for column dynamics sorption of Mn(II) ions from wastewater by using *Mangostana garcinia* peel-based granular-activated carbon. **Journal of Chemistry**, p. 1-9, 2013

CHOWDHURY, S. *et al.* Heavy metals in drinking water: occurrences, implications, and future needs in developing countries. **Science of the Total Environment**, 569-570, 476-488, 2016.

DABBAGH, R.; MIRKAMALI, M-S.; VAFAJOO, L. Removal of Antimony Metalloid From Synthetic Effluent Using Seaweed as a Low-Cost Natural Sorbent: Adsorption on a Fixed-Bed Column. **Journal of Water Chemistry and Technology**, v. 41, n. 1, p. 21-28, 2019.

DANESHVAR, E. *et al.* A comparative study of methylene blue biosorption using different modified brown, red and green macroalgae—effect of pretreatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 435-446, 2017.

DESIDERI, D. *et al.* Essential and toxic elements in seaweeds for human consumption. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, v. 79, n. 3, p. 112-122, 2016.

DENIZ, F.; KARABULUT, A. Biosorption of heavy metal ions by chemically modified biomass of coastal seaweed community: studies on phycoremediation system modeling and design. **Ecological Engineering**, v. 106, p. 101-108, 2017.

FLORENTINO, H. O.; BISCARO, A. F. V; PASSOS, J. R. S. Funções sigmóides aplicadas na determinação da atividade metanogênica específica - AME. **Revista Brasileira Biometria**, v. 28, n. 1, p. 141-150, 2010.

FRANCO, C. S. **Sistema alternativo de tratamento de água em escala descentralizada**. 2015. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

FREUNDLICH, H. M. F. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57, p. 385-490, 1906.

GUIRY, M. D.; GUIRY, G. M. **AlgaeBase**. World-wide electronic publication, National University of Ireland, Galway, 2017. Disponível em: <http://www.algaebase.org> Acesso em: 13 abr. 2020.

HATJE, V. *et al.* The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. **Scientific Reports**, v. 7, p. 1-13, 2017.

ISAM, M. *et al.* Optimisation and modelling of Pb(II) and Cu(II) biosorption onto red algae (*Gracilaria changii*) by Using Response Surface Methodology. **Water**, v. 11, 2019.

KOBIELSKA, P. A. *et al.* Metal-organic frameworks for heavy metal removal from water. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 358, p. 92-107, 2018.

KORF, E. P. *et al.* Retenção de metais em solo da antiga área de disposição de resíduos sólidos urbanos de Passo Fundo, RS. **Revista de Ciências Ambientais**, v. 2, n. 2, p. 43-60, 2008.

KRAYESKY-SELF, S. *et al.* Aragonite infill in overgrown conceptacles of *coralline lithothamnion* spp. (haptophyceae, haptophyta, rhodophyta): new insights in biomineralization and phylomineralogy. **Phycological Society of America**, v. 52, n. 2, p. 161-173, 2016.

LANGMUIR, I. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of American Chemical Society**, v. 38, p. 2221-2295, 1916.

LIN, Z. *et al.* Application of algae for heavy metal adsorption: A 20-year meta-analysis. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 190, p. 1-11, 2020.

MAHARANA, M. *et al.* Heavy Metal Removal by Low-Cost Adsorbents. In: INAMUDDIN; AHAMED, M.; LICHTFOUSE, E.; ASIRI, A. (eds) Green Adsorbents to Remove Metals, Dyes and Boron from Polluted Water. **Environmental Chemistry for a Sustainable World**, v. 49, 2021.

MAZUR, L. P. *et al.* Brown marine macroalgae as natural cation exchangers for toxic metal removal from industrial wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 223, p. 215-253, 2018.

MIRZABAGHERI, D. *et al.* Effects of various environmental conditions on morphology, genetics and some physiological factors of 8 population of red algae pertaining to Southern Coastlines of Iran. **Journal of Biodiversity and Environmental Sciences**, v. 4, p. 93-105, 2014.

MOREIRA, S. A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo.** 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

NAKKEERAN, E. *et al.* Removal of Cr (VI) from aqueous solution using *Strychnos nux-vomica* shell as an adsorbent. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 50, p. 23951-23964, 2016.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014. 256 p. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267> Acesso em: 30 mar. 2021.

NEGREIROS, A. M. *et al.* *Lithothamnion calcareum* nanoparticles increase growth of melon plants. **Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca**, v. 47, n. 2, p. 426-431, 2019.

NOGUEIRA, V. *et al.* Treatment of real industrial wastewaters through nano-TiO₂ and nano-Fe₂O₃ photocatalysis: Case study of mining and kraft pulp mill effluents. **Environmental Technology**, v. 39, n. 12, p. 1-34, 2017.

NOVAES, G. *et al.* Toxicidade dos metais níquel e cobre e sua possível atuação como interferentes endócrinos em ambientes aquáticos. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, v. 48, p. 124-141, 2018.

OCEANA MINERALS. Disponível em: <http://oceanaminerals.com/lithothamnium/> Acesso em: 15 jul. 2021.

OLIVEIRA, L. F. C. **Modelo para transporte de solutos no solo e no escoamento superficial.** 1999. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1999.

- OLIVEIRA, L. F. C. *et al.* Sorção e mobilidade do lítio em solos de áreas de disposição final de resíduos sólidos urbano. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 2, p. 139-148, 2013.
- PATEL, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. **Applied Water Science**, v. 9, n. 45, p. 2-17, 2019.
- PENG, Q. *et al.* The Uptake, Accumulation, and Toxic Effects of Cadmium in Barnyardgrass (*Echinochloa crus-galli*). **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 26, n. 2, p. 779-784, 2017.
- PIERANGELI, M. A. P. *et al.* Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 4, p. 819-826, 2007.
- PUC-Rio. **6 Parâmetros de Transporte**. Disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/5129/5129_7.PDF Acesso em: 15 jul. 2021.
- QUEIROZ, H. M. Manganese: The overlooked contaminant in the world largest mine tailings dam collapse. **Environment International**, v. 146, 2021.
- RAMTEKE, L. P.; GOGATE, P. R. Treatment of water containing heavy metals using a novel approach of immobilized modified sludge biomass based adsorbents. **Separation and Purification Technology**, v. 163, p. 215-227, 2016.
- RANGABHASHIYAM, S. *et al.* Equilibrium and kinetics studies of hexavalent chromium biosorption on a novel green macroalgae *Enteromorpha* sp. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 2, p. 1275-1294, 2016.
- RANGABHASHIYAM, S.; BALASUBRAMANIAN, P. Characteristics, performances, equilibrium and kinetic modeling aspects of heavy metal removal using algae. **Bioresource Technology Reports**, v. 5, p. 261-279, 2019.
- SALAMA, E-S. *et al.* Algae as a green technology for heavy metals removal from various wastewater. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 35, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11274-019-2648-3>
- SARTORI, V. A. C. **Abordagem de algas calcárias (*Lithothamnium calcareum*) e o uso de sua farinha como suplementação na nutrição animal**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciências Agrárias) – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Unaí, 2017.
- SILVA, R. P. *et al.* Characterisation and Traceability of Calcium Carbonate from the Seaweed *Lithothamnium calcareum*. **Solids**, v. 2, p. 192-211, 2021.
- SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, 490, 1948.

VAN GENUCHTEN, M. T.; WIERENGA, P. J. **Solute dispersion coefficients and retardation factors.** In: Klute, A. *Methods of soil analysis: Part 1 – Physical and mineralogical methods.* Madison: Soil Science Society of America, 1986. 29 p.

VENEU, D. M. *et al.* Estudos de equilíbrio na sorção de Cr(III) por granulados bioclásticos. **Holos**, v. 7, n. 32, p. 62-77, 2016.

VENEU, D. M. *et al.* Cadmium Removal by Bioclastic Granules (*Lithothamnium calcareum*): Batch and Fixed-Bed Column Systems Sorption Studies. **Environmental Technology**, v. 39, p. 1670-1681, 2018.

VOLESKY, B. Biosorption process simulation tools. **Hydrometallurgy**, v. 71, p. 179-190, 2003.

ZERAATKAR, A. K. *et al.* Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review. **Journal of Environmental Management**, p. 1-15, 2016.

SEGUNDA PARTE

ARTIGO 1 – REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS POR ADSORÇÃO EM ALGA MARINHA *Lithothamnium calcareum*

RESUMO

Objetivou-se investigar a capacidade adsorptiva dos elementos Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Manganês (Mn) e Zinco (Zn) à alga marinha *Lithothamnium calcareum* por meio de ensaios de cinética de adsorção e adsorção em batelada, tendo em vista o desenvolvimento de uma técnica simples para o tratamento de efluentes que apresentam elevada concentração de íons metálicos. Para tal, a alga foi peneirada, lavada e submetida a tratamento termoquímico. Para a realização do ensaio de cinética de adsorção, pesou-se, em frascos Erlenmeyer de 125 mL, 0,2 g de alga, aos quais adicionou-se 15 mL de solução em concentração de 5 mg L⁻¹ do íon metálico. Os frascos foram agitados a 60 rpm, por 2, 5, 10, 20, 60, 120, 180 e 240 minutos. Para a realização do ensaio de adsorção em batelada, pesou-se, em frascos Erlenmeyer de 125 mL, 0,2 g de alga, aos quais adicionou-se 15 mL de solução em concentrações de 5, 10, 20, 50, 100, 250 e 500 mg L⁻¹ do íon metálico. Os frascos foram agitados a 60 rpm, por 24 horas. Em ambos os ensaios, após a agitação, as soluções sobrenadantes coletadas foram centrifugadas a 2000 rpm, por 5 minutos, e as concentrações remanescentes dos íons metálicos em estudo foram determinadas por espectrometria de absorção atômica. Os dados obtidos nos ensaios de cinética de adsorção foram ajustados pelos modelos Pseudoprimeira ordem, Pseudosegunda ordem e Elovich e os dados obtidos nos ensaios de adsorção em batelada foram ajustados pelos modelos Freundlich linear, Freundlich potencial, Langmuir e Sips. Os resultados obtidos mostraram que a alga marinha *Lithothamnium calcareum* submetida à tratamento termoquímico se apresentou como um potencial material a ser empregado na adsorção de Pb, Cr, Mn e Zn.

Palavras-chave: bioissorvente, cinética de adsorção, elementos traço, isoterma de adsorção.

ARTICLE 1 – REMOVAL OF METAL IONS BY ADSORPTION IN MARINE ALGAE *Lithothamnium calcareum*

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the adsorption capacity of the elements Lead (Pb), Chromium (Cr), Manganese (Mn) and Zinc (Zn) to the marine algae *Lithothamnium calcareum* by means of batch adsorption and adsorption kinetics tests, in view of the development of a simple technique for the treatment of effluents with a high concentration of metal ions. For this purpose, the alga was sieved, washed and subjected to thermochemical treatment. To carry out the adsorption kinetics test, 0.2 g of algae were weighed in 125 mL Erlenmeyer flasks, to which 15 mL of a solution at a concentration of 5 mg L⁻¹ of the metal ion was added. The vials were shaken at 60 rpm for 2, 5, 10, 20, 60, 120, 180 and 240 minutes. To carry out the batch adsorption test, 0.2 g of algae were weighed in 125 mL Erlenmeyer flasks, to which 15 mL of solution was added at concentrations of 5, 10, 20, 50, 100, 250 and 500 mg L⁻¹ of the metal ion. The flasks were shaken at 60 rpm for 24 hours. In both assays, after shaking, the collected supernatant solutions were centrifuged at 2000 rpm for 5 minutes, and the remaining

concentrations of the metal ions under study were determined by atomic absorption spectrometry. The data obtained in the adsorption kinetics tests were fitted by the Pseudo-first order, Pseudo-second order and Elovich models and the data obtained in the batch adsorption tests were fitted by the linear Freundlich, potential Freundlich, Langmuir and Sips models. The results obtained showed that the marine algae *Lithothamnium calcareum* submitted to thermochemical treatment presented itself as a potential material to be used in the adsorption of Pb, Cr, Mn and Zn.

Keywords: biosorbent, adsorption isotherm, trace elements, adsorption kinetics.

1 INTRODUÇÃO

A crescente expansão tecnológica e industrial tem intensificado a contaminação dos corpos hídricos com íons metálicos (KOBIELSKA et al., 2018; CALDERÓN et al., 2020). Variados processos produtivos geram efluentes com elevada concentração de elementos traço como Cádmiu (Cd), Chumbo (Pb), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) (AKPOMIE et al., 2018; CHENG et al., 2018). Esses elementos são tóxicos e apresentam riscos ao ambiente e à saúde humana (LIN et al., 2016; NOVAES et al., 2018).

Os íons metálicos dificilmente são removidos por métodos convencionais de tratamento de efluentes, geralmente apresentam resistência aos métodos de degradação biológica e costumam não ser removidos efetivamente por métodos de tratamento físico-químicos como precipitação química, coagulação, entre outros (CHIGARE et al., 2019; SALAMA et al., 2019). Nesse sentido, constata-se a necessidade de desenvolvimento de tecnologias de tratamento para a remoção destes elementos presentes nos efluentes provenientes de atividades industriais.

O processo de adsorção, foco deste estudo, consiste na interação entre o adsorvente, material capaz de reter íons ou moléculas de contaminantes em sua superfície (LAKHERWAL, 2014; CHEN et al., 2016), e o adsorvato, substância presente no efluente, como elementos traço, e que fica retida na superfície do material adsorvente (QIAN, 2019).

Para avaliar suas potencialidades, o estudo da cinética de adsorção possibilita a previsão da velocidade com que o adsorvato será removido da solução e o tempo para que ocorra o equilíbrio entre a quantidade de soluto em solução e adsorvido na superfície do adsorvente (PETTER et al., 2016), o que viabiliza o dimensionamento adequado do sistema de tratamento de efluentes (WEI et al., 2017). Os modelos cinéticos de adsorção, como Pseudoprimeira ordem, Pseudosegunda ordem e Elovich são aplicados para compreender como os íons metálicos serão adsorvidos ao material adsorvente (LARGITTE; PASQUIER, 2016).

Outra forma de analisar o processo da adsorção se dá pelo emprego de isotermas de adsorção, as quais representam a distribuição, no equilíbrio, das moléculas do adsorvato entre a fase sólida e a fase líquida a temperatura constante, o que permite identificar como e quanto dos contaminantes o adsorvente efetivamente adsorverá (NAYAK et al., 2017). Os modelos de isoterma de adsorção, como Freundlich, Langmuir e Sips, são aplicados para calcular a capacidade máxima de adsorção do material adsorvente (GHASEMI et al., 2016).

O processo de bioadsorção é semelhante ao de adsorção, diferindo apenas pelo fato de que a remoção de compostos ocorre utilizando como adsorvente um biomaterial, como a biomassa de algas (HE; CHEN, 2014; ANASTOPOULOS; KYZAS, 2015). A bioadsorção oferece flexibilidade de operação, sendo reconhecida como um método eficaz para o tratamento de efluentes que contêm elementos nocivos ao ambiente (BENI; ESMAEILI, 2020; BULGARIU; BULGARIU, 2020).

A alga marinha (*Lithothamnium calcareum*), cuja característica principal inclui a presença de Carbonato de Cálcio em suas paredes celulares, apresenta alto potencial adsorptivo para íons metálicos (VENEU et al., 2016; VENEU et al., 2018). Além de possuir uma estrutura porosa, que lhe confere elevada superfície específica e sugere sua aplicação na adsorção de íons metálicos de efluentes industriais, vantagens como ampla disponibilidade e possibilidade de reutilização da biomassa têm sido atribuídas à *Lithothamnium calcareum* (BILAL et al., 2018; CHENG et al., 2019).

Veneu et al. (2016) utilizaram a *Lithothamnium calcareum* no tratamento de soluções aquosas contendo Cr e obtiveram 99,9% de remoção do elemento. Ibrahim et al. (2016) avaliaram a adsorção de Cd, Cr e Cu à alga marinha *Ulva lactuca* e confirmaram o potencial uso da alga na remoção de elementos traço de soluções aquosas. Mahmood et al. (2017) empregaram a alga *Sargassum* sp. na remoção de Cd e Zn de água residuária sintética e conseguiram obter 95,3 e 90,1% de remoção, respectivamente.

Na literatura há registros de remoção de Pb de soluções aquosas por algas marinhas, como a *Gracilaria changii*, capaz de remover 96,3% de Pb (ISAM et al., 2019), a *Sargassum crassifolium*, capaz de remover 97,5% de Pb (PUTRI; SYAFIQA, 2019), e a *Sargassum filipendula*, capaz de remover 96,5% de Pb (VERMA; KUMAR; KUMAR, 2016), atestando o seu potencial uso na adsorção do elemento.

Utilizando as algas marinhas *Jania rubens*, *Colpomenia sinosa* e *Ulva lactuca* como adsorventes, Ibrahim et al. (2018) alcançaram, respectivamente, 91, 89% e 85% de remoção de íons metálicos de água residuária sintética. O trabalho atestou o uso da alga *Jania rubens* como

uma tecnologia alternativa econômica e eficiente para a remoção de íons metálicos de águas residuárias.

Estudos no intuito de conhecer o potencial adsorativo de algas marinhas são importantes, uma vez que possibilitam prever a remoção de um determinado contaminante em função do tempo, viabilizando a otimização do processo para que a concentração desejada ao final do tratamento seja obtida de forma eficaz (ZERAATKAR et al., 2016; MAZUR et al., 2018; RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN, 2019; AMERI et al., 2020).

Diante do exposto, objetivou-se investigar a capacidade adsorativa dos elementos Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Manganês (Mn) e Zinco (Zn) à alga marinha *Lithothamnium calcareum* por meio de ensaios de cinética de adsorção e adsorção em batelada, tendo em vista o desenvolvimento de uma técnica simples para o tratamento de efluentes que apresentam elevada concentração de íons metálicos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A alga marinha utilizada neste estudo (Figura 1) foi fornecida por empresa de extração e beneficiamento de produtos derivados da *Lithothamnium calcareum*, compreendendo o resíduo destas atividades.

Figura 1 – Alga marinha *Lithothamnium calcareum* utilizada no presente estudo.



Fonte: Almeida (2018).

A capacidade da *Lithothamnium calcareum* em adsorver os elementos Pb, Cr, Mn e Zn foi avaliada por meio de ensaios de cinética de adsorção e adsorção em batelada, conforme adaptação do procedimento realizado por Oliveira et al. (2014).

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Qualidade de Água, pertencente ao Departamento de Engenharia Ambiental (DAM) da Universidade Federal de Lavras (UFLA) e no Laboratório de Biomateriais, pertencente ao Departamento de Engenharia (DEG) da UFLA.

2.1 Tratamento da alga marinha *Lithothamnium calcareum*

Inicialmente, a alga foi peneirada em malha de 0,5 mm e o material retido na peneira foi lavado com água destilada até a observação da estabilização da condutividade elétrica da água de lavagem.

Após essa etapa, a alga foi submetida ao tratamento termoquímico, que consistiu na pesagem, em uma placa de Petri, de 50 g da alga previamente peneirada e lavada, colocada em estufa, a uma temperatura de 100°C, por um período de 24 horas. Após essa etapa, a alga esfriou em temperatura ambiente e submetida a agitação em uma solução de 1,0 L de ácido cítrico 0,001 Molar, com o auxílio de um agitador magnético, pelo período de 1 hora, como realizado por Almeida (2018). Este tratamento visou remover a camada externa da alga pelo ácido cítrico, deixando suas cavidades expostas, conforme verificado por Almeida (2018) em microscopia eletrônica de varredura.

A massa específica aparente ($1,20 \text{ g cm}^{-3}$) e a massa específica de partículas ($2,15 \text{ g cm}^{-3}$) da alga foram obtidas pelos métodos da proveta e do picnômetro, respectivamente, conforme Teixeira et al. (2017) e, de posse desses valores, determinou-se sua porosidade total ($0,4419 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$).

2.2 Cinética de adsorção

No ensaio de cinética de adsorção, pesou-se, em balança analítica, 0,2 g de alga marinha tratada, quantidade que foi transferida para frascos Erlenmeyer de 125 mL, aos quais foram adicionados 15 mL de solução em concentração correspondente a 5 mg L^{-1} do íon metálico em estudo. Para tal, foram utilizados os sais: Cloreto de Chumbo (PbCl_2), Cromato de Potássio (K_2CrO_4), Cloreto de Manganês (MnCl_2) e Cloreto de Zinco (ZnCl_2).

As soluções foram submetidas, individualmente, ao contato com a alga marinha, em temperatura média de $25,0^\circ\text{C} \pm 1,0^\circ\text{C}$ e pH médio de $7,5 \pm 1,0$.

Os frascos Erlenmeyer contendo as soluções e a alga marinha foram agitados a 60 rpm em mesa agitadora por 2, 5, 10, 20, 60, 120, 180 e 240 minutos, em triplicata para cada tempo

de agitação. As soluções sobrenadantes coletadas foram centrifugadas a 2000 rpm por 5 minutos e os sobrenadantes foram acondicionados em frascos de vidro para posterior análise da concentração remanescente dos íons metálicos em estudo.

As concentrações remanescentes dos elementos foram determinadas por espectrometria de absorção atômica, pelo método de chama de ar acetileno direto, no Laboratório de Análise Foliar do Departamento de Química (DQI) da UFLA, conforme APHA et al. (2012). As quantidades dos elementos avaliados que foram adsorvidas à alga marinha e as porcentagens de remoção foram obtidas, respectivamente, pela aplicação das Equações 1 e 2.

$$S = (C_i - C_f) \frac{\text{Vol}}{m} \quad (1)$$

$$\text{Remoção} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

em que: S = concentração do elemento adsorvido por massa de adsorvente (mg g^{-1}); C_i e C_f = concentração inicial e final do elemento em solução (mg L^{-1}); m = massa de alga (g); Vol = volume de solução (L).

Com base nos resultados do ensaio de cinética de adsorção foram ajustados os parâmetros dos modelos de Pseudoprimeira ordem (Equação 3), Pseudosegunda ordem (Equação 4) e Elovich (Equação 5). Para tal, foi empregado o método da minimização da soma dos quadrados dos desvios, utilizando o pacote Solver® do Microsoft Excel.

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (3)$$

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + Q_e K_2 t} \quad (4)$$

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

em que: Q_t = concentração do elemento adsorvido por massa de adsorvente no tempo (mg g^{-1}); Q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); t = tempo de equilíbrio (minutos); K_1 (min^{-1}) e K_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) = constantes dos modelos de Pseudoprimeira ordem e Pseudosegunda ordem, respectivamente; α = taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$); β = constante de dessorção (mg g^{-1}).

2.3 Adsorção em batelada

No ensaio de adsorção em batelada, pesou-se, em balança analítica, 0,2 g de alga marinha tratada, quantidade que foi transferida para frascos Erlenmeyer de 125 mL, aos quais foram adicionados 15 mL de solução em concentrações correspondentes a 5, 10, 20, 50, 100, 250 e 500 mg L⁻¹ do íon metálico em estudo. Para tal, foram utilizados os sais: Cloreto de Chumbo (PbCl₂), Cromato de Potássio (K₂CrO₄), Cloreto de Manganês (MnCl₂) e Cloreto de Zinco (ZnCl₂).

As soluções foram submetidas, individualmente, ao contato com a alga marinha, em temperatura média de 25,0°C ± 1,0°C e pH médio de 7,5 ± 1,0.

Os frascos Erlenmeyer contendo as soluções e a alga marinha foram agitados a 60 rpm em uma incubadora de bancada com agitação orbital, por 24 horas, em triplicata para cada concentração. As soluções sobrenadantes coletadas foram centrifugadas a 2000 rpm por 5 minutos e os sobrenadantes foram acondicionados em frascos de vidro para posterior análise da concentração remanescente dos íons metálicos em estudo.

As concentrações de equilíbrio dos elementos foram determinadas por espectrometria de absorção atômica, pelo método de chama de ar acetileno direto, no Laboratório de Análise Foliar do Departamento de Química (DQI) da UFLA, conforme APHA et al. (2012). As quantidades dos elementos avaliados que foram adsorvidas à alga marinha e as porcentagens de remoção foram obtidas, respectivamente, pela aplicação das Equações 1 e 2.

Com base nos resultados do ensaio de adsorção em batelada foram ajustados os parâmetros dos modelos de Freundlich linear (Equação 6), Freundlich potencial (Equação 7), Langmuir (Equação 8) e Sips (Equação 9). Para tal, foi empregado o método da minimização da soma dos quadrados dos desvios, utilizando o pacote Solver® do Microsoft Excel.

$$Q_e = K_d C_e \quad (6)$$

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

$$Q_e = \frac{K_L C_e Q_m}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

$$Q_e = \frac{Q_m (K_s C_e)^{\frac{1}{n_s}}}{1 + (K_s C_e)^{\frac{1}{n_s}}} \quad (9)$$

em que: Q_e = quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1}); C_e = concentração de equilíbrio no sobrenadante (mg L^{-1}); K_d = coeficiente de partição de Freundlich (L g^{-1}); K_f = constante do modelo de Freundlich potencial ($\text{mg}^{1-1/n} \text{kg}^{-1} \text{L}^{1/n}$); K_L = constante do modelo de Langmuir (L mg^{-1}); Q_m = máxima adsorção (mg g^{-1}); K_s = constante do modelo de Sips (L mg^{-1})^{1/n}; n e n_s = coeficientes empíricos dos modelos de Freundlich potencial e de Sips, respectivamente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pela análise dos resultados obtidos nos ensaios de cinética de adsorção (Tabela 1), constatou-se um aumento da porcentagem de remoção dos elementos Pb, Cr, Mn e Zn pela alga marinha *Lithothamnium calcareum* submetida ao tratamento termoquímico em função do tempo de contato (Tabela 2).

Tabela 1 – Resultados obtidos nos ensaios de cinética de adsorção dos elementos Pb, Cr, Mn e Zn à alga marinha *Lithothamnium calcareum*.

Tempo (min)	Concentração de adsorvida por massa de adsorvente (mg g^{-1})			
	Pb	Cr	Mn	Zn
2	0,365	0,005	0,053	0,002
5	0,396	0,013	0,068	0,003
10	0,404	0,021	0,076	0,006
20	0,408	0,024	0,086	0,010
60	0,413	0,026	0,095	0,011
120	0,415	0,031	0,104	0,014
180	0,418	0,040	0,110	0,017
240	0,419	0,051	0,135	0,025

Fonte: Da autora (2021).

Tabela 2 – Remoção de Pb, Cr, Mn e Zn em função do tempo de contato com a alga marinha *Lithothamnium calcareum*.

Tempo (min)	Remoção (%)			
	Pb	Cr	Mn	Zn
2	86,5	1,5	13,0	0,6
5	93,8	4,1	16,7	1,0
10	95,7	6,4	18,6	2,0
20	96,7	7,2	20,9	3,3
60	97,8	8,0	23,3	3,7
120	98,2	9,3	25,5	4,6
180	98,9	12,3	26,9	5,5
240	99,2	15,5	33,0	8,0

Fonte: Da autora (2021).

Devido à grande disponibilidade de sítios ativos no início do processo de adsorção, os íons em solução puderam interagir com a *Lithothamnium calcareum*, resultando em elevada taxa de remoção nos primeiros minutos de contato. À medida que o tempo de contato avançou, os sítios ativos presentes na superfície da *Lithothamnium calcareum* foram sendo ocupados até sua saturação (LIN et al., 2020), o que resultou na redução da taxa de adsorção dos íons em estudo à alga marinha (IBRAHIM et al., 2016).

De acordo com Lin et al. (2020) em apenas 20 min de contato a alga marinha pode adsorver mais de 90% dos íons metálicos em solução. A elevada taxa de adsorção nos minutos iniciais de contato pode ser atribuída à maior de quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície da alga. Com o passar do tempo, devido à saturação dos sítios ativos, a taxa de adsorção diminui (IBRAHIM et al., 2016).

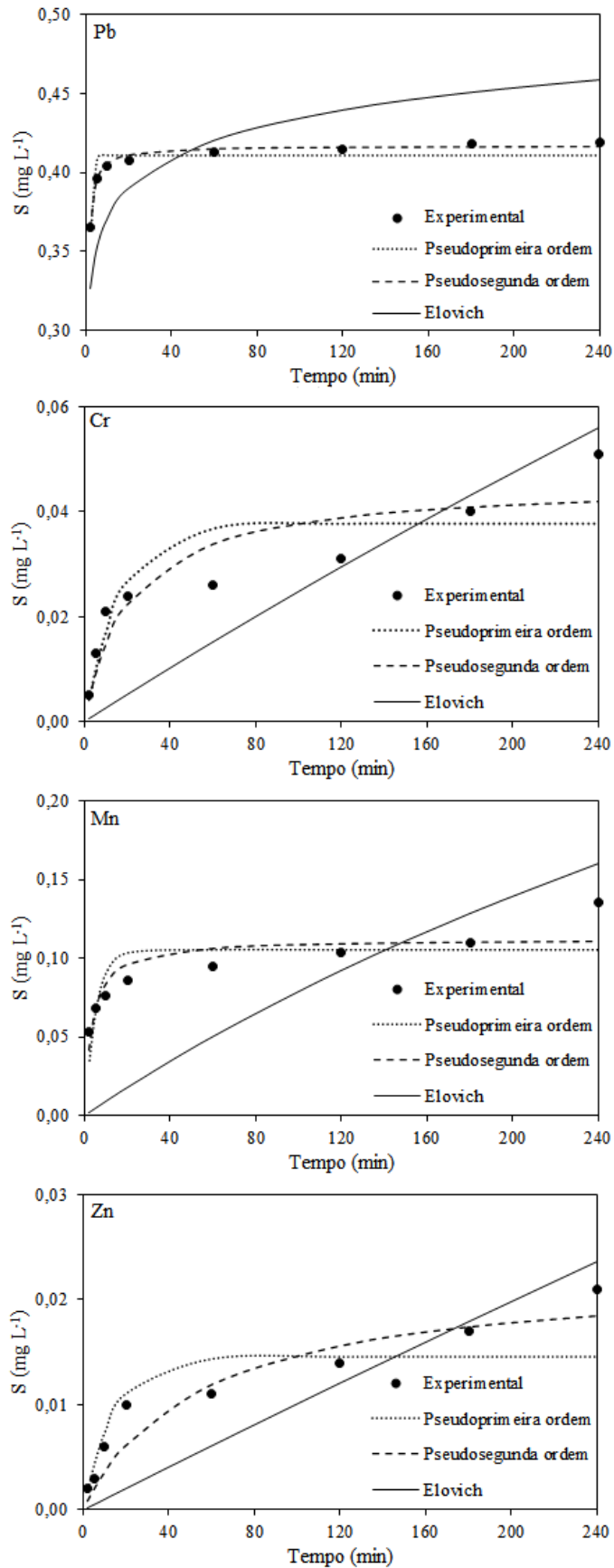
Segundo Olawale (2020) a adsorção de íons metálicos consiste em uma etapa inicial, na qual a taxa de adsorção é rápida e elevada (devido à disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente), e uma segunda etapa mais lenta, na qual, à medida que o tempo passa, a taxa de adsorção diminui devido à saturação dos sítios ativos, e o equilíbrio é alcançado.

Quando a solução é colocada em contato com a alga marinha, os íons metálicos tendem a se movimentar do meio aquoso para a superfície da alga até que a concentração de soluto na fase líquida permaneça constante. Nesse momento, a taxa de adsorção atinge o equilíbrio, sendo o tempo de equilíbrio correspondente a um determinado momento após o qual quantidades adicionais de adsorvato não serão mais adsorvidas (FERREIRA et al., 2017).

Geralmente, a adsorção atinge o equilíbrio após 180 minutos de contato (SARI; TUZEN, 2009; JACINTO et al., 2009), no entanto, neste estudo, observou-se que a adsorção dos elementos Cr, Mn e Zn à *Lithothamnium calcareum* não atingiu o equilíbrio. Quanto ao Pb, verificou-se que a adsorção do elemento à *Lithothamnium calcareum* atingiu o equilíbrio em, aproximadamente, 10 minutos de contato.

Os resultados obtidos nos ensaios de cinética de adsorção dos elementos Pb, Cr, Mn e Zn à alga marinha *Lithothamnium calcareum* submetida ao tratamento termoquímico foram ajustados aos modelos Pseudoprimeira ordem, Pseudosegunda Ordem e Elovich (Figura 2 e Tabela 3).

Figura 2 – Cinética de adsorção dos elementos Pb, Cr, Mn e Zn à alga marinha *Lithothamnium calcareum*.



Fonte: Da autora (2021).

Tabela 3 – Parâmetros de ajuste dos modelos de cinética de adsorção.

Elemento	Modelo					
	Pseudoprimeira ordem		Pseudosegunda ordem		Elovich	
Chumbo	Q _e	0,4109	Q _e	0,4166	β	36,1994
	K ₁	1,0826	K ₂	8,4964	α	1868,6335
	R ²	0,8356	R ²	0,9876	R ²	0,7931
Cromo	Q _e	0,0376	Q _e	0,0455	β	3,8632
	K ₁	0,0622	K ₂	1,0541	α	0,0003
	R ²	0,7547	R ²	0,8401	R ²	0,8811
Manganês	Q _e	0,1051	Q _e	0,1120	β	3,8790
	K ₁	0,2019	K ₂	2,6231	α	0,0009
	R ²	0,6418	R ²	0,7870	R ²	0,8870
Zinco	Q _e	0,0146	Q _e	0,0225	β	3,8627
	K ₁	0,0717	K ₂	0,8220	α	0,0001
	R ²	0,8143	R ²	0,9326	R ²	0,8980

Fonte: Da autora (2021).

O Pb e o Zn, com coeficientes de determinação iguais a 0,9876 e 0,9326, ajustaram-se melhor ao modelo de Pseudosegunda ordem, o qual é baseado no pressuposto de que a capacidade de adsorção corresponde ao número de sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente (LARGITTE e PASQUIER, 2016; VIJAYARAGHAVAN et al., 2017; WANG et al., 2018). Em trabalhos semelhantes ao presente estudo, diferentes autores também observaram que o modelo de Pseudosegunda ordem apresentou melhor ajuste para o Zn (Tabela 4).

Tabela 4 – Modelagem cinética da adsorção de Zn em algas marinhas.

Alga marinha	Tempo de contato (min)	Q _e (mg g ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	Referência
<i>Eucheuma denticulatum</i>	120	1,22	0,0867	0,9999	Rahman e Sathasivam (2016)
<i>Chara aculeolata</i>	360	4,60	0,1080	1,0000	Sooksawat et al. (2016)
<i>Nitella opaca</i>		2,98	6,7930	1,0000	
<i>Ulva sp.</i>	120	7,55	0,0917	0,9998	Bădescu et al. (2017)
<i>Chaetomorpha sp.</i> , <i>Polysiphonia sp.</i> , <i>Ulva sp.</i> , <i>Cystoseira sp.</i>	120	127,12	0,0006	0,9978	Deniz e Karabulut (2017)

Obs.: As diferenças entre as quantidades adsorvidas no equilíbrio estão relacionadas com as diferentes condições experimentais, como a concentração inicial do elemento estudado, o tempo de contato, a velocidade de agitação, a estrutura e a área superficial do material adsorvente, entre outros.

Fonte: Da autora (2021).

Como a modelagem cinética mostrou que os resultados experimentais foram mais bem descritos pelo modelo de Pseudosegunda ordem, infere-se que a adsorção de Pb e de Zn à *Lithothamnium calcareum* envolveu, predominantemente, mecanismos de interações químicas entre os íons metálicos presentes na solução e os grupos funcionais presentes na superfície da alga marinha, indicando a ocorrência de quimissorção no processo de adsorção de Pb e Zn à biomassa.

Assim, constatou-se que a adsorção de Pb e de Zn à *Lithothamnium calcareum* ocorreu principalmente por troca iônica. Comportamentos semelhantes foram relatados por Tabakari, Nateghi e Ahmady-Asbchin (2014), Amro e Abhary (2019) e Isam et al. (2019) em estudos de adsorção de Pb em diferentes algas marinhas e por Ji et al. (2012) e Pozdniakova et al. (2016) em estudos de adsorção de Zn em diferentes algas marinhas.

O Cr e o Mn, com coeficientes de determinação iguais a 0,8811 e 0,8870, respectivamente, ajustaram-se melhor ao modelo de Elovich, o qual assume que em um processo de adsorção, sem levar em consideração a dessorção, a taxa de adsorção decresce exponencialmente com a redução de sítios ativos disponíveis (QIU et al., 2011). Isso indica que, com o passar do tempo, devido ao aumento da cobertura da superfície da *Lithothamnium calcareum*, houve decréscimo na adsorção de Cr e Mn.

Muitos estudos que buscam desenvolver uma base teórica para o modelo de Elovich presumem que a adsorção ocorre na superfície de adsorventes altamente heterogêneos (PIASECKI; RUDZIŃSKI, 2007), sendo este um dos modelos mais utilizados para descrever a adsorção química (LIM; LEE, 2015; LARGITTE; PASQUIER, 2016).

Pela análise dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção em batelada (Tabela 5), constatou-se uma redução da porcentagem de remoção dos elementos Pb, Cr, Mn e Zn à alga marinha *Lithothamnium calcareum* submetida ao tratamento termoquímico em função da concentração inicial do elemento na solução (Tabela 6).

Tabela 5 – Resultados obtidos nos ensaios de adsorção em batelada dos elementos Pb, Cr, Mn e Zn à alga marinha *Lithothamnium calcareum*.

Ci (mg L ⁻¹)	Concentração de adsorvida por massa de adsorvente (mg g ⁻¹)			
	Pb	Cr	Mn	Zn
5	0,227	0,001	0,197	0,347
10	0,450	0,030	0,471	0,647
20	0,897	0,069	0,666	1,275
50	2,194	0,225	1,155	2,978
100	2,226	0,390	3,450	5,145
250	5,331	2,400	6,900	10,875
500	8,518	7,500	7,050	15,300

Fonte: Da autora (2021).

Tabela 6 – Remoção de Pb, Cr, Mn e Zn em função da concentração inicial do elemento na solução.

Ci (mg L ⁻¹)	Remoção (%)			
	Pb	Cr	Mn	Zn
5	93,2	0,4	40,0	92,6
10	92,5	11,8	45,2	86,2
20	92,1	6,0	33,4	85,0
50	90,2	4,0	23,6	79,4
100	45,7	5,2	37,1	68,6
250	43,8	4,6	31,8	58,0
500	35,0	20,0	13,5	40,8

Fonte: Da autora (2021).

A concentração inicial do composto desempenha um importante papel no processo de adsorção (AL-HOMAIDAN et al., 2014; PEIGHAMBARDOUST et al., 2020). Devido à grande disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente, geralmente obtém-se maiores porcentagens de remoção em concentrações mais baixas. Quando a concentração aumenta, a disponibilidade de sítios ativos reduz e, conseqüentemente, a eficiência de remoção é reduzida (GOGOI et al., 2016).

Corroborando com o resultado obtido por Tangjuank et al. (2009), verificou-se, no presente estudo, que o aumento da concentração inicial dos íons metálicos Pb, Mn e Zn, resultou em redução da porcentagem de remoção dos elementos pela *Lithothamnium calcareum*.

Molazadeh et al. (2015) investigaram o efeito da concentração inicial do íon metálico (20 a 60 mg L⁻¹) na remoção de Pb de solução aquosa pelas algas *Chaetoceros* sp e *Chlorella* sp. Corroborando com o observado no presente estudo, os autores concluíram que o aumento da concentração reduziu a porcentagem de remoção e que a maior eficiência de remoção de Pb ocorreu na menor concentração estudada, de 20 mg L⁻¹

Isam et al. (2019) avaliaram a adsorção de Pb à alga marinha *Gracilaria changii*, em

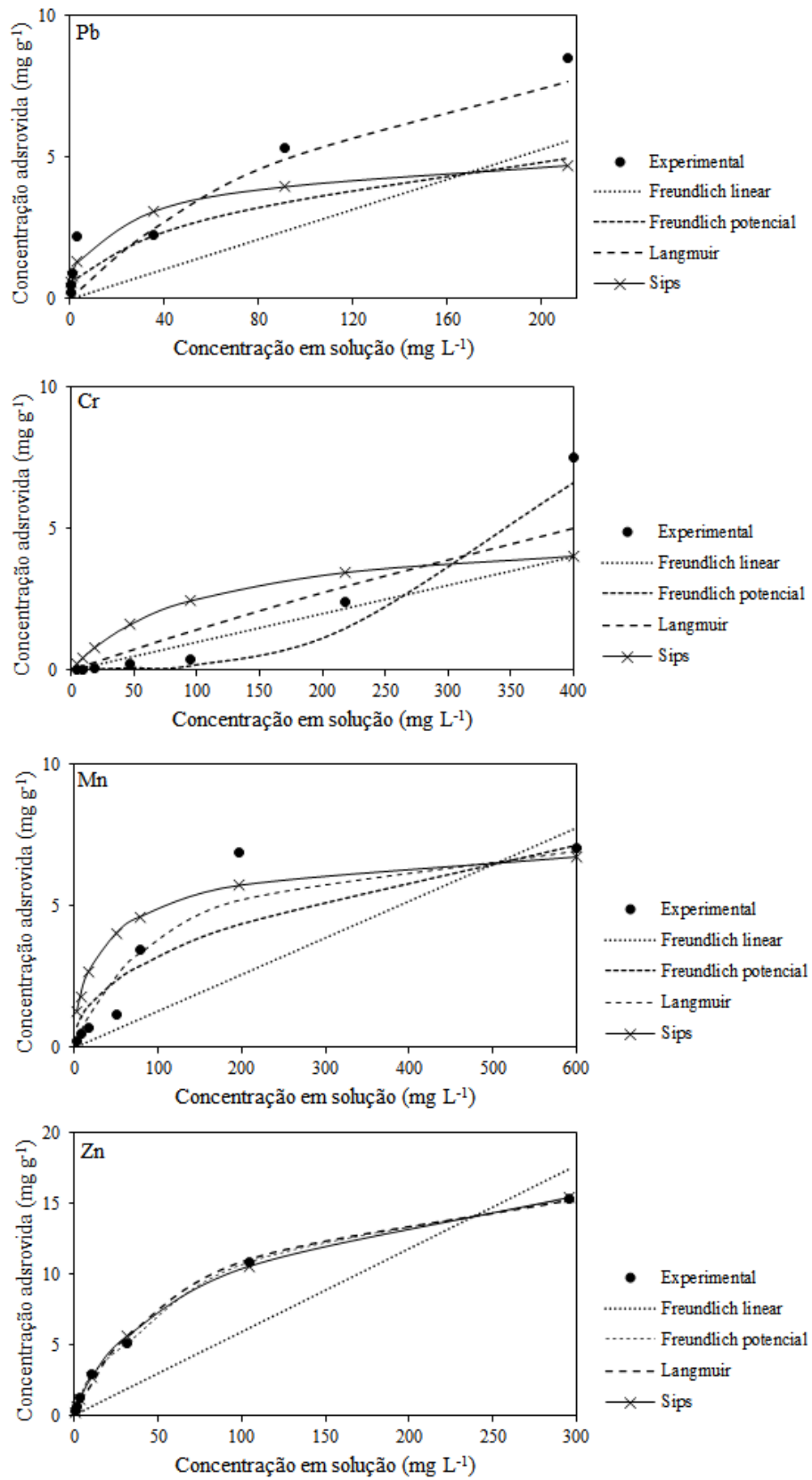
soluções com concentrações iniciais iguais a 10, 40, 70, 100 e 130 mg L⁻¹, e, assim como no presente estudo, verificaram que a porcentagem de remoção reduziu em decorrência do aumento da concentração inicial de Pb. Verma, Kumar e Kumar (2016) também observaram que, com o aumento da concentração inicial de 150 para 300 mg L⁻¹, a eficiência de remoção de Pb de solução aquosa pela alga marinha *Sargassum filipendula* foi reduzida.

Ghasemi et al. (2016) verificaram que a elevação da concentração inicial do composto resultou em redução da eficiência de remoção de Mn pela alga marinha *Sargassum hystrixalgae*. Os autores concluíram que, em decorrência da provável saturação dos sítios ativos presentes na superfície da alga, o percentual de remoção de Mn foi reduzido.

Destaca-se que, para a concentração de 5 mg L⁻¹ de Pb, houve remoção de 93,2%, resultando, conforme estabelecido na legislação vigente (BRASIL, 2011), em concentração final passível para lançamento em corpos hídricos.

Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção em batelada dos elementos Pb, Cr, Mn e Zn à alga marinha *Lithothamnium calcareum* submetida ao tratamento termoquímico foram ajustados aos modelos Freundlich linear, Freundlich potencial, Langmuir e Sips (Figura 3 e Tabela 7).

Figura 3 – Isotermas de adsorção dos elementos Pb, Cr, Mn e Zn à alga marinha *Lithothamnium calcareum*.



Fonte: Da autora (2021).

Tabela 7 – Parâmetros de ajuste dos modelos de isoterma de adsorção.

Elemento	Modelo							
	Freundlich		Freundlich potencial		Langmuir		Sips	
Chumbo	K _d	0,0264	K _f	0,4521	Q _m	13,2500	Q _m	7,3327
			n	2,2325	K _L	0,0065	K _s	0,0152
	R ²	0,9441	R ²	0,9434	R ²	0,9500	ns	1,9873
						R ²	0,8604	
Cromo	K _d	0,0100	K _f	0,4500	Q _m	30,0000	Q _m	5,0000
			n	0,7500	K _L	0,0005	K _s	0,0100
	R ²	0,9415	R ²	0,9905	R ²	0,9176	ns	1,0000
						R ²	0,6557	
Manganês	K _d	0,0129	K _f	0,4104	Q _m	8,3007	Q _m	8,0000
			n	2,2378	K _L	0,0085	K _s	0,0200
	R ²	0,6832	R ²	0,8574	R ²	0,9292	ns	1,5000
						R ²	0,8639	
Zinco	K _d	0,0588	K _f	1,0000	Q _m	19,1232	Q _m	24,5867
			n	1,0000	K _L	0,0130	K _s	0,0066
	R ²	0,8811	R ²	1,0000	R ²	0,9966	ns	1,2973
						R ²	0,9979	

Fonte: Da autora (2021).

O Pb e o Mn, com coeficientes de determinação iguais a 0,9584 e 0,9292, ajustaram-se melhor ao modelo de Langmuir, o qual considera que sítios de adsorção na superfície do adsorvente é finito (GHASEMI et al., 2016).

Isso indica que os íons Pb e Mn em solução não sofreram interação mútua e nem mudaram de um sítio ativo para outro, e que a adsorção do Pb e do Mn à *Lithothamnium calcareum* cessou quando todos os sítios ativos foram ocupados por íons Pb e Mn, promovendo a formação de uma monocamada na superfície da alga.

Comportamentos semelhantes foram relatados por Tabakari, Nateghi e Ahmady-Asbchin (2014) e Isam et al. (2019) em estudos de adsorção de Pb em diferentes algas marinhas e por Ghasemi et al. (2016) em estudo de adsorção de Mn em alga marinha *Sargassum hystrixalga*.

O Cr e o Zn, com coeficientes de determinação próximos a 0,9905 e 1,0000, respectivamente, ajustaram-se melhor ao modelo de Freundlich potencial, o qual assume a heterogeneidade da superfície do adsorvente e prevê uma distribuição potencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes (BARQUILHA et al., 2017).

Isso indica que a adsorção do Cr e do Zn à *Lithothamnium calcareum* ocorreu com a formação de multicamadas em uma superfície heterogênea (AKPOMIE et al., 2018). Os resultados obtidos no presente estudo corroboram com os resultados obtidos em trabalhos

semelhantes, nos quais os autores também observaram que o modelo de Freundlich potencial apresentou melhor ajuste para o Cr (RANGABHASHIYAM et al., 2016) e para o Zn (RAHMAN; SATHASIVAM, 2016).

Pelos resultados obtidos no presente estudo, constatou-se que a remoção dos elementos Pb, Cr, Mn e Zn ocorreu, principalmente, por troca iônica. Os sítios ativos presentes na superfície da *Lithothamnium calcareum* encontravam-se ocupados por cátions como Ca^{2+} e Mg^{2+} (AHMAD et al., 2018), porém, quando em contato com as soluções contendo Pb, Cr, Mn e Zn, os metais alcalinos terrosos foram trocados pelos metais de transição, ficando estes adsorvidos à superfície da *Lithothamnium calcareum*.

Tendo em vista os resultados obtidos no presente estudo e nos trabalhos consultados, verificou-se que as algas marinhas têm se mostrado um bom material adsorvente, apresentando alta capacidade adsorvente de íons metálicos, sugerindo sua utilização no tratamento de efluentes que apresentam elevada concentração destes elementos.

4 CONCLUSÃO

Em 240 minutos de contato, a alga marinha *Lithothamnium calcareum* submetida à tratamento termoquímico removeu 99,2% do Pb, 15,5% do Cr, 33,0% do Mn e 8,0% do Zn em solução.

Em 24 horas de contato, a alga marinha *Lithothamnium calcareum* submetida à tratamento termoquímico removeu, em concentração de 5 mg L⁻¹, 93,2% do Pb, 0,4% do Cr, 40,0% do Mn e 92,6% do Zn em solução, e, em concentração de 500 mg L⁻¹, 35,0% do Pb, 20,0% do Cr, 13,5% do Mn e 40,8% do Zn em solução.

Os resultados obtidos mostraram que a alga marinha *Lithothamnium calcareum* submetida à tratamento termoquímico se apresentou como um potencial material a ser empregado na adsorção de Pb, Cr, Mn e Zn.

Recomenda-se a realização de trabalhos em diferentes condições experimentais, visto que é importante observar a variação da capacidade adsorvente da alga marinha *Lithothamnium calcareum* em função da variação do pH, da temperatura e de outros fatores que possam interferir no processo de adsorção.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, A.; BHAT, A. H.; BUANG, A. Biosorption of transition metals by freely suspended and Ca-alginate immobilised with *Chlorella vulgaris*: Kinetic and equilibrium modeling. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 1361-1375, 2018.
- AKPOMIE, K. G. *et al.* Heavy metal remediation from automobile effluent by thermally treated montmorillonite-rice husk composite. **Transactions of the Royal Society of South Africa**, v. 73, n. 3, p. 254-263, 2018.
- AL-HOMAIDAN, A. A. *et al.* Biosorption of copper ions from aqueous solutions by *Spirulina platensis* biomass. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 57-62, 2014.
- ALMEIDA, A. E. S. **Remoção de ferro em água por adsorção em batelada e leito fixo utilizando alga marinha *Lithothamnium calcareum* em diferentes tratamentos**, 2018, 143p. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2018.
- AMERI, A. *et al.* Application of algae as low cost and effective bio-adsorbent for removal of heavy metals from wastewater: a review study. **Environmental Technology Reviews**, v. 9, n. 1, p. 85-110, 2020.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - AWWA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION - WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22. ed. Washington, 2012.
- ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 77-86, 2015.
- AMRO, A. N.; ABHARY, N. K. Removal of Lead and Cadmium Ions from Water Using *Cladophora* Biomass. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 28, n. 5, p. 3589-3596, 2019.
- BĂDESCU, I. S.; BULGARIU, D.; BULGARIU, L. Alternative utilization of algal biomass (*Ulva* sp.) loaded with Zn (II) ions for improving of soil quality. **Journal of Applied Phycology**, v. 29, p. 1069-1079, 2017.
- BARQUILHA, C. E. R. *et al.* Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions in batch and fixed-bed columns by free and immobilized marine algae *Sargassum* sp. **Journal of Cleaner Production**, v. 150, p. 58-64, 2017.
- BENI, A. A.; ESMAEILI, A. Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 17, 2020.
- BILAL, M. *et al.* Biosorption: An interplay between marine algae and potentially toxic elements - A Review. **Marine Drugs**, v. 16, n. 2, p. 1-16, 2018.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a

Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 30 mar. 2011.

BULGARIU L.; BULGARIU D. **Bioremediation of Toxic Heavy Metals Using Marine Algae Biomass**. In: NAUSHAD M.; LICHTFOUSE E. (eds) *Green Materials for Wastewater Treatment Environmental Chemistry for a Sustainable World*, v. 38. Springer, 2020.

CALDERÓN, O. A. R. *et al.* Current Updates and Perspectives of Biosorption Technology: an Alternative for the Removal of Heavy Metals from Wastewater. **Current Pollution Reports**, v. 6, p. 8-27, 2020.

CHEN, Y. *et al.* Combined adsorption/ultrafiltration of secondary effluents using powdered zeolites. **Chemical Engineering & Technology**, v. 39, n. 2, p. 285-292, 2016.

CHENG, S. Y. *et al.* New Prospects for Modified Algae in Heavy Metal Adsorption. **Trends in Biotechnology**, v. 37, n. 11, p. 1255-1268, 2019.

CHIGARE, R.; KAMAT, S.; PATIL, J. A review of the automobile industries wastewater treatment methodologies. **International Research Journal of Engineering and Technology**, v. 6, n. 6, p. 974-977, 2019.

DENIZ, F.; KARABULUT, A. Biosorption of heavy metal ions by chemically modified biomass of coastal seaweed community: studies on phycoremediation system modeling and design. **Ecological Engineering**, v. 106, p. 101-108, 2017.

FERREIRA, I. M.; CARVALHO, F. M.; LAURIA, D. C. Comportamento de Cs e Co em sedimentos marinhos da enseada de Piraquara de Fora - Angra dos Reis. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**, v. 5, n. 3, p. 1-25, 2017.

GHASEMI, F. F. *et al.* Biosorption of Mn (II) from aqueous solution by *Sargassum hystrix* algae obtained from the Persian Gulf: biosorption isotherm and kinetic. **IJPT**, v. 8, n. 3, p. 18227-18238, 2016.

GOGOI, P. *et al.* A comparative study on sorption of arsenate ions from water by crosslinked chitosan and crosslinked chitosan/MMT nanocomposite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 4248-4257, 2016.

HE, J.; CHEN, J. P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 67-78, 2014.

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

IBRAHIM, W. M. *et al.* Comparative Study for Biosorption of Heavy Metals from Synthetic Wastewater by Different Types of Marine Algae. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, v. 9, n. 1, p. 2-7, 2018.

ISAM, M. *et al.* Optimisation and Modelling of Pb(II) and Cu(II) Biosorption onto Red Algae (*Gracilaria changii*) by Using Response Surface Methodology. **Water**, v. 11, 2019.

JACINTO, M. L. J. A. *et al.* Comparative efficiency of algal biofilters in the removal of chromium and copper from wastewater. **Ecological Engineering**, v. 35, n. 5, p. 856-860, 2009.

JI, L. *et al.* Heavy metal uptake capacities by the common freshwater green alga *Cladophora fracta*. **Journal of Applied Phycology**, v. 24, p. 979-983, 2012.

KOBIELSKA, P. A. *et al.* Metal-organic frameworks for heavy metal removal from water. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 358, p. 92-107, 2018.

LAKHERWAL, D. Adsorption of Heavy Metals: A Review. **International Journal of Environmental Research and Development**, v. 4, n. 1, p. 41-48, 2014.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495-504, 2016.

LIM, S. F.; LEE, A. Y. W. Kinetic study on removal of heavy metal ions from aqueous solution by using soil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 10144-10158, 2015.

LIN, Y. *et al.* Detection of heavy metal by paper-based microfluidics. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 83, p. 256-266, 2016.

LIN, Z. *et al.* Application of algae for heavy metal adsorption: A 20-year meta-analysis. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 190, p. 1-11, 2020.

MAHMOOD, Z. *et al.* Comparative study of natural and modified biomass of *Sargassum* sp. for removal of Cd²⁺ and Zn²⁺ from wastewater. **Applied Water Science**, v. 7, p. 3469-3481, 2017.

MAZUR, L. P. *et al.* Brown marine macroalgae as natural cation exchangers for toxic metal removal from industrial wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 223, p. 215-253, 2018.

NAYAK, A. *et al.* Chemically activated carbon from lignocellulosic wastes for heavy metal wastewater remediation: Effect of activation conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 493, p. 228-240, 2017.

NOVAES, G. *et al.* Toxicidade dos metais níquel e cobre e sua possível atuação como interferentes endócrinos em ambientes aquáticos. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, v. 48, p. 124-141, 2018.

OLAWALE, S. A. Biosorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions: An Insight and Review. **Archives of Industrial Engineering**, p. 1-31, 2020.

OLIVEIRA, L. F. C. *et al.* Sorção de elementos traços em solos de áreas de disposição final de resíduos sólidos urbanos. **Ambiente & Água**, v. 9, n. 2, p. 288-301, 2014.

PEIGHAMBARDOUST, S. J. *et al.* Removal of malachite green using carboxymethyl cellulose- g-polyacrylamide/montmorillonite nanocomposite hydrogel. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 159, p. 1122-1131, 2020.

PETTER, F. A. *et al.* Sorption and desorption of diuron in Oxisol under biochar application. **Bragantia**, v. 75, n. 4, p. 487-496, 2016.

PIASECKI, W.; RUDZIŃSKI, W. Application of the statistical rate theory of interfacial transport to investigate the kinetics of divalent metal ion adsorption onto the energetically heterogeneous surfaces of oxides and activated carbons. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 5814-5817, 2007.

POZDNIAKOVA, T. A. *et al.* Brown macro-algae as natural cation exchangers for the treatment of zinc containing wastewaters generated in the galvanizing process. **Journal of Cleaner Production**, v. 119, p. 38-49, 2016.

PUTRI, L. S. E.; SYAFIQA, E. The adsorption of heavy metals from industrial wastewater using *Sargassum Crassifolium*. **International Journal of GEOMATE**, v. 17, n. 59, p. 21-27, 2019.

QIAN, Y. **Explore adsorption compression using computational and experimental methods**, 2019, 57f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland, 2019.

QIU, Y. W. *et al.* Bioaccumulation of trace metals in farmed fish from South China and potential risk assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 3, p. 284-293, 2011.

RAHMAN, M. S.; SATHASIVAM, K. V. Heavy metal biosorption potential of a Malaysian rhodophyte (*Eucheuma denticulatum*) from aqueous solutions. **International Journal of Environmental Science and Technology**. v. 13, n. 8, p. 1973-1988, 2016.

RANGABHASHIYAM, S. *et al.* Equilibrium and kinetics studies of hexavalent chromium biosorption on a novel green macroalgae *Enteromorpha* sp. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 2, p. 1275-1294, 2016.

RANGABHASHIYAM, S.; BALASUBRAMANIAN, P. Characteristics, performances, equilibrium and kinetic modeling aspects of heavy metal removal using algae. **Bioresource Technology Reports**, v. 5, p. 261-279, 2019.

SALAMA, E-S. *et al.* Algae as a green technology for heavy metals removal from various wastewater. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 35, 2019.

SARI, A.; TUZEN, M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on aluminum biosorption from aqueous solution by brown algae (*Padina pavonica*) biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 973-979, 2009.

SOOKSAWAT, N. *et al.* Equilibrium and kinetic studies on biosorption potential of *charophyte* biomass to remove heavy metals from synthetic metal solution and municipal wastewater. **Bioremediation Journal**, v. 20, n. 3, p. 240-251, 2016.

TABAKARI, R.; NATEGHI, A.; AHMADY-ASBCHIN, S. Biosorption of lead (II) ions on *Sargassum ilicifolium*: Application of response surface methodology. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 93, p. 145-152, 2014.

TANGJUANK, S. *et al.* Chromium(III) sorption from aqueous solutions using activated carbon prepared from cashew nut shells **International Journal of Physical Sciences**, v. 4, n. 8, p. 412-417, 2009.

TEIXEIRA, P. C. *et al.* **Manual de métodos de análise de solo**. 3a ed. revista e ampliada, Brasília, DF: Embrapa, 2017. 574p.

VENEU, D. M. *et al.* Estudos de equilíbrio na sorção de Cr(III) por granulados bioclásticos. **Holos**, v. 7, n. 32, p. 62-77, 2016.

VENEU, D. M. *et al.* Cadmium Removal by Bioclastic Granules (*Lithothamnium calcareum*): Batch and Fixed-Bed Column Systems Sorption Studies. **Environmental Technology**, v. 39, p. 1670-1681, 2018.

VERMA, A.; KUMAR, S.; KUMAR, S. Biosorption of lead ions from the aqueous solution by *Sargassum filipendula*: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 4587-4599, 2016.

VIJAYARAGHAVAN, K. *et al.* Assessment of samarium biosorption from aqueous solution by brown macroalga *Turbinaria conoides*. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 113-120, 2017.

WANG, X. *et al.* Effect of graphene oxide surface modification on the elimination of Co(II) from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 344, p. 380-390, 2018.

WEI, D. *et al.* Characterization of dissolved organic matter released from activated sludge and aerobic granular sludge biosorption processes for heavy metal treatment via a fluorescence approach. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 124, p. 326-333, 2017.

ZERAATKAR, A. K. *et al.* Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review. **Journal of Environmental Management**, p. 1-15, 2016.

ARTIGO 2 – REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS POR ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO COM ALGA MARINHA *Lithothamnium calcareum*

RESUMO

Objetivou-se investigar a capacidade adsorptiva dos elementos Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Manganês (Mn) e Zinco (Zn) à alga marinha *Lithothamnium calcareum* por meio de ensaios de mobilidade em coluna de leito fixo preenchida com alga marinha *Lithothamnium calcareum* e areia, tendo em vista o desenvolvimento de uma técnica simples para o tratamento de efluentes que apresentam elevada concentração de íons metálicos. A coluna de leito fixo foi construída em tubo de PVC, com 20,02 cm de altura e 4,42 cm de diâmetro, preenchida com *Lithothamnium calcareum* e areia na proporção de 1:1 em massa. Os ensaios de mobilidade foram conduzidos com carga hidráulica constante e fluxo ascendente. Os elementos Pb, Cr, Mn e Zn foram avaliados individualmente, em concentrações iniciais iguais a 576,00; 668,15; 500,00 e 718,35 mg L⁻¹, respectivamente. A capacidade adsorptiva foi avaliada pela construção de curvas de eluição, analisando-se o fator de retardamento, o coeficiente de partição e o balanço de massa dos elementos na coluna. As curvas de eluição foram integradas aplicando-se os modelos Gompertz, Logístico, Ratkowsky, Morgan-Mercer-Flodin (MMF) e Weibull. Os resultados obtidos nos ensaios de mobilidade em coluna de leito fixo mostraram que a mistura *Lithothamnium calcareum* e areia apresentou elevada capacidade adsorptiva para Pb e baixa capacidade adsorptiva para Cr, Mn e Zn.

Palavras-chave: biossorvente, deslocamento miscível, dispersão hidrodinâmica, fator de retardamento.

ARTICLE 2 – REMOVAL OF METAL IONS BY ADSORPTION IN A FIXED BED COLUMN WITH MARINE ALGAE *Lithothamnium calcareum*

ABSTRACT

The objective was to investigate the adsorption capacity of the elements Lead (Pb), Chromium (Cr), Manganese (Mn) and Zinc (Zn) to the marine algae *Lithothamnium calcareum* through mobility tests in a fixed bed column filled with marine algae *Lithothamnium calcareum* and sand, with a view to developing a simple technique for the treatment of effluents with a high concentration of metal ions. The fixed bed column was built in PVC tube, 20.02 cm high and 4.42 cm in diameter, filled with *Lithothamnium calcareum* and sand in a proportion of 1:1 by mass. Mobility tests were conducted with constant hydraulic load and upward flow. The elements Pb, Cr, Mn and Zn were evaluated individually, at initial concentrations equal to 576.00; 668.15; 500.00 and 718.35 mg L⁻¹, respectively. The adsorptive capacity was evaluated by constructing elution curves, analyzing the delay factor, the partition coefficient and the mass balance of the elements in the column. The elution curves were integrated by applying the Gompertz, Logistic, Ratkowsky, Morgan-Mercer-Flodin (MMF) and Weibull models. The results obtained in the mobility tests in a fixed bed column showed that the *Lithothamnium calcareum* and sand mixture presented high adsorptive capacity for Pb and low adsorptive capacity for Cr, Mn and Zn.

Keywords: biosorbent, retardation factor, hydrodynamic dispersion, miscible displacement.

1 INTRODUÇÃO

Segundo a norma técnica NBR 9800 (ABNT, 1987), efluentes líquidos industriais são despejos líquidos provenientes do processo industrial, águas de refrigeração poluídas, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico.

Tendo em vista o seu potencial tóxico, a busca pelo desenvolvimento de tecnologias para a remoção de íons metálicos de efluentes líquidos provenientes de atividades industriais tem se intensificado (ABDOLALI et al., 2018; DABBAGH et al., 2019).

Diferentes métodos de tratamento, como degradação biológica, precipitação química, coagulação, entre outros, foram propostos e implementados (CHATHA et al., 2017; NOGUEIRA et al., 2017; CHIGARE et al., 2019), porém, os íons metálicos não são removidos efetivamente. Assim, verifica-se a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento para a remoção destes elementos presentes nos efluentes de atividades industriais, de forma a atender aos padrões estabelecidos na legislação (BRASIL, 2011).

A filtração adsortiva é uma técnica que combina os mecanismos de remoção física da filtração com a remoção química da adsorção (FRANCISCHETTI, 2004) e tem apresentado resultados promissores na remoção de íons metálicos solúveis em água (FRANCO, 2015; ALMEIDA, 2018).

Dentre os materiais utilizados no processo de filtração adsortiva, as algas marinhas têm se apresentado como uma opção para a remoção de metais (ZERAATKAR et al., 2016; BILAL et al., 2018; CHENG et al., 2019). A alga marinha *Lithothamnium calcareum*, cuja principal característica é a presença de Carbonato de Cálcio em suas paredes celulares, apresenta potencial adsortivo a íons metálicos (VENEU et al., 2018).

A imobilização de íons metálicos decorrente de adsorção à superfície de algas marinhas é desejável, por ser uma forma de reduzir a mobilidade dos mesmos e os impactos ambientais decorrentes de sua lixiviação (BARQUILHA et al., 2017; BENAISA et al., 2019).

Um dos métodos empregados na avaliação da mobilidade de íons metálicos em meios porosos é o deslocamento em coluna de lixiviação (WANG et al., 2017). Os resultados dos ensaios de deslocamento em colunas de lixiviação, associados a modelos físico-matemáticos, possibilitam entender o comportamento dos íons metálicos no meio poroso (BULGARIU; BULGARIU, 2016; PATEL, 2019).

Os estudos a respeito da capacidade das algas marinhas adsorvem íons metálicos são de extrema importância para a compreensão de seu desempenho, de modo a fornecer subsídio

técnico-científico para otimização do processo e obtenção de parâmetros de dimensionamento de unidades operacionais destinadas à remoção de íons metálicos.

Diante do exposto, objetivou-se investigar a capacidade adsorviva dos elementos Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Manganês (Mn) e Zinco (Zn) à alga marinha *Lithothamnium calcareum* por meio de ensaios de mobilidade em coluna de leito fixo preenchida com alga marinha *Lithothamnium calcareum* e areia, tendo em vista o desenvolvimento de uma técnica simples para o tratamento de efluentes que apresentam elevada concentração de íons metálicos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

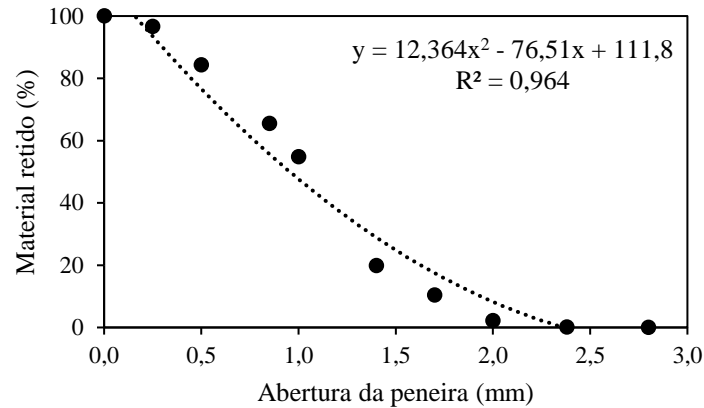
A alga marinha utilizada no presente estudo foi fornecida por empresa de extração e beneficiamento de produtos derivados da *Lithothamnium calcareum*, compreendendo o resíduo destas atividades.

A capacidade da *Lithothamnium calcareum* em adsorver os elementos Pb, Cr, Mn e Zn foi avaliada por meio de ensaios de mobilidade em coluna de leito fixo contendo *Lithothamnium calcareum* e areia, realizados no Laboratório de Geotecnia do Departamento de Engenharia Ambiental (DAM) da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

Inicialmente, o material adsorvente (mistura *Lithothamnium calcareum* e areia na proporção de 1:1 em massa) foi peneirado, em peneira de 0,075 mm, e o material retido foi lavado com água deionizada e seco em estufa, em temperatura entre 105 e 110 °C, por um período de 24 horas.

Posteriormente, foi realizada a determinação da curva de distribuição granulométrica e do coeficiente de uniformidade (CU) do material adsorvente, conforme descrito por Kedzierski et al. (2016). Para tal, pesou-se 100 g do material seco, os quais foram peneirados, por 15 minutos, por meio de agitação em mesa vibratória, em malhas com aberturas variando de 0,25 a 2,80 mm, permitindo a obtenção dos pontos da curva de distribuição granulométrica (Figura 1), conforme a quantidade de material retido em cada uma das peneiras utilizadas.

Figura 1 – Curva de distribuição granulométrica da mistura *Lithothamnium calcareum* e areia.



Fonte: Da autora (2021).

Com base na curva de distribuição granulométrica e pela aplicação da Equação 1, foi calculado o CU. As porcentagens de material aproveitável (PAA), de refugo fino (PRF) e de refugo grosso (PRG), foram determinadas aplicando-se as Equações 2, 3 e 4, conforme as especificações da NBR 12216 (ABNT, 1992).

$$Cu = \frac{D_{40}}{D_{90}} \quad (1)$$

$$PAA = 2(Y - X) \quad (2)$$

$$PRF = 1,2X - 0,2Y \quad (3)$$

$$PRG = 1,8Y - 0,8X \quad (4)$$

em que: X e Y = porcentagens em peso do material abaixo dos diâmetros efetivos D_{90} e D_{40} , respectivamente.

A Tabela 1 apresenta as características granulométricas do material adsorvente utilizado na coluna de leito fixo.

Tabela 1 – Características granulométricas do material adsorvente utilizado na coluna de leito fixo.

D_{40} (mm)	D_{90} (mm)	CU	Material aproveitável (%)	Refugo fino + Refugo grosso (%)
1,18	0,40	2,95	91,22	8,78

Fonte: Da autora (2021).

A determinação da massa específica aparente do material adsorvente foi realizada empregando-se a Equação 5.

$$D_s = \frac{m_m - m_v}{V} \quad (5)$$

em que: D_s = massa específica aparente do material adsorvente (g cm^{-3}); m_m = massa coluna preenchida com o material adsorvente (646,68 g); m_v = massa da coluna vazia (283,45 g); e V = volume da coluna ($307,37 \text{ cm}^3$).

A determinação da massa específica de partículas do material adsorvente foi realizada pelo método do picnômetro, conforme descrito por Teixeira et al. (2017), empregando-se a Equação 6.

$$D_p = \frac{d_a (m_{p+s} - m_p)}{[(m_{p+s} - m_p) - (m_{p+s+a} - m_{p+a})]} \quad (6)$$

em que: D_p = massa específica de partículas do material adsorvente (g cm^{-3}); d_a = densidade da água corrigida para a temperatura ambiente no momento da análise (g cm^{-3}); m_{p+s} = massa do conjunto picnômetro + material adsorvente seco em estufa (g); m_p = massa do picnômetro limpo e seco (g); m_{p+a} = massa do conjunto picnômetro + água deionizada e desareada (g); e m_{p+s+a} = massa do conjunto picnômetro + material adsorvente seco em estufa + água deionizada e desareada (g).

A porosidade do material adsorvente foi obtida empregando-se a Equação 7.

$$\alpha = 1 - \frac{D_s}{D_p} \quad (7)$$

em que: α = porosidade do material adsorvente ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$); D_s = massa específica aparente do material adsorvente (g cm^{-3}); e D_p = massa específica de partículas do material adsorvente (g cm^{-3}). A massa específica aparente, a massa específica de partículas e a porosidade do material adsorvente foram iguais a $1,178 \text{ g cm}^{-3}$, $2,470 \text{ g cm}^{-3}$ e $0,523$, respectivamente.

Nos ensaios de mobilidade dos elementos Pb, Cr, Mn e Zn em coluna de leito fixo contendo *Lithothamnium calcareum* e areia, foi empregada uma coluna de policloreto de vinila

(PVC), com 20,02 cm de altura e 4,42 cm de diâmetro, preenchida com o material adsorvente nas características previamente descritas.

O volume de poros da coluna de eluição foi determinado pela Equação 8, obtendo-se o valor de 160,72 cm³.

$$V_p = \pi r^2 h \left(1 - \frac{D_s}{D_p}\right) \quad (8)$$

em que: V_p = volume de poros (cm³); r = raio da coluna (cm) e h = altura da coluna (cm).

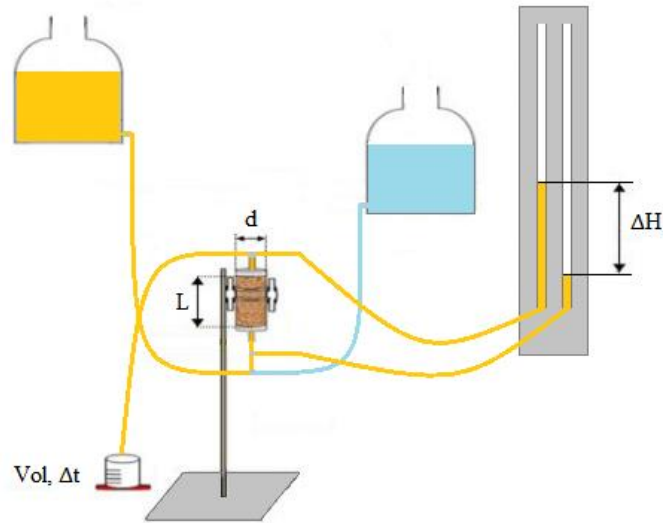
Com a finalidade de evitar a perda de material durante os ensaios, a base da coluna foi revestida com tecido *Morin*. O preenchimento da coluna com o material adsorvente foi feito mediante uma leve compactação por vibração manual. Após o preenchimento da coluna, caps de PVC foram fixados no topo e na base da coluna (Figura 2).

Figura 2 – Coluna utilizada nos ensaios de mobilidade.



Os caps de PVC foram perfurados e, nos orifícios, foram colocadas conexões, as quais foram conectadas a tubos de silicone com 1,0 cm de diâmetro. A coluna de leito fixo foi montada em um permeâmetro de carga hidráulica constante ascendente, composto por um suporte metálico universal, para prender a coluna e dois frascos Mariotte, um para água deionizada e outro para a solução deslocadora contendo o íon metálico em estudo. Para facilitar a visualização da carga hidráulica, o sistema foi ligado a duas buretas, conforme apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Esquema do aparato utilizado nos ensaios de mobilidade em coluna de leito fixo contendo alga marinha *Lithothamnium calcareum* e areia.



Fonte: Da autora (2021).

Cada íon metálico foi avaliado individualmente em concentrações iniciais iguais a 576,00 mg L⁻¹ de Pb, 668,15 mg L⁻¹ de Cr, 500,00 mg L⁻¹ de Mn e 718,35 mg L⁻¹ de Zn. Para tal, foram utilizados os sais: Cloreto de Chumbo (PbCl₂), Cromato de Potássio (K₂CrO₄), Cloreto de Manganês (MnCl₂) e Cloreto de Zinco (ZnCl₂). O material adsorvente foi trocado a cada ensaio.

Os ensaios foram conduzidos em temperatura ambiente média de 25,0°C ± 1,0°C e pH médio das soluções de 7,5 ± 1,0.

Inicialmente, para saturar a coluna e garantir a lixiviação de íons que poderiam estar presentes no material adsorvente, aplicou-se 2,0 L de água deionizada. Durante o processo de lixiviação da coluna, determinou-se o fluxo de água (Equação 9). Para tal, mediu-se o volume de água deslocado na coluna, por unidade de seção transversal e tempo de coleta. O volume de água coletado foi quantificado pela diferença entre as massas dos frascos contendo água e as taras dos frascos, levando-se em consideração a massa específica da água.

$$q = \frac{m_{fa} - m_f}{\rho_a A t} \quad (9)$$

em que: q = fluxo de água no meio poroso (cm³ h⁻¹); m_{fa} = massa do frasco com a água coletada (g); m_f = massa do frasco (g); ρ_a = massa específica da água (1,0 g cm⁻³); A = seção transversal da coluna (cm²); e t = tempo de coleta (h).

Empregando-se a equação de Darcy (Equação 10), foi feita a determinação da condutividade hidráulica do meio saturado. Foram realizadas oito determinações do fluxo e com base nos valores de q determinados plotou-se um gráfico ΔH versus L e a condutividade hidráulica do meio poroso foi obtida pelo coeficiente angular do modelo linear ajustado.

$$q = K \frac{\Delta H}{L} \quad (10)$$

em que: K = condutividade hidráulica do meio poroso (cm h^{-1}); ΔH = diferença entre o potencial total da água no meio poroso entre a entrada e a saída da coluna (cm); e L = comprimento da coluna (cm).

Para permitir a classificação do meio poroso quanto à sua capacidade de escoamento (Tabela 2), o valor da condutividade hidráulica foi corrigido para a temperatura de 20°C (Equações 11 e 12), levando-se em consideração a viscosidade dinâmica da água à 20°C e a média das temperaturas verificadas no momento de realização dos ensaios.

$$K_{20} = K_T \frac{\mu_{20}}{\mu_T} \quad (11)$$

$$\mu_T = \frac{0,0178}{1+0,033T+0,0002T^2} \quad (12)$$

em que: K_{20} e K_T = condutividade hidráulica à 20°C e condutividade hidráulica na temperatura dos ensaios (cm h^{-1}); e μ_{20} e μ_T = viscosidade dinâmica da água à 20°C e viscosidade dinâmica da água à temperatura dos ensaios ($\text{g cm}^{-1} \text{h}^{-1}$).

Tabela 2 – Condutividade hidráulica da água à 20°C .

Classificação	K_{20} (cm h^{-1})
Muito lenta	<0,125
Lenta	0,125-0,500
Moderadamente lenta	0,500-2,000
Moderada	2,000-6,250
Rápida	12,500-25,000
Muito rápida	>25,000

Fonte: Adaptado de Almeida (2018).

A condutividade hidráulica do meio poroso saturado foi de $139,68 \text{ cm h}^{-1}$, sendo o meio poroso classificado como muito rápido.

Após a lixiviação da coluna, aplicou-se a solução deslocadora, coletando-se, com o auxílio de frascos graduados, alíquotas da solução eluente. Para obter uma maior precisão do volume das alíquotas coletadas, determinou-se, com o auxílio de balança de precisão, a massa de solução coletada e, posteriormente, considerando a massa específica da solução igual a $1,0 \text{ g cm}^{-3}$, efetuou-se a conversão de massa para volume.

As alíquotas das soluções eluentes coletadas durante os ensaios foram acondicionadas em frascos de vidro e as concentrações dos íons metálicos foram determinadas por espectrometria de absorção atômica no Laboratório de Análise de Geoquímica do Departamento de Ciência do Solo (DCS) da UFLA.

Os resultados dos ensaios de mobilidade na coluna de leito fixo contendo alga marinha *Lithothamnium calcareum* e areia foram utilizados para a construção das curvas de eluição dos íons metálicos estudados, as quais representam a concentração relativa da solução eluente (C/C_0) em função do número de poros da solução deslocada (Equação 13), sendo C_0 a concentração inicial da solução deslocadora. Os tempos de coleta das soluções eluentes foram determinados empregando-se a Equação 14.

$$N_p = \frac{1}{\alpha V_c} \sum_{i=1}^n V_i \quad (13)$$

$$t = \frac{vA}{V_c N_p} \quad (14)$$

em que: N_p = número de poros da solução deslocadora; α = porosidade do meio; V_c = volume da coluna (cm^3); V_i = volume de solução eluente nos frascos variando de $i = 1$ a n ; t = tempos de coleta das soluções eluentes (h); v = velocidade média de escoamento da solução no meio poroso (cm h^{-1}); e A = seção transversal da coluna (cm^2).

Com base nas curvas de eluição experimentais dos elementos estudados, foram ajustados o fator de retardamento (R) e o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D) à solução analítica da equação de transporte (van Genuchten e Parker, 1984; van Genuchten e Wierenga, 1986), conforme Equação 15, utilizando o software Studio of Analytical Models - STANMOD (ŠIMŮNEK et al., 1999).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{RL-Vt}{\sqrt{4DRt}} \right) - \left(1 + \frac{VL}{D} + \frac{V^2t}{DR} \right) e^{\left(\frac{VL}{D} \right)} \operatorname{erfc} \left(\frac{RL+Vt}{\sqrt{4DRt}} \right) \right] + \sqrt{\frac{V^2t}{\pi DR}} e^{\left[-\frac{(RL-Vt)^2}{4DRt} \right]} \quad (15)$$

em que: C = concentração do soluto na solução eluente para o tempo de coleta (mg L^{-1}); C_0 = concentração inicial da solução (mg L^{-1}), R = fator de retardamento; L = comprimento da coluna (cm); t = tempo acumulado de coleta das alíquotas da solução eluente (h); D = coeficiente de dispersão hidrodinâmica ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$); V = velocidade média de escoamento da solução no meio poroso (cm h^{-1}); e erfc = função erro complementar.

A partir do valor de R ajustado, foi possível obter, empregando-se a Equação 16, o coeficiente de partição (K_d).

$$R = 1 + \frac{D_s}{\alpha} K_d \quad (16)$$

em que: D_s = massa específica aparente do material adsorvente (g cm^{-3}); α = porosidade do material adsorvente; e K_d = coeficiente de partição (L solução kg^{-1} alga).

Com base nos parâmetros determinados, calculou-se, empregando-se a Equação 17 o número de Peclet (Pe). Quando $Pe < 0,01$ predomina o fluxo difusivo e quando $Pe \geq 50,00$ predomina o fluxo dispersivo, no intervalo ocorrem, simultaneamente, os fluxos difusivo e dispersivo (KORF et al., 2008).

$$Pe = \frac{VL}{D} \quad (17)$$

em que: Pe = número de Peclet; V = velocidade real média da solução na coluna (cm h^{-1}); L = comprimento da coluna (cm); e D = coeficiente de dispersão hidrodinâmica ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$).

O balanço de massa foi realizado pela aplicação da Equação 18, relacionando as quantidades de soluto aplicadas, adsorvidas e lixiviadas (BORGES JÚNIOR; FERREIRA, 2006).

$$M_S = M_a + M_d \quad (18)$$

em que: M_s = massa de soluto aplicada (mg); M_a = massa de soluto adsorvida (mg); e M_d = massa de soluto lixiviada (mg).

As massas de soluto adsorvidas e as massas de soluto lixiviadas foram obtidas, respectivamente, pelo cálculo da área acima e da área abaixo da curva de eluição apresentada na Figura 4, aplicando-se as Equações 21 e 20, considerando as soluções analíticas da equação de transporte (SHACKELFORD, 1994; SHACKELFORD, 1995).

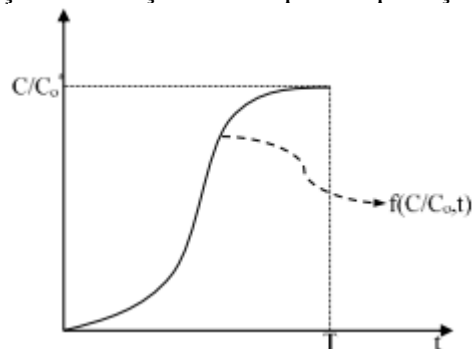
$$M_s = qAC_0 \int_0^T \left(\frac{C}{C_0}\right)^* dt \quad (19)$$

$$M_d = qAC_0 \int_0^T f\left(\frac{C}{C_0}, t\right) dt \quad (20)$$

$$M_a = qAC_0 \left\{ \int_0^T \left[\left(\frac{C}{C_0}\right)^* - f\left(\frac{C}{C_0}, t\right) \right] dt \right\} \quad (21)$$

em que: q = fluxo da solução na coluna (cm h^{-1}); A = seção transversal da coluna (cm^2); C_0 = concentração inicial da solução (mg cm^{-3}); T = tempo total de aplicação da solução deslocadora na coluna (h); $(C/C_0)^*$ = concentração relativa do soluto recuperada na solução eluente no tempo T ; e $f(C/C_0, t)$ = função da concentração relativa com o tempo “ t ” de aplicação da solução deslocadora.

Figura 4 – Curva de eluição em função do tempo de aplicação da solução deslocadora.



Fonte: Almeida (2018).

As integrais das Equações 19, 20 e 21 foram resolvidas numericamente. Para facilitar a integração, ajustou-se, os dados das curvas de eluição experimentais, aos modelos Gompertz, Logístico, Ratkowsky, Morgan-Mercer-Flodin (MMF) e Weibull (RATKOWSKY, 1989; UEDA, 2003; FLORENTINO et al., 2010; DEMUNER, 2016), apresentados na Tabela 3, empregando-se a versão de teste do aplicativo Curve Expert Pro[®] (HYAMS, 2020).

Tabela 3 – Equações dos modelos ajustados utilizando o aplicativo Curve Expert Pro®.

Modelo	$f(C/C_0, t)$
Gompertz	$\frac{C}{C_0} = ae^{-e(C_0-ct)}$
Logístico	$\frac{C}{C_0} = \frac{a}{1 + be^{-ct}}$
Ratkowsky	$\frac{C}{C_0} = \frac{a}{b + e^{b-ct}}$
MMF	$\frac{C}{C_0} = \frac{ab + ct^d}{b + t^d}$
Weibull	$\frac{C}{C_0} = a - be^{-ct^d}$

Obs.: a, b, c e d - parâmetros de ajuste dos modelos.

Fonte: Da autora (2021).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O coeficiente de uniformidade (CU) do material adsorvente, igual a 2,95, ficou dentro do recomendado na NBR 12216 (ABNT, 1992), tanto para filtros lentos (menor que 3,0) quanto para filtros rápidos (entre 1,4 e 3,0), indicando boa uniformidade do material aproveitável e eficiência do processo de filtração.

A Tabela 4 apresenta a caracterização dos atributos relacionados ao movimento das soluções deslocadoras na coluna de leito fixo preenchida com *Lithothamnium calcareum* e areia, cujos valores foram obtidos durante o processo de lixiviação que antecedeu os ensaios.

Tabela 4 – Atributos relacionados ao escoamento das soluções deslocadoras na coluna leito fixo preenchida com *Lithothamnium calcareum* e areia.

Atributos	Elementos			
	Pb	Cr	Mn	Zn
Temperatura da solução (°C)	20,60	23,40	28,30	23,90
Carga hidráulica (cm)	2,00	3,50	4,00	4,00
Vazão (cm ³ h ⁻¹)	209,53	370,25	419,99	419,99
Fluxo (cm h ⁻¹)	13,65	24,12	27,36	27,36
Velocidade média de escoamento (cm h ⁻¹)	26,11	46,13	52,33	52,33

Fonte: Da autora (2021).

Pela análise dos valores dos atributos relacionados ao escoamento das soluções na coluna, verificou-se que a vazão, o fluxo e a velocidade média de escoamento das soluções na coluna foram elevados. Na Tabela 5 são apresentados os parâmetros hidrodinâmicos da equação de transporte para os fluxos difusivo e dispersivo.

Tabela 5 – Parâmetros obtidos por meio dos ensaios de mobilidade em coluna leito fixo preenchida com *Lithothamnium calcareum* e areia.

Elementos	Parâmetros				
	R	D (cm ² h ⁻¹)	R ²	K _d	Pe
Pb	0,6872	32,63	0,5841	-0,1388	16,0194
Cr	0,0764	100	0,9445	-0,4098	9,2365
Mn	1,4770	100	0,9999	0,2116	10,4773
Zn	0,3018	100	0,9999	-0,3098	10,4773

Fonte: Da autora (2021).

O fator de retardamento (R) expressa a partição do soluto entre as fases sólida e líquida do meio poroso, e, quanto maior o seu valor, menor a disponibilidade do elemento na fase líquida (OLIVEIRA et al., 2013). A determinação de R permitiu inferir que há uma tendência de preferência na adsorção dos elementos avaliados. Pelos valores observados, verificou-se que o Mn apresentou menor tendência a ser lixiviado, seguido pelo Pb, pelo Zn e pelo Cr.

O coeficiente de partição (K_d), que reflete a energia de ligação, demonstrando se os sítios de adsorção presentes na superfície do material adsorvente possuem afinidade pelos elementos estudados (OLIVEIRA et al., 2013). A determinação de K_d indicou que houve maior fixação do Mn ao material adsorvente e menor fixação do Cr ao material adsorvente, indicando uma menor aplicabilidade do material adsorvente na adsorção de Cr em colunas de leito fixo.

A maior afinidade de ligação dos elementos Mn, Pb e Zn ao material adsorvente, em relação ao Cr, pode ser atribuída aos grupos funcionais presentes na superfície da alga marinha, como Amina, Hidroxila, Carboxila e Sulfato, que atuaram como locais de ligação por atração eletrostática (SANJEEWA et al., 2016).

As ligações iônicas resultam da atração eletrostática entre dois grupos ionizados com cargas opostas. Dessa forma, tendo em vista que os grupos funcionais presentes na superfície da *Lithothamnium calcareum* apresentam, em sua maioria, cargas negativas, em comparação aos demais íons em estudo, houve afinidade menor afinidade de ligação dos íons Cromato (CrO₄²⁻) presentes na solução deslocadora aos grupos funcionais presentes na superfície da *Lithothamnium calcareum*.

Cardoso et al. (2018), empregando a alga marinha *Sargassum filipendula* na adsorção de Zn em coluna de leito fixo, aplicando uma concentração de 65,38 mg L⁻¹ a 30,0 cm³ h⁻¹, em fluxo ascendente, verificaram que a adsorção do Zn à alga ocorreu por troca iônica. De acordo com os autores, os sítios ativos presentes na superfície da alga encontravam-se ocupados por Cálcio (Ca), Sódio (Na), Potássio (K) e Magnésio (Mg), porém, quando em contato com a

solução contendo Zn, os cátions foram trocados pelo Zn, ficando este adsorvido à superfície da alga.

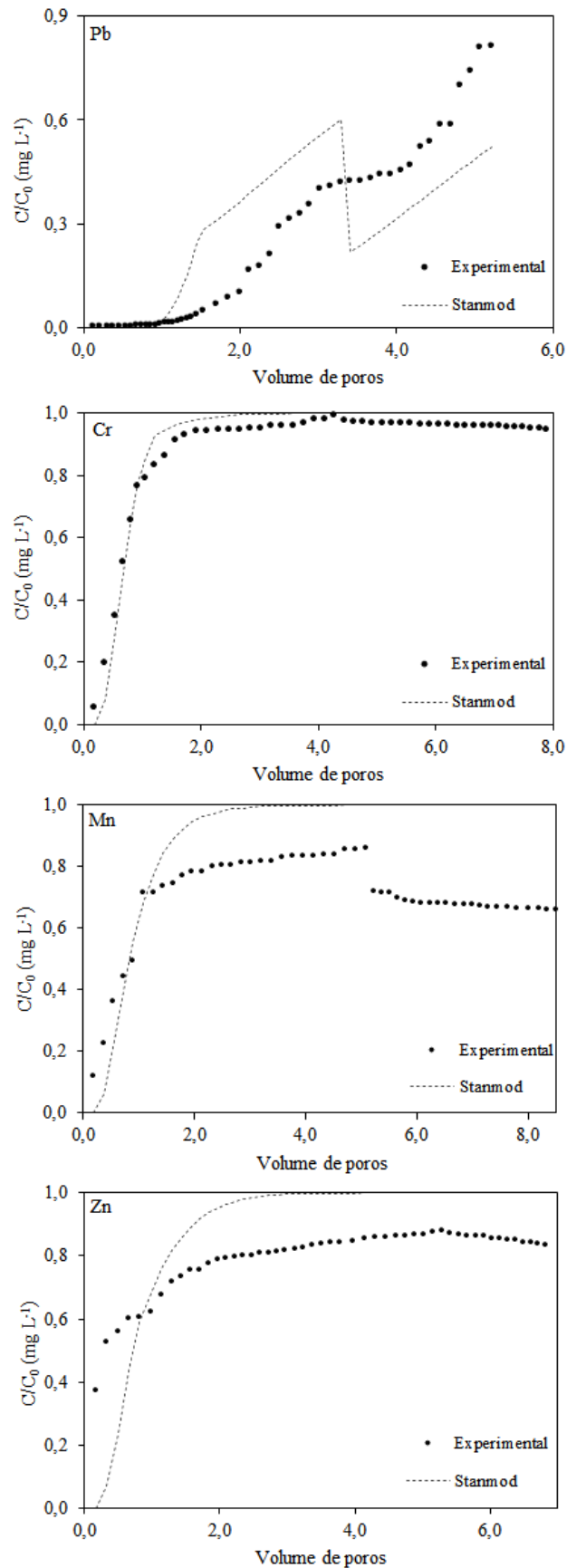
Cazón et al. (2013), estudando a adsorção de Cr às algas marinhas *Macrocystis pyrifera* e *Undaria pinnatifida* em modo contínuo de operação, averiguaram que a adsorção ocorreu principalmente pela interação entre o Cr e os grupos carboxílicos presentes nas superfícies das algas. Segundo os autores, Ca, Na e K foram liberados durante o processo de adsorção, sugerindo que a troca iônica contribuiu para a adsorção de Cr às algas.

Devido ao efeito dispersivo do meio poroso e da velocidade média de escoamento da solução na coluna, observou-se elevados coeficientes de dispersão hidrodinâmica (VAN GENUCHTEN; WIERENGA, 1986; OLIVEIRA et al., 2013), proporcionando números de Peclet em uma faixa que caracteriza o transporte como difusivo-dispersivo.

Avaliando a qualidade dos ajustes dos parâmetros da equação de transporte para os fluxos difusivo e dispersivo, observou-se que, no geral, os coeficientes de determinação (R^2) ficaram próximos a 1,0 (Tabela 5), indicando um bom ajuste das curvas de eluição.

Com base nos resultados obtidos nos ensaios de deslocamento miscível dos elementos Pb, Cr, Mn e Zn em coluna de leito fixo preenchida com alga marinha *Lithothamnium calcareum* e areia, foram ajustadas as curvas de eluição teóricas e experimentais (Figura 5).

Figura 5 – Curvas de eluição do deslocamento das soluções de Pb, Cr, Mn e Zn na coluna leito fixo preenchida com *Lithothamnium calcareum* e areia.



Fonte: Da autora (2021).

De acordo com Shafeeyan et al. (2014) e Hasanzadeh et al. (2016), em estudos de adsorção de águas residuárias em colunas de leito fixo, as curvas de eluição costumam apresentar formato de “S”, com diferentes inclinações.

No presente estudo, os formatos das curvas de eluição ajustadas foram influenciados pela geometria da coluna, pelas condições operacionais e pelas propriedades de transporte (VOLESKY, 2003). Os formatos das curvas indicam que houve resistência à transferência de massa, ou seja, a zona de transferência de massa (ZTM) era estreita e as curvas de eluição ficaram muito inclinadas.

A ZTM corresponde à parte ativa do leito fixo, na qual a adsorção realmente ocorre, sendo um parâmetro frequentemente usado para realizar a análise dimensional e verificação de escalas de uma coluna de leito fixo (KLEINÜBING et al., 2011).

Corroborando com o observado no presente estudo, Dabbagh et al. (2019), investigando o desempenho da alga marinha *Sargassum glaucescens* na remoção de Antimônio em sistema contínuo, também verificaram que o elevado fluxo de alimentação da coluna, resultou em uma ZTM estreita e curva de eluição com inclinação íngreme.

Abdolali et al. (2018), Hayati et al. (2018) e Jin et al. (2018) apontam a altura do leito e o fluxo de alimentação da coluna como fatores que influenciam na capacidade de adsorção em uma coluna de leito fixo. Segundo os autores, quanto maior a altura do leito, maior será a capacidade de adsorção, uma vez que haverá maior quantidade de material adsorvente e, conseqüentemente, de sítios ativos disponíveis. Ainda segundo os autores, o aumento do fluxo reduz a capacidade de adsorção, já que em fluxos mais baixos os íons metálicos possuem mais tempo para interagir com o material adsorvente.

Mazur et al. (2016) testaram diferentes condições operacionais, a fim de otimizar a remoção de Zinco de um efluente galvânico em uma coluna de leito fixo preenchida com alga marinha marrom *Laminaria hyperborea*. Os autores observaram que o volume de efluente tratado (até o alcance do ponto de ruptura) aumentou em 29% e 18% quando o fluxo diminuiu de 246 para 60 cm h⁻¹ e de 120 para 60 cm h⁻¹, respectivamente.

De acordo com Cardoso et al. (2018) o fluxo influencia no comportamento da curva de eluição dado que, em emprego da alga marinha *Sargassum filipendula* na adsorção de Zn em coluna de leito fixo, os autores verificaram que o tempo de residência dos íons Zn dentro da coluna reduziu e que a saturação da coluna ocorreu mais rapidamente diante do aumento do fluxo. Como no presente estudo, os autores observaram que os fluxos elevados não

proporcionam tempo suficiente para uma adequada difusão dos íons metálicos através dos poros do material adsorvente.

Ainda de acordo com os resultados do estudo, tendência semelhante foi observada para a capacidade total de adsorção e o percentual de remoção, tendo o aumento do fluxo causado a redução de ambos. Os autores concluíram que o menor fluxo proporcionou melhor condição para a remoção de Zn.

Freitas, Vieira e Silva (2018) investigaram a adsorção de Cobre pela alga marinha marrom *Sargassum filipendula* e concluíram que a menor vazão ($30 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$) proporcionou a maior porcentagem de remoção do elemento. Os autores também avaliaram o efeito da concentração inicial de Cobre e verificaram que o avanço da solução na coluna ocorreu muito mais devagar para as concentrações de entrada mais baixas, indicando que demorou mais para o material adsorvente ficar saturado com Cobre. Este comportamento demonstra que a difusão é dependente da concentração inicial do elemento, e que um gradiente de concentração mais elevado resulta em um rápido avanço da solução na coluna e, conseqüentemente, em rápida saturação do material adsorvente, como também observado no presente estudo.

Benaisa et al. (2019), investigando a adsorção de Ferro (Fe) à alga marinha *Sargassum vulgare*, em coluna de leito fixo com 18,0 cm de comprimento, 2,1 cm de diâmetro, preenchida com 10,0 g de alga (equivalente a 4,0 cm) e alimentada com solução de $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe, em fluxo ascendente, obtiveram o melhor desempenho para a menor vazão empregada, de $62,4 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$.

Bulgariu e Bulgariu (2016), avaliando o uso de algas tratadas na adsorção de Cádmiu (Cd) em coluna de leito fixo com 2,5 cm de altura e aplicação de $45,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cd, variaram a vazão de 360,0 a $600,0 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. Os autores observaram que o aumento da vazão reduziu o tempo de passagem da solução pela coluna de 62,5 para 10,0 minutos e que devido a isso, os íons Cd não tiveram tempo suficiente para interagir com os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, comportamento semelhante ao observado no presente estudo.

Ademais, os autores também avaliaram o efeito da concentração inicial de Cd a uma vazão de $480,0 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ e observaram que a saturação da coluna ocorreu mais rapidamente quando a concentração inicial de Cd foi mais elevada. Além disso, também verificaram que para concentrações iniciais mais baixas, as curvas de eluição foram prolongadas, enquanto para concentrações iniciais mais altas, o trecho mais curto das curvas de eluição indicou uma menor capacidade de adsorção de Cd.

Portanto, verificou-se que o formato da curva de eluição ajustada no presente estudo foi influenciado pelas características construtivas, como a altura do leito e o diâmetro da coluna, e pelas condições operacionais, como a concentração inicial das soluções deslocadores e o fluxo de alimentação da coluna (VOLESKY, 2003).

No presente estudo, os fluxos de alimentação da coluna foram altamente influenciados pela condutividade hidráulica do meio poroso, classificada como muito rápida. Assim, as elevadas concentrações iniciais e os elevados fluxos de alimentação influenciaram na redução da capacidade de adsorção dos elementos Cr, Mn e Zn ao material adsorvente empregado na coluna.

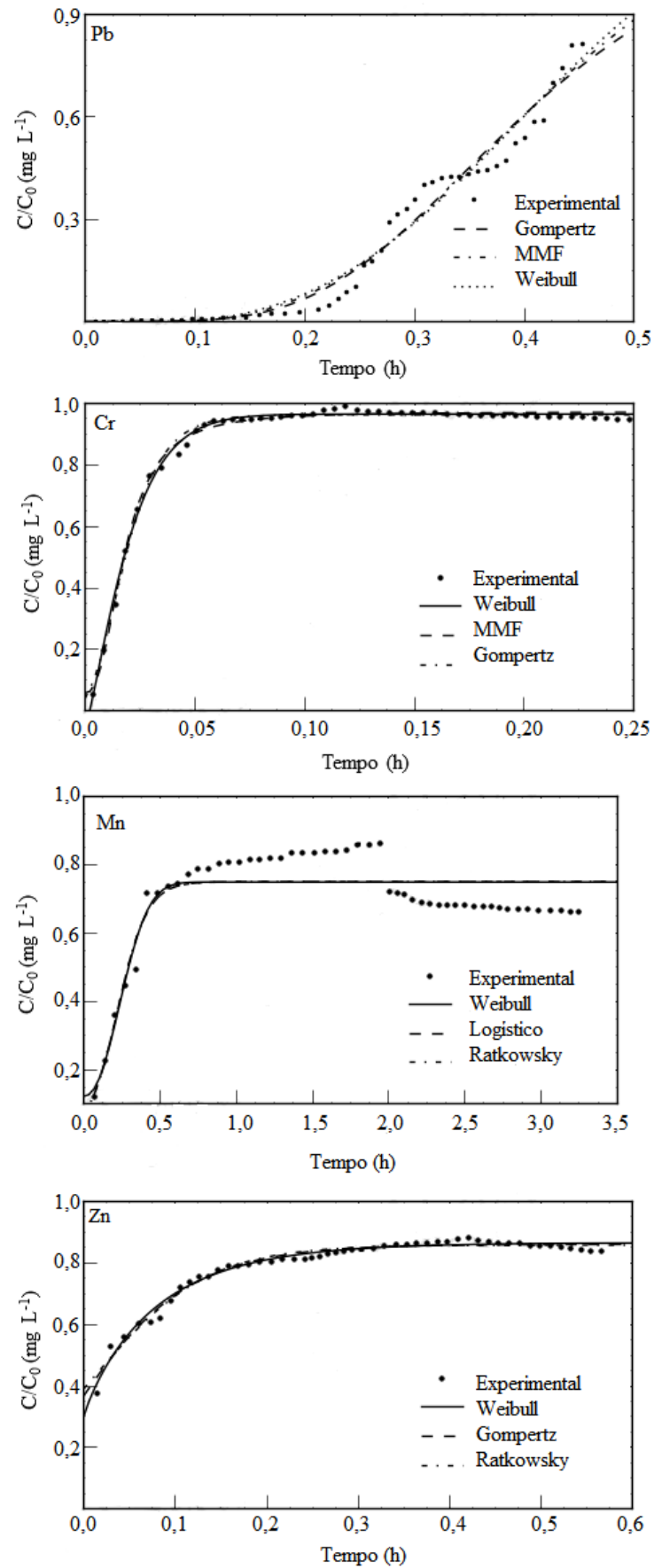
A Tabela 6 e a Figura 6 apresentam, respectivamente, os parâmetros de ajuste e as curvas de eluição dos modelos sigmoidais, os quais ajustaram-se bem aos dados das curvas de eluição experimentais, permitindo a análise do comportamento das massas de solutos aplicadas na coluna.

Tabela 6 – Parâmetros de ajuste dos modelos sigmoidais.

Elemento	Modelo	a	b	c	d	R ²
Pb	Gompertz	1,1854	2,5115	7,2560	*	0,9725
	Logístico	-210131,1163	-885760005,7720	7,9486	*	0,9435
	Ratkowsky	0,8985	5,3193	15,1396	*	0,9650
	MMF	-0,0074	0,0472	1,3986	3,6283	0,9717
	Weibull	1,1843	1,1948	13,0812	3,1749	0,9708
Cr	Gompertz	0,9603	1,1749	85,9485	*	0,9934
	Logístico	0,9569	9,4018	120,2557	*	0,9853
	Ratkowsky	0,9569	2,2409	120,2543	*	0,9853
	MMF	0,0557	0,0001	0,9697	2,4807	0,9946
	Weibull	0,9625	1,0217	130,6834	1,2704	0,9951
Mn	Gompertz	0,7486	1,2748	7,7382	*	0,7790
	Logístico	0,7479	10,2821	10,3492	*	0,7850
	Ratkowsky	0,7479	2,3304	10,3491	*	0,7850
	MMF	0,1704	0,0037	0,7481	4,2957	0,7761
	Weibull	0,7472	0,6267	14,3953	2,2611	0,7869
Zn	Gompertz	0,8578	-0,1544	13,8603	*	0,9756
	Logístico	0,8556	1,2091	16,1105	*	0,9727
	Ratkowsky	0,8556	0,1899	16,1105	*	0,9727
	MMF	-6,3239	-2,0083	-13,6861	0,0089	0,9056
	Weibull	0,8632	0,5675	10,0834	0,9125	0,9781

Fonte: Da autora (2021).

Figura 6 – Curvas de eluição ajustadas pelos modelos sigmoidais.



Fonte: Da autora (2021).

De modo geral, os modelos apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais, apresentando coeficientes de determinação (R^2) próximos a 1,0. Verificou-se, para a maioria dos elementos em estudo, que o modelo Weibull apresentou maior R^2 , tendo sido, portanto, o modelo empregado no estudo do balanço de massa dos elementos aplicados na coluna (Tabela 7).

Tabela 7 – Balanço de massa dos elementos aplicados coluna leito fixo preenchida com *Lithothamnium calcareum* e areia.

Elemento	Massa de soluto aplicada (mg)	Massa de soluto adsorvida (mg)	Massa de soluto lixiviada (mg)	Eficiência de remoção (%)
Pb	44,50	32,47	12,02	72,98
Cr	61,2	7,2	54,0	13,4
Mn	601,4	129,3	472,1	27,4
Zn	150,4	18,8	131,6	14,3

Fonte: Da autora (2021).

Verificou-se maior eficiência média de remoção do elemento Pb pelo material adsorvente, seguido pelo Mn, pelo Zn e pelo Cr. Corroborando com os resultados obtidos para os parâmetros hidrodinâmicos da equação de transporte para os fluxos difusivo e dispersivo, observou-se, em comparação aos demais elementos em estudo, menor fixação do Cr ao material adsorvente, indicando uma menor aplicabilidade do material adsorvente na adsorção de Cr em colunas de leito fixo.

Em estudo semelhante, Almeida (2018), aplicando 500 mg L^{-1} de Fe em coluna de leito fixo de acrílico com 14,9 cm de altura, 4,58 cm de diâmetro, preenchida com *Lithothamnium calcareum* tratada termoquimicamente, verificou, pelo balanço de massa do elemento na coluna, que a alga marinha apresentou eficiência de remoção de Fe em torno de 50%.

Tendo em vista os resultados obtidos no presente estudo e nos trabalhos consultados, verificou-se que, considerando as condições experimentais empregadas, a mistura *Lithothamnium calcareum* e areia não se mostrou um bom material adsorvente, apresentando baixa capacidade adsorvente para os elementos avaliados.

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostraram que a mistura *Lithothamnium calcareum* e areia apresentou elevada capacidade adsortiva para Pb e baixa capacidade adsortiva para Cr, Mn e Zn.

Recomenda-se a realização de trabalhos em diferentes condições experimentais, visto que é importante observar a variação da capacidade adsortiva da mistura *Lithothamnium calcareum* e areia em função da variação da altura da coluna, da concentração da solução deslocadora, da velocidade da solução deslocadora na coluna e de outros fatores que possam interferir no processo de adsorção em uma coluna de leito fixo.

REFERÊNCIAS

- ABDOLALI, A. *et al.* Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column. **Bioresource Technology**, v. 229, p. 78-87, 2017.
- ALMEIDA, A. E. S. **Remoção de ferro em água por adsorção em batelada e leito fixo utilizando alga marinha *Lithothamnium calcareum* em diferentes tratamentos**, 2018, 143p. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 9800: Critérios para lançamento de efluentes industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário. Rio de Janeiro, 1987. 3p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 12216: Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público. Rio de Janeiro, 1992. 18p.
- BARQUILHA, C. E. R. *et al.* Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions in batch and fixed-bed columns by free and immobilized marine algae *Sargassum sp.* **Journal of Cleaner Production**, v. 150, p. 58-64, 2017.
- BENAISA, S. *et al.* Immobilization of Brown Seaweeds *Sargassum vulgare* for Fe³⁺ Removal in Batch and Fixed-Bed Column. **Water and Soil Pollution**, v. 230, v. 19, p. 2-13, 2019.
- BILAL, M. *et al.* Biosorption: An interplay between marine algae and potentially toxic elements - A Review. **Marine Drugs**, v. 16, n. 2, p. 1-16, 2018.
- BORGES JÚNIOR, J. C. F.; FERREIRA, P. A. Equações e programa computacional para cálculo do transporte de solutos do solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 3, p. 604-611, 2006.

- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 30 mar. 2011.
- BULGARIU, D.; BULGARIU, L. Potential use of alkaline treated algae waste biomass as sustainable biosorbent for clean recovery of cadmium(II) from aqueous media: batch and column studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 4525-4533, 2016.
- CARDOSO, S. L. *et al.* Dealginated seaweed waste for Zn(II) continuous removal from aqueous solution on fixed-bed column. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 93, n. 4, p. 1183-1189, 2018.
- CAZÓN, J. P.; VIEIRA, M. DONATI, E. Dynamic Cr(III) uptake by *Macrocystis pyrifera* and *Undaria pinnatifida* biomasses. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 16, n. 3, p. 1-11, 2013.
- CHATHA, S. A. S.; ASGHER, M.; IQBAL, H. M. N. Enzyme-based solutions for textile processing and dye contaminant biodegradation - A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 16, p. 14005-14018, 2017.
- CHENG, S. Y. *et al.* New Prospects for Modified Algae in Heavy Metal Adsorption. **Trends Biotechnology**, v. 37, n. 11, p. 1255-1268, 2019.
- CHIGARE, R.; KAMAT, S.; PATIL, J. A review of the automobile industries wastewater treatment methodologies. **International Research Journal of Engineering and Technology**, v. 6, n. 6, p. 974-977, 2019.
- CHOWDHURY, Z. Z. *et al.* Breakthrough curve analysis for column dynamics sorption of Mn(II) ions from wastewater by using *Mangostana garcinia* peel-based granular-activated carbon. **Journal of Chemistry**, p. 1-9, 2013.
- DABBAGH, R.; MIRKAMALI, M-S.; VAFAJOO, L. Removal of Antimony Metalloid From Synthetic Effluent Using Seaweed as a Low-Cost Natural Sorbent: Adsorption on a Fixed-Bed Column. **Journal of Water Chemistry and Technology**, v. 41, n. 1, p. 21-28, 2019.
- DEMUNER, L. F. **Ajuste de curvas de crescimento e deposição de nutrientes em linhagens de frangos de corte com análise econômica**, 2016, 141f. Tese (Doutorado em Zootecnia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- FLORENTINO, H. O.; BISCARO, A. F. V; PASSOS, J. R. S. Funções sigmoidais aplicadas na determinação da atividade metanogênica específica - AME. **Revista Brasileira Biometria**, v. 28, n. 1, p. 141-150, 2010.
- FRANCISCHETTI, J. **Remoção de metais pesados em efluentes líquidos através da filtração adsortiva**, 2004, 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

FRANCO, C. S. **Sistema alternativo de tratamento de água em escala descentralizada**, 2015, 99p. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

FREITAS, G. R.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. Batch and Fixed Bed Biosorption of Copper by Acidified Algae Waste Biomass. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 57, n. 34, p. 11767-11777, 2018.

HASANZADEH, M.; ANSARI, R.; OSTOVAR, F. Synthesis and application of CeO₂/sawdust nanocomposite for removal of As(III) ions from aqueous solutions using a fixed bed column system. **Global NEST Journal**, v. 1, n. 1, p. 7-16, 2016.

HAYATI, B. *et al.* Heavy metal adsorption using PAMAM/CNT nanocomposite from aqueous solution in batch and continuous fixed bed systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 346, p. 258-270, 2018.

HYAMS, D. G. **Curve Expert Professional Documentation**. 2020. 213 p.

JIN, Y. *et al.* Batch and fixed-bed biosorption of Cd(II) from aqueous solution using immobilized *Pleurotus ostreatus* spent substrate. **Chemosphere**, v. 191, p. 799-808, 2018.

KEDZIERSKI, M. *et al.* Microplastics elutriation from sandy sediments: A granulometric approach. **Marine Pollution Bulletin**, v. 107, n. 1, p. 315-323, 2016.

KLEINÜBING, S. J. *et al.* Equilibrium of Cu(II) and Ni(II) biosorption by marine alga *Sargassum filipendula* in a dynamic system: Competitiveness and selectivity. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 7, p. 4610-4617, 2011.

KORF, E. P. *et al.* Retenção de metais em solo da antiga área de disposição de resíduos sólidos urbanos de Passo Fundo, RS. **Revista de Ciências Ambientais**, v. 2, n. 2, p. 43-60, 2008.

MAZUR, L. P. *et al.* Design of a fixed-bed ion-exchange process for the treatment of rinse waters generated in the galvanization process using *Laminaria hyperborea* as natural cation exchanger. **Water Research**, v. 90, p. 354-368, 2016.

NOGUEIRA, V. *et al.* Treatment of real industrial wastewaters through nano-TiO₂ and nano-Fe₂O₃ photocatalysis: Case study of mining and kraft pulp mill effluents. **Environmental Technology**, v. 39, n. 12, p. 1-34, 2017.

OLIVEIRA, L. F. C. *et al.* Sorção e mobilidade do lítio em solos de áreas de disposição final de resíduos sólidos urbano. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 2, p. 139-148, 2013.

PATEL, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. **Applied Water Science**, v. 9, n. 45, p. 2-17, 2019.

RATKOWSKY, D. A. **Handbook of nonlinear regression models**. New York: Marcel Dekker, 1989. 241p.

SANJEEWA, K. K. A. *et al.* Bioactive properties and potentials cosmeceutical applications of *phlorotannins* isolated from brown seaweeds: A review. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 162, p. 100-105, 2016.

SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M. A. W.; SHAMIRI, A. A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 5, p. 961-988, 2014.

ŠIMŮNEK, J. *et al.* **The STANMOD computer software for evaluating solute transport in porous media using analytical solutions of convection-dispersion equation.** IGWMC - TPS - 71, International Ground Water Modeling Center, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, 1999, 32p.

TEIXEIRA, P. C. *et al.* **Manual de métodos de análise de solo.** 3^a ed. Revista e Ampliada, Brasília, DF: Embrapa, 2017. 574p.

UEDA, C. M. **Modelos não lineares com diferentes estruturas de covariância em curvas de crescimento: uma aplicação no estudo da severidade da doença Late blight.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina, 2003. 111f.

VAN GENUCHTEN, M. T.; PARKER, J. C. Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. **Soil Science Society of America Journal**, v. 48, n. 4, p. 703-708, 1984.

VAN GENUCHTEN, M. T.; WIERENGA, P. J. Solute dispersion coefficients and retardation factors. In: Klute, A. *Methods of soil analysis: Part 1 – Physical and mineralogical methods.* Madison: **Soil Science Society of America Journal**, 1986. 29 p.

VENEU, D. M. *et al.* Cadmium Removal by Bioclastic Granules (*Lithothamnium calcareum*): Batch and Fixed-Bed Column Systems Sorption Studies. **Environmental Technology**, v. 39, p. 1670-1681, 2018.

VOLESKY, B. Biosorption process simulation tools. **Hydrometallurgy**, v. 71, p. 179-190, 2003.

WANG, S. *et al.* Algal Foams Applied in Fixed-Bed Process for Lead(II) Removal Using Recirculation or One-Pass Modes. **Marine Drugs**, v. 15, p. 2-18, 2017.

ZERAATKAR, A. K. *et al.* Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 817-831, 2016.