

Natália Cristina Fontão

**REMOÇÃO DE BÁRIO DE SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO  
ALGAS MARINHAS COMO BIORRETORE**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Coorientadores: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza e Dr.<sup>a</sup> Fabíola Vignola Hackbarth

Florianópolis  
2018

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

Fontão, Natália Cristina

Remoção de bário de solução aquosa utilizando  
algas marinhas como biossorvente / Natália Cristina  
Fontão ; orientadora, Selene Maria de Arruda Guelli  
Ulson de Souza, coorientador, Antônio Augusto Ulson  
de Souza, coorientadora, Fabiola Vignola  
Hackbarth, 2018.

147 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Remoção de metais. 3.  
Biossorção. 4. Modelos de transferência de massa. I.  
Souza, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de . II.  
Souza, Antônio Augusto Ulson de . III. Hackbarth,  
Fabiola Vignola IV. Universidade Federal de Santa  
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química. V. Título.

Natália Cristina Fontão

**REMOÇÃO DE BÁRIO DE SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO  
ALGAS MARINHAS COMO BISSORVENTE**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de  
Mestre aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-graduação em  
Engenharia Química

Florianópolis, 23 de fevereiro de 2018

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Cíntia Soares  
Coordenadora do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza -  
Orientadora  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza - Coorientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Dra. Fabíola Vignola Hackbarth - Coorientadora  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Bruno Augusto Mattar Carciofi  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Tatiane de Andrade Maranhão  
Universidade Federal de Santa Catarina



Este trabalho é dedicado aos meus amados pais, Luciana e Elton, e à minha querida irmã, Isabel.



## AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFSC, pela oportunidade de realizar o Mestrado;

Ao CNPq, pelo auxílio concedido através da bolsa de mestrado;

Aos professores Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza e Antônio Augusto Ulson de Souza, pela orientação, apoio, confiança e oportunidade de realizar este trabalho;

À minha querida coorientadora, Fabíola Vignola Hackbarth, por me acompanhar durante toda essa trajetória do mestrado, pela paciência, pelo incentivo, pelos ensinamentos e, principalmente, pela amizade e parceria;

Ao amigo e colega de laboratório, Diego Alex Mayer, por todos os ensinamentos, risadas e discussões construtivas;

Ao professor Vítor Jorge Pais Vilar e à Luciana Mazur, por estarem sempre dispostos em me ajudar com seus conhecimentos;

Ao LABSIN-LABMASSA – Laboratório de Transferência de Massa, pela infraestrutura disponibilizada;

Ao Laboratório de Espectrometria Atômica e Massa do Departamento de Química da UFSC, em especial aos professores Daniel e Vera, pela colaboração prestada;

Ao grupo do Metais, em especial ao Diego Todescato, à Laís e à Maria Alice que, através de suas experiências, contribuíram para o andamento deste trabalho;

Às queridas alunas de iniciação científica, Alice e Isabelle, por toda ajuda prestada;

À Danielle Maass e a Professora Débora, por todo carinho, todos os conselhos, ensinamentos e risadas;

À Professora Cristiane Jost, pela simpatia, ensinamentos e prontidão em ajudar;

Ao Tarcísio, à Sarah, à Michaela, à Talita, por tornarem os meus dias no laboratório mais divertidos;

Aos demais colegas do grupo LABSIN/LABMASSA;

Às grandes amigas e companheiras para vida que o mestrado me trouxe, Amanda, Giselle, Juliana e Karen, pela amizade, pelas alegrias divididas e pelos desafios enfrentados juntas;

Às amigas mais antigas, Daniela e Geórgia, pelos bons momentos, mas principalmente, pelo apoio e consolo nos momentos mais difíceis;

À minha professora de ballet, Athené Tamisier, e demais amigas bailarinas, por todo o carinho, apoio e, principalmente, através da dança, me trazerem serenidade e força para encarar os desafios;

Um agradecimento especial à Professora Tatiane de Andrade Maranhão, e sua aluna Thebny Thaise. Muito obrigada por todos os ensinamentos, parceria e pelo carinho que me foram concedidos;

Aos membros da banca avaliadora, Professor Bruno Augusto Mattar Carciofi e Professora Tatiane de Andrade Maranhão, por aceitarem o meu convite, pelas valiosas sugestões em relação a este trabalho, e por serem excelentes profissionais, os quais eu sempre levarei como exemplos em minha jornada acadêmica;

E, principalmente, aos meus amados pais, Luciana e Elton, e irmã, Isabel, por me incentivarem a seguir o meu sonho, por me acompanharem em todos os momentos difíceis e por me darem força para seguir em frente.



"É necessário correr e mais correr, com o máximo de velocidade, somente para ficar no mesmo lugar. Se você quiser chegar a outro ponto, deverá correr com pelo menos o dobro de velocidade"

Rainha Vermelha (Lewis Carroll)



## RESUMO

O bário é um poluente metálico tóxico, oriundo de processos industriais diversos, com destaque para as indústrias petroquímica e de mineração. A contaminação por bário causa prejuízos à saúde, com sintomas adversos – desde náuseas, dor abdominal, vômitos e disenteria, até convulsões musculares, problemas cardiovasculares, grave inflamação do trato gastrointestinal e paralisia do sistema nervoso periférico. Portanto, minimizar a contaminação por bário das fontes de água e do solo tornou-se uma questão grande preocupação ambiental e de saúde pública. Nas últimas décadas, a utilização de algas marinhas como resinas de troca iônica naturais para remoção de metais pesados tem ganhado destaque na literatura. Diferentemente do que ocorre com metais como Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, estudos referentes à utilização de algas marinhas para remoção de bário, especificamente, são escassos na literatura; portanto, o presente estudo teve como objetivo contribuir para o preenchimento desta lacuna. Foi avaliada a utilização da alga marinha marrom *Pelvetia canaliculata* como uma resina natural de troca iônica para a remoção de bário de soluções aquosas. A captura de íons bário pela biomassa bruta ocorre pela liberação de metais leves,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , originalmente presentes nos grupos funcionais da biomassa. Através das técnicas de FTIR, foi possível determinar os principais grupos funcionais presentes na superfície da alga responsáveis pela ligação dos metais, os grupos carboxílicos e sulfônicos. A biomassa foi submetida a dois diferentes tratamentos químicos – protonação e saturação com cálcio – sendo avaliada em 4 formas distintas: bruta, alga-H, alga-Ca e alga-H.Ca. A digestão revelou a presença de 2,4 mmol de íons ligados tanto na superfície da alga bruta ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) quanto na alga-Ca ( $\text{Ca}^{2+}$ ), o que sugere a presença de 2,4 mmol de grupos funcionais ácidos por grama de alga. A protonação da alga reduziu a capacidade de grupos para 2,15 mmol/g. Foram realizados ensaios cinéticos em sistema fechado, a partir dos quais se determinou o tempo de equilíbrio e o valor da difusividade efetiva do íon metálico no biossorvente. Para uma concentração inicial de 200 mg  $\text{Ba}^{2+}/\text{L}$ , as capacidades de remoção de bário aumentaram na seguinte ordem: alga-H.Ca (93 mg/g) < alga-H (102 mg/g) < alga-Ca (117 mg/g) < alga bruta (123 mg/g). O pH foi apontado como importante parâmetro de operação: a diminuição do pH da solução prejudica a capacidade de adsorção de bário. Os modelos de Langmuir e de Freundlich foram utilizados para a modelagem matemática do equilíbrio para a *Pelvetia canaliculata*, nas formas bruta, alga-Ca e alga-H.Ca. Estes modelos foram capazes de oferecer informações úteis sobre

a afinidade dos íons metálicos pelos grupos funcionais presentes na biomassa estudada. O modelo da Lei de Ação das Massas foi empregado com sucesso para ajustar os dados de equilíbrio de troca iônica no sistema  $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+/\text{Ba}^{2+}$ , com a alga-Ca. Um modelo de transferência de massa, o qual prevê a resistência limitante do processo como a difusão interna de íons no bioissorvente, foi capaz de ajustar o perfil de concentração de bário nas fases sólida e líquida nos ensaios cinéticos. Também foi avaliado o processo de bioissorção de bário em sistema contínuo usando colunas de leito fixo em escala laboratorial. As curvas de ruptura foram obtidas para os sistemas com alga bruta e com alga-H.Ca. Foi proposto um modelo de transferência de massa, através de uma abordagem pseudo-homogênea, para o ajuste dos experimentais em leito fixo. Foi realizado o processo de dessorção da coluna com alga-H.Ca com ácido clorídrico 1 M, seguida da regeneração do bioissorvente com cálcio.

**Palavras-chave:** Remoção de metais. Lei de Ação das Massas. Modelo de transferência de massa. Curva de ruptura.

## ABSTRACT

Barium is a toxic metallic pollutant. It is resulted from various industrial processes, with emphasis on the petrochemical and mining industries. Barium contamination causes health damage: adverse symptoms range from nausea, abdominal pain, vomiting, and dysentery to muscular convulsions, cardiovascular problems, and severe inflammation of the gastrointestinal tract and paralysis of the peripheral nervous system. Therefore, minimizing barium contamination of water and soil sources has become a matter of environmental and public health concern. In the last decades, the use of marine algae as natural ion exchange resins for the removal of heavy metals has been highlighted in the literature. In contrast to what happens with other metals (Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn), studies on the use of marine algae for barium removal are scarce in the literature. Therefore, the present study aims to contribute to filling this gap. The use of brown seaweed *Pelvetia canaliculata* as a natural ion exchange resin for the removal of barium from aqueous solutions was evaluated. The raw biomass captures barium ions by releasing light metals,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ , initially attached to its surface functional groups. Through the FTIR analysis, it was possible to determine the main functional groups responsible for the binding of metals: the carboxylic and sulfonic groups. The biomass passed through two different chemical treatments (protonation and saturation with calcium). Four different formats of the algae were evaluated: raw, H-alga Ca-alga and H.Ca -alga. The digestion procedure revealed the presence of 2.4 mmol of ions attached to the raw alga ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ ) and to Ca ( $\text{Ca}^{2+}$ ) alga surfaces. It suggests the presence of 2.4 mmol of acidic functional groups per gram of seaweed. Algae protonation reduced the group capacity to 2.15 mmol g. Kinetic tests were performed in a batch system, from which the equilibrium time and the metallic ion effective diffusivity in the biosorbent were determined. For an initial concentration of 200 mg  $\text{Ba}^{2+}$  / L, barium removal capacities increased in the following order: H.Ca-alga- (93 mg) < alga-H (102 mg/g) < Ca-alga (117 mg/g) < raw alga (123 mg/g). The pH was an important operation parameter: the decrease in the solution pH impairs the adsorption capacity of barium. The Langmuir and Freundlich models were used for fitting the *Pelvetia canaliculata* equilibrium data, for the raw, alga-Ca and alga-H.Ca formats. These models provided useful information about the metal ions affinity by the functional groups present in the studied biomass. The Mass Action Law model successfully fitted the ion exchange equilibrium data in the  $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+ / \text{Ba}^{2+}$  system for the Ca-algae. A mass transfer model -

which predicted the process limiting resistance as the internal diffusion of ions in the biosorbent - satisfactorily adjusted the barium concentration profile in the solid and liquid phases. The biosorption process of barium in a continuous system was also evaluated using fixed bed columns in laboratory scale. The rupture curves were attained for the raw alga and the H.Ca-alga systems. It was proposed a mass transfer model, through a pseudo-homogeneous approach, for the adjustment of the experimental data in fixed-bed assays The H.Ca-alga-column desorption process was carried out with 1 M hydrochloric acid, followed by the biosorbent regeneration with calcium.

**Keywords:** Metal removal. Mass action law. Mass transfer model. Breakthrough curve.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Concentração de bário em sedimentos em diferentes pontos na Baía do Rio Doce (RD <sub>i</sub> ) dias antes e depois do desastre. ....	34
Figura 2. Modelo esquemático de troca iônica na superfície das algas marinhas. ....	41
Figura 3. Modelo esquemático de adsorção em leito fixo - caso ideal. .	45
Figura 4. Modelo esquemático de adsorção em leito fixo - caso real....	46
Figura 5. Mecanismo de troca iônica na partícula. ....	58
Figura 6. Perfil de concentração de bário na partícula (placa plana)....	59
Figura 7. Volume de controle. ....	61
Figura 8. Pontos discretos da malha. ....	69
Figura 9. Malha totalmente implícita. ....	70
Figura 10. Seleção da biomassa eficiente para remoção de bário: (a) <i>Arribadas</i> , (b) <i>Gracilaria birdiae</i> , (c) <i>Pelvetia canaliculata</i> e (d) <i>Sargassum cymosum</i> . ....	78
Figura 11. Algas brutas: (a) <i>Arribadas</i> , (b) <i>Gracilaria birdiae</i> , (c) <i>Pelvetia canaliculata</i> e (d) <i>Sargassum cymosum</i> . ....	79
Figura 12. Digestor de amostras. ....	80
Figura 13. Sistema de adsorção em leito fixo. ....	83
Figura 14. Análise de FTIR para alga <i>Pelvetia canaliculata</i> bruta. ....	87
Figura 15. Diagrama de especiação do bário. ....	91
Figura 16. Cinética com a alga <i>Pelvetia canaliculata</i> bruta. Troca iônica entre íons de Ba <sup>2+</sup> (■) com os metais leves Na <sup>+</sup> (►), K <sup>+</sup> (★), Mg <sup>2+</sup> (*) e Ca <sup>2+</sup> (●), e com H <sup>+</sup> (◆); pH (▲). ....	93
Figura 17. Cinética com a alga <i>Pelvetia canaliculata</i> bruta. Concentração de Ba <sup>2+</sup> (■) e total de metais leves (●) na fase líquida; concentração de Ba <sup>2+</sup> (□) na fase sólida. ....	94
Figura 18. Cinética com a alga <i>Pelvetia canaliculata</i> bruta em um período de 120 min. Troca iônica entre íons de Ba <sup>2+</sup> (■) com metais leves Na <sup>+</sup> (►), K <sup>+</sup> (★), Mg <sup>2+</sup> (*) e Ca <sup>2+</sup> (●), e com H <sup>+</sup> (◆); pH (▲). ....	95

Figura 19. Cinética com a alga <i>Pelvetia canaliculata</i> na forma alga-H sem ajuste de pH: Ba <sup>2+</sup> (■) e H <sup>+</sup> (◆) fase líquida; Ba <sup>2+</sup> (□) na fase sólida; pH (▲). .....	96
Figura 20. Cinética com a alga <i>Pelvetia canaliculata</i> na forma alga-H sem ajuste de pH: Ba <sup>2+</sup> (■) e H <sup>+</sup> (◆) fase líquida; Ba <sup>2+</sup> (□) na fase sólida. .	97
Figura 21. Cinética com a alga <i>Pelvetia canaliculata</i> na forma alga-Ca: Ba <sup>2+</sup> (■), Ca <sup>2+</sup> (●) e H <sup>+</sup> (◆); na fase líquida; Ba <sup>2+</sup> (□) na fase sólida; pH (▲). .....	99
Figura 22. Cinética com a alga <i>Pelvetia canaliculata</i> na forma alga-Ca: Ba <sup>2+</sup> (■), Ca <sup>2+</sup> (●) e H <sup>+</sup> (◆) na fase líquida; Ba <sup>2+</sup> (□) na fase sólida; pH (▲). .....	100
Figura 23. Dados de equilíbrio experimentais (*) e previstos pelos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (- -) para a alga-Ca. ....	101
Figura 24. Dados de equilíbrio experimentais (*) e previstos pelos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (- -) para a alga-Ca. ....	102
Figura 25. Dados de equilíbrio experimentais (*) e previstos pelos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (- -) para a alga-H.Ca. ....	102
Figura 26. Isotermas experimentais da alga-Ca (*) e da alga bruta (○). .....	105
Figura 27. Isotermas experimentais da alga-Ca (*) e da alga-H.Ca (○). .....	106
Figura 28. Ajuste dos dados de equilíbrio de biossorção para Ba <sup>2+</sup> utilizando a alga-Ca. Pontos experimentais (*); pontos preditos pela Lei de Ação das Massas (○). .....	108
Figura 29. Ensaio cinético com a alga-Ca: concentrações experimentais de Ba <sup>2+</sup> nas fases líquida (*) e sólida (○) e estimadas pelo modelo de transferência de massa utilizando os parâmetros de Langmuir (—) e de Freundlich (- -). .....	110
Figura 30. Ensaio cinético com a alga bruta: concentrações experimentais de Ba <sup>2+</sup> nas fases líquida (*) e sólida (○) e estimadas pelo modelo de transferência de massa utilizando os parâmetros de Langmuir (—) e de Freundlich (- -). .....	111
Figura 31. Ensaio cinético com a alga-H.Ca: concentrações experimentais de Ba <sup>2+</sup> nas fases líquida (*) e sólida (○) e estimadas pelo modelo de	



transferência de massa utilizando os parâmetros Langmuir (—) e de Freundlich (- -).....	111
Figura 32. Ensaio cinético com a alga-Ca: concentrações experimentais $Ba^{2+}$ (■), $Ca^{2+}$ (●) e $H^+$ (◆) na fase líquida, $Ba^{2+}$ (□) na fase sólida. As linhas correspondem ao modelo de transferência de massa utilizando os parâmetros de equilíbrio da Lei de Ação das Massas.....	113
Figura 33. Coluna de leito fixo empacotada com a alga <i>Pelvetia canaliculata</i> bruta.....	116
Figura 34. Curva de ruptura da coluna de leito fixo empacotada com alga <i>Pelvetia canaliculata</i> bruta. Concentrações experimentais de $Ba^{2+}$ (*). Modelo de transferência de massa (—).....	117
Figura 35. Curva de ruptura da coluna de leito empacotada com a alga-H.Ca. Concentrações experimentais de $Ba^{2+}$ (*). Modelo de transferência de massa: resistência interna à transferência de massa - $k_p.a_p$ (---); resistência global à transferência de massa - $K_G.a_p$ (—).....	120
Figura 36. Eluição de bário do primeiro ciclo da coluna com alga-H.Ca; (-*-) pontos experimentais. ....	124
Figura 37. Avanço da frente da MTZ ao longo do reator obtido através do modelo de transferência de massa proposto. ....	125
Figura 38. Eluição de bário do segundo ciclo da coluna com alga-H.Ca; (-*-) pontos experimentais. ....	126
Figura 39. Ajuste dos dados de equilíbrio de biossorção para $Ba^{2+}$ utilizando a alga-Mg. (*) pontos experimentais; pontos preditos pela Lei de Ação das Massas (○). ....	145



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Concentração de bário em água produzida em diversas localidades.....	32
Tabela 2. Concentração de bário em sedimentos na Bacia do Rio Doce. .....	34
Tabela 3. Remoção de metais pesados utilizando algas marinhas como biossorventes.....	43
Tabela 4. Correlações para determinação $K_G$ .....	67
Tabela 5. Condições operacionais do AAS modelo AA-6300 para a análise dos diferentes metais.....	76
Tabela 6. Condições operacionais do AAS modelo HR-CS ContrAA 700 para a análise dos diferentes metais.....	76
Tabela 7. Escaneamento das algas <i>Arribadas</i> , <i>Gracilaria birdiae</i> , <i>Pelvetia canaliculata</i> e <i>Sargassum cymosum</i> na remoção de bário. Condições experimentais: $[Ba^{2+}]_0 \approx 100$ mg/L; $[B] = 1$ g/L; $pH_i \approx 5,29$ ; $T = 26$ °C; Agitação = 130 rpm.....	85
Tabela 8. Tratamentos da alga <i>Pelvetia canaliculata</i> e respectivas perdas de biomassa durante o processo.....	88
Tabela 9. Elementos metálicos presentes na alga <i>Pelvetia canaliculata</i> bruta e tratada com cálcio.....	89
Tabela 10. Parâmetros do ajuste do modelo de Langmuir.....	103
Tabela 11. Parâmetros do ajuste do modelo de Freundlich.....	103
Tabela 12. Capacidades máximas de adsorção de bário para diferentes adsorventes.....	104
Tabela 13. Coeficientes de seletividade para diferentes metais para alga <i>Pelvetia canaliculata</i> .....	107
Tabela 14. Coeficientes de seletividade para a alga <i>Pelvetia canaliculata</i> para diferentes metais.....	109
Tabela 15. Parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo de transferência de massa, utilizando os parâmetros de equilíbrio de Langmuir e de Freundlich.....	112

Tabela 16. Parâmetros obtidos pelo modelo de transferência de massa e valores teóricos ( $D_{ef}$ e $r_{hid}$ ).....	114
Tabela 17. Parâmetros operacionais do ensaio em coluna de leito fixo anterior e posterior à compactação do leito.....	116
Tabela 18. Parâmetros experimentais obtidos, através da análise da curva de ruptura, da coluna empacotada com a alga <i>Pelvetia canaliculata</i> bruta. ....	118
Tabela 19. Parâmetros do leito empacado com a alga-H.Ca.....	119
Tabela 20. Parâmetros experimentais obtidos, através da análise da curva de ruptura, da coluna empacotada com a alga <i>Pelvetia canaliculata</i> na forma alga-H.Ca.....	120
Tabela 21. Valores de $f_{LUB}$ para colunas de leito fixo, utilizando alga marinha como bioissorvente. ....	121
Tabela 22. Eluentes utilizados em processos de dessorção dos metais para diferentes macro-algas marinhas.....	123
Tabela 23. Parâmetros do modelo de equilíbrio de troca iônica. ....	147

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>AAS</b>	<i>Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de Absorção Atômica)
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>EPA</b>	Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental)
<b>FEUP</b>	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
<b>FTIR</b>	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier)
<b>LABMASSA</b>	Laboratório de Transferência de Massa
<b>LABSIN</b>	Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos
<b>LCP</b>	Laboratório de Controle de Processos
<b>LDF</b>	<i>Linear Driving Force</i> (Força motriz linear)
<b>LEMA</b>	Laboratório de Espectrometria de Massa e Atômica
<b>LSRE</b>	Laboratório de Processos de Separação e Reação
<b>LUB</b>	<i>Length of Unused Bed</i> (Comprimento de coluna não utilizada)
<b>MTZ</b>	<i>Mass Transfer Zone</i> (Zona de Transferência de Massa)
<b>pH</b>	Potencial Hidrogeniônico
<b>RD</b>	Ponto de medição na Bacia do Rio Doce
<b>rpm</b>	Rotação por minuto



## LISTA DE SÍMBOLOS

$a_p$	Área específica da partícula (1/cm)
$C_{i,E}$	Concentração de equilíbrio em solução (mg/L)
$C_0$	Concentração inicial de metal na coluna (mg/L ou mEq/L)
$C$	Concentração na saída da coluna (mg/L ou mEq/L)
$C_H$	Concentração de prótons na solução (mmol/L)
$C_j$	Concentração de espécies j na fase fluída (mmol/L)
$C_M$	Concentração de espécies M na fase líquida (mmol/L)
$C_{M0}$	Concentração inicial de espécies M na fase líquida (mmol/L)
$C_T$	Concentração total de espécies j na fase líquida (mEq/L)
$D_{ax,z}$	Coefficiente de dispersão axial na direção z (cm <sup>2</sup> /s)
$D_{ef,j}$	Difusividade efetiva no interior da partícula para cada espécie j (cm <sup>2</sup> /s)
$D_m$	Difusividade molecular do íon metálico (cm <sup>2</sup> /s)
$d_p$	Diâmetro equivalente da partícula (cm)
$f$	Fator de inchamento
$K_G$	Coefficiente global de transferência de massa (cm/s)
$k_f$	Coefficiente de transferência de massa no filme j (cm/s)
$k_F$	Constante de equilíbrio de Freundlich (mg/g ou mEq/g)
$k_L$	Constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a afinidade pelo sítio ativo (L/mEq ou L/mg)
$k_{pi}$	Coefficiente de transferência de massa para difusão intrapartícula de espécies j (cm/s)
$L$	Altura do leito (cm)
$L_p$	Metade da espessura de uma partícula (cm)
$m_{Ba}$	Massa de bário
$n$	Constante relacionada à afinidade de adsorção
$q_i$	Quantidade de metal contaminante i adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg/g)
$q_b^{máx}$	Máxima capacidade teórica do adsorvente (mg/g)
$q_T$	Concentração total de espécies M na fase sólida (mmol/g)
$\langle q_j \rangle$	Concentração média de espécies j na fase sólida (mmol/g)
$q_j^*$	Concentração de equilíbrio de espécies j na fase sólida (mmol/g)
$Q$	Vazão de alimentação (mL/min)
$q_m^{máx}$	Capacidade máxima de adsorção (mmol/g)
$r_{hid}$	Raio do íon hidratado (Å)
$R^2$	Coefficiente de correlação
$R_p$	Raio da partícula (cm)

$t$	Tempo (s, min ou h)
$t_{rup}$	Tempo de ruptura (min ou h)
$t_{St}$	Tempo estequiométrico (min ou h)
$t_E$	Tempo de exaustão (min ou h)
$t_{máx}$	Tempo máximo de operação (min ou h)
$u$	Velocidade superficial (cm/s)
$u_i$	Velocidade intersticial (cm/s)
$V$	Volume da solução (L)
$W$	Massa de alga (g)
$K$	Constante de seletividade
$\rho_{ap}$	Massa específica aparente do adsorvente (g/L)
$\varepsilon$	Porosidade do leito
$\tau_d$	Tempo de difusão das espécies iônicas na partícula (s ou min)



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>25</b>
1.1	CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO .....	26
1.2	OBJETIVOS .....	27
1.2.1	Objetivo geral .....	27
1.2.2	Objetivos específicos .....	28
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>29</b>
2.1	BÁRIO .....	29
2.1.1	Fontes de contaminação por bário.....	31
2.2	TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE METAIS DE EFLUENTES AQUOSOS .....	35
2.2	BIOSSORÇÃO .....	37
2.2.1	Biossorventes .....	39
2.2.2	Biossorção por algas marinhas.....	40
2.2.3	Adsorção em coluna de leito fixo .....	44
2.2.4	Estudos de biossorção em leito fixo .....	47
<b>3</b>	<b>MODELAGEM MATEMÁTICA.....</b>	<b>51</b>
3.1	MODELOS DE EQUILÍBRIO .....	51
3.1.1	Modelo de Langmuir.....	51
3.1.2	Modelo de Freundlich .....	52
3.1.3	Lei de Ação das Massas .....	52
3.2	MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA PARA SISTEMA FECHADO .....	57
3.3	MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA PARA COLUNA DE LEITO FIXO .....	61
3.3.1	Balanco de massa de bário na fase líquida.....	62
3.3.2	Balanco de massa na fase sólida.....	64
3.3.3	Balanco de massa de bário no filme estagnado.....	65
3.3.4	Abordagem pseudo-homogênea.....	66
3.3.5	Condições iniciais e de contorno .....	67

3.4	SOLUÇÃO NUMÉRICA E COMPUTACIONAL .....	68
3.4.1	<b>Definição da malha, tipo de formulação e discretizações</b>	<b>69</b>
3.4.2	<b>Resolução dos sistemas lineares</b> .....	<b>72</b>
4	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>75</b>
4.1	PREPARO DAS SOLUÇÕES E MATERIAIS UTILIZADOS	75
4.1.1	<b>Preparo das soluções</b> .....	<b>75</b>
4.1.2	<b>Limpeza dos materiais utilizados</b> .....	<b>75</b>
4.2	DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DOS METAIS .....	75
4.3	BIOSSORVENTE .....	77
4.3.1	<b>Seleção da biomassa eficiente para remoção de bário</b> ....	<b>77</b>
4.3.2	<b>Tratamentos de modificação de superfície do biossorvente</b>	<b>79</b>
4.3.2.1	Biomassa em forma iônica.....	79
4.3.2.2	Protonação da biomassa.....	80
4.3.3	<b>Digestão da biomassa</b> .....	<b>80</b>
4.3.4	<b>Espectroscopia FTIR</b> .....	<b>81</b>
4.4	ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO EM SISTEMA FECHADO	81
4.4.1	<b>Estudos cinéticos dos sistemas Na<sup>+</sup>/ Ca<sup>2+</sup>/ K<sup>+</sup>/ Mg<sup>2+</sup>/ H<sup>+</sup>/ Ba<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>/ H<sup>+</sup>/ Ba<sup>2+</sup> e H<sup>+</sup>/ Ba<sup>2+</sup> em batelada</b> .....	<b>81</b>
4.4.2	<b>Estudos de equilíbrio em batelada</b> .....	<b>82</b>
4.4.3	<b>Ensaio em coluna de leito fixo</b> .....	<b>82</b>
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>85</b>
5.1	<b>SELEÇÃO DA BIOMASSA EFICIENTE PARA REMOÇÃO DE BÁRIO</b> .....	<b>85</b>
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE .....	86
5.2.1	<b>Espectroscopia de FTIR</b> .....	<b>86</b>
5.2.2	<b>Preparo do biossorvente</b> .....	<b>88</b>
5.3	ENSAIOS CINÉTICOS DE BIOSSORÇÃO EM SISTEMA FECHADO.....	90
5.3.1	<b>O pH de operação</b> .....	<b>90</b>

5.3.2	Cinética de troca iônica para Ba <sup>2+</sup> com a alga bruta – sistema Na <sup>+</sup> / K <sup>+</sup> / Mg <sup>2+</sup> / Ca <sup>2+</sup> / H <sup>+</sup> / Ba <sup>2+</sup> .....	93
5.3.3	Cinética de troca iônica para Ba <sup>2+</sup> com a alga-H – sistema H <sup>+</sup> / Ba <sup>2+</sup> .....	96
5.3.4	Cinética de troca iônica para Ba <sup>2+</sup> com as algas alga-Ca e alga-H.Ca - sistema Ca <sup>2+</sup> / H <sup>+</sup> / Ba <sup>2+</sup> .....	98
5.4	ESTUDOS DE EQUILÍBRIO.....	101
5.4.1	Isotermas de equilíbrio .....	101
5.4.2	Estudo de equilíbrio do sistema Ca <sup>2+</sup> / H <sup>+</sup> / Ba <sup>2+</sup> em batelada - Lei de Ação das Massas .....	106
5.5	MODELAGEM MATEMÁTICA DOS ESTUDOS CINÉTICOS.....	109
5.6	ENSAIOS EM COLUNA DE LEITO FIXO .....	115
5.6.1	Coluna de leito fixo com a alga bruta.....	115
5.6.2	Coluna de leito fixo com a alga-H.Ca .....	118
5.6.3	Primeiro ciclo de saturação .....	119
5.6.4	Dessorção e regeneração da coluna de leito fixo com a alga-H.Ca .....	122
5.6.5	Segundo ciclo de saturação.....	124
6	CONCLUSÃO .....	127
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	129
	REFERÊNCIAS .....	131
	APÊNDICE A .....	145
	ANEXO 1 .....	147



## 1 INTRODUÇÃO

Metais pesados são substâncias inorgânicas de ocorrência natural no meio ambiente, oriundos de atividades geológicas e vulcânicas, processos de intemperismo e de erosão dos solos (BRADL, 2005). Todavia, o intenso desenvolvimento industrial e urbano contribuiu para o aumento significativo da concentração de metais pesados no meio ambiente, levantando preocupações sobre os seus potenciais efeitos sobre a saúde humana e demais seres vivos (ALI; KHAN; SAJAD, 2013).

As principais fontes antropogênicas de metais pesados incluem atividades de mineração, metalurgia, processamento de materiais radioativos, refino de petróleo e processos industriais diversos, como manufatura de equipamentos eletrônicos, baterias, tintas, vidro, papel, cerâmicas e explosivos (BARAKAT, 2011; BRADL, 2005; FU; WANG, 2011; HACKBARTH et al., 2014a). Além disso, a utilização de pesticidas e fertilizantes nas atividades agrícolas (CHOWDHURY et al., 2016) e o descarte indevido de lixo eletrônico e demais detritos urbanos (BISWAS et al., 2010; UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAM, 2014) também se caracterizam como fatores contribuintes para deposição de metais pesados no meio ambiente.

De acordo com Singh et al. (2011), os metais são compostos tóxicos não-biodegradáveis e não-incineráveis. Sendo assim, o descarte excessivo de metais pesados no meio ambiente culmina na acumulação desses elementos em ecossistemas e cadeias alimentares. Os íons metálicos, devido à sua solubilidade em água, são facilmente absorvidos por seres vivos. Cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni), selênio (Se) e zinco (Zn) são denominados micronutrientes e, em concentrações mínimas críticas, são essenciais para o desempenho de várias atividades biológicas em organismos vivos. No entanto, quando ingeridos em quantidades acima dos limites recomendáveis, são considerados tóxicos aos organismos. Em contrapartida, outros metais pesados, tais como alumínio (Al), arsênio (As), bário (Ba), berílio (Be), cádmio (Cd), chumbo (Pb), estrôncio (Sr) e mercúrio (Hg), são denominados não-essenciais, pois não apresentam função biológica conhecida e apresentam potencial toxicológico, mesmo quando ingeridos em baixas concentrações (ALLOWAY, 2013).

A intoxicação por metais pesados pode provocar uma multiplicidade de sintomas, tais como anemia, fadiga, disfunção renal, hipertensão, lesão hepática, problemas respiratórios, cardiovasculares e gastrointestinais, danos neurais e potencial carcinogênico (FU; WANG, 2011). Visando a preservação da saúde humana e a preocupação com o

reaproveitamento das águas residuárias como água potável, a Organização Mundial de Saúde (OMS) e agências governamentais de proteção ao meio ambiente estabeleceram níveis máximos de contaminantes permitidos para a água potável, bem como para o descarte de efluentes industriais (HE; CHEN, 2014; MAZUR et al., 2016). No Brasil, a resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA define a concentração como condição e padrão de lançamentos permitidos para efluente de descarte contendo metais (CONAMA, 2011).

Diversos processos podem ser aplicados no tratamento de efluentes contendo metais: precipitação química, flotação iônica, coagulação-floculação, filtração por membranas, adsorção e métodos eletroquímicos (BARAKAT, 2011; FU; WANG, 2011). Conforme os regulamentos relativos à descarga de águas residuárias para o meio ambiente tornaram-se mais rigorosos, acentuaram-se as buscas por métodos de tratamento mais eficientes e economicamente atrativos para a remoção de metais pesados (YIPMANTIN et al., 2011). Nesse cenário, a biossorção, uma variante da técnica de adsorção, caracterizada pela utilização de biomateriais como adsorventes, surge como uma alternativa sustentável e economicamente viável para a remoção de metais pesados de águas residuárias (HE; CHEN, 2014).

Dentre os diferentes biossorventes citados na literatura, as algas marinhas, em especial as algas marrons, têm sido reportadas (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003; CECHINEL et al., 2016; ZERAATKAR et al., 2016) como altamente eficientes para a remoção de metais pesados de águas residuárias, com desempenhos similares às resinas de troca iônica comerciais. Após o processo de tratamento de um determinado efluente contaminado, a alga pode ser regenerada, possibilitando a sua reutilização. Além disso, a ampla disponibilidade dessas algas no oceano pode ser considerada um importante fator para aplicabilidade comercial como biossorventes.

## 1.1 CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO

Segundo Hackbarth (2014), a implementação da tecnologia de biossorção para remoção de metais requer uma série de requisitos para competitividade técnica e econômica do processo como: as etapas de adsorção e dessorção rápidas e eficientes, o biossorvente deve ser abundante na natureza, de baixo custo e com elevada capacidade de remoção, com possibilidade de reutilização e adaptável a diferentes configurações dos equipamentos e a separação do metal retido deve ser

fácil e barata. Neste cenário, a aplicação de algas para a remoção de metais pesados como cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco tem sido destacada na literatura como uma tecnologia eficaz e ecologicamente sustentável (VILAR et al. 2008a; DITTERT et al., 2012; HACKBARTH et al., 2014a; CECHINEL et al., 2016; MAZUR et al., 2016).

O bário é considerado um poluente metálico tóxico, oriundo de processos industriais diversos, como indústrias petroquímicas, de fertilizantes e nucleares. Apesar dos impactos ambientais e problemas de saúde associados à contaminação de recursos hídricos e do solo por bário, diferentemente do que ocorre com outros metais pesados, existem poucos estudos registrados na literatura sobre a potencial aplicação de algas como bioissorventes para o tratamento de efluentes contaminados por este metal.

Silva, Ferreira e Costa (2009), em seu estudo sobre remoção de urânio de um efluente radioativo através da alga *Sargassum filipendula*, perceberam também a capacidade da biomassa avaliada em remover bário da solução (de 0,43 mg/L para 0,05 mg/L). Vetrivel et al. (2017) avaliaram a capacidade da micro-alga verde *Spirogyra sp* na remoção de diferentes metais da água de mineração de carvão, dentre eles, o bário. Estes estudos, no entanto, não fornecem informações a respeito do mecanismo e dos parâmetros envolvidos no processo, tais como a capacidade de troca iônica da alga para cada íon metálico presente nas águas residuárias, os coeficientes de seletividade e de difusão dos metais estudados, os quais podem ser obtidos mediante estudos cinéticos em sistema fechado. Além disso, eles não apresentam estudos específicos para bário em coluna de fluxo contínuo em escala laboratorial, os quais são necessários para estabelecer os parâmetros de operação otimizados para o processo de *scale-up* industrial (MAZUR et al. 2016).

Sendo assim, os resultados desta pesquisa podem ser de grande relevância para determinar a viabilidade técnica da bioissorção para remoção de bário utilizando algas marinhas como trocadores catiônicos naturais, visando à descontaminação de efluentes industriais que contém este metal em sua composição.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar o processo de bioissorção de bário de solução aquosa, utilizando algas marinhas como bioissorvente, visando sua potencial aplicação no tratamento de efluentes, bem como estudar o mecanismo envolvido no processo.

### 1.2.2 Objetivos específicos

O desenvolvimento deste trabalho visa atingir os seguintes objetivos específicos:

- i. Preparar o biossorvente (seleção, granulometria e tratamentos);
- ii. Caracterizar quimicamente a biomassa através de espectroscopia de infravermelho;
- iii. Realizar a digestão da biomassa bruta e tratada com ácido e  $\text{CaCl}_2$ ;
- iv. Avaliar a capacidade de bioadsorção de bário por algas marinhas através de ensaios cinéticos e de equilíbrio em sistema fechado;
- v. Definir e aplicar modelos matemáticos para previsão da capacidade de bioadsorção de bário por algas marinhas em sistema fechado e em sistema contínuo (coluna de leito fixo) e simular numericamente os modelos propostos.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A poluição por metais pesados é considerada um dos principais problemas ambientais da atualidade, devido à toxicidade, à não-degradabilidade, ao potencial de bioacumulação e aos seus nocivos efeitos sobre a saúde humana e dos demais seres vivos. Visando preservar a saúde humana e possibilitar o reaproveitamento de águas residuárias como água potável, os regulamentos governamentais relativos à descarga de águas residuárias para o meio ambiente tornaram-se mais rigorosos. Devido a esses fatores, acentuaram-se as buscas por métodos de tratamento altamente eficientes e economicamente atrativos para a remoção de metais pesados.

A aplicação de algas marinhas como bioSORVENTES tem sido destacada na literatura como alternativa eficaz para o tratamento de efluentes contaminados por metais, devido a sua elevada capacidade de adsorção de metais, ampla disponibilidade como matéria-prima, baixo custo e facilidade de implementação. O metal de interesse no presente estudo é o bário, um contaminante metálico tóxico, oriundo de processos industriais diversos, cuja presença em corpos hídricos e no solo conota impactos ambientais e problemas de saúde para os seres humanos e outros seres vivos.

Nesta seção é apresentada uma revisão da literatura dos fundamentos teóricos que serviram de base para o desenvolvimento deste trabalho, a qual encontra-se dividida em subseções: o bário e sua problemática, técnicas de remoção de metais e a tecnologia de bioSORÇÃO.

### 2.1 BÁRIO

O bário, do grego “barys” (pesado), é um metal de coloração branca-prateada, de ocorrência natural no meio ambiente, como constituinte de rochas ígneas e sedimentares. Ele é classificado como um metal alcalino terroso denso, de número atômico 56 e massa atômica 137,34 u. Altamente reativo, o bário é encontrado na natureza na forma de cátion divalente em combinação com outros elementos. Exemplos de tais compostos são o sulfato de bário, o cloreto de bário, o hidróxido de bário, o nitrito de bário, o óxido de bário e o brometo de bário.

Os compostos de bário, principalmente o sulfato de bário e carbonato de bário, estão presentes na natureza como depósitos minerais. A lixiviação e a erosão desses depósitos naturais podem ocasionar a contaminação do solo e de fontes de água subterrânea (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2016). Além disso, esses compostos são

amplamente utilizados em diversos setores industriais, o que tem contribuído para o significativo aumento das concentrações de bário no meio ambiente.

A barita, um mineral composto majoritariamente de sulfato de bário, é a mais abundante forma de bário encontrada na natureza e a mais importante do ponto de vista econômico, devido às suas inúmeras aplicações industriais. Dentre elas, destaca-se o seu uso como: constituinte da lama de perfuração em indústrias de petróleo e gás, na função de agente densificante; percussor na obtenção de outros compostos de bário (carbonato, cloreto, peróxido, óxido, sulfeto); insumo nas indústrias de vidro, eletrônicos cosméticos, inseticidas, explosivos e produtos farmacêuticos (KRESSE et al., 2011; OSKARSSON, 2015).

Outros compostos de bário de importância comercial são o carbonato, o nitrato e cloreto de bário. O carbonato de bário é usado em aplicações químicas, no tratamento de sal para remoção de sulfatos e como ingrediente em vidro óptico, vidro fino e cerâmicas. O nitrato de bário é utilizado na confecção de fogos de artifícios, para produzir chamas de coloração verde, de dispositivos pirotécnicos e de balas de rastreamento (KRAVCHENKO et al., 2014). As aplicações do cloreto de bário incluem constituinte ativo no refino de pigmentos, alumínio e açúcar, em acabamentos em couro e na formulação de pesticidas, especialmente rodenticidas. Além disso, esse composto costumava ser utilizado em aplicações médicas, no tratamento de bloqueio cardíaco (arritmia). Essa prática, no entanto, precisou ser abandonada devido à toxicidade do cloreto de bário (AZIZ et al., 2016).

De acordo com Kresse et al. (2011) e Oskarsson (2015), os compostos de bário solúveis em água são tóxicos e conotam impactos ambientais e problemas de saúde para os seres humanos e outros seres vivos. Os sintomas da contaminação por bário são náuseas, dor abdominal, vômitos e disenteria. Os efeitos agudos incluem convulsões musculares, problemas cardiovasculares, grave inflamação do trato gastrointestinal e paralisia do sistema nervoso periférico. Portanto, minimizar a contaminação por bário das fontes de água e do solo tornou-se uma questão de preocupação ambiental.

A Organização Mundial de Saúde e, no Brasil, o Ministério da Saúde, estabelecem a concentração limite de 0,7 mg Ba/L para água potável. Já a EPA dos EUA estabeleceu o limite máximo de concentração de bário na água potável em 2 mg/L (FARD et al., 2017). Em relação ao limite de descarte, a resolução nº 430 do CONAMA define a concentração de 5 mg de Ba total/L como condição e padrão de lançamento permitidos para efluente de descarte em corpo hídrico receptor.

### 2.1.1 Fontes de contaminação por bário

Uma das principais fontes de bário são as indústrias de óleo e gás, nas quais os compostos de bário estão associados à "água produzida" nos reservatórios. Segundo Ahmadun et al. (2009), o termo "água produzida" refere-se a uma mistura aquosa de materiais orgânicos e inorgânicos gerada durante a obtenção de petróleo e gás de poços terrestres ou marítimos. Essa mistura é originada da combinação da chamada água de formação - água doce ou marítima aprisionada por milhões de anos em reservatório geológico de óleo ou gás natural - e da água marinha aditivada injetada no reservatório para sustentar a pressão e alcançar maiores níveis de recuperação (NEEF; LEE; DEBLOIS, 2011).

A composição da água produzida de diferentes fontes pode variar significativamente de acordo com a natureza da formação de produção/armazenamento a partir da qual são retiradas (formação geológica e idade dos reservatórios), das condições operacionais e dos produtos químicos utilizados no processo (AHMADUN et al., 2009; FIGUEREDO et al., 2014). A concentração de bário na água produzida de diferentes localizações é apresentada na Tabela 1. Segundo Fard et al. (2017), a presença de bário na água produzida pode implicar tanto em problemas ambientais quanto operacionais nas indústrias de petróleo e gás.

Do ponto de vista ambiental, o descarte de água produzida contendo elevadas concentrações de bário na água do mar pode promover prejuízos à saúde humana e dos demais seres vivos, devido à toxicidade e à bioacumulação deste composto no organismo. (KRAVCHENKO et al., 2014; KRESSE et al. 2011; OSKARSSON, 2015). Do ponto de vista operacional, a mistura de água do mar, rica em  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , e água produzida, rica em  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$  – realizada com intuito de reduzir a salinidade desta última antes da reinjeção em postos de petróleo – promove a precipitação de cristais de bário, em especial  $\text{BaSO}_4$ . Dentre os danos advindos da formação dos cristais, podem ser citados entupimento em linhas de tubulação, bombas, aquecedores e resfriadores, e até mesmo o desligamento da linha de produção (FARD et al., 2017).

Estima-se que cada barril de óleo/gás está, geralmente, associado a três barris de água produzida, resultando em uma produção mundial de cerca de 250 milhões de barris do efluente por dia (FIGUEREDO et al., 2014). Essa grande quantidade de água produzida diariamente fomenta a preocupação em relação à gestão de resíduos e os potenciais impactos ambientais e operacionais a serem evitados. Segundo Li, Bai e Carlston (2016), um dos principais destinos para este tipo de resíduo é a injeção

em poços profundos. Um poço de injeção típico consiste em tubos concêntricos que se estendem a milhares metros abaixo do nível da superfície, nos quais os resíduos contaminados ficam oclusos, evitando a contaminação de potenciais aquíferos de água potável. Segundo os autores, o gasto estimado nesse processo é de U\$1 a U\$4 por barril. Uma alternativa apontada por Li, Bai e Carlston (2016) para esse tipo de prática é a aplicação da água produzida como fluido de perfuração em novos poços de petróleo, o que colabora para redução da demanda de água doce, dos custos de transporte e manuseio dessas águas residuárias para a injeção de poços profundos.

Tabela 1. Concentração de bário em água produzida em diversas localidades.

<b>Localização</b>	<b>C<sub>Ba</sub> (mg/L)</b>	<b>Referência</b>
Bacia de Campos, Brasil <sup>a</sup>	0,36 - 25,7	Vegueria, Godoy e Miekeley (2002)
Bacia Potiguar - Brasil <sup>a</sup>	0,003 - 9,54	Figueredo et al. (2014)
Golfo do México <sup>a</sup>	81 - 342	Neff, Lee e Deblois (2011)
Mar do Norte <sup>a</sup>	107 - 228	Neff, Lee e Deblois (2011)
Poços de gás da Pensilvânia (Marcellus Shale Gas Wells) - EUA <sup>b</sup>	6580 - 13200	Benavides, Gebreslassie e Diwekar (2015)
Bacia de Bend Arch-Fort Worth (Texas Barnett Shale), EUA <sup>b</sup>	n.d - 147	Benavides, Gebreslassie e Diwekar (2015)
Campo de gás Wattenberg (Crow Creek), EUA <sup>b</sup>	0,1 - 5,6	Li, Bai e Carlson (2017)
Campo de gás Wattenberg (Chandler State), EUA <sup>b</sup>	0,1 - 15,5	Li, Bai e Carlson (2017)
Blocos Peruanos 1AB/192 e 8, Peru <sup>a</sup>	0,125 - 111,2	Yusta-García et al. (2017)

<sup>a</sup>óleo; <sup>b</sup>gás.

Fonte: a autora.

Outra possibilidade é o tratamento deste resíduo, de modo a atingir as condições exigidas para descarte e/ou reuso. De acordo com Ahmadun et al. (2009), a água produzida é convencionalmente tratada através de

diferentes métodos físicos (adsorção, eletrodiálise, evaporação, filtração, membranas), químicos (precipitação e oxidação química, processo Fenton, fotocatalise, processos eletroquímicos, tratamento com ozônio) e biológicos (micro-organismos aeróbicos e anaeróbicos). No entanto, ainda são necessários estudos a respeito da otimização das tecnologias atuais, de modo a garantir tratamentos eficazes, isto é, que visam cumprir os limites de reutilização e de descarga, e que sejam ambiental e economicamente atrativos.

Além das indústrias de óleo e gás, Ghaemi, Torab-Mostaedi e Ghannadi-Maragheh (2011) e Majidnia et al. (2015) apontam o bário como radionuclídeo altamente tóxico presente em resíduos líquidos radioativos, oriundos da geração de combustível nuclear, do gerenciamento e da eliminação ineficazes de resíduos radioativos e da descarga acidental de produtos químicos radioativos no meio ambiente. A detonação de dispositivos nucleares na atmosfera também é uma fonte de bário radioativo: os isótopos  $^{140}\text{Ba}$  e  $^{143}\text{Ba}$  são produtos do decaimento de  $^{235}\text{U}$  (AZIZ et al., 2016).

Outra fonte de contaminação por metais pesados, dentre eles o bário, são os rejeitos de mineração (PAIXÃO et al., 2010; SCHAIDER et al., 2014). No Brasil, em novembro de 2015, o rompimento abrupto da estrutura de contenção de rejeitos na barragem de Fundão, da mineradora Samarco, em Mariana (MG), lançou mais de 50 milhões de metros cúbicos de lama contaminada com rejeitos de mineração na bacia do Rio Doce, caracterizando o maior desastre socioambiental da história do país (SEGURA et al., 2016). O laudo técnico preliminar do Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) indicou a alteração de concentração de metais totais (Al, Ba, Ca, Pb, Co, Cu, Cr, Sn, Fe, Mg, Mn, Ni, K e Na) nas águas do Rio Doce.

De acordo com o Parecer 02022.000443/2016-43 do IBAMA, a concentração de bário total na água doce apresentou-se acima do limite da legislação apenas no período próximo ao desastre. A concentração de bário nos sedimentos foi monitorada em diferentes pontos da bacia do Rio Doce, durante o período de 09 de novembro de 2015 a 2 de junho de 2016. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Gomes et al. (2017) também avaliaram a concentração de bário em sedimentos, assim como de outros metais, em 4 diferentes pontos do Rio Doce (RD1, RD3, RD4 e RD10). Foi observado um aumento significativo no montante de bário no período pós-desastre (Figura 1), atingindo uma variação máxima de 14,2 mg/kg para 75,4 mg/kg. Segundo os autores, o aumento das concentrações de metais pesados nos sedimentos estuarinos levanta novas preocupações sobre os impactos crônicos dos rejeitos das

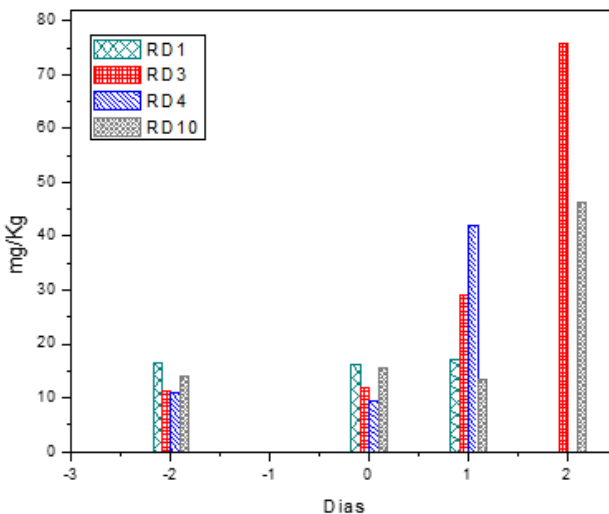
minas sobre a saúde geral do ecossistema, e seus potenciais impactos nas reações biogeoquímicas dos solos e sedimentos estuarinos, levando a efeitos duradouros sobre os ecossistemas bentônicos

Tabela 2. Concentração de bário em sedimentos na Bacia do Rio Doce.

Pontos de coleta	Concentração de bário (mg/kg)	
	Máxima	Média
Rio do Carmo (Barra Longa - Montante/Jusante)	292,00	35,39
Rio Doce (Montante, Jusante, Barragem)	120,00	22,11
Rio Doce (Governador Valadares - Montante/Jusante)	156,00	105,95
Rio Doce (Tumiritinga)	69,32	69,32
Rio Doce (Aimorés)	220,00	136,89

Fonte: Adaptado de IBAMA (2016).

Figura 1. Concentração de bário em sedimentos em diferentes pontos na Bacia do Rio Doce (RD) dias antes e depois do desastre.



Fonte: Adaptado de Gomes et al. (2017).

Em seus estudos sobre os impactos do desastre de Mariana, Segura et al. (2016) apontaram o bário, o estrôncio, o ferro, o manganês e alumínio como os elementos que apresentam maior potencial de

mobilidade a partir das partículas de lama. Os autores também apontam o risco dessa lama atingir ambientes com alta conteúdo de cálcio e/ou outros compostos alcalinos, como a água do mar, liberando esses elementos metálicos e conseqüentemente, afetando o equilíbrio. Sendo assim, novos estudos devem ser conduzidos com o objetivo de monitorar a área afetada e avaliar os riscos envolvidos em relação a contaminação tanto por bário quanto para os demais metais, visando o planejamento de ações de remediação do desastre.

## 2.2 TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE METAIS DE EFLUENTES AQUOSOS

Diversas tecnologias podem ser utilizadas para o tratamento de águas residuárias contendo metais pesados: precipitação química, coagulação-floculação, flotação iônica, filtração por membranas, tratamentos eletroquímicos e adsorção. A seleção da tecnologia de tratamento mais adequada depende da composição do efluente a ser tratado, da concentração inicial de metal, da disponibilidade de capital de investimento, do custo operacional, da flexibilidade da planta e do possível impacto ambiental envolvido (KURNIAWAN et al., 2006; FU; WANG, 2011).

A precipitação química é uma das mais tradicionais técnicas utilizadas para a remoção de metais pesados de soluções devido à simplicidade do processo e ao baixo custo de operação (BARAKAT 2011; ROY; BHATTACHARYA, 2015). O mecanismo de remoção de metais pesados por precipitação química consiste na adição de um composto básico ao efluente, geralmente hidróxido de cálcio, de modo que ocorra a formação de hidróxidos metálicos insolúveis. Processos subsequentes de sedimentação e filtração são então realizados para que, posteriormente, a água tratada possa ser recuperada. A precipitação química é geralmente utilizada no tratamento para águas residuárias com elevada concentração de íons metálicos. Segundo Vilar (2006), esta técnica é eficiente para o tratamento de efluentes contendo altas concentrações de metais; no entanto, para concentrações diluídas de metais, devido às baixas velocidades de formação do precipitado e de sedimentação dos hidróxidos metálicos, a rentabilidade econômica e eficiência da técnica são reduzidas. Outras limitações da técnica são a substancial quantidade de lama produzida, a qual requer tratamento adicional, a precipitação lenta de metais, a baixa sedimentação, e os impactos ambientais a longo prazo provenientes do descarte de lodo (FU; WANG, 2011).

Na técnica de coagulação-floculação para remoção de metais, inicialmente, o processo de coagulação desestabiliza as partículas coloidais mediante a adição de um coagulante, o qual reduz as forças repulsivas entre as partículas, permitindo a ocorrência de sedimentação (SEMERJIAN; AYOUB, 2003). De modo a aumentar o tamanho das partículas, a coagulação é seguida pela floculação, isto é, processo de coalescência das partículas instáveis em flocos volumosos, os quais podem ser posteriormente removidos através de processos de filtração ou flotação. De acordo com Fu e Wang (2011), essa tecnologia não consegue remover completamente os metais, sendo necessária a aplicação de um tratamento subsequente para garantir a eficácia do processo.

A técnica de flotação iônica consiste na separação de íons metálicos a partir da adição de um surfactante, resultando na formação de um complexo hidrofóbico. O surfactante é constituído por uma cadeia hidrocarbônica apolar e uma extremidade polar, com carga oposta ao do íon metálico a ser removido. Quando uma fase gasosa é borbulhada na solução, o complexo surfactante-metal formado é adsorvido na interface líquido-gás, é removido da solução como uma espuma rica em conteúdo metálico (DELIYANNI; KYZAS; KOSTAS, 2017; TASEIDIFAR et al., 2017). As vantagens do processo de flotação são alta seletividade e eficiência de remoção de metais, a capacidade de operar com elevados fluxos de efluente e a geração de mais lodo concentrado. Como desvantagens podem ser apontadas os altos custos de capital inicial, de manutenção e de operação (FU; WANG, 2011).

A tecnologia de filtração por membranas é considerada um promissor método de remoção de metais de efluentes líquidos. Dependendo do tamanho da partícula a ser removida, diferentes tipos de membranas podem ser empregados, tais como de ultrafiltração, de nanofiltração e de osmose reversa. Essa técnica remove íons metálicos com alta eficiência, no entanto, o elevado custo das membranas e seus eventuais problemas de operação (entupimento da membrana e baixo fluxo de permeado) têm limitado a sua utilização na remoção de metais pesados (BARAKAT, 2011).

Segundo Roy e Bhattacharya (2015), os processos eletroquímicos de tratamento de águas residuárias são considerados como técnicas rápidas, eficientes e bem-controladas para a remoção de metais. Dentre os processos eletroquímicos, destacam-se a eletrodialise, a eletrodeposição e a eletrocoagulação. A eletrodialise é uma técnica na qual uma solução aquosa contendo espécies ionizadas é passada através de uma membrana de troca iônica por aplicação de um potencial elétrico, fazendo com que os ânions migrem para o ânodo, e os cátions, para o



cátodo (KURNIAWAN et al., 2006). As vantagens dessa técnica são a capacidade de produzir um fluxo altamente concentrado para a recuperação e a produção de um menor volume de lamas; no entanto, apresenta as mesmas limitações que a técnica com membranas (BARAKAT, 2011). A eletrodeposição é um processo no qual os íons metálicos são reduzidos eletroquimicamente sobre a superfície de um eletrodo poroso à medida que o eletrólito circula pelo interior do mesmo, permitindo a recuperação de íons na forma metálica, sem geração de lama. A eletrocoagulação é um processo onde o metal é removido por um agente coagulante gerado pela eletroxidação de um ânodo de sacrifício (ferro ou alumínio), sem a necessidade de utilização de produtos químicos. Apesar das vantagens apresentadas, as tecnologias eletroquímicas geralmente envolvem o investimento de um alto capital inicial e elevado custo para fornecimento de eletricidade, restringindo assim a sua aplicação em grande escala (FU; WANG, 2011).

A adsorção é um dos métodos mais eficazes para a remoção de metais pesados a partir de águas residuárias industriais. A adsorção é caracterizada como um fenômeno de superfície no qual partículas sólidas, denominadas adsorbatos, presentes em uma fase fluida, são transferidas para a superfície de uma fase sólida, o adsorvente, na qual ficam retidas devido a interações de natureza física e/ou química. O carvão ativado, um adsorvente obtido através da decomposição térmica de materiais carbonáceos, seguida pela ativação com vapor de dióxido de carbono (RUTHVEN, 1984), apresenta elevada capacidade de remoção de íons metálicos, em decorrência de sua grande área superficial específica e elevada porosidade. Apesar do excelente desempenho do adsorvente, Wang e Chen (2009) afirmam que a aplicação de carvão ativado é demasiadamente onerosa para o tratamento de grandes volumes de águas residuárias com baixa concentração de metais pesados. Isso incentivou o desenvolvimento e o aprimoramento de novos adsorventes, que apresentem boa eficiência e baixo custo. Nesse cenário, a bioadsorção, uma variante da técnica de adsorção, caracterizada pela utilização de biomateriais como adsorvente, destaca-se como um novo e promissor método para a remoção de metais pesados de águas residuárias (HE; CHEN, 2014).

## 2.2 BIOSSORÇÃO

O processo de bioadsorção consiste em colocar uma fase sólida, o bioadsorvente, em contato com uma fase líquida contendo a espécie a ser adsorvida, o adsorbato. A distribuição do adsorbato entre as fases sólida

e líquida é determinada pelo seu grau de afinidade em relação ao adsorvente (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

De acordo com Naja e Volesky (2014), biossorção é o termo utilizado para descrever o processo passivo de remoção de moléculas ou espécies iônicas de uma solução aquosa por determinados tipos de biomassa. Em outras palavras, o mecanismo de remoção não é controlado por atividade metabólica de um organismo vivo. Apesar do prefixo “bio”, o qual denota o envolvimento de uma entidade biológica, a biossorção é um processo físico-químico, atribuído a diferentes mecanismos — adsorção, troca iônica, complexação, microprecipitação — que quantitativamente e qualitativamente diferem de acordo com as espécies usadas, a origem da biomassa e seu processamento (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003). Dentre os mecanismos envolvidos, destaca-se o de troca iônica (HE; CHEN, 2014; ZERAATKAR et al, 2016).

Nasef e Ujang (2012) definem a troca iônica como o processo no qual íons presentes em uma solução são trocados por íons que estão eletrostaticamente ligados aos grupos funcionais de uma matriz sólida, em uma reação reversível. O comportamento da troca iônica depende basicamente da natureza das espécies iônicas, como tamanho, carga e grau de hidratação do íon, da temperatura do sistema, da concentração das espécies em solução, do solvente empregado e da característica estrutural do trocador iônico (ZERAATKAR et al., 2016).

A capacidade de troca iônica é definida como a quantidade de íons que podem ser adsorvidos em uma quantidade específica de material, cujo valor é geralmente expresso em miliequivalentes por grama (mEq/g) ou miliequivalentes por mililitro (mEq/mL) com base na massa seca e úmida do material de troca iônica (NASEF; UJANG, 2012). A quantidade de íons ligados por unidade de massa de biossorvente pode ser calculada com base no balanço da conservação da massa em um reator fechado, conforme a Equação (1):

$$q = \frac{V}{W} (C_{j_0} - C_j) \quad (1)$$

Onde  $q$  é a concentração de metal na fase sólida em um tempo  $t$  (mEq/g),  $V$ , o volume da solução (L),  $C_{j_0}$ , a concentração inicial de metal na fase líquida (mEq/L),  $C_j$ , a concentração de metal na fase líquida em um tempo  $t$  (mEq/L) e  $W$ , a massa de biossorvente (g).

Conforme citado anteriormente, a biossorção de metais é um processo reversível. O processo de desorção é similar ao processo de

troca iônica, onde os metais que estão ligados à biomassa são trocados por moléculas/íons presentes em uma solução eluente específica, que pode variar de acordo com a natureza dos compostos a serem removidos/recuperados. A etapa de dessorção produz correntes concentradas em metais, possibilitando a recuperação do adsorbato (VILAR; BOTELHO; BOAVENTURA, 2007). Além disso, possibilita a regeneração do biossorbente, permitindo a sua reutilização no processo, melhorando a relação custo/benefício do projeto (CECHINEL et al., 2016; MAZUR et al., 2016).

### 2.2.1 Biossorbentes

A aplicação da técnica de biossorção em escala industrial tem como requisito a utilização de biossorbentes de elevada eficiência, seletividade, regenerabilidade e disponibilidade a um baixo, ou inexistente, custo (PARK; YUN; PARK, 2010). Isso tem motivado estudos a respeito da capacidade de biossorção de diferentes tipos de biomassa.

Na última década, diferentes tipos de resíduos e subprodutos agrícolas foram investigados como potenciais biossorbentes para a remoção de metais. Schiewer e Patil (2008) investigaram a utilização de resíduos de frutas cítricas ricas em pectina, tais como cascas de limão, de laranja, de maçã, de toranja e de uva, como biossorbentes para remoção de  $Cd^{2+}$ . Bhatnagar, Minocha e Sillanpää (2010) utilizaram casca de limão para remoção de  $Co^{2+}$ . Vaghetti et al. (2010) relataram a viabilidade do uso da casca de noz pecan, *Carya illinoensis*, como biossorbente para remover íons metálicos como  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Zn^{2+}$  de soluções aquosas. Sadeek et al. (2015) investigaram a biossorção de íons  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  de soluções aquosas por casca de arroz, folha de palmeira e de aguapé. Abdelfattah et al. (2016) empregaram pó de casca de amendoim para a remoção de  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ . Yipmantin et al. (2011) aplicaram a alga vermelha *Chondracanthus chamissoi* para a remoção de  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ . Dittert et al. (2012) utilizaram a alga marrom *Laminaria digitata* para a remoção de  $Cr^{3+}$  de uma solução aquosa. Hackbarth et al. (2014) investigaram a capacidade da alga marrom *Pelvetia canaliculata* de remover  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ .

Como pode ser observado, inúmeros biomateriais apresentam a capacidade de remover metais pesados de efluentes. O grande desafio é selecionar os tipos de biomassa mais promissores, isto é, os que apresentam maiores seletividade e capacidade de remoção, de uma vasta

gama de biomateriais de grande disponibilidade e custo reduzido para aplicação dessa tecnologia de tratamento em escala industrial.

As algas marinhas, em especial as algas marrons, têm sido reportadas na literatura (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003; POZDNIAKOVA et al., 2015; ZERAATKAR et al., 2016) como bioissorventes altamente eficientes para a remoção de metais pesados de águas residuárias, com desempenhos similares às caras resinas de troca iônica comerciais e serão mais detalhadamente apresentadas na seção 2.3.2.

### **2.2.2 Bioissorção por algas marinhas**

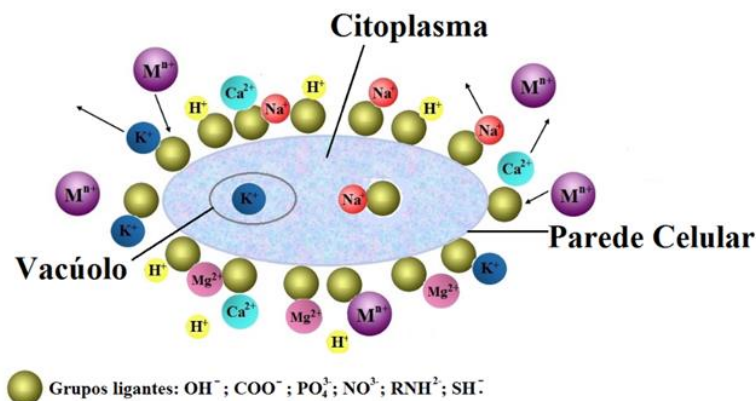
As algas marinhas são seres vivos eucariontes, multicelulares e fotossintetizantes pertencentes ao Reino Plantae. Elas são plantas aquáticas primitivas – não apresentam raízes, caules ou folhas reais – que crescem sobre rochas, recifes de corais, pedras, seixos e outros substratos sólidos, incluindo outras plantas (DITTERT et al., 2012). Com base no tipo de pigmentos presentes e nas estruturas externas e internas, as algas marinhas são subdivididas em três grupos Chlorophyta (algas verdes), Phaeophyta (algas marrons) e Rhodophyta (algas vermelhas) (HE; CHEN, 2014; WANG; CHEN, 2009).

A grande disponibilidade destas algas no oceano pode ser um importante fator para a aplicabilidade comercial como bioissorventes. Segundo Smetacek e Zingone (2013), em diversas localidades do mundo, a proliferação excessiva de algas marinhas, sua presença nas orlas das praias e subsequente decomposição caracterizam-se como uma fonte de poluição ambiental, prejudicando as economias locais baseadas no turismo, na aquicultura e na pesca artesanal tradicional. Sendo assim, a transformação de macro-algas de resíduo à matéria-prima para a remoção de metais pesados também contribui para a eliminação de um problema ambiental, tornando a aplicação dessa tecnologia ainda mais economicamente atrativa e ecologicamente favorável (DITTERT et al., 2012). Além disso, após o processo de tratamento de um determinado efluente contaminado, a alga pode ser regenerada, possibilitando a sua reutilização. Esse processo gera um pequeno efluente com elevada concentração de metais pesados, os quais podem ser reutilizados nos processos de origem ou extraídos e destinados para diferentes fins industriais, melhorando ainda mais o custo/benefício do projeto (CECHINEL et al., 2016).

A bioissorção de metais pesados por algas é um processo bem estabelecido na literatura (CECHINEL et al., 2016; DAVIS; VOLESKY;

MUCCI, 2003; POZDNIAKOVA et al., 2015; ZERAATKAR et al., 2016). Ele ocorre na superfície celular da biomassa e é considerado um processo físico-químico, extracelular, predominantemente baseado no mecanismo de troca iônica. As algas geralmente apresentam íons de metais leves como  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ , característicos dos sais presentes na água do mar, originalmente ligados a grupos funcionais em suas superfícies como, por exemplo, os grupos fosforila, carboxila, hidroxila, sulfurila, amina, imidazol, sulfato e fosfato (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013). Esses grupos funcionais também estão presentes no citoplasma e nos vacúolos das células das algas, conforme ilustrado no modelo esquemático da Figura 2. É importante salientar que diferentes estirpes de algas marinhas apresentam diferentes composições de parede celular, portanto a capacidade de bioacumulação de metais entre diferentes espécies pode apresentar significativas variações.

Figura 2. Modelo esquemático de troca iônica na superfície das algas marinhas.



Fonte: Adaptado de ZERAATKAR et al. (2016).

As paredes celulares das algas marrons são geralmente constituídas por celulose, que promove o suporte estrutural, e uma matriz amorfa composta de alginatos e polissacarídeos sulfatos, como o fucoïdan (LEE, 1999). O alginato é um polímero estrutural constituído por ácidos D-manurônico e L-gulurônico, apresentando como grupos funcionais os ácidos carboxílicos, e representam entre 10% a 40% do peso seco das algas marrons (HOEK; MANN; JAHNS, 1999). Devido a sua elevada afinidade pelos íons metálicos, este constituinte desempenha um importante papel nos processos de troca iônica em pH acima de 4 - para

ácidos carboxílicos  $pka = 2 - 4$  (BERMÚDEZ, 2011). O fucoidan é um polissacarídeo sulfatado complexo, rico em L-fucose (LEE, 1999). Os grupos sulfônicos geralmente desempenham um papel secundário nos processos de troca iônica em algas marrons, exceto quando a ligação do metal ocorre a pH baixos ( $pka = 1,0 - 2,5$ ).

A estrutura da parede celular das algas vermelhas é constituída por celulose e uma matriz amorfa de polissacarídeos e mucilgens, dentre as quais destacam-se o agar e carregeninas (GRAHAM; WILCOX, 2000). As mucilagens são polímeros constituídos de D-xilose, D- glicose, D- ácido glicurônico e galactose, e podem constituir até 70% do peso seco da parede celular das algas vermelhas. A capacidade de bioadsorção das algas vermelhas é atribuída principalmente a esses grupos.

As algas verdes apresentam principalmente celulose na sua parede celular e um grande número de proteínas ligadas a polissacarídeos. Esses componentes apresentam grupos funcionais, tais como grupos aminos, carboxílicos, sulfatos e hidroxilas, os quais apresentam um importante papel no processo de bioadsorção (HE; CHEN, 2014).

Além da presença dos supracitados grupos ligantes, a capacidade de bioadsorção de íons metálicos depende do número de coordenação do íon metálico a ser adsorvido, da acessibilidade dos grupos de ligantes ao metal a ser adsorvido, das constantes de formação de complexo íon metálico/grupo funcional. Os parâmetros de operação, tais como a concentração de íons metálicos e massa de bioadsorvente, pH, natureza da biomassa, temperatura e a presença de íons concorrentes, também podem influenciar no processo.

Nos últimos anos, numerosos estudos sobre a aplicação de algas marinhas como bioadsorventes em regime descontínuo têm sido relatados na literatura (Tabela 3). No entanto, em aplicações práticas, a maioria dos processos de separação e purificação, que utilizam a tecnologia de adsorção, envolvem operações em fluxo contínuo, visto que esse tipo de sistema permite tratar grandes volumes de solução (HACKBARTH, 2014a). O processo de adsorção em colunas de leito e sua aplicação utilizando algas como bioadsorventes serão apresentados, respectivamente nas seções 2.3.4 e 2.3.5.

Tabela 3. Remoção de metais pesados utilizando algas marinhas como bio sorventes.

<b>Espécie de alga marrom</b>	<b>Metal</b>	<b>Remoção (mg/g)</b>	<b>Referência</b>
<i>Durvillaea antarctica</i>	Pb <sup>2+</sup>	135,1	Hansen et al. (2013)
<i>Laminaria digitata</i>	Cr <sup>3+</sup>	42,0	Dittert et al. (2012)
<i>Lessonia nigrescens</i>	Cd <sup>2+</sup>	109,5	Gutiérrez et al. (2014)
<i>Pelvetia canaliculata</i>	Cu <sup>2+</sup>	76,3	Girardi et al. (2014)
	Zn <sup>2+</sup>	78,5	
	Cd <sup>2+</sup>	140,5	Hackbarth et al. (2014a)
	Pb <sup>2+</sup>	258,8	
	Cr <sup>3+</sup>	98,8	Hackbarth et al. (2016)
<i>Sargassum cymosum</i>	Cr <sup>3+</sup>	85,28	Souza et al. (2016)
<i>Sargassum muticum</i>	Ni <sup>2+</sup>	70,0	Bermúdez et al. (2011)
<b>Espécie de alga vermelha</b>	<b>Metal</b>	<b>Remoção (mg/g)</b>	<b>Referência</b>
<i>Chondracanthus chamissoi</i>	Cd <sup>2+</sup>	85,4	Yipmantin et al. (2011)
	Pb <sup>2+</sup>	286,6	
<i>Corallina mediterranea</i>	Cd <sup>2+</sup>	64,1	Ibrahim (2011)
	Co <sup>2+</sup>	76,2	
	Cr <sup>3+</sup>	70,3	
	Pb <sup>2+</sup>	64,3	
<i>Galaxaura oblongata</i>	Cd <sup>2+</sup>	85,5	Ibrahim (2011)
	Co <sup>2+</sup>	74,2	
	Cr <sup>3+</sup>	105,2	
	Pb <sup>2+</sup>	88,6	
<i>Gracilaria caudata</i>	Ni <sup>2+</sup>	45,0	Bermúdez et al. (2011)
<i>Jania rubens</i>	Cd <sup>2+</sup>	30,5	Ibrahim (2011)
	Co <sup>2+</sup>	32,6	
	Cr <sup>3+</sup>	28,5	
	Pb <sup>2+</sup>	30,6	
<b>Espécie de alga verde</b>	<b>Metal</b>	<b>Remoção (mg/g)</b>	<b>Referência</b>
<i>Caulerpa fastigiata</i>	Cd <sup>2+</sup>	8,6	Sarada et al. (2014)
<i>Ulva lactuca</i>	Cd <sup>2+</sup>	127,0	Zakhama, Dhaouadi e M'Henri (2011)
	Cu <sup>2+</sup>	112,0	
	Ni <sup>2+</sup>	67,0	
	Pb <sup>2+</sup>	230,0	

Fonte: a autora.

### 2.2.3 Adsorção em coluna de leito fixo

O processo de adsorção em coluna de leito fixo para tratamento de efluentes consiste na percolação de um fluido contendo o material a ser removido, denominado adsorbato, através de uma coluna previamente empacotada com um leito de material adsorvente (GEANKOPLIS, 1993). No início do processo, a coluna encontra-se livre do contaminante. Ao entrar em contato com o adsorvente, o adsorbato presente na corrente de alimentação é adsorvido no sólido, enquanto a corrente fluida avança pela coluna. Neste primeiro momento, não há presença de contaminante na saída da coluna (GEANKOPLIS, 1993; VILAR, 2006). Conforme a solução afluente é continuamente inserida no leito, as parcelas de sólido vão sendo sucessivamente preenchidas, isto é, saturadas pelo adsorbato. Desse modo, as frações da mistura mais recentemente introduzidas passam pelas parcelas anteriores sem se alterar até encontrar a primeira parcela de sólidos ainda não comprometida, caracterizando assim o avanço da frente de adsorção.

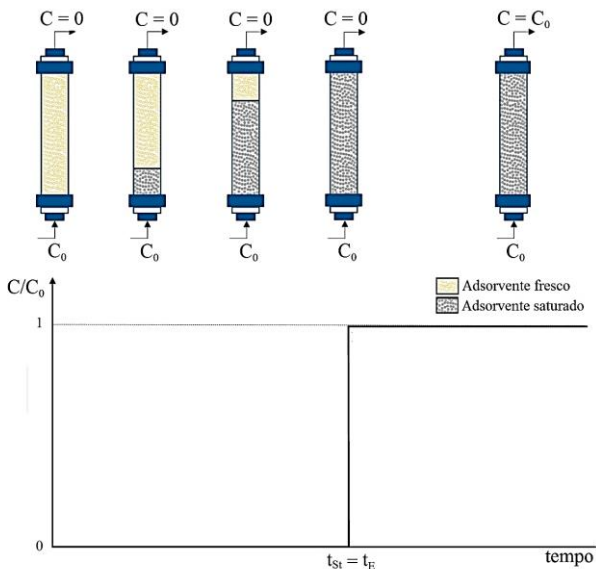
O desempenho de uma coluna de leito fixo é descrito por meio de sua curva de ruptura, a qual representa a razão entre as concentrações de adsorbato no efluente tratado e na alimentação inicial em função do tempo. Em condições ideais, tais como temperatura constante, efeitos dispersivos desprezíveis, escoamento pistonado do fluido e equilíbrio favorável, a curva de ruptura apresenta o comportamento de um degrau posicionado no instante de tempo denominado tempo estequiométrico,  $t_{st}$  (Equação (2)). Em outras palavras, na saída da coluna, há um salto instantâneo da concentração do efluente de zero para a concentração de alimentação no momento em que a capacidade do leito é alcançada. Neste caso, o tempo estequiométrico corresponde ao tempo de exaustão da coluna,  $t_E$ , quando se considera que o equilíbrio entre as concentrações do adsorbato nas fases líquida e sólida foi atingido (MAZUR, 2017).

$$t_{st} = \tau(1 + \xi) \quad (2)$$

Em que  $\tau$  é o tempo de residência e  $\xi$  é o fator de capacidade de adsorção da coluna. A Figura 3 apresenta um modelo esquemático de um processo de adsorção ideal.



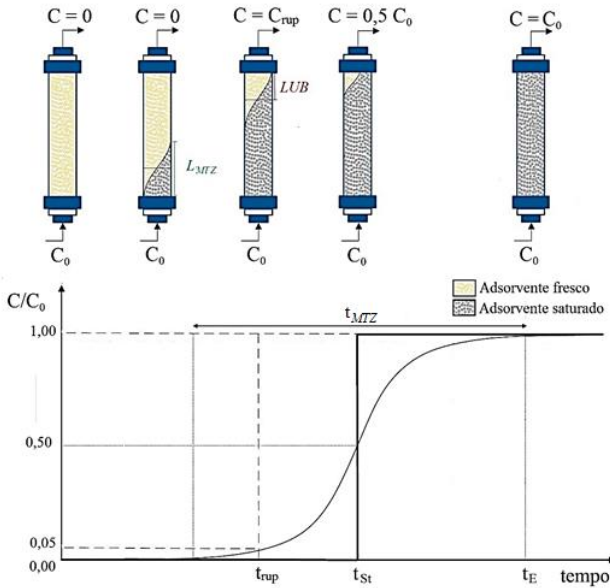
Figura 3. Modelo esquemático de adsorção em leito fixo - caso ideal.



Fonte: Adaptado de Mazur (2017).

Em situações reais, a curva de ruptura geralmente apresenta o formato “S” indicando a resistência à transferência de massa. Quanto maior a dispersão, menor é a inclinação, desviando da forma idealizada de fluxo pistonado. Isto é, o processo de adsorção não se desenvolve como uma frente abrupta, denominada frente estequiométrica (MAZUR, 2017), e sim como uma onda de concentração com frente dispersiva que define uma Zona de Transferência de Massa (MTZ, sigla inglesa para Mass Transfer Zone) (VILAR, 2006). Nestes casos, quando a MTZ atinge a extremidade de saída da coluna, a concentração de contaminante no efluente passa a apresentar um valor significativo. O instante de tempo no qual o soluto é detectado na saída da coluna e atinge um limite máximo permissível, é denominado ponto de ruptura ou tempo de ruptura,  $t_{rup}$ , determinando o final do tempo de serviço do leito (GEANKOPLIS, 1993). A concentração no ponto de ruptura, geralmente, corresponde a 5% do valor da concentração do contaminante na alimentação. Após atingir o ponto de ruptura, a concentração do contaminante no efluente na saída da coluna cresce continuamente até atingir o valor da concentração inicial. A Figura 4 apresenta um modelo esquemático de um processo de adsorção real.

Figura 4. Modelo esquemático de adsorção em leito fixo - caso real.



Fonte: Adaptado de Mazur (2017).

Em situações reais, quanto maior resistência à transferência de massa, maior é o comprimento de leito não utilizado, LUB (sigla inglesa para *Length of Unused Bed*), dado pela Equação (3):

$$LUB = \left[ 1 - \frac{\int_0^{t_{rup}} \left( 1 - \frac{C}{C_0} \right) dt}{\int_0^{\infty} \left( 1 - \frac{C}{C_0} \right) dt} \right] \cdot L \quad (3)$$

Onde  $C_0$  corresponde à concentração de alimentação e  $C$ , a concentração de saída. A fração de leito não utilizado,  $f_{LUB}$ , é um parâmetro frequentemente utilizado para avaliar a altura efetiva de uma coluna de leito fixo e é descrita pela Equação (4) (MAZUR, 2017):

$$f_{LUB} = \frac{LUB}{L} \quad (4)$$

Quando a processo de adsorção produz uma curva de ruptura simétrica em forma de S (Figura 4), o ponto em que a frente estequiométrica encontra a frente de onda corresponde ao ponto médio geométrico ( $C/C_0 = 0,5$ ). Neste caso, o tempo em que a concentração do efluente atinge 50% da concentração de alimentação corresponde ao  $t_{St}$  (VILAR et al., 2008a; MAZUR, 2017). Sendo assim,  $LUB$  pode ser definido pela Equação (5).

$$LUB = \left(1 - \frac{t_{rup}}{t_{St}}\right) \cdot L \quad (5)$$

O comprimento da MTZ pode ser definido pela Equação (6).

$$ZTM = 2 \cdot LUB \quad (6)$$

#### 2.2.4 Estudos de biossorção em leito fixo

Borba et al. (2006) investigaram a biossorção de níquel em coluna de leito fixo, utilizando a alga *Sargassum filipendula*, previamente tratada com cloreto de cálcio. O experimento foi conduzido em coluna de aço, de 2,8 cm de diâmetro interno e 50 cm de altura, acoplada a um banho termostático. A coluna foi empacotada com 8 g (base seca) de alga pré-tratada e a altura do leito foi ajustada em 30,5 cm, e as curvas de ruptura experimentais foram obtidas variando a vazão na faixa de 2 - 8 mL/min. O efeito da vazão da solução de alimentação nas curvas de ruptura foi considerado significativo, onde maiores taxas de fluxo resultaram em curvas de ruptura mais inclinadas e tempos mais baixos de saturação. Em outras palavras, o aumento da vazão reduz o tempo de residência da solução na coluna, resultando em uma menor utilização da capacidade de adsorção do leito.

A biossorção de  $Cu^{2+}$  em uma coluna de leito fixo, utilizando a alga *Gelidium sesquipedale*, foi apresentada por Vilar et al. (2008a). Neste estudo, foram avaliados os efeitos da concentração inicial do metal (25 e 50 mg  $Cu^{2+}/L$ ), da temperatura (20 e 35 °C) e da força iônica. Os experimentos foram conduzidos em uma coluna de vidro, de diâmetro interno 2,5 cm e altura de 15 cm, empacotada com 10 g da alga (base seca). Foi observado que para uma mesma vazão volumétrica, o aumento da concentração inicial do metal na alimentação reduz o tempo de ruptura; a capacidade máxima de adsorção, no entanto, foi muito similar (127 e

128 mg Cu<sup>2+</sup>/g). O efeito da temperatura teve pouca influência sobre a capacidade de bioadsorção do metal e o aumento da força iônica reduziu a capacidade de bioadsorção. Continuando os estudos sobre a alga *Gelidium sesquipedale*, Vilar et al. (2008b) investigaram a bioadsorção de dois sistemas binários Pb<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> em coluna de leito fixo. Os experimentos foram conduzidos a temperatura de 20 °C, pH 3,6 e vazão volumétrica de 4 mL/min. No sistema Pb<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup>, foi observado que o Cu<sup>2+</sup> atravessa a coluna mais rapidamente do que o Pb<sup>2+</sup> devido à sua menor afinidade com os grupos funcionais presentes na superfície da alga. Analogamente, no sistema Pb<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>, o Cd<sup>2+</sup> satura a coluna primeiro. Em termos de capacidade máxima de bioadsorção, ambos sistemas binários apresentaram um decréscimo na eficiência de remoção quando comparados com os respectivos sistemas monocomponentes, avaliados em trabalhos anteriores (VILAR et al., 2007; VILAR et al., 2008a). Isso ocorre devido à competição entre Pb<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> pelos mesmos sítios ativos.

Hackbarth et al. (2015b) avaliaram a potencial aplicação da alga *Pelvetia canaliculata*, na sua forma saturada com Na<sup>+</sup>, em coluna de fixo para sistemas monocomponentes de Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, e para o sistema multicomponente composto por esses metais. Os experimentos foram conduzidos em uma coluna de borossilicato encamisada, de 2,5 cm de diâmetro interno e 25 cm de altura, acoplada a um banho termostático para manter a temperatura a 25 °C. Para os sistemas monocomponentes, as capacidades de bioadsorção no ponto de saturação foram de 0,68 mmol Cd<sup>2+</sup>/g, 0,88 mmol Pb<sup>2+</sup>/g, 0,99 mmol Cu<sup>2+</sup>/g e 0,92 mmol Zn<sup>2+</sup>/g. No sistema multicomponente, quando os íons de quatro metais coexistem e competem pelos mesmos sítios ativos, a capacidade individual para cada íon é reduzida (0,10 mmol Cd<sup>2+</sup>/g, 0,25 mmol Pb<sup>2+</sup>/g, 0,35 mmol Cu<sup>2+</sup>/g e 0,20 mmol de Zn<sup>2+</sup>/g), no entanto, a capacidade total de bioadsorção alcançada para a mistura de quatro metais é semelhante à obtida para Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> no sistema monocomponente.

Mazur et al. (2016) avaliaram a remoção de Zn<sup>2+</sup> de águas residuárias de galvanização em colunas de leito fixo empacotadas com a alga *Laminaria hyperborea*. Foram avaliadas a influência do comprimento do leito (17 e 27 cm), da taxa de fluxo da alimentação (1, 2 e 4,1 cm/min) e do diâmetro de partícula (0,08 e 0,2 cm). Para uma mesma vazão, o aumento do comprimento de leito de 17 cm para 27 cm resultou em um aumento do volume de efluente tratado; a capacidade de adsorção, no entanto, não apresentou diferença expressiva (10 e 10,2 mg Zn<sup>2+</sup>/g, respectivamente). Em relação às taxas de fluxo de alimentação de 1, 2 e 4,1 cm/min, para um comprimento de leito de 26,5 cm, foi

observado que vazões menores resultam em: (i) maiores volumes de efluente tratado (7, 6 e 5 L, respectivamente); (ii) maiores tempos de residência (12,8, 6,4 e 3,2 min) (iii) menores frações de leito não utilizado (47, 60 e 67%), e, conseqüentemente, menores zonas de transferência de massa (25, 32 e 35 cm). Em termos de tamanho da partícula, o sistema com partículas de 0,08 cm apresentou vantagens no processo de bioadsorção  $Zn^{2+}$  em relação ao sistema com partículas de 0,2 cm: maior capacidade de operação (7,1 e 5 mg  $Zn^{2+}$ /g respectivamente) e um aumento de 31% do volume tratado. Os autores apontam que o melhor desempenho das partículas menores está associado à maior taxa de difusão global e à maior área superficial disponível.

Cechinel et al. (2018) avaliaram a capacidade da alga *Gracilaria cervicornis* para remoção de  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  de efluente sintético da indústria petroquímica. O experimento em leito fixo foi realizado em dois ciclos consecutivos. O primeiro ciclo foi feito com a alga em sua forma bruta, a qual, posteriormente, passou pelo processo de eluição ácida e regeneração com  $CaCl_2$ . No segundo foi utilizada a alga regenerada, isto é, saturada com cálcio. Foi observado, para ambos os ciclos, que os íons de  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  atravessam mais rápido do que o  $Cu^{2+}$ , de acordo com suas constantes de afinidade para os sítios de ligação. Para o primeiro ciclo, a capacidade útil foi de 0,25 mEq/g, sendo 0,22 mEq  $Cu^{2+}$ /g, 0,02 mEq  $Zn^{2+}$ /g e 0,01 mEq  $Ni^{2+}$ /g, enquanto no segundo ciclo foram de 0,24 mEq/g, sendo 0,21 mEq  $Cu^{2+}$ /g, 0,02 mEq  $Zn^{2+}$ /g e 0,01 mEq  $Ni^{2+}$ /g. Isto é, a capacidade de operação não foi prejudicada pelos processos de eluição e regeneração.

Além dos trabalhos citados acima, vários outros estudos referentes à remoção de diferentes metais em coluna de leito fixo, utilizando algas marinhas como bioadsorventes, são encontrados na literatura (COSSICH et al., 2004; LODEIRO; HERRERO; DE VICENTE, 2006; APIRATIKUL; PAVASANT, 2008). No entanto, estudos para remoção de bário, mesmo em sistemas batelada, são escassos. Neste cenário, estudar a potencialidade de expansão da aplicação de algas para a remoção deste componente tóxico torna-se um tema muito interessante para pesquisa, sendo escolhida como tema do presente estudo.



### 3 MODELAGEM MATEMÁTICA

A modelagem matemática no processo de bioadsorção é uma ferramenta útil, pois permite a análise e interpretação dos dados experimentais, a identificação dos fenômenos (mecanismos) do processo, previsão de respostas a mudanças de condições de operação e otimização dos processos (HACKBARTH, 2014). Nesta seção, será apresentada a modelagem do processo de bioadsorção de bário pela alga marrom *Pelvetia canaliculata*, em sistema fechado e em coluna de leito fixo.

#### 3.1 MODELOS DE EQUILÍBRIO

A máxima capacidade de remoção de íons metálicos por um bioadsorvente pode ser obtida através de curvas de equilíbrio de fase, denominadas isotermas de adsorção (SEADER, HENLEY e ROPER, 2011). Diferentes modelos de equilíbrio foram desenvolvidos para descrever os fenômenos que ocorrem na interface sólido/líquido durante o processo de bioadsorção. Dentre eles, os modelos mais utilizados são o de Langmuir e o de Freundlich (HE; CHEN, 2014), os quais foram escolhidos para a modelagem do presente estudo. Além disso, também será abordado o modelo de equilíbrio proposto pela Lei de Ação das Massas.

##### 3.1.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir assume as seguintes hipóteses: (i) a superfície do adsorvente é recoberta por um número finito de sítios ativos idênticos, isto é, de igual afinidade pelo adsorbato; (ii) o número de espécies adsorvidas não ultrapassa o total de sítios livres; (iii) as moléculas sorvidas não apresentam interação entre si; (iv) a adsorção ocorre em uma única camada de moléculas da substância sobre a superfície das partículas sólidas (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003). Na isoterma de Langmuir, a cobertura completa da monocamada de superfície do adsorvente corresponde à sua capacidade máxima de adsorção. A isoterma de Langmuir é descrita pela Equação (7):

$$q_i = q_{i,\max} \frac{k_L \cdot C_{i,E}}{1 + k_L \cdot C_{i,E}} \quad (7)$$

onde  $q_i$ ,  $q_{i,max}$ ,  $k_L$  e  $C_{i,E}$ , correspondem, respectivamente, à quantidade de metal contaminante  $i$  adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg/g), à máxima capacidade teórica do adsorvente (mg/g), à constante de equilíbrio relacionada com a afinidade pelo sítio ativo (L/mg) e à concentração de equilíbrio em solução (mg/L).

É importante salientar que o processo de bioadsorção, no entanto, não necessariamente todas estas considerações propostas pelo modelo de Langmuir são respeitadas: os diferentes grupos funcionais presentes na superfície dos bioadsorventes costumam apresentar afinidades diferentes para um determinado adsorbato, e o mecanismo dominante no processo, a troca-iônica, não necessariamente apresenta a relação 1:1 de sítios ativos e espécies adsorvidas.

### 3.1.2 Modelo de Freundlich

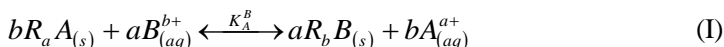
O modelo de Freundlich considera que a adsorção ocorre em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas, isto é, os sítios ativos com afinidades diferentes, e que a força de ligação diminui conforme os sítios vão sendo ocupados (HE; CHEN, 2014). A isoterma de Freundlich é descrita pela Equação (8):

$$q_i = k_F (C_{i,E})^{1/n} \quad (8)$$

onde  $q_i$ ,  $k_F$ ,  $C_{i,E}$  e  $n$ , correspondem, respectivamente, à quantidade de metal contaminante  $i$  adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg/g), à constante de equilíbrio relacionada à máxima capacidade teórica do adsorvente (mg/g), à concentração de equilíbrio em solução (mg/L) e à constante relacionada à afinidade de adsorção.

### 3.1.3 Lei de Ação das Massas

Na Lei de Ação das Massas, a troca de dois íons entre uma fase líquida, solução, e uma fase sólida, trocador iônico, pode ser representada através de uma reação estequiométrica reversível (Reação (I)) (PLAZINSKI,2013):



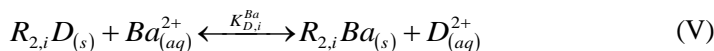
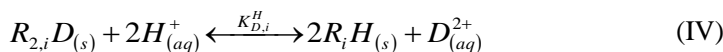
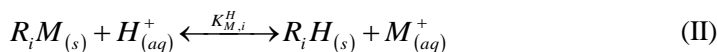


onde a e b são, respectivamente, as valências das espécies iônicas A e B, R é o sítio ativo. A constante de equilíbrio para troca iônica é dada pela Equação (9):

$$K_A^B = \frac{q_B^a C_A^b}{q_A^b C_B^a} \quad (9)$$

onde  $q_A$  e  $q_B$  correspondem aos sítios ativos ocupados, respectivamente, pelas espécies A e B, e  $C_A$  e  $C_B$ , suas respectivas concentrações na fase líquida. Se  $K_A^B > 1$ , a espécie B apresenta maior afinidade pelo sítio ativo do que a espécie A; caso contrário, se a espécie A é a que apresenta maior afinidade. As constantes de equilíbrio também podem ser denominadas como coeficientes de seletividade da alga.

A modelagem do equilíbrio de bioissorção da alga *Pelvetia canaliculata* pela Lei de Ação das Massas abordada neste estudo leva em consideração a competição entre metais leves (M = monovalentes, D = divalentes) ligados aos grupos funcionais da alga, o metal de interesse,  $Ba^{2+}$ , e prótons pelos sítios ativos, e a presença de dois grupos funcionais,  $R_i$ , responsáveis pela ligação dos metais, ( $i = 1$  para os grupos carboxílicos;  $i = 2$  para os grupos sulfônicos) (HACKBARTH et al., 2014a; MAZUR et al., 2017). O sistema de troca é descrito de acordo com as Reações (II), (III), (IV) e (V).



As constantes de equilíbrio para troca iônica são definidas, respectivamente, pelas Equações (10), (11), (12) e (13):

$$K_{M,i}^H = \frac{q_{H,i} C_M}{q_{M,i} C_H} \quad (10)$$

$$K_{M,i}^{Ba} = \frac{q_{Ba,i} C_M^2}{q_{M,i}^2 C_{Ba}} \quad (11)$$

$$K_{D,i}^H = \frac{q_{H,i}^2 C_D}{q_{D,i} C_H^2} \quad (12)$$

$$K_{D,i}^{Ba} = \frac{q_{Ba,i} C_D^2}{q_{D,i}^2 C_{Ba}} \quad (13)$$

Segundo Hackbarth et al. (2014a) e Mazur et al. (2017), estabelecendo-se os balanços totais de massa, tem-se que, na fase líquida, a normalidade permanece constante durante a reação (Equação (14)) e a concentração total de sítios de troca iônica é a soma da concentração de elementos envolvidos na fase sólida (Equação (15)):

$$C_T = 2C_{Ba_0} + C_{H_0} + C_{M_0} + 2C_{D_0} = 2C_{Ba} + C_H + C_M + 2C_D \quad (14)$$

$$q_{T,i} = 2q_{Ba,i} + q_{H,i} + q_{M,i} + 2q_{D,i} = q_{M_0} + 2q_{D_0} \quad (15)$$

A quantidade de H<sup>+</sup> biossorvida, por grupo funcional, pode ser obtida através do balanço de sítios ocupados (Equação (16)):

$$q_{H,i} = q_{T,i} - (q_{M,i} + 2q_{D,i} + 2q_{Ba,i}) \quad (16)$$

Considerando as Equações (10), (11), (12), (13) e (15), obtém-se a Equação (17):

$$q_{H,i} = \frac{-\left(\frac{C_M}{K_{M,i}^H \cdot C_H} + 1\right) + \sqrt{\left(\frac{C_M}{K_{M,i}^H \cdot C_H} + 1\right)^2 + 8 \frac{q_{T,i}}{(C_H)^2} \left(\frac{C_D}{K_{D,i}^H} + \frac{K_{D,i}^{Ba} C_{Ba}}{K_{D,i}^H}\right)}}{4 \left(\frac{C_D}{(C_H)^2} + \frac{K_{D,i}^{Ba} C_{Ba}}{K_{D,i}^H}\right)} \quad (17)$$

A quantidade total de  $H^+$  bioissorvida é dada pela Equação (18):

$$q_H = q_{H,1} + q_{H,2} = \sum_{i=1}^2 \frac{-\left(\frac{C_M}{K_{M,i}^H \cdot C_H} + 1\right) + \sqrt{\left(\frac{C_M}{K_{M,i}^H \cdot C_H} + 1\right)^2 + 8 \frac{q_{T,i}}{(C_H)^2} \left(\frac{C_D}{K_{D,i}^H} + \frac{K_{D,i}^{Ba} C_{Ba}}{K_{Da,i}^H}\right)}}{4 \left(\frac{C_D}{(C_H)^2} + \frac{K_{D,i}^{Ba} C_{Ba}}{K_{Da,i}^H}\right)} \quad (18)$$

As constantes de equilíbrio podem ser escritas de modo alternativo como:

$$K_{H,i}^M = \frac{1}{K_{M,i}^H} \quad (19)$$

$$K_{Ba,i}^M = \frac{1}{K_{M,i}^{Ba}} \quad (20)$$

$$K_{H,i}^D = \frac{1}{K_{D,i}^H} \quad (21)$$

$$K_{Ba,i}^D = \frac{1}{K_{D,i}^{Ba}} \quad (22)$$

$$K_{H,i}^{Ba} = \frac{K_{D,i}^{Ba}}{K_{D,i}^H} \quad (23)$$

A Equação (18) poder ser reescrita como (Equação (24)):

$$q_H = \sum_{i=1}^2 \left[ \frac{-\left(\frac{K_{H,i}^M \cdot C_M}{C_H} + 1\right) + \sqrt{\left(\frac{K_{H,i}^M \cdot C_M}{C_H} + 1\right)^2 + 8 \frac{q_{T,i}}{(C_H)^2} (K_{H,i}^D \cdot C_D + K_{Hi}^{Ba} \cdot C_{Ba})}}{\frac{4}{(C_H)^2} (K_{H,i}^D \cdot C_D + K_{Hi}^{Ba} \cdot C_{Ba})} \right] \quad (24)$$

Analogamente, a quantidade total de  $Ba^{2+}$  bioissorvida no processo é descrita pela Equação (25):

$$q_{Ba} = \sum_{i=1}^2 \left[ \frac{K_{H,i}^{Ba} \cdot C_{Ba}}{(C_H)^2} \left[ \frac{-\left(\frac{K_{H,i}^M \cdot C_M}{C_H} + 1\right) + \sqrt{\left(\frac{K_{H,i}^M \cdot C_M}{C_H} + 1\right)^2 + 8 \frac{q_{T,i}}{(C_H)^2} (K_{H,i}^D \cdot C_D + K_{H,i}^{Ba} \cdot C_{Ba})}}{\frac{4}{(C_H)^2} (K_{H,i}^D \cdot C_D + K_{H,i}^{Ba} \cdot C_{Ba})} \right]^2 \right] \quad (25)$$

Considerando a alga inicialmente saturada com apenas íons monovalentes, a modelagem do equilíbrio pode ser realizada a partir da simplificação deste modelo geral, representada pelas equações (26), (27), (28) e (29):

$$C_T = 2C_{Ba_0} + C_{H_0} + C_{M_0} = 2C_{Ba} + C_H + C_M \quad (26)$$

$$q_{T,i} = 2q_{Ba,i} + q_{H,i} + q_{M,i} = q_{M_0} \quad (27)$$

$$q_H = \sum_{i=1}^2 \left[ \frac{-\left(\frac{K_{H,i}^M \cdot C_M}{C_H} + 1\right) + \sqrt{\left(\frac{K_{H,i}^M \cdot C_M}{C_H} + 1\right)^2 + 8 \frac{q_{T,i}}{(C_H)^2} K_{H,i}^{Ba} \cdot C_{Ba}}}{\frac{4}{(C_H)^2} (K_{H,i}^{Ba} \cdot C_{Ba})} \right] \quad (28)$$

$$q_{Ba} = \sum_{i=1}^2 \left[ \frac{K_{H,i}^{Ba} \cdot C_{Ba}}{(C_H)^2} \left[ \frac{-\left(\frac{K_{H,i}^M \cdot C_M}{C_H} + 1\right) + \sqrt{\left(\frac{K_{H,i}^M \cdot C_M}{C_H} + 1\right)^2 + 8 \frac{q_{T,i}}{(C_H)^2} K_{H,i}^{Ba} \cdot C_{Ba}}}{\frac{4}{(C_H)^2} (K_{H,i}^{Ba} \cdot C_{Ba})} \right]^2 \right] \quad (29)$$

Analogamente, para a alga inicialmente saturada com apenas íons divalentes, a modelagem do equilíbrio é descrita pelas equações (30), (31), (32) e (33):

$$C_T = 2C_{Ba_0} + C_{H_0} + 2C_{D_0} = 2C_{Ba} + C_H + 2C_D \quad (30)$$

$$q_{T,i} = 2q_{Ba,i} + q_{H,i} + 2q_{D,i} = 2q_{D_0} \quad (31)$$

$$q_H = \sum_{i=1}^2 \left[ \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \frac{q_{T,i}}{(C_H)^2} (K_{H,i}^{Ba} \cdot C_{Ba} + K_{H,i}^{Ca} \cdot C_{Ca})}}{\frac{2}{(C_H)^2} (K_{H,i}^{Ba} \cdot C_{Ba} + K_{H,i}^{Ca} \cdot C_{Ca})} \right] \quad (32)$$

$$q_{Ba} = \sum_{i=1}^2 \left\{ \frac{K_{H,i}^{Ba} \cdot C_{Ba}}{(C_H)^2} \left[ \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \frac{q_{T,i}}{(C_H)^2} (K_{H,i}^{Ba} \cdot C_{Ba} + K_{H,i}^{Ca} \cdot C_{Ca})}}{\frac{2}{(C_H)^2} (K_{H,i}^{Ba} \cdot C_{Ba} + K_{H,i}^{Ca} \cdot C_{Ca})} \right]^2 \right\} \quad (33)$$

Neste estudo, o modelo para alga inicialmente saturada com metais divalentes será utilizado para a modelagem da alga tratada com cálcio (alga-Ca).

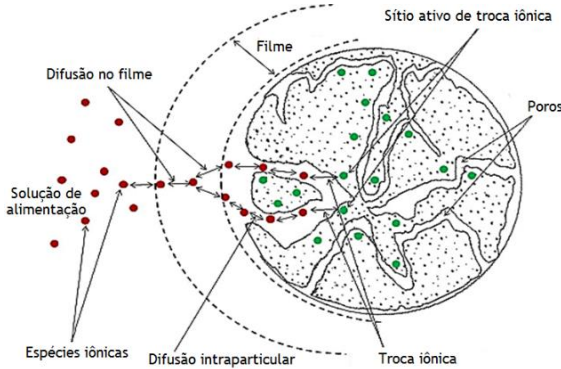
### 3.2 MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA PARA SISTEMA FECHADO

Segundo Vilar (2006), o mecanismo de bioadsorção de íons metálicos ocorre através de três processos consecutivos: difusão dos íons através do filme estagnado em torno da superfície do bioadsorvente; difusão dos íons através da camada de gel do bioadsorvente (poros) para os sítios ativos; ligação dos íons aos grupos funcionais do bioadsorvente (troca iônica), conforme ilustrado na Figura 5. Um modelo de transferência de massa para um sistema de remoção de íons bário por troca iônica em sistema fechado foi desenvolvido levando em consideração as seguintes hipóteses:

- i. O processo ocorre em condições isotérmicas e agitação constante;
- ii. A resistência à transferência de massa interna na partícula é descrita pelo modelo de força motriz linear (LDF);
- iii. As partículas são consideradas placas planas finas (unidimensionais);

- iv. Propriedades físicas constantes;
- v. As paredes do reator são impermeáveis.

Figura 5. Mecanismo de troca iônica na partícula.



Fonte: Adaptado de Al-Jubouri e Holmes (2017).

Em um processo de bio sorção em sistema fechado, a variação da concentração de bário na fase líquida em função do tempo corresponde à quantidade de bário bio sorvida na fase sólida no mesmo intervalo (Equação (34)):

$$-\frac{dm_{Ba, líquido}}{dt} = \frac{dm_{Ba, fase sólida}}{dt} \quad (34)$$

A variação da massa de bário na fase líquida pode ser reescrita em função da concentração de bário no fluido,  $C_{Ba}$ , e do respectivo volume ocupado pela solução,  $V$ . A variação de bário na fase sólida pode ser reescrita em função da concentração de bário bio sorvida por grama de bio sorvente,  $q_{Ba}$ , e a massa total do bio sorvente empregada no processo,  $W$ . O balanço de massa no reator fechado é descrito pela Equação (35):

$$\frac{d(C_{Ba} \cdot V)}{dt} + \frac{d(q_{Ba} \cdot W)}{dt} = 0 \quad (35)$$

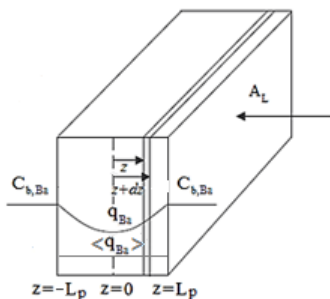
Considerando o volume da fase líquida e a concentração de bio sorventes constantes, temos (Equação (36)):

$$V \frac{dC_{Ba}}{dt} + W \frac{dq_{Ba}}{dt} = 0 \quad (36)$$

No presente estudo de caso, as partículas de biossorvente constituintes da fase sólida foram consideradas em forma de finas placas planas, isto é, de comprimento muito superior à espessura, e o processo ocorre sob agitação e temperatura constantes. A agitação do sistema em um processo de adsorção em batelada é um parâmetro importante, que afeta a distribuição do soluto no seio da solução e a espessura da camada limite em torno da partícula (NANDI et al, 2009). Neste estudo, foi considerado que a velocidade de agitação utilizada era suficientemente alta para minimizar a espessura da camada limite. Em outras palavras, o coeficiente de transferência de massa do metal contaminante no filme líquido exterior à partícula era suficientemente elevado, de modo que a resistência à transferência de massa nesta região pudesse ser desprezada.

No processo de biossorção em algas, a difusão dos íons metálicos de interesse para o biossorvente é acompanhada da libertação de prótons ou de outros íons de carga positiva ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) e consequente difusão para a solução. Segundo Vilar (2006), como os coeficientes de difusão destes íons tendem a ser muito superiores aos dos íons metálicos de interesse em solução aquosa e na partícula, é razoável considerar que a etapa limitante do processo de biossorção é caracterizada pela difusão do íon metálico na partícula. Sendo assim, foi considerado que o processo de biossorção em batelada é controlado pela difusão dos íons  $\text{Ba}^{2+}$  na direção perpendicular às paredes laterais das partículas biossorbentes, de área  $A_L$ , conforme ilustrado na Figura 6.

Figura 6. Perfil de concentração de bário na partícula (placa plana).



Fonte: Adaptado de Vilar (2006).

A conservação de massa nas partículas é dada pela Equação (37):

$$\frac{\partial q_{Ba}}{\partial t} = D_{ef,Ba} \frac{\partial^2 q_{Ba}}{\partial z^2} \quad (37)$$

Onde  $D_{ef,Ba}$  é a difusividade efetiva no interior da partícula. A transferência de bário da fase fluida para a fase sólida foi aproximada pelo modelo de Força Motriz Linear (LDF, do inglês *Linear Driving Force*) (SIRCAR, S.; HUFTON, 2000; VILAR, 2006; GHOLAMI, M.; TALAIE, 2010). Este modelo admite que a transferência de massa apresente comportamento linear ao longo do reator, considerando um valor médio de adsorvido no sólido,  $\langle q_{Ba} \rangle$ , conforme a Equação (38):

$$\frac{d\langle q_{Ba} \rangle}{dt} = k_{p,Ba} a_p \left[ q_{Ba}^* - \langle q_{Ba} \rangle \right] \quad (38)$$

Onde  $k_p$  é o coeficiente de transferência de massa para difusão intraparticular de íons de bário,  $a_p$  é a área específica para placas planas finas e  $q_{Ba}^*$  é a concentração de bário na fase sólida em equilíbrio com a concentração de bário na fase fluida,  $C_{b,Ba}$ , estabelecida por um dos modelos de equilíbrio apresentados na seção 3.1. A expressão  $k_{p,Ba} a_p$ , dada pela Equação (39) (HACKBARTH et al., 2014), pode ser interpretada como o inverso da resistência transferência de massa na partícula. Em outras palavras, valores elevados de  $k_p$  correspondem a baixas resistências à transferência de massa e vice-versa.

$$k_{p,j} a_p = \frac{3D_{ef,j}}{L_p^2} = \frac{3}{\tau_{d,j}} \quad (39)$$

Onde  $\tau_d$  é a constante de tempo para difusão das espécies na partícula (s)  $L_p$  é a metade da espessura das placas finas (cm). Em relação à condição inicial, no instante de tempo zero, a concentração de bário na fase sólida é igual a zero para a adsorção (Equação (40)):

$$t = 0; \langle q_{Ba} \rangle = 0 \quad (40)$$



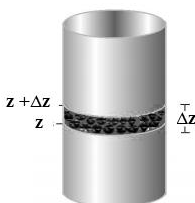
### 3.3 MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA PARA COLUNA DE LEITO FIXO

Na modelagem matemática de uma coluna de biossorção em leito fixo é necessário resolver, simultaneamente, as equações de conservação da massa e das espécies químicas na fase fluida, na qual está presente o contaminante, e na fase sólida, composta pelas partículas biossorbentes. Um modelo de transferência de massa para um sistema de remoção de íons bário por troca iônica em colunas de leito fixo foi desenvolvido de acordo com as seguintes considerações:

- i. Sistema transiente;
- ii. O processo ocorre em condições isotérmicas;
- iii. Fluxo unidirecional em  $z$ ;
- iv. As partículas planas foram aproximadas para esferas de diâmetro equivalentes;
- v. A resistência à transferência de massa interna na partícula é descrita pelo modelo de força motriz linear (LDF);
- vi. Propriedades físicas constantes;
- vii. Vazão do líquido constante no interior do leito;
- viii. As paredes do reator são impermeáveis.

O balanço de massa de bário é realizado em um volume de controle definido como um disco de espessura  $\Delta z$  ao longo da coluna de adsorção, conforme ilustrado na Figura 7. No modelo apresentado, a concentração de bário na fase fluida foi denominada  $C_{E,Ba}$ , e a massa de bário biossorbida por massa de biossorvente,  $\langle q_{Ba} \rangle$ .

Figura 7. Volume de controle.



Dentro da coluna podem ser encontradas três regiões distintas: a fase líquida, um filme formado ao redor das partículas e a parte sólida, constituída pelas partículas biossorbentes.

### 3.3.1 Balanço de massa de bário na fase líquida

Considerando o volume de controle,  $V_c$ , da coluna de bioissorção em leito fixo descrito na Seção 3.3 e apresentado na Figura 7, o balanço de massa é representado pela seguinte Equação (41):

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Acúmulo} \\ \text{de Ba no } V_c \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Taxa mássica de} \\ \text{Ba que entra no } V_c \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{Taxa mássica de} \\ \text{Ba que sai do } V_c \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{Taxa mássica de Ba} \\ \text{gerada / consumida no } V_c \end{array} \right] \quad (41)$$

O termo de acúmulo de bário corresponde a variação de massa de bário em função do tempo no volume de controle  $V_c$  tal que  $V_c = r\Delta\theta\Delta z$ . A taxa mássica de bário que entra no volume de controle pode ser expressa pelo fluxo mássico de bário,  $N_{Ba,z}$ , que atravessa o elemento de área de seção transversal da coluna,  $\Delta A_s$  em  $z$  sendo  $\Delta A_s = r\Delta\theta\Delta r$ ; enquanto a taxa mássica de bário que sai do volume de controle pode ser expressa pelo fluxo mássico de bário que atravessa o elemento de área de seção transversal da coluna em  $z + \Delta z$ . A taxa mássica de bário gerada/consumida no volume de controle, isto é, o termo fonte, neste processo corresponde ao fenômeno de bioissorção de bário, no qual a espécie química presente na fase fluida é transferida para a fase sólida (bioissorvente). A Equação (41) pode ser reescrita como (Equação 42):

$$\frac{dm_{Ba}}{dt} = N_{Ba,z} \cdot \varepsilon (r\Delta\theta\Delta r) \Big|_z - N_{Ba,z} \cdot \varepsilon (r\Delta\theta\Delta r) \Big|_{z+\Delta z} - \frac{d \left[ \frac{\rho_{ap}}{f} \cdot q_{Ba} (1 - \varepsilon) V_c \right]}{dt} \quad (42)$$

Onde  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $\rho_{ap}$  é a densidade da partícula em base seca e  $f$  é o fator de inchamento da alga, o qual corresponde a razão entre os volumes ocupados por partículas secas e partículas hidratadas,  $q_{Ba}$  é a concentração de bário na fase sólida e  $(1 - \varepsilon)V_c$  corresponde ao volume ocupado pela fase sólida. A massa de bário no volume de controle pode ser reescrita como função da concentração de bário no fluido,  $C_{b,Ba}$  pelo volume ocupado pela fase líquida,  $\varepsilon \cdot V_c$  (Equação (43)):

$$\frac{d(\varepsilon \cdot V_c \cdot C_{b,Ba})}{dt} = N_{Ba,z} \cdot \varepsilon \cdot (r\Delta\theta\Delta r) \Big|_z - N_{Ba,z} \cdot \varepsilon \cdot (r\Delta\theta\Delta r) \Big|_{z+\Delta z} - \frac{d \left[ \frac{\rho_{ap}}{f} \cdot q_{Ba} (1 - \varepsilon) \cdot V_c \right]}{dt} \quad (43)$$

Dividindo a Equação (43) pelo volume de controle  $r\Delta\theta\Delta r\Delta z$ , tem-se a Equação (44):

$$\frac{d(\varepsilon \cdot C_{b,Ba})}{dt} = \frac{(\varepsilon \cdot N_{Ba,z}|_z - \varepsilon \cdot N_{Ba,z}|_{z+\Delta z})}{\Delta z} - \frac{d\left[\frac{\rho_{ap}}{f} \cdot q_{Ba}(1-\varepsilon)\right]}{dt} \quad (44)$$

Aplicando o limite quando  $\Delta z \rightarrow 0$ , obtém-se a Equação (45):

$$\frac{\partial(\varepsilon \cdot C_{b,Ba})}{\partial t} = -\frac{\partial(\varepsilon \cdot N_{Ba,z})}{\partial z} - \frac{\partial\left[\frac{\rho_{ap}}{f} \cdot q_{Ba}(1-\varepsilon)\right]}{\partial t} \quad (45)$$

O fluxo de bário total na direção z apresenta uma componente de dispersão e uma componente de convecção, e é expresso pela Equação (46):

$$N_{Ba,z} = -D_{ax,z} \frac{dC_{b,Ba}}{dz} + C_{b,Ba} \cdot u_i \quad (46)$$

onde  $D_{ax,z}$  representa a coeficiente de dispersão axial na direção z, a qual pode ser estimada pela correlação empírica (MOWLA; KARIMI; SALEHI, 2013) descrita pela Equação (47), e  $u_i$  é a velocidade intersticial leito (Equação (48));

$$\frac{D_{ax,z}}{u_i d_p} = \frac{20}{\varepsilon} \left( \frac{D_m}{u_i} \right) + \frac{1}{2} \quad (47)$$

$$u_i = \frac{Q}{A_s \cdot \varepsilon} \quad (48)$$

Onde  $d_p$  é o diâmetro equivalente de partícula,  $D_m$  é a difusividade molecular do íon metálico,  $A_s$  é a área perpendicular ao fluxo, e  $Q$  é vazão volumétrica no leito, a qual pode ser expressa pela Equação (49):

$$Q = u \cdot A_s \quad (49)$$

Sendo que  $u$  é a velocidade superficial do fluido. Substituindo a Equação (46) na Equação (45), tem-se a Equação (50):

$$\frac{\partial(C_{b,Ba} \cdot \varepsilon)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} \left[ \varepsilon \left( -D_{ax,z} \frac{\partial C_{b,Ba}}{\partial z} + C_{b,Ba} \cdot u_i \right) \right] - \frac{\partial \left[ \frac{\rho_{ap}}{f} \cdot q_{Ba} (1-\varepsilon) \right]}{\partial t} \quad (50)$$

Levando em consideração as hipóteses propostas de que não há mudanças nas propriedades físicas e que a velocidade do fluido é constante no interior do leito, obtém a equação de conservação de massa na fase fluida proposta para a bioissorção de bário na coluna de leito fixo (Equação (51)):

$$\frac{\partial C_{b,Ba}}{\partial t} = D_{ax,z} \frac{\partial^2 C_{b,Ba}}{\partial z^2} - u_i \frac{\partial C_{b,Ba}}{\partial z} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \frac{\rho_{ap}}{f} \frac{\partial q_{Ba}}{\partial t} \quad (51)$$

### 3.3.2 Balanço de massa na fase sólida

O balanço de bário na fase sólida para a coluna de leito fixo é o mesmo apresentado na seção 3.2 para o sistema em batelada, isto é, resistência à transferência de massa interna na partícula é descrita pelo modelo de força motriz linear (LDF), representado anteriormente pela Equação (38) e o equilíbrio na interface sólido/líquido pode ser descrito por um modelo equilíbrio, como os apresentados na seção 3.1.

$$\frac{d\langle q_{Ba} \rangle}{dt} = k_p a_p \left[ q_{Ba}^* - \langle q_{Ba} \rangle \right] \quad (38)$$

Como as partículas foram aproximadas para uma esfera de diâmetro  $d_p$  (raio  $R_p$ ), tem-se (Equação (52)):

$$k_p a_p = \frac{15D_{ef,Ba}}{R_p^2} \quad (52)$$

A conservação de massa na fase fluida proposta para a bioissorção de bário na coluna de leito fixo é dada pela Equação (53):

$$\frac{\partial C_{b,Ba}}{\partial t} = D_{ax,z} \frac{\partial^2 C_{b,Ba}}{\partial z^2} - u_i \frac{\partial C_{b,Ba}}{\partial z} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \frac{\rho_{ap}}{f} \frac{d\langle q_{Ba} \rangle}{dt} \quad (53)$$

### 3.3.3 Balanço de massa de bário no filme estagnado

A transferência de massa externa à partícula ocorre de acordo com o gradiente de concentração de bário entre o seio da solução aquosa e a interface sólido-líquido. Rigorosamente, o transporte dos íons metálicos é sujeito a efeitos difusivos e convectivos ocorrendo simultaneamente em todo o volume de solução aquosa externa (MARIA, 2016). De modo a simplificar a modelagem do fenômeno, considera-se a existência de uma película hipotética ao redor das partículas, denominada filme, cuja espessura depende do nível de agitação do sistema. O balanço de massa no filme é dado pela Equação (54).

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Acúmulo de} \\ \text{Ba no filme} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{Interface com} \\ \text{a fase fluida} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{Adsorção na} \\ \text{partícula} \end{array} \right] \quad (54)$$

A Equação (52) pode ser reescrita como (Equação (55)):

$$\frac{dC_{f,Ba}}{dt} = k_f a_p [C_{b,Ba} - C_{f,Ba}] - \frac{\rho_{ap}}{f} k_p a_p \frac{dq_{Ba}}{dt} \quad (55)$$

Adotando-se a hipótese de filme estagnado, obtém-se a igualdade fluxos convectivo e difusivo, e Equação (55) é reduzida a Equação (56):

$$k_f a_p [C_{b,Ba} - C_{f,Ba}] = \frac{\rho_{ap}}{f} k_p a_p \frac{dq_{Ba}}{dt} \quad (56)$$

Onde  $k_f$  é coeficiente de transferência de massa no filme. O balanço na fase líquida é dado pela Equação (57):

$$\frac{\partial C_{b,Ba}}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C_{b,Ba}}{\partial z^2} - u_i \frac{\partial C_{b,Ba}}{\partial z} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} k_f a_p [C_{b,Ba} - C_{f,Ba}] \quad (57)$$

Quando a agitação em torno da partícula é suficientemente intensa, a espessura da camada limite do filme torna-se desprezível, de modo que a etapa limitante do processo passa a ser apenas resistência à transferência de massa interna na partícula.

### 3.3.4 Abordagem pseudo-homogênea

Modelos de transferência de massa são frequentemente utilizados para prever o comportamento dinâmico de um sistema de adsorção em leito fixo. Essa previsão de comportamento é, de modo geral, feita através da resolução simultânea de uma série de equações parciais, as quais descrevem as variações no tempo e no espaço. Dependendo do modelo, a simulação numérica torna-se complexa e demanda de tempo computacional o que pode ser proibitiva para aplicação em tempo real. Por esse motivo, nas últimas décadas, diversos autores (SIRCAR; HUFTON, 2000; AUTHAYANUN et al. 2008; GHOLAMI; TALAIE, 2009; Khalighi et al., 2012; SHAFEEYAN, DAUD; SHAMIRI 2014; AGUILER; ORTIZ, 2016) têm procurado por simplificações do modelo, visando reduzir a demanda computacional e facilitar estudos de otimização.

A abordagem pseudo-homogênea é uma forma de simplificar modelos nos quais a variação de concentração na partícula não é função de coordenadas espaciais. Segundo Shafeeyan, Daud e Shamiri (2014), nestes casos, a demanda computacional é reduzida, aumentando a aplicabilidade prática do modelo sem que a precisão do mesmo seja significativamente reduzida. O modelo LDF, apresentado na seção 3.2, é frequentemente utilizado (GHOLAMI; TALAIE, 2009; SHAFEEYAN, DAUD; SHAMIRI,2014) neste tipo de abordagem, utilizando-se um coeficiente de transferência de massa global, o qual engloba as possíveis resistências existentes no sistema (no filme, no macro e no microporo). Desse modo, o modelo proposto neste estudo pode ser simplificado e expresso pelas Equações (58), (59), e (60):

$$\frac{\partial C_{b,Ba}}{\partial t} = D_{ax,z} \frac{\partial^2 C_{b,Ba}}{\partial z^2} - u_i \frac{\partial C_{b,Ba}}{\partial z} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \frac{\rho_{ap}}{f} \frac{d\langle q_{Ba} \rangle}{dt} \quad (58)$$

$$\frac{d\langle q_{Ba} \rangle}{dt} = K_G a_p \left[ q_{Ba}^* - \langle q_{Ba} \rangle \right] \quad (59)$$

$$q_{Ba}^* = q_{Ba,máx} \frac{k_L \cdot C_{b,Ba}}{1 + k_L \cdot C_{b,Ba}} \quad (60)$$

Onde  $C_{b,Ba}$  é a concentração de bário na fase líquida,  $\langle q_{Ba} \rangle$ , a concentração média de bário na fase sólida,  $q_{Ba}^*$ , é a concentração de bário na fase sólida em equilíbrio com a concentração de bário na fase fluida. O termo  $K_G$  corresponde ao coeficiente global de transferência de massa, o qual poder ser estabelecido através de correlações estabelecidas na literatura (Tabela 4) ou através de otimização numérica a partir do perfil da curva de ruptura.

Tabela 4. Correlações para determinação  $K_G$ .

Correlação	Referência
$\frac{1}{K_G} = \frac{R_p q_0}{3k_f C_0} + \frac{R_p^2 q_0}{15\varepsilon_p D_p C_0} + \frac{R_p^2}{15D_\mu}$	Faroq e Ruthven (1990)
$\frac{1}{K_G} = \varepsilon_p \frac{15D_p}{R_p^2} + \frac{Bi}{Bi+1}$	Khalighi et al. (2012)
$\frac{1}{K_G} = \frac{R_p q_0 \rho_{ap}}{3k_f C_0 \varepsilon_b} + \frac{R_p^2 q_0 \rho_{ap}}{15\varepsilon_p D_{ef} C_0 \varepsilon_b}$	Aguilera e Ortiz (2016)

Fonte: a autora.

### 3.3.5 Condições iniciais e de contorno

De acordo com o modelo proposto na Equação (58), a concentração de bário na fase líquida,  $C_{b,Ba}$ , é função da posição axial  $z$  e do tempo  $t$ . No início do processo, no tempo zero, não há presença de bário na coluna. A condição inicial para o leito é expressa em (Equação (61)):

$$t = 0; C_{b,Ba} = 0 \quad (61)$$

Na entrada do reator, foi proposta a condição de Dirichlet, isto é, na entrada da coluna, a condição de contorno assume um valor prescrito, neste caso, igual a concentração de alimentação (Equação (62)):

$$z = 0; C_{b,Ba} = C_{E,Ba} \quad (62)$$

Na saída da coluna, com o término do leito catalítico, não ocorre mais adsorção. Sendo assim, não há mais variação da concentração dos componentes, por isso assume-se a condição de continuidade (Equação (63)):

$$z = L; \frac{\partial C_{b,Ba}}{\partial z} = 0 \quad (63)$$

Na fase sólida, com o emprego do modelo LDF, a concentração de bário na partícula, passa ser função apenas do tempo, independentemente da posição. A condição inicial empregada para descrever o modelo para fase sólida proposto é que no tempo zero a concentração na fase sólida é igual a zero para a adsorção (Equação (64)):

$$t = 0; \langle q_{Ba} \rangle = 0 \quad (64)$$

### 3.4 SOLUÇÃO NUMÉRICA E COMPUTACIONAL

No presente estudo, os ajustes dos modelos de equilíbrio de Langmuir (Equação (7)) e de Freundlich (Equação (8)) foram feitos através de regressão não-linear, utilizando o software OriginPro 8. Este software usa o algoritmo Levenberg-Marquardt (L-M) — algoritmo, que combina o método de Gauss-Newton e o método de descida mais íngreme — para ajustar os valores dos parâmetros no procedimento iterativo.

Os coeficientes de seletividade, obtidos pelo ajuste de equilíbrio pela Lei de Ação das Massas, e o parâmetro  $k_p, a_p$  foram estimados através do software MATLAB 2015a, pela função interna FMINCON, função usada para otimização não-linear. A FMINCON usa método de programação quadrática sequencial (SQP). Neste método, a função resolve um subproblema de programação quadrática (QP) em cada iteração.

Para os ensaios cinéticos em batelada, a Equação (36), juntamente com a condição inicial (Equação (40)) foi resolvida em MATLAB 2013a usando a função interna ODE45, a qual utiliza o método de Runge-Kutta de quarta e de quinta ordem.

Para a simulação numérica do modelo proposto para biossorção de bário em coluna de leito fixo, as Equações (58), (59) e (60), bem como as condições de contorno propostas (Equações (61)-(64)), foram discretizadas pelo método das diferenças finitas, com formulação completamente implícita. Os sistemas lineares foram resolvidos utilizando a função TDMA e o algoritmo computacional foi implementado em MATLAB 2013a.



### 3.4.1 Definição da malha, tipo de formulação e discretizações

O espaçamento da malha para o espaço, na direção axial  $z$ , é uniforme e igual a  $\Delta z$ , o qual é calculado a partir da Equação (65):

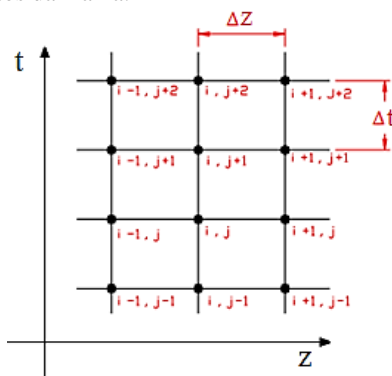
$$\Delta z = \frac{L}{nz} \quad (65)$$

onde  $nz$  é número de pontos discretos no espaço e  $L$  é comprimento da coluna. O espaçamento da malha para o tempo é uniforme e igual a  $\Delta t$ , o qual é calculado a partir da Equação (66):

$$\Delta t = \frac{t_{máx}}{nt} \quad (66)$$

onde  $nt$  é número de pontos discretos no tempo e  $t_{máx}$  é tempo máximo de simulação estipulado, no caso, o tempo de operação da coluna. Na Figura 8, os pontos da malha são identificados pelo índice  $i$ , variando de 1 a  $nz$ , para o espaço e pelo índice  $j$ , variando de 1 a  $nt$ , para o tempo.

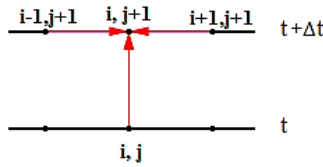
Figura 8. Pontos discretos da malha.



Fonte: a autora.

Na formulação totalmente implícita, a concentração em determinado ponto  $i$  da coluna em  $t+\Delta t$  é avaliado em relação ao ponto  $i$  em  $t$ , e aos pontos  $i-1$  e  $i+1$  em  $t+\Delta t$ , conforme ilustrado na Figura 9. Isso gera um sistema de equações acopladas que devem ser resolvidas simultaneamente.

Figura 9. Malha totalmente implícita.



Fonte: a autora.

O termo transiente do leito foi discretizado utilizando diferenças finitas progressivas (Equação (67)):

$$\frac{\partial C_{b,Ba}}{\partial t} = \frac{\partial C_{b,Ba}^{j+1} - C_{b,Ba}^j}{\Delta t} \quad (67)$$

O termo convectivo do leito foi discretizado utilizando diferenças finitas progressivas (Equação (68)):

$$\frac{\partial C_{b,Ba}}{\partial t} = \frac{\partial C_{b,Ba}^{(j+1)} - C_{b,Ba}^{(j+1)}}{\Delta z} \quad (68)$$

O termo difusivo do leito foi discretizado utilizando diferenças finitas centradas para derivada segunda (Equação (69)):

$$\frac{\partial^2 C_{b,Ba}}{\partial z^2} = \frac{C_{b,Ba}^{(j+1)} - 2C_{b,Ba}^{(j+1)} + C_{b,Ba}^{(j+1)}}{\Delta z^2} \quad (69)$$

Substituindo as Equações (67), (68) e (69) na Equação (58) e rearranjando os termos, obtém-se (Equação (70)):

$$C_{b,Ba}^{(j+1)} = C_{b,Ba}^{(j)} - \frac{D_{ax} \cdot \Delta t}{\Delta z^2} \left( C_{b,Ba}^{(j+1)} - 2C_{b,Ba}^{(j+1)} + C_{b,Ba}^{(j+1)} \right) - \frac{\Delta t}{\Delta z} \left( C_{b,Ba}^{(j+1)} - C_{b,Ba}^{(j+1)} \right) - \frac{(1-\varepsilon) \cdot \rho_{ap} \cdot \Delta t \cdot k_p \cdot a_p}{\varepsilon \cdot f} \left[ q_{Ba}^{*(j)} - \langle q_{Ba} \rangle^{(j)} \right] \quad (70)$$

O termo transiente para partícula foi discretizado por diferenças finitas progressivas (Equação (71)):

$$\frac{d\langle q_{Ba} \rangle}{dt} = \frac{\langle q_{Ba} \rangle_{(i)}^{(j+1)} - \langle q_{b,Ba} \rangle_{(i)}^{(j)}}{\Delta t} \quad (71)$$

Substituindo a Equação (71) na (59), obtém-se (Equação (72)):

$$\langle q_{Ba} \rangle_{(i)}^{(j+1)} = \langle q_{Ba} \rangle_{(i)}^{(j)} + \Delta t \cdot \mathbf{k}_p \cdot \mathbf{a}_p \left[ \mathbf{q}_{Ba(i)}^*{}^{(j)} - \langle q_{Ba} \rangle_{(i)}^{(j)} \right] \quad (72)$$

A discretização da isoterma de equilíbrio de Langmuir é dada pela Equação (73):

$$q_{Ba(i)}^* = q_{Ba,max} \frac{k_L \cdot C_{b,Ba(i)}}{1 + k_L \cdot C_{b,Ba(i)}} \quad (73)$$

Quando  $j = 1$  para todo e qualquer  $i$ , obtém-se as condições iniciais discretizadas (Equação (74) e (75)):

$$t = 0; C_{b,Ba(i)}^{(j)} = 0 \quad (74)$$

$$t = 0; \langle q_{Ba} \rangle_{(i)}^{(j)} = 0 \quad (75)$$

Na entrada da coluna, em  $i = 1$ , a condição de contorno discretizada é (Equação (76)):

$$C_{b,Ba(i)}^{(j)} = C_{b,Ba0} \quad (76)$$

Na saída da coluna, em  $i = nx$ , a condição de contorno discretizada é (Equação (77)):

$$\frac{\partial C_{b,Ba}}{\partial z} = \frac{C_{b,Ba(i+1)}^{(j+1)} - C_{b,Ba(i-1)}^{(j+1)}}{2\Delta t} = 0 \quad (77)$$

Isto implica em (Equação (78)):

$$C_{b,Ba(i+1)}^{(j+1)} = C_{b,Ba(i-1)}^{(j+1)} \quad (78)$$

### 3.4.2 Resolução dos sistemas lineares

O método TDMA (TriDiagonal Matrix Algorithm) resolve de forma direta sistemas de equações algébricas cuja matriz de coeficientes é do tipo tridiagonal. O conjunto de equações do modelo pode ser escrito na forma de matriz tridiagonal (79):

$$A_{P(i)} \cdot C_{b,Ba(i)}^{(j)} + A_{W(i)} \cdot C_{b,Ba(i-1)}^{(j+1)} + A_{E(i)} \cdot C_{b,Ba(i+1)}^{(j+1)} = S_{(i)} \quad (79)$$

De modo que os coeficientes do sistema são expressos por (80), (81), (82) e (83):

$$A_{P(i)} = 1 + u_i \frac{\Delta t}{\Delta z} + 2D_{ax,z} \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \quad (80)$$

$$A_{E(i)} = -\frac{D_{ax,z} \Delta t}{\Delta z^2} \quad (81)$$

$$A_{W(i)} = -u_i \frac{\Delta t}{\Delta z} - D_{ax,z} \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \quad (82)$$

$$S_{(i)} = C_{b,Ba(i)}^{(j)} - \Delta t \cdot k_p \cdot a_p - [q_{Ba(i)}^* \cdot \langle q_{Ba} \rangle_{(i)}^{(j)}] \quad (83)$$

O cálculo das concentrações no leito foi realizado percorrendo as linhas da malha, de maneira iterativa. Para cada coluna da malha resolveu-se um sistema pelo método TDMA. Através da Equação (78), tem-se as equações para os pontos internos. Os valores nas fronteiras da coluna foram analisados separadamente, adaptando os coeficientes  $A_P$ ,  $A_E$ ,  $A_W$  e  $S$  às condições de contorno. Na entrada da coluna, em  $i = 1$ , com a condição de contorno  $C_{b,Ba(i)}^{(j)} = C_{b,Ba0}$ , obtém-se (84), (85), (86) e (87):

$$A_{P(1)} = 1 \quad (84)$$

$$A_{E(1)} = 0 \quad (85)$$

$$A_{W(1)} = 0 \quad (86)$$

$$S_{(1)} = C_{b,Ba0} \quad (87)$$

Na saída da coluna, em  $i = nx$ , aplica-se condição de contorno  $C_{b,Ba(i+1)}^{(j+1)} = C_{b,Ba(i-1)}^{(j+1)}$  na Equação (70), obtém-se (88):

$$C_{b,Ba(i)}^{(j+1)} = C_{b,Ba(i)}^{(j)} - \frac{D_{ax,z} \cdot \Delta t}{\Delta z^2} \left( -2C_{b,Ba(i)}^{(j+1)} + 2C_{b,Ba(i-1)}^{(j+1)} \right) - \frac{\Delta t}{\Delta z} \left( C_{b,Ba(i)}^{(j+1)} - C_{b,Ba(i-1)}^{(j+1)} \right) - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \frac{\rho_{ap}}{f} \Delta t \cdot k_p \cdot a_p \left[ q_{Ba(i)}^{*(j)} - \langle q_{Ba} \rangle_{(i)}^{(j)} \right] \quad (88)$$

Rearranjando os termos na forma da Equação (79), obtém-se os coeficientes (89), (90), (91) e (92):

$$A_{P(nz)} = 1 + u_i \frac{\Delta t}{\Delta z} + 2D_{ax,z} \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \quad (89)$$

$$A_{E(nz)} = 0 \quad (90)$$

$$A_{W(nz)} = -u_i \frac{\Delta t}{\Delta z} - 2D_{ax,z} \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \quad (91)$$

$$S_{(nz)} = C_{b,Ba(nz)}^{(j)} - \Delta t \cdot k_p \cdot a_p - [q_{Ba(nz)}^{*(j)} - \langle q_{Ba} \rangle_{(nz)}^{(j)}] \quad (92)$$

Deste modo, é possível criar relações recursivas expressas no sistema de equações (93):

$$\begin{cases} C_{b,Ba(i)} = P_i \cdot C_{b,Ba(i+1)} + Q_i \\ C_{b,Ba(i-1)} = P_{(i-1)} \cdot C_{b,Ba(i)} + Q_{(i-1)} \end{cases} \quad (93)$$

Onde  $P_i$  (94) e  $Q_i$  (95) são os coeficientes do método TDMA.

$$P_i = \frac{A_{E(i)}}{A_{P(i)} - A_{W(i)} \cdot P_{(i-1)}} \quad (94)$$

$$Q_{(i)} = \frac{S_{(i)} - A_{W(i)} \cdot Q_{(i-1)}}{A_P - A_{W(i)} \cdot P_{(i-1)}} \quad (95)$$

O algoritmo para aplicação do método TDMA consiste em: a) calcular  $P1$  e  $Q1$  aplicando os coeficientes obtidos com a condição de contorno de entrada; b) usando um ciclo progressivo, calcular  $P_i$  e  $Q_i$  para  $i = 2$  até  $i = nx$ ; c) resolver  $C_{b, Ba_{nx}}$  utilizando os coeficientes obtidos com a condição de contorno de saída; d) calcular as variáveis para os pontos  $i = nx-1$  até  $i = 1$ .

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais foram realizados no LabMASSA – Laboratório de Transferência de Massa, e os procedimentos numéricos, no LabSIN – Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos, localizados no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal de Santa Catarina - Brasil.

### 4.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES E MATERIAIS UTILIZADOS

#### 4.1.1 Preparo das soluções

As soluções de bário foram preparadas através da dissolução de determinada quantidade de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (99%, Vetec) em água ultrapura. Soluções 0,5 M de  $\text{MgCl}_2$  e  $\text{CaCl}_2$  foram utilizadas para a conversão da biomassa através da dissolução de determinada quantidade dos respectivos sais em água deionizada. Quando necessário, o ajuste de pH foi realizado com soluções 0,1 M de HCl (37%, Química Moderna), 0,1 M NaOH (Química Moderna) 1 M  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Vetec).

#### 4.1.2 Limpeza dos materiais utilizados

O procedimento de limpeza das vidrarias e dos materiais de polietileno (filtros, béqueres, tubos Falcon, seringas, etc.) consistiu em: enxague com água da torneira, imersão em  $\text{HNO}_3$  20% (durante 24 h), enxague com água deionizada, enxague com água ultrapura e secagem na estufa a 45 °C.

A água ultrapura, utilizada no preparo das soluções de  $\text{Ba}^{2+}$ , das curvas padrões para leitura no espectrofotômetro de absorção atômica (AAS), processos de digestão da biomassa e na limpeza final das vidrarias, foi produzida por um sistema Millipore® (modelo Direct-Q). A água destilada foi utilizada nos processos de tratamento da biomassa e na limpeza das vidrarias.

### 4.2 DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DOS METAIS

A concentração dos íons metálicos foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica (AAS), modelos AA-6300 (Shimadzu) e HR-CS AAS ContraAA 700 (Analytik Jena AG). As condições operacionais do AAS utilizadas nas determinações dos diferentes metais analisados estão apresentadas nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5. Condições operacionais do AAS modelo AA-6300 para a análise dos diferentes metais.

<b>Metal</b>	<b>Intensidade da Corrente (A)</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b>Abertura da fenda (nm)</b>	<b>Tipo de Chama</b>	<b>Faixa utilizada (mg/L)</b>	<b>Limite de detecção (mg/L)</b>
Ba <sup>2+</sup>	16	553,6	0,2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> – N <sub>2</sub> O	1,0 – 10,0	0,4
Na <sup>+</sup>	10	330,2	0,5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> – ar	10,0 – 80,0	2,2
Ca <sup>2+</sup>	10	422,7	0,5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> – ar	0,5 – 10,0	0,3
K <sup>+</sup>	10	769,9	0,5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> – ar	0,5 – 4,0	0,2
Mg <sup>2+</sup>	10	285,2	0,2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> – ar	0,1 – 0,5	0,05

Fonte: a autora.

Tabela 6. Condições operacionais do AAS modelo HR-CS ContraA 700 para a análise dos diferentes metais.

<b>Metal</b>	<b>Intensidade da Corrente (A)</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b>Abertura da fenda (nm)</b>	<b>Tipo de Chama</b>	<b>Faixa utilizada (mg/L)</b>	<b>Limite de detecção (mg/L)</b>
Ba <sup>2+</sup>	13	553,6	0,7	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> – N <sub>2</sub> O	1,0 – 10,0	0,01
Mg <sup>2+</sup>	13	285,2	0,7	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> – ar	0,1 – 0,5	0,0002

Fonte: a autora.



Nas leituras realizadas no AAS modelo AA-6300, a correção de fundo por lâmpada de deutério foi aplicada para comprimentos de onda inferiores a 450 nm, conforme o *set-up standard* do equipamento. As leituras realizadas no AAS modelo HR-CS AAS ContrAA 700 (instrumento de alta resolução) foram realizadas no LEMA – Laboratório de Espectrometria de Massa e Atômica, no departamento de Química da UFSC.

Visando minimizar interferências de ionização nas leituras, foram incorporados diferentes aditivos às amostras: (i) solução de  $\text{La}_2\text{O}_3$  para análise de  $\text{Ca}^{2+}$  e de  $\text{Mg}^{2+}$  (1 mL  $\text{La}_2\text{O}_3$  por 10 mL de solução a analisar); (ii) KCl para análise de  $\text{Ba}^{2+}$  (1 g/L) e de  $\text{Na}^+$  (2 g/L); (iii) NaCl para análise de  $\text{K}^+$  (2,5 g/L). A resposta de ambos instrumentos foi periodicamente verificada através da leitura de soluções padrões.

### 4.3 BIOSSORVENTE

#### 4.3.1 Seleção da biomassa eficiente para remoção de bário

O potencial de remoção de bário de diferentes algas foi investigado neste estudo: Arribadas (compilado de algas), *Gracilaria birdiae* (alga vermelha), *Pelvetia canaliculata* e *Sargassum cymosum* (algas marrons), apresentadas na Figura 10.

As algas Arribadas e a alga vermelha *Gracilaria birdiae* foram adquiridas da APAFG - Associação dos Produtores de Algas de Flecheiras e Guariju, localizada no litoral do estado do Ceará, Brasil, e já faziam parte do acervo de materiais do LabMASSA. A alga marrom *Pelvetia canaliculata*, coletada na costa Norte de Portugal, foi doada pelo LSRE-Laboratório de Processos de Separação e Reação, Laboratório Associado LSRE/LCM, localizado no Departamento de Engenharia Química, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, em Portugal. A alga marrom *Sargassum cymosum*, coletada na costa Sul do Brasil, também já constava no acervo de materiais do LabMASSA.

Inicialmente, para remover o excesso de sais e areia, as algas foram lavadas com água deionizada. Posteriormente as algas foram secas ao sol, seguindo-se de uma secagem em estufa a 45 °C por um período de 24 h para remoção do excesso de umidade. Em seguida, as algas secas foram trituradas em moinhos TECNAL TE-648, obtendo-se partículas com o tamanho entre 0,5 e 1 cm (placas finas), as quais foram armazenadas até a utilização. Esses materiais foram designados como algas brutas (Figura 11).

Figura 10. Seleção da biomassa eficiente para remoção de bário: (a) Arribadas, (b) *Gracilaria birdiae*, (c) *Pelvetia canaliculata* e (d) *Sargassum cymosum*.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Guiry (2017).

No procedimento de escaneamento das algas, 1 g/L de cada biomassa, foi adicionado em frascos Erlenmeyer contendo 50 mL de solução de bário de concentração inicial de 100 mg/L, e pH inicial 5,29. Os experimentos foram realizados em duplicata, em um banho orbital (Dubnoff Tecnal – TE-0532), sob agitação constante de 130 rpm e temperatura de 26 °C, durante um período de 24 h. Não foi realizado ajuste de pH durante o experimento. As amostras coletadas foram filtradas com membranas de acetato celulose e a concentração residual de bário presente foi analisada por AAS.

Figura 11. Algas brutas: (a) *Arribadas*, (b) *Gracilaria birdiae*, (c) *Pelvetia canaliculata* e (d) *Sargassum cymosum*.



Fonte: a autora.

### 4.3.2 Tratamentos de modificação de superfície do bioissorvente

#### 4.3.2.1 Biomassa em forma iônica

A alga bruta foi convertida em sua forma iônica de cálcio por imersão de 40 g da biomassa bruta, respectivamente, em 4 L de solução de 0,5 M de  $\text{CaCl}_2$  por 2 ciclos de 12 h sob agitação constante, com substituição da solução por uma nova a cada ciclo. Para a forma iônica de magnésio foi adotado o mesmo procedimento, porém em quantidades reduzidas de biomassa e de solução — respectivamente 10 g e 1 L. As algas saturadas com cálcio, bem como as com magnésio, foram lavadas com água destilada até a solução atingir uma condutividade baixa ( $\sim 15 \mu\text{S}$ ). Posteriormente, as algas foram secas a  $45^\circ\text{C}$  durante 24 h e armazenadas até a utilização. A alga tratada, respectivamente, com cálcio e magnésio foram designadas alga-Ca e alga-Mg. Os resultados para alga-Mg encontram-se no Anexo 1 deste trabalho.

#### 4.3.2.2 Protonação da biomassa

A alga bruta foi convertida em sua forma protonada, por imersão de 40 g de biomassa bruta em 4 L de solução de 0,2 M de  $\text{HNO}_3$  (65%, Química Moderna), por 2 ciclos de 3 h sob agitação constante, com substituição da solução por uma nova a cada ciclo. A alga protonada foi lavada com água destilada até alcançar uma solução de  $\text{pH} \sim 4$ . Posteriormente, a alga foi seca a  $45^\circ\text{C}$  durante 24 h e armazenada até a utilização. A alga protonada foi denominada alga-H. O tratamento ácido foi realizado em duplicata, sendo que uma fração da alga protonada obtida foi, posteriormente, convertida em sua forma iônica saturada com cálcio, de acordo com o procedimento adotado na seção 4.3.2.1, sendo designada alga-H.Ca

#### 4.3.3 Digestão da biomassa

A quantidade total de íons metálicos leves ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) na biomassa e nas formas iônicas (alga-Ca e alga-H.Ca), foi determinada através da digestão de 1,5 g de biomassa em 5,0 mL de água miliQ, 4,0 mL de  $\text{HNO}_3$  (65%, Química Moderna) e 12,0 mL de  $\text{HCl}$  (37%, Química Moderna). As amostras foram aquecidas a  $140^\circ\text{C}$  durante 2 h. Posteriormente, as amostras foram deixadas em repouso até atingir a temperatura ambiente, filtradas por membranas de acetato de celulose e analisadas por AAS. O procedimento foi realizado em duplicata para todas as formas de biomassa avaliadas. A Figura 12 apresenta o sistema digestor utilizado (VELP Scientifica, Eco 6 Thermoreactor).

Figura 12. Digestor de amostras.



Fonte: a autora.

#### 4.3.4 Espectroscopia FTIR

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) possibilita analisar qualitativamente os grupos funcionais presentes na estrutura celular da biomassa, através da medição da energia absorvida para a vibração de cada uma das ligações químicas presentes no material. A análise de FTIR (IR-21, Shimadzu) foi realizada para a alga *Pelvetia canaliculata* bruta utilizando pastilhas de KBr. Esta análise foi realizada no LCP – Laboratório de Controle de Processos, localizado no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos – EQA, da Universidade Federal de Santa Catarina.

#### 4.4 ENSAIOS DE BIODISSORÇÃO EM SISTEMA FECHADO

##### 4.4.1 Estudos cinéticos dos sistemas $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{H}^+/\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+/\text{Ba}^{2+}$ e $\text{H}^+/\text{Ba}^{2+}$ em batelada

Os ensaios cinéticos com as algas bruta (sistema  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{H}^+/\text{Ba}^{2+}$ ), alga-Ca e alga-H.Ca (sistema  $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+/\text{Ba}^{2+}$ ), e alga-H (sistema  $\text{H}^+/\text{Ba}^{2+}$ ) foram realizados em frascos Erlenmeyer de 100 mL contendo 50 ml de solução de  $\text{Ba}^{2+}$  (~ 200 mg/L) e 0,05 g de biomassa. Os experimentos foram realizados em um banho orbital (Dubnoff Tecnal – TE-0532), sob agitação constante de 130 rpm e temperatura de 26 °C. As amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-definidos. Os valores de pH inicial da solução (5,30) e os finais de cada experimento foram registrados. Não foi realizado ajuste de pH no decorrer deste procedimento. O ensaio cinético com alga-H também foi realizado em um reator agitado de 5 litros contendo 4 L de solução de  $\text{Ba}^{2+}$  (~ 200 mg/L) e 4 g de biomassa. As amostras foram coletadas em intervalos de tempo determinados (2, 5, 10, 20, 40, 60, 120, 240 e 480 min). O pH da solução inicial (5,3) foi registrado, sendo realizado ajuste de pH no decorrer do procedimento para mantê-lo igual a 6.

Todas as amostras foram filtradas por membranas de acetato celulose e analisadas por AAS. O modelo matemático descrito no item 3.2 foi aplicado para ajustar os dados experimentais obtidos nos ensaios cinéticos das algas bruta, alga-Ca.

#### 4.4.2 Estudos de equilíbrio em batelada

Os ensaios de equilíbrio com as algas bruta, alga-Ca e alga-H.Ca foram realizados em frascos Erlenmeyer de 100 mL contendo 50 ml de solução de  $Ba^{2+}$  em diferentes concentrações (5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200 e 300 mg/L) e 0,05 g de biomassa. Os experimentos foram realizados em duplicata, em um banho orbital (Dubnoff Tecnal – TE-0532), sob agitação constante de 130 rpm e temperatura de 26 °C. As amostras foram coletadas após um período de 24 h, de modo a garantir o equilíbrio do sistema. Os valores de pH das soluções iniciais e finais de cada experimento foram registrados. Não foi realizado ajuste de pH no decorrer do procedimento. As amostras foram filtradas por membranas de acetato de celulose e analisadas por AAS. Os modelos descritos no item 3.1 foram aplicados para ajustar os dados experimentais obtidos nos ensaios de equilíbrio.

#### 4.4.3 Ensaio em coluna de leito fixo

A biossorção de íons  $Ba^{2+}$  pela alga nas formas bruta e alga-H.Ca em regime contínuo foi realizada em uma coluna de vidro de borossilicato (Kimble & Chase - Chromaflex), de 2,5 cm de diâmetro interno e altura de 30 cm. A coluna é equipada com dois filtros, localizado na parte superior e na parte inferior da coluna, evitando a perda da biomassa pelas extremidades. A entrada e a saída da coluna possuem válvulas de três vias, as quais possibilitam o direcionamento do fluxo, bem como a eliminação de bolhas de ar que eventualmente se formam dentro das tubulações.

A alimentação da coluna foi feita através de uma bomba peristáltica (Gilson Minipuls 3) ligada à válvula inferior ou superior da coluna, de acordo com o sentido do fluxo escolhido. As amostras foram coletadas através de um amostrador automático (Gilson FC 204 Fraction Collector), o qual permitia a obtenção das amostras em intervalos de tempo pré-definidos. O pH das amostras coletadas foi monitorado de modo não contínuo através de um pHmetro. Durante todas as etapas do experimento, a vazão na saída da coluna foi controlada periodicamente com uma proveta e um cronômetro. A Figura 13 mostra as instalações experimentais utilizadas na realização dos ensaios em coluna de leito fixo.

Figura 13. Sistema de adsorção em leito fixo.



Fonte: a autora.

Inicialmente, a biomassa foi colocada em um kitassato de 1000 mL com água destilada e submetidos a vácuo por 2 h para remoção do ar presente no interior das partículas. Em seguida, a coluna foi cuidadosamente empacotada com a alga úmida, de modo a evitar a formação de bolhas de ar no leito. Na coluna com alga bruta, foram utilizados 15 g de biomassa (base seca) para o empacotamento da coluna, obtendo-se uma altura de leito de 25 cm. No sistema com alga-H.Ca, foram utilizados 31,1 g da alga-H.Ca (em base seca), e a altura do leito obtida foi de 23,5 cm. Para remover possíveis compostos lixiviáveis antes do início da experiência, água destilada foi bombeada através do leito em fluxo ascendente, durante um período de 5 h para alga bruta e 2 h para alga-H.Ca, a vazão volumétrica de 3 mL/min. Após esse processo inicial, e mantendo a alimentação em fluxo ascendente e a vazão em 3 mL/min, a coluna passou a ser alimentada com a solução de  $Ba^{2+}$  (~ 200 mg/L), iniciando a etapa de saturação. As amostras foram coletadas em intervalos pré-determinados com auxílio de um coletor automático programável. Para alga bruta foi realizado apenas um ciclo, e o experimento foi finalizado após a etapa de dessorção. Para alga-H.Ca foram realizados dois ciclos: o primeiro foi conduzido até atingir-se a exaustão da coluna, e o segundo, até o tempo de ruptura do bário, o qual foi estipulado de acordo com o limite de descarte determinado pelo CONAMA (5 mg de Ba total/L). O modelo apresentado na seção 3.3 foi utilizado para ajustar os pontos experimentais da etapa de saturação da alga-H.Ca.

Para a coluna empacotada com a alga-H.Ca, foram realizados os processos de eluição e regeneração do biossorvente. A eluição da coluna foi feita com solução 1,0 M de HCl, em fluxo descendente, à vazão volumétrica de 6 mL/min. As amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-definidos até que a concentração de  $Ba^{2+}$  lida no AAS tendesse a zero. Finalizada a eluição, água destilada foi bombeada novamente para a coluna para remoção do excesso de  $H^+$  presente no interior da coluna. Em seguida, iniciou-se a etapa de regeneração do biossorvente com uma solução 0,1 M de  $CaCl_2$ , a pH 8, a vazão de 6 mL/min, fluxo ascendente e em circuito de recirculação até que a solução na saída da coluna atingisse pH 4. O ajuste de pH da solução de recirculação foi realizado com 1,0 M  $Ca(OH)_2$ . Após a etapa de regeneração, água destilada foi mais uma vez injetada na coluna com o objetivo de remover o excesso  $Ca^{2+}$  presente no interior da coluna. Para isso foi analisada a condutividade da solução de saída da coluna. Após este procedimento, teve início o segundo ciclo.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SELEÇÃO DA BIOMASSA EFICIENTE PARA REMOÇÃO DE BÁRIO

Para identificar a biomassa eficiente para remoção de bário, a concentração de Ba foi medida após 24 h em um sistema de lotes contendo diferentes espécies de algas marinhas bruta. Foram avaliadas as algas *Arribadas* (compilado de algas), *Gracilaria birdiae* (alga vermelha), *Pelvetia canaliculata* e *Sargassum cymosum* (algas marrons). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Escaneamento das algas *Arribadas*, *Gracilaria birdiae*, *Pelvetia canaliculata* e *Sargassum cymosum* na remoção de bário. Condições experimentais:  $[Ba^{2+}]_0 \approx 100$  mg/L;  $[B] = 1$  g/L;  $pHi \approx 5,29$ ;  $T = 26$  °C; Agitação = 130 rpm.

Amostra	$C_{final} Ba^{2+}$ em solução (mg/L)	q (mEq/g)
<i>Pelvetia canaliculata</i>	30,5 ± 0,1	1,00 ± 0,01
<i>Gracilaria birdiae</i>	68,4 ± 5,3	0,45 ± 0,08
<i>Sargassum cymosum</i>	43,6 ± 3,6	0,82 ± 0,06
Arribadas	50,2 ± 1,6	0,73 ± 0,02

Fonte: a autora.

A eficiência de diferentes amostras de algas marinhas na remoção de bário avaliadas no teste cinético aumentou na seguinte ordem *Gracilaria birdiae* < *Arribadas* < *Sargassum cymosum* < *Pelvetia canaliculata* bruta com porcentagens de remoção de 31, 50, 56 e 69% respectivamente. Como demonstrado pelos ensaios realizados, as algas marrons (*Pelvetia canaliculata* e *Sargassum cymosum*) foram as que apresentaram maior capacidade de biossorção. Isso se deve principalmente ao elevado conteúdo de alginato presente na parede celular dessas algas, constituído por ácidos manurônico e gularônico (HOEK; MANN; JAHNS, 1999). Segundo Davis, Volesky; Mucci (2003), os ácidos carboxílicos funcionam como sítios ativos para troca iônica da biossorção de metais. Já nas algas vermelhas, a capacidade de biossorção de íons está relacionada com a presença de polissacarídeos sulfatados (galactanos) nas suas estruturas (ROMERA et al., 2007; ANASTOPOULOS; KYZAS, 2015; CECHINEL et al., 2018). A menor

capacidade das algas vermelhas frente às marrons, no entanto, está relacionada mais com a quantidade de sítios ativos do que com a sua natureza.

Cechinel et al. (2018) avaliaram a aplicação das algas vermelhas *Gracilaria caudata* e *Gracilaria cervicornis* para remoção de íons de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Através de ensaios de titulação potenciométrica e digestão da biomassa, os autores obtiveram uma capacidade máxima de troca iônica de cerca de 1,3 e 1,1 mEq/g para as algas *Gracilaria caudata* e *Gracilaria cervicornis*, respectivamente. Em contrapartida, diferentes estudos (GIRARDI et al., 2014; CECHINEL et al., 2016; CARRO et al., 2015) utilizando algas marrons como *Pelvetia canaliculata*, *Laminaria hyperborea* e *Sargassum muticum*, obtiveram uma quantidade respectivas de 2,5, 2,2 e 2,6 mEq/g de grupos funcionais. Esses valores demonstram uma maior disponibilidade de grupos para remoção de íons metálicos frente as algas vermelhas.

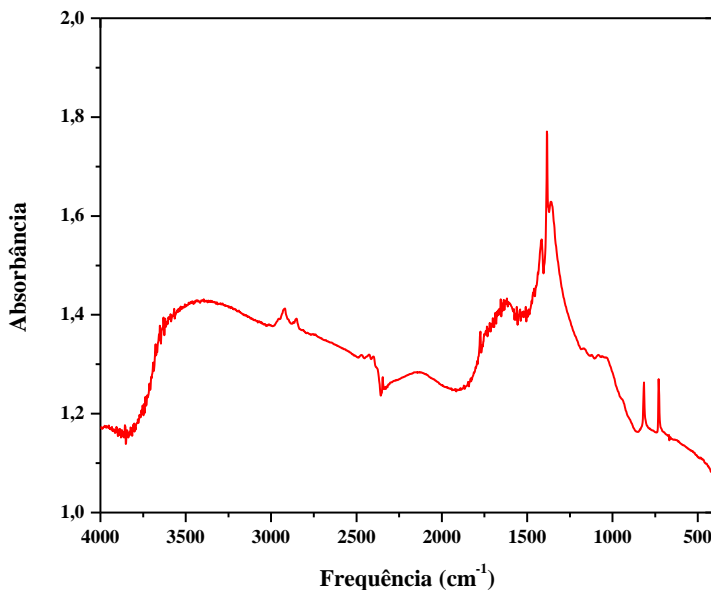
Os resultados obtidos neste ensaio preliminar indicaram a alga marrom *Pelvetia canaliculata* como o melhor bioissorvente, dentre os testados, para remoção de bário. A eficiência desta alga marrom para a remoção de íons metálicos tem sido reportada com sucesso na literatura (BHATNAGAR et al., 2012; GIRARDI et al., 2014; HACKBARTH et al., 2014a; HACKBARTH et al., 2015a; HACKBARTH et al., 2015b). Sendo assim, essa biomassa foi selecionada para ser investigada com mais detalhes para remoção de bário.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

Nesta seção serão abordados os resultados obtidos na caracterização (FTIR e digestão) e nos tratamentos realizados na biomassa alga marinha *Pelvetia canaliculata*.

### 5.2.1 Espectroscopia de FTIR

A capacidade de remoção de metais pesados por bioissorventes está associada a presença de diferentes grupos funcionais na superfície da biomassa (SUZAKI et al., 2017). Visando compreender e determinar a natureza dos grupos funcionais presentes na superfície da biomassa *Pelvetia canaliculata*, responsáveis pela ligação de bário, a análise por espectroscopia de infravermelho foi realizada. A Figura 14 mostra o espectro de infravermelho para *Pelvetia canaliculata* bruta.

Figura 14. Análise de FTIR para alga *Pelvetia canaliculata* bruta.

Fonte: a autora.

O espectro de FTIR mostra uma banda larga entre 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$  associada à hidroxila (OH) que se deve a estiramento de grupos carboxílicos e grupos amina (NH) (GIRARDI et al., 2014; HACKBARTH et al., 2014a; CECHINEL et al., 2018). A predominância de grupos hidroxílicos e carboxílicos observada neste ensaio de FTIR está de acordo com os resultados obtidos por Hackbarth et al. (2014a), na titulação potenciométrica da alga marinha *Pelvetia canaliculata*.

As bandas de absorvância em aproximadamente 1275  $\text{cm}^{-1}$  e a 1170  $\text{cm}^{-1}$  correspondem, respectivamente, ao estiramento assimétrico e simétrico, do grupo de ligação  $-\text{SO}_3$  de ácidos sulfônicos (HACKBARTH et al., 2014a). Este grupo é característico de ácidos sulfônicos de polissacarídeos, como fucoidan, na biomassa. A biomolécula base de polissacarídeo sulfatado das algas marrons pode conter de 5 a 20% de fucoidan (VILAR et al., 2012). O pico de absorvância em aproximadamente 1670  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento da dupla ligação carbono-oxigênio nos grupos carboxílicos dos componentes da parede celular da alga (BHATNAGAR et al., 2012). Os resultados obtidos nesta análise estão de acordo com a caracterização de algas marrons descritas

na literatura (VILAR et al., 2012; HACKBARTH et al., 2014a; CECHINEL et al., 2016).

### 5.2.2 Preparo do bioissorvente

Conforme mencionado anteriormente, as algas marrons são apontadas como bioissorventes altamente eficientes para a remoção de metais pesados de águas residuárias. A capacidade de bioissorção de metais pesados por algas é atribuída às propriedades físico-químicas de suas paredes celulares. Segundo Dittert et al. (2012), é possível manipular a afinidade metálica da biomassa através de diferentes pré-tratamentos físicos e químicos, os quais modificam as propriedades da superfície celular, fornecendo sítios ativos adicionais. Nesse sentido, realizar um tratamento nas algas torna-se uma alternativa interessante para aumentar a capacidade de bioissorção.

O tratamento da biomassa torna-se especialmente atrativo em processos de tratamento em larga escala em sistema contínuo: ele oferece a oportunidade de regeneração do bioissorvente após o primeiro ciclo, restaurando as propriedades de troca iônica da biomassa. Segundo Hackbarth (2014), isso pode representar uma importante redução de custos nos processos de tratamento, visto que possibilita a reutilização da biomassa em um número diferente de ciclos de adsorção, além de permitir a recuperação do metal de interesse. Por esse motivo, no presente estudo foi avaliada a capacidade da alga *Pelvetia canaliculata* em diferentes formas: bruta, saturada com cálcio (alga-Ca), protonada (alga-H) e protonada seguida de saturação com cálcio (alga-H.Ca). A Tabela 8 apresenta os tratamentos realizados com a alga *Pelvetia canaliculata* e as respectivas perdas de biomassa sofridas durante o processo.

Tabela 8. Tratamentos da alga *Pelvetia canaliculata* e respectivas perdas de biomassa durante o processo.

Tratamento	% de Perda
Cálcio	17,1
Ácido Clorídrico	31,0
Ácido + Cálcio	46,3

Fonte: a autora.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 8, nos tratamentos com ácido verificou-se perdas mais expressivas da biomassa, caracterizando um tratamento mais agressivo no material biológico. Neste processo ocorre eliminação de matéria orgânica, o que, por um lado, pode ser benéfico, principalmente tratando-se de operar em sistema contínuo com esse material, visto que reduz problemas de entupimento. Além disso, existe a possibilidade desta matéria orgânica vir a prejudicar a remoção de íons metálicos, conforme já demonstrado por Vilar et al. (2008) e Grassi, Shi e Allen (2000). Por outro lado, com o tratamento ácido pode ocorrer a destruição de alguns sítios ativos de ligação dos íons metálicos, reduzindo a capacidade de bio sorção da alga (BHATNAGAR et al., 2012).

As quantidades de metais leves ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) presentes na superfície das algas *Pelvetia canaliculata* bruta e nas formas iônicas alga-Ca e alga-H.Ca foram determinadas através da digestão da biomassa. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Elementos metálicos presentes na alga *Pelvetia canaliculata* bruta e tratada com cálcio.

Amostra	Elemento
Alga bruta	$1,07 \pm 0,05$ mEq Na/g
	$0,298 \pm 0,006$ mEq K/g
	$0,50 \pm 0,01$ mEq Ca/g
	$0,512 \pm 0,003$ mEq Mg/g
	$2,37 \pm 0,07$ mEq/g
Alga - Ca	$2,43 \pm 0,05$ mEq Ca/g
Alga - H.Ca	$2,13 \pm 0,08$ mEq Ca/g

Fonte: a autora.

A bio sorção de metais em algas marrons está associada à presença de grupos funcionais carboxílicos e sulfônicos em superfície. Hackbarth et al. (2014a), através de ensaios de titulação potenciométrica e de esterificação da biomassa, quantificaram a concentração de grupos sulfônicos,  $\sim 1,0$  mmol/g, e carboxílicos,  $\sim 1,5$  mmol/g, presentes na superfície da alga *Pelvetia canaliculata* totalizando  $\sim 2,5$  mmol – ou 2,5

mEq visto tratar-se de grupos monovalentes — de sítios ativos/g de biossorvente. Este resultado está de acordo com a quantidade total de metais leves na biomassa bruta obtida neste trabalho ( $2,37 \pm 0,07$  mEq/g) e com a quantidade de íons  $\text{Ca}^{2+}$  presentes na superfície da alga-Ca ( $2,43 \pm 0,05$  mEq/g). A digestão da alga-H.Ca resultou em total de sítios ligeiramente menor ( $2,13 \pm 0,08$ ). Conforme já mencionado, o tratamento ácido é mais agressivo à biomassa (Tabela 8), e pode ter modificado/danificado partes de sua superfície, resultando em um menor número de sítios disponíveis. Bhatnagar et al. (2012) reportaram anteriormente esse comportamento em seus estudos de biossorção de  $\text{Ni}^{2+}$  pela *Pelvetia canaliculata*. Os autores fizeram a digestão da alga nas formas iônicas saturadas com  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e nas mesmas versões, porém sofrendo um processo prévio de protonação em ciclos ácidos de período variável. O resultado foram perdas ainda mais significativas do que a apresentada neste presente estudo: 44% ( $\text{Ca}^{2+}$ ), 66% ( $\text{K}^+$ ), 74% ( $\text{Mg}^{2+}$ ) e de 78% até perda completa da biomassa ( $\text{Na}^+$ ) para algas previamente protonadas.

### 5.3 ENSAIOS CINÉTICOS DE BIOSSORÇÃO EM SISTEMA FECHADO

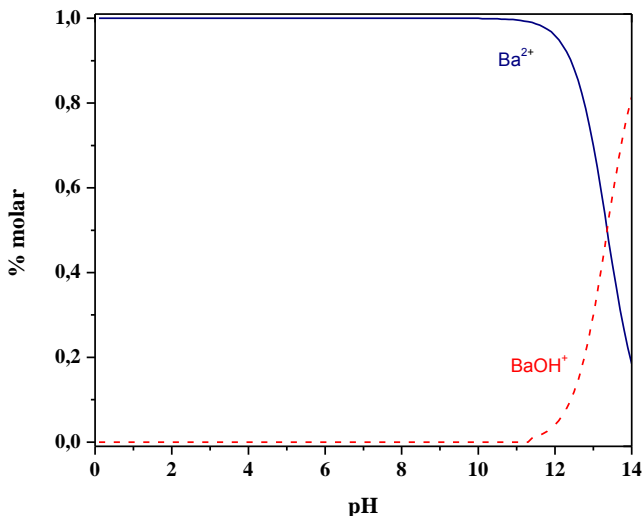
Nesta seção, apresenta-se o estudo da cinética de biossorção de  $\text{Ba}^{2+}$ , na alga *Pelvetia canaliculata* bruta, protonada e tratada com  $\text{CaCl}_2$  (alga-Ca e alga-H.Ca).

#### 5.3.1 O pH de operação

Segundo Zeraatkar et al. (2016), o pH é um dos principais parâmetros que afeta a capacidade de biossorção de metais por algas, visto que ele influencia tanto a especiação dos metais presentes na solução quanto a disponibilidade de sítios e conseqüente formação de complexo íon metálico/grupo funcional. A especiação química consiste na distribuição das diferentes espécies de um dado elemento químico numa amostra, considerando as espécies complexadas e não complexadas e a distinção entre os diferentes estados de oxidação. De acordo com Vilar (2006), o pH da solução pode influenciar significativamente a especiação iônica de alguns tipos de metais: à medida que se aumenta o pH, há uma diminuição da solubilidade dos complexos metálicos. Sendo assim, conforme o pH, diferentes espécies metálicas podem ocorrer em solução, com diferentes afinidades para os centros ativos. Com base em diagramas de especiação é possível saber quais as espécies predominantes a cada

valor de pH e sugerir um mecanismo de bioadsorção (HACKBARTH, 2014). A Figura 15 apresenta o diagrama de especiação para o bário obtido pelo software para equilíbrio de espécies químicas MINEQL+, versão 4.5.

Figura 15. Diagrama de especiação do bário.



Fonte: a autora.

Como pode ser observado na Figura 15, em pH menores que 10, a única espécie de bário em solução é  $Ba^{2+}$ , oferecendo, a princípio, uma ampla faixa de operação de pH, sem o risco de precipitação do metal. A escolha do pH de operação, no entanto, precisa levar em consideração não só a disponibilidade do metal em solução como também a disponibilidade dos sítios ativos do bioadsorvente.

Ibrahim (2011) investigou a influência do pH na bioadsorção de  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  e  $Pb^{2+}$  para quatro diferentes algas vermelhas – *Corallina mediterranea*, *Galaxaura oblongata*, *Jania rubens* e *Ptredocladia capillatae* – no intervalo de valores entre 2 e 8. Foi observado um aumento progressivo na capacidade de bioadsorção das algas concomitante ao aumento do pH, atingindo a máxima eficiência em pH igual a 5. Para valores superiores de pH (6-8), a capacidade de bioadsorção de metais diminuiu significativamente. Segundo o autor, os grupos carboxílicos, presentes na superfície da biomassa, são ácidos e, a baixos valores de pH (2-4), a elevada concentração de prótons reduz o seu grau de ionização,

diminuindo o número sítios disponíveis para aderência de metais. Por outro lado, quando o valor do pH aumenta, ocorre a desprotonação de grupos carboxílicos e de outros grupos negativamente carregados, tornando a superfície da biomassa negativamente carregada, favorecendo a bio sorção dos íons metálicos com cargas positivas. O autor também sugere que a queda da capacidade de bio sorção observada para valores de pH superiores (6-8) pode ser atribuída à formação de complexos hidroxílicos aniônicos, os quais diminuem a concentração de metais dissolvidos em solução.

Dekhil et al. (2011) observaram um comportamento similar ao avaliarem o efeito do pH sobre a bio sorção de íons de  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  pela alga marinha verde *Caulerpa racemosa*, alterando os valores de pH na faixa de 2 a 8: a capacidade máxima de bio sorção de  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  foi atingida a pH 5, apresentando valores significativamente reduzidos no restante do intervalo avaliado. Hackbarth et al. (2014a) investigaram a remoção de  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  pela alga marrom *Pelvetia canaliculata*, em faixas respectivas de pH 2 a 4 e 2 a 4,5, obtendo melhores resultados de remoção para o pH mais elevado. Dittert et al. (2011) estudaram a influência do pH na bio sorção de  $Cr^{3+}$  pela alga marrom *Laminaria digitata* para valores de pH 2,5 e 4, também atingindo maior capacidade de bio sorção com o aumento do pH da solução.

Os estudos apresentados reportam que as algas marrons geralmente apresentam maiores capacidades de remoção de metais na faixa de pH de 4 a 6. Na literatura, estudos realizados com adsorventes diferentes também apresentaram uma maior capacidade de remoção de bário dentro deste mesmo intervalo. Torab-Mostaedi et al. (2011) avaliaram o efeito do pH para remoção de  $Ba^{2+}$  utilizando perlita expandida, no intervalo de 2 a 7. De modo semelhante ao observado em algas, em pH baixos, a porcentagem de remoção é reduzida devido ao excesso de carga positiva nos sítios ativos, resultando em repulsão eletrostática entre os íons metálicos e os grupos funcionais positivamente carregados na superfície do adsorvente. Com o aumento do pH, o excesso de cargas positivas é reduzido, diminuindo a repulsão eletrostática e, conseqüentemente, aumentando a capacidade de remoção de  $Ba^{2+}$ . O pH ótimo obtido o processo foi 6. Analogamente, Ghaemi, Torab-Mostaedi e Ghannadi-Maragheh (2011) obtiverem uma maior capacidade de remoção de  $Ba^{2+}$  com dolomita em pó — um mineral composto por carbonato de cálcio e magnésio — em pH 5,5, na faixa de pH analisada (2,5 a 8,5). Em seus ensaios para remoção  $Ba^{2+}$  a partir de clinoptilolita, uma zeólita natural, Baeza-Alvarado e Olguín (2011) também utilizaram pH inferiores a 7. Sendo assim, o pH inicial de operação utilizado no presente estudo ficou

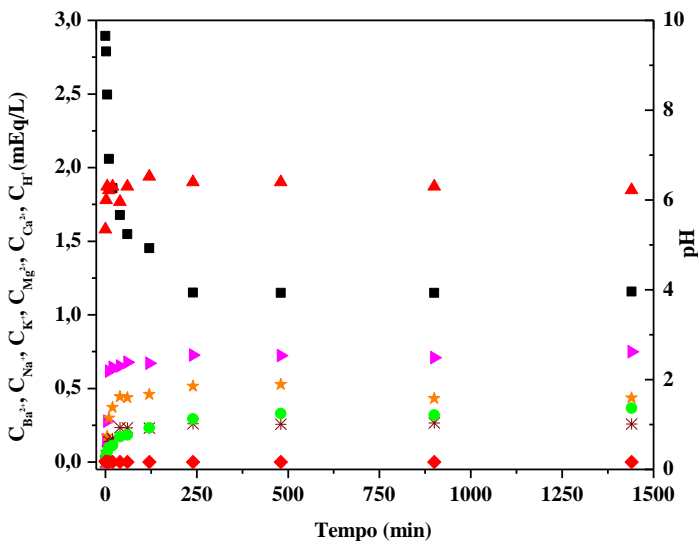


na faixa de 5-6, a qual corresponde ao pH obtido na dissolução do sal  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

### 5.3.2 Cinética de troca iônica para $\text{Ba}^{2+}$ com a alga bruta – sistema $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+/\text{Ba}^{2+}$

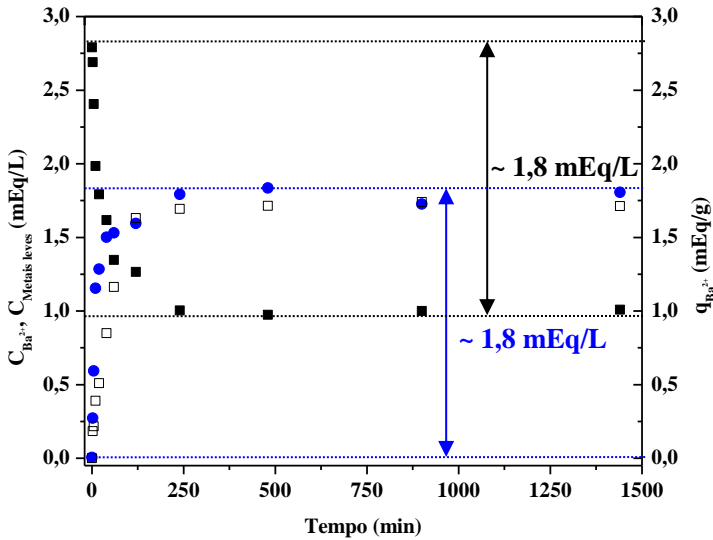
Visando avaliar o mecanismo de remoção de  $\text{Ba}^{2+}$  e estabelecer o tempo de equilíbrio para sua máxima remoção, a biossorção de bário pela alga *Pelvetia canaliculata* foi investigada como função do tempo de contato. A Figura 16 mostra os dados experimentais da cinética de troca iônica de bário ( $[\text{Ba}^{2+}]_0 = 200 \text{ mg/L} = 1,4 \text{ mmol/L} = 2,8 \text{ mEq/L}$ ), usando a alga bruta para pH inicial de 5,3. O perfil cinético de todas as espécies (prótons, sódio, cálcio, magnésio, potássio e bário) envolvidas no processo está representado nas Figuras 16 e 17.

Figura 16. Cinética com a alga *Pelvetia canaliculata* bruta. Troca iônica entre íons de  $\text{Ba}^{2+}$  (■) com os metais leves  $\text{Na}^+$  (▶),  $\text{K}^+$  (★),  $\text{Mg}^{2+}$  (\*) e  $\text{Ca}^{2+}$  (●), e com  $\text{H}^+$  (◆); pH (▲).



Fonte: a autora.

Figura 17. Cinética com a alga *Pelvetia canaliculata* bruta. Concentração de  $Ba^{2+}$  (■) e total de metais leves (●) na fase líquida; concentração de  $Ba^{2+}$  (□) na fase sólida.



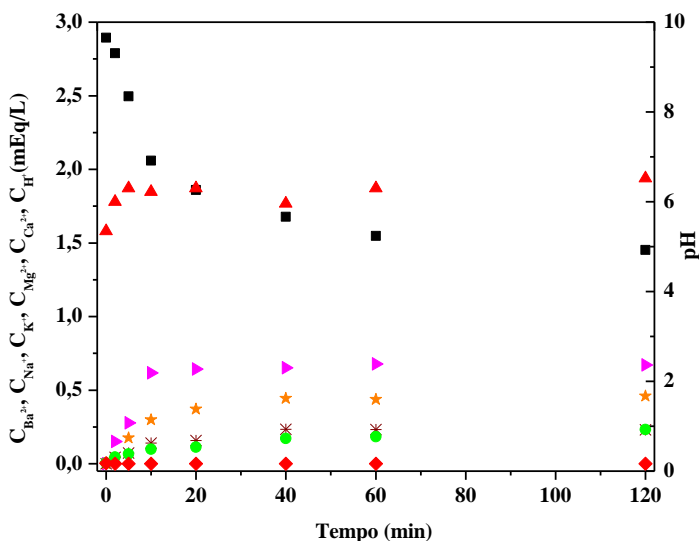
Fonte: a autora.

Como pode ser observado nas Figuras 16 e 17, a redução da concentração de  $Ba^{2+}$  em solução (1,79 mEq/L), devido à biossorção na fase sólida, é consoante ao aumento da concentração de metais leves na fase líquida ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ ) em função do tempo (1,83 mEq/L). Isto sugere a ocorrência de um processo de troca iônica entre os cátions presentes na superfície da alga e os íons  $Ba^{2+}$  presentes em solução aquosa. A troca iônica tem sido reportada (GIRARDI et al., 2014; HACKBARTH et al., 2015; MAZUR et al., 2017) como o principal mecanismo envolvido na remoção de metais pesados utilizando como biossorvente algas marinhas. O processo ocorre em uma estequiometria de 1:1 entre íons de mesma carga ( $Ba^{2+}$ :  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ ) e de 1:2 entre íons de cargas diferentes ( $Ba^{2+}$ :  $Na^+$  e  $K^+$ ).

A remoção de  $Ba^{2+}$  ocorreu mais rapidamente na fase inicial do experimento e diminuiu até atingir o equilíbrio (Figura 18). Os íons de  $Na^+$  são liberados mais rapidamente do que os demais metais leves ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ ). Isso sugere que os íons  $Na^+$  apresentam forte tendência à troca com íons  $Ba^{2+}$  em solução. Esse comportamento também foi

observado por Hackbarth et al. (2014a) em seus estudos cinéticos de remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  com a *Pelvetia canaliculata* bruta.

Figura 18. Cinética com a alga *Pelvetia canaliculata* bruta em um período de 120 min. Troca iônica entre íons de  $\text{Ba}^{2+}$  (■) com metais leves  $\text{Na}^+$  (▶),  $\text{K}^+$  (★),  $\text{Mg}^{2+}$  (\*) e  $\text{Ca}^{2+}$  (●), e com  $\text{H}^+$  (◆); pH (▲).



Fonte: a autora.

O pH obtido no final do experimento foi de 6,34, indicando que os prótons também participaram do processo de troca iônica. No entanto, como pode ser observado na Figura 15, a concentração de  $\text{H}^+$  é negligenciável, quando comparada com os metais leves, nesta faixa de pH.

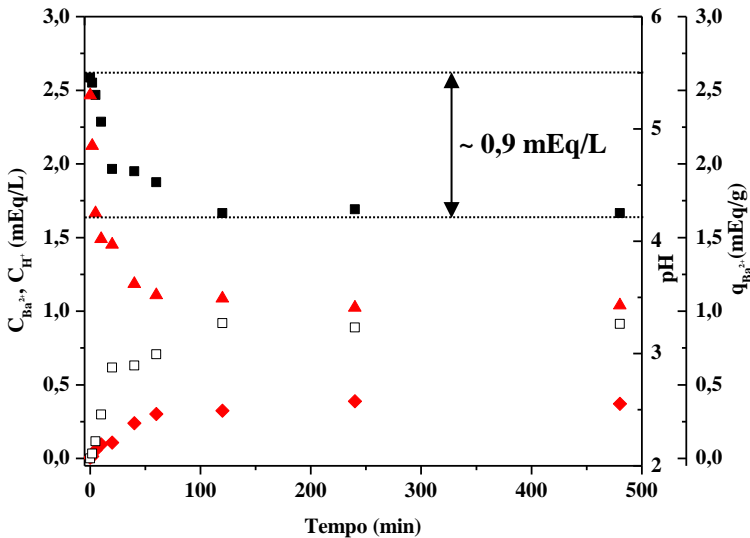
A capacidade máxima de biossorção de bário pela alga *Pelvetia canaliculata* bruta obtida neste ensaio foi 1,79 mEq/g (123 mg/g). Comparando com o resultado obtido no escaneamento preliminar das algas, apresentado na seção 5.1, foi observado um aumento da capacidade de remoção de bário. Isto pode ser justificado pelo aumento da concentração de bário na solução inicial de 100 mg/L, no escaneamento, para 200 mg/L, na cinética. De acordo com Bulgariu e Bulgariu (2016), o aumento da concentração do metal de interesse na solução inicial implica em uma maior força motriz para superar as resistências à transferência de massa entre as fases aquosa e sólida, bem como em uma maior

probabilidade de colisão entre íons metálicos e a superfície da biomassa. De acordo com os resultados obtidos na digestão da *Pelvetia canaliculata*, há um total de  $\sim 2,4$  mEq/g de sítios ativos na superfície da alga, sendo assim, mesmo a uma concentração de 200 mg  $\text{Ba}^{2+}/\text{L}$ , não ocorreu a saturação de todos os grupos funcionais disponíveis na biomassa.

### 5.3.3 Cinética de troca iônica para $\text{Ba}^{2+}$ com a alga-H – sistema $\text{H}^+/\text{Ba}^{2+}$

Inicialmente, os ensaios cinéticos utilizando a alga-H foram realizados em frascos Erlenmeyer, com concentração inicial de metal de  $\sim 200$  mg/L e pH inicial igual 5,3. Não foi realizado ajuste do pH durante o processo. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 19, onde o perfil cinético de todas as espécies (prótons e bário) envolvidas no processo está representado.

Figura 19. Cinética com a alga *Pelvetia canaliculata* na forma alga-H sem ajuste de pH:  $\text{Ba}^{2+}$  (■) e  $\text{H}^+$  (♦) fase líquida;  $\text{Ba}^{2+}$  (□) na fase sólida; pH (▲).

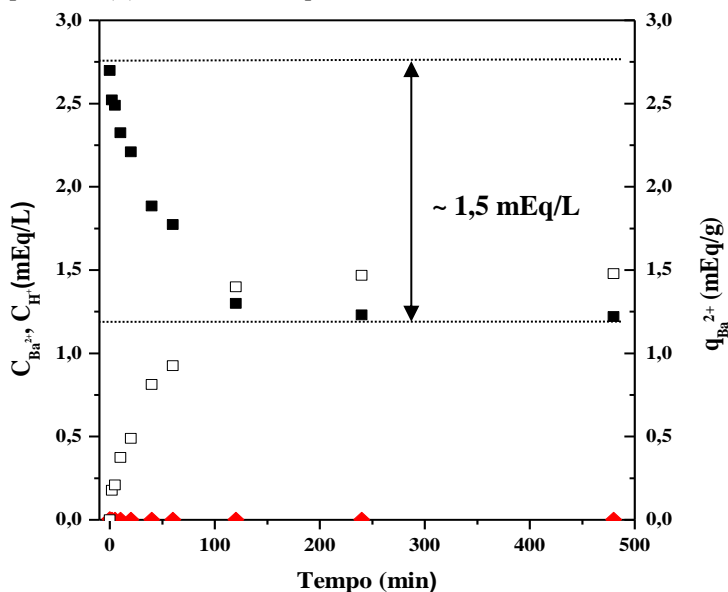


Fonte: a autora.

Os ensaios com a alga bruta e a alga-H foram realizados nas mesmas condições de operação, no entanto, a capacidade de remoção de  $\text{Ba}^{2+}$  da alga protonada foi significativamente menor, 0,92 mEq/g (63

mg/g); uma redução de 51%. Segundo Vilar, Botelho e Boaventura (2007) e Costa et al. (2010), em ensaios com algas protonadas, a troca de íons de metais com prótons diminui o pH da solução e, conseqüentemente, aumenta a concorrência entre metais e prótons. No caso da alga *Pelvetia canaliculata*, o processo de bioadsorção está associado à presença de grupos carboxílicos e sulfônicos. Conforme explicado anteriormente, a valores de pH inferiores a 4, o grau de ionização dos grupos carboxílicos é reduzido, resultando em menor disponibilidade de sítios ativos (IBRAHIM, 2011). Neste experimento, o pH das amostras chegou a 3,43, sendo assim, a concentração de prótons em solução não é mais negligenciável (Figura 19) diferentemente do que ocorreu com a alga bruta. Para verificar essa hipótese, um novo ensaio com alga-H foi realizado, em um reator agitado de 5 L, ajustando-se, manualmente, o pH em 6 durante todo o procedimento, visando garantir que todos os grupos funcionais disponíveis estariam ativos. O resultado é apresentado na Figura 20.

Figura 20. Cinética com a alga *Pelvetia canaliculata* na forma alga-H sem ajuste de pH:  $Ba^{2+}$  (■) e  $H^+$  (♦) fase líquida;  $Ba^{2+}$  (□) na fase sólida.



Fonte: a autora.

A nova capacidade máxima da alga-H obtida foi de 1,48 mEq/g (102 mg/g). Com o aumento do pH, ocorreu um aumento significativo (38%) da capacidade de remoção de  $Ba^{2+}$ , corroborando com a hipótese proposta. No entanto, apesar de a capacidade ter aumentado, ela não atingiu o valor obtido com a alga bruta. Outra possível explicação seria a espécie de tratamento que o material biológico foi submetido. Conforme visto na seção 5.2.2, o tratamento ácido é mais agressivo à biomassa, podendo ter danificado sua superfície, e, conseqüentemente, reduzindo o número de sítios disponíveis para biossorção.

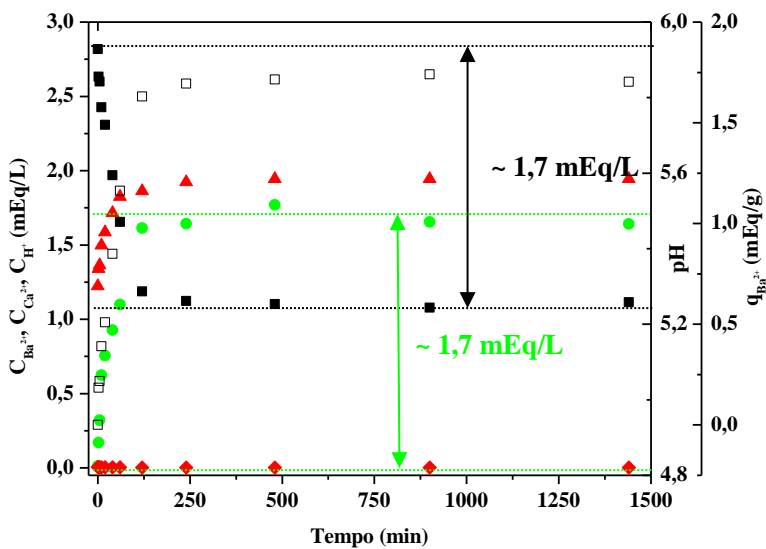
Como o aparato de coluna de leito fixo disponível para execução dos experimentos não dispunha de controlador de pH, utilizar a alga-H como biossorvente em sistema contínuo aumentaria significativamente o pH da solução, resultando no mesmo comportamento desfavorável para remoção de  $Ba^{2+}$  observado na batelada sem ajuste de pH. Sendo assim, decidiu-se por não utilizar alga protonada em ensaios em regime contínuo.

A princípio, devido à liberação mais fácil e rápida de  $Na^+$  observada no ensaio com a alga bruta e nos estudos de Hackbarth et al. (2014a), a utilização da alga em sua forma iônica saturada com  $Na^+$  apresentou-se como a opção mais vantajosa. Pozdniakova et al. (2016), no entanto, observou em seu estudo sobre a remoção de  $Zn^{2+}$  com a *Laminaria hyperborea* que as algas regeneradas com sódio (alga-Na) apresentaram um índice de deterioração física superior ao das algas regeneradas com cálcio (alga-Ca): a estrutura celular das partículas de alga-Na apresentou danos severos, os quais os autores associaram a uma possível lixiviação de alginatos, e redução da concentração de sítios ativos, conclusão obtida após o processo de digestão da biomassa. Esses fatores podem ser problemáticos para reutilização deste tipo de alga em operações em regime contínuo, com ciclos consecutivos de saturação/eluição/regeneração. Sendo assim, apesar dos resultados positivos obtidos por Hackbarth et al. (2014) para regeneração da *Pelvetia canaliculata* com sódio, optou-se por investigar a capacidade da alga saturada com cálcio neste estudo, a qual será tratada na seção 5.3.3.

### **5.3.4 Cinética de troca iônica para $Ba^{2+}$ com as algas alga-Ca e alga-H.Ca - sistema $Ca^{2+}/H^+/Ba^{2+}$**

A capacidade de biossorção de bário pela alga-Ca foi avaliada em um ensaio cinético realizado em frascos Erlenmeyer, com pH inicial igual 5,3, sem ajustes do pH durante o processo. O perfil cinético de todas as espécies envolvidas (prótons, cálcio e bário) é apresentado na Figura 21.

Figura 21. Cinética com a alga *Pelvetia canaliculata* na forma alga-Ca:  $Ba^{2+}$  (■),  $Ca^{2+}$  (●) e  $H^+$  (◆); na fase líquida;  $Ba^{2+}$  (□) na fase sólida; pH (▲).



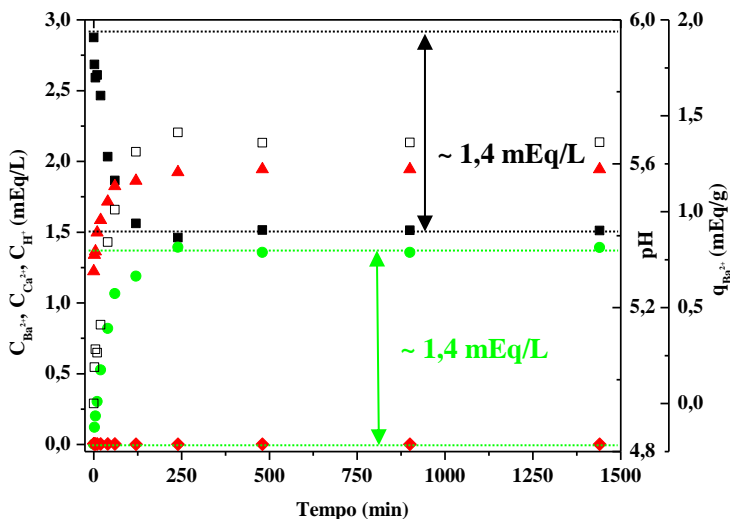
Fonte: a autora.

De acordo com Figura 21, o mecanismo envolvido no processo é o de troca iônica, o qual apresenta estequiometria de 1:1 entre os íons  $Ca^{2+}$  presentes na superfície da alga e os íons  $Ba^{2+}$  presentes em solução aquosa. O pH obtido ao final do experimento foi de 5,63, sendo assim, os prótons também foram biossorvidos no processo, porém em concentrações pouco expressivas quando comparados com os íons de bário, presentes em maior concentração. A remoção de  $Ba^{2+}$  ocorreu mais rapidamente na fase inicial do experimento (primeiros 100 min). Entre os pontos de 120 e 240 min a mudança de concentração de  $Ba^{2+}$  em solução é menos significativa do que a observada no mesmo intervalo para a alga bruta (Figura 17), e a partir dos 250 min o equilíbrio foi atingido.

A capacidade máxima de remoção de bário obtida foi de 1,70 mEq/g (117 mg/g), valor bastante próximo do obtido para alga bruta, indicando a viabilidade do tratamento com cálcio para a regeneração da biomassa em ensaios em leito fixo com reutilização do biossorvente. Antes da etapa de regeneração, no entanto, ocorre a etapa de dessorção, geralmente realizada com ácido. Como visto anteriormente, o tratamento com ácido é mais agressivo para o material biológico do que o tratamento

com cálcio. Sendo assim, a etapa de dessorção poderia levar a uma redução da capacidade de bioadsorção no segundo ciclo. Por esse motivo, visando reproduzir o processo de dessorção ácida e regeneração com cálcio em batelada, foi realizado um ensaio cinético com a *Pelvetia canaliculata* na forma de alga-H.Ca. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 22.

Figura 22. Cinética com a alga *Pelvetia canaliculata* na forma alga-Ca:  $Ba^{2+}$  (■),  $Ca^{2+}$  (●) e  $H^+$  (◆) na fase líquida;  $Ba^{2+}$  (□) na fase sólida; pH (▲).



Fonte: a autora.

A capacidade máxima de remoção de  $Ba^{2+}$  para a alga-H.Ca foi 1,36 mEq/g (93 mg/g). Comparando com o valor obtido para alga-Ca, ocorreu uma perda de capacidade de 20% ao se incorporar o tratamento ácido. Este valor também está de acordo com o obtido para a alga-H. Por se tratar de um material biológico, conforme observado anteriormente pela digestão das algas, já era esperado que os tratamentos químicos pudessem afetar a estrutura do material, resultando em possíveis perdas de capacidade.



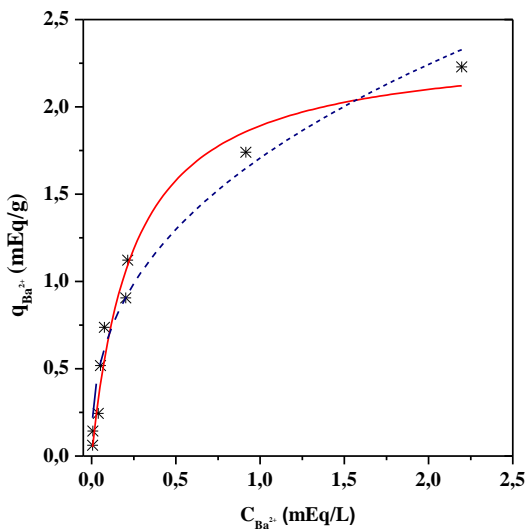
## 5.4 ESTUDOS DE EQUILÍBRIO

Nesta seção, apresenta-se o estudo de equilíbrio de biossorção de  $Ba^{2+}$ , na alga *Pelvetia canaliculata* bruta e nas formas tratada com  $CaCl_2$  (alga-Ca e alga-H.Ca). Modelos de equilíbrio propostos na seção 3.1, foram aplicados para ajustar os resultados experimentais.

### 5.4.1 Isotermas de equilíbrio

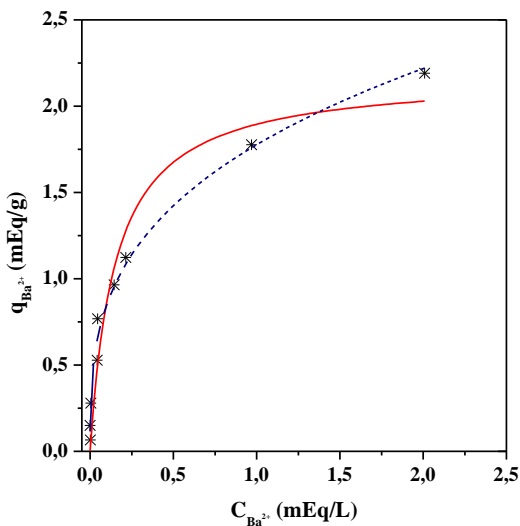
As curvas de equilíbrio descrevem a relação entre a quantidade da espécie química adsorvida por unidade de massa do adsorvente e sua concentração em solução. Os ensaios de equilíbrio foram realizados para as algas bruta, alga-Ca e alga-H.Ca, utilizando diferentes concentrações iniciais de  $Ba^{2+}$  em solução, mantendo-se fixa a concentração de alga em todos os ensaios. Os resultados experimentais obtidos foram ajustados pelos modelos de equilíbrio de Langmuir e de Freundlich, descritos na seção 3.1. As Figura 23, 24 e 25 apresentam os resultados obtidos.

Figura 23. Dados de equilíbrio experimentais (\*) e previstos pelos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (- -) para a alga-Ca.



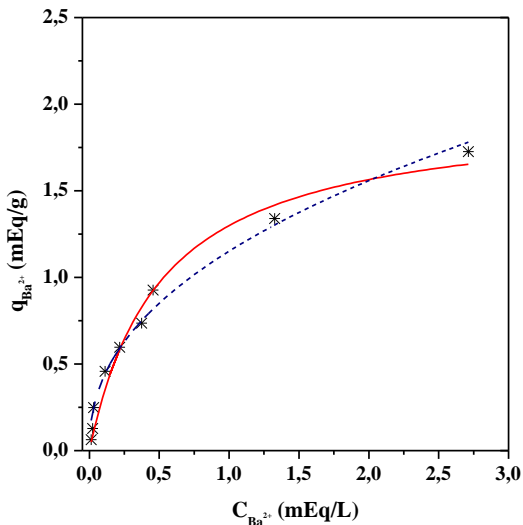
Fonte: a autora.

Figura 24. Dados de equilíbrio experimentais (\*) e previstos pelos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (- -) para a alga-Ca.



Fonte: a autora.

Figura 25. Dados de equilíbrio experimentais (\*) e previstos pelos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (- -) para a alga-H.Ca.



Fonte: a autora.

As Tabelas 10 e 11 apresentam, respectivamente, os parâmetros de equilíbrio obtidos nos ajustes do modelo de Langmuir e de Freundlich.

Tabela 10. Parâmetros do ajuste do modelo de Langmuir.

	<b>Alga bruta</b>	<b>Alga-Ca</b>	<b>Alga-H.Ca</b>
$q_{máx}$ (mEq/g)	$2,4 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,3$
$q_{máx}$ (mg/g)	$162 \pm 10$	$150 \pm 12$	$135 \pm 9$
$K_L$ (L/mEq)	$4,0 \pm 0,7$	$6,6 \pm 1,8$	$1,97 \pm 0,01$
$R^2$	0,971	0,942	0,976

Fonte: a autora.

Tabela 11. Parâmetros do ajuste do modelo de Freundlich.

	<b>Alga bruta</b>	<b>Alga-Ca</b>	<b>Alga-H.Ca</b>
$K_F$ (mEq/g)	$1,71 \pm 0,08$	$1,78 \pm 0,04$	$1,15 \pm 0,03$
n	$2,50 \pm 0,04$	$3,13 \pm 0,02$	$2,27 \pm 0,03$
$R^2$	0,959	0,990	0,983

Fonte: a autora.

De acordo com a Figuras 23, 24 e 25 e os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) obtidos nas Tabelas 10 e 11, os modelos de Langmuir e Freundlich conseguem descrever razoavelmente o equilíbrio de biossorção de  $Ba^{2+}$  com as três formas de biossorbentes analisadas. A adequação dos dois modelos foi comparada utilizando o teste estatístico F. Para um nível de confiança de 95%, não existe diferença estatística entre os dois modelos. É importante salientar que esses modelos não descrevem exatamente o complexo mecanismo do processo de biossorção, visto que não consideram o efeito do contra-íon liberado pelo trocador iônico, porém fornecem informações úteis para *scale-up* da tecnologia (DAVIS, VOLESKY; MUCCI, 2003).

No modelo de Langmuir, a constante  $q_{máx}$  corresponde à máxima capacidade de  $Ba^{2+}$ . Os valores de  $q_{máx}$  obtidos no ajuste estão de acordo com o número de sítios ativos apresentados na digestão da biomassa. As capacidades máximas de remoção de bário obtidas pelo ajuste de Langmuir para cada uma das formas da alga *Pelvetia canaliculata* avaliadas (Tabela 10) são significativamente superiores às obtidas para

outros adsorventes utilizados para remoção deste metal disponíveis na literatura (Tabela 12). Este é um indicativo do potencial de aplicação desta alga para remoção de bário e serve de incentivo para o estudo da ampliação dessa tecnologia.

Tabela 12. Capacidades máximas de adsorção de bário para diferentes adsorventes.

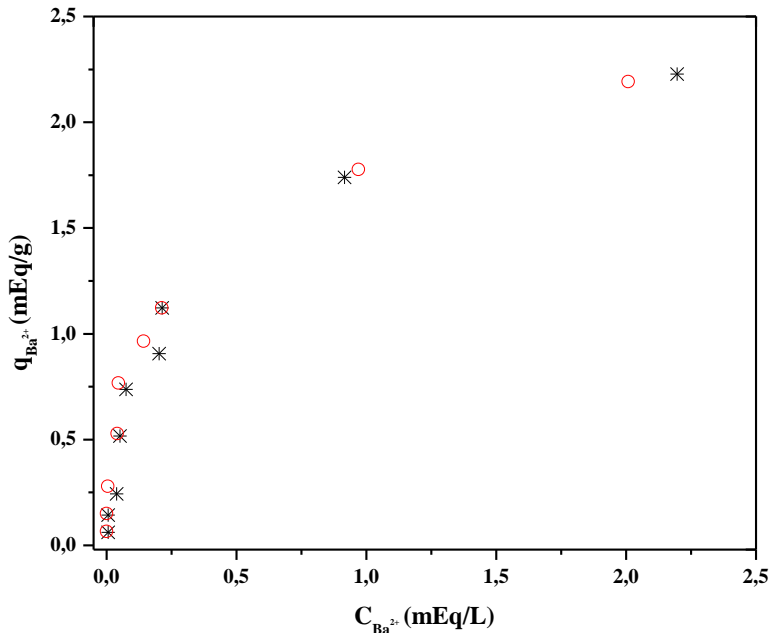
<b>Adsorvente</b>	<b>Q<sub>máx</sub> (mg/g)</b>	<b>Referência</b>
Argila Montmorilonita	15,29	Chávez, De Pablo e García (2010)
<i>Clinoptilolite</i> (zeólita natural)	15,29	Chávez, De Pablo e García (2010)
Dolomita em pó	3,958	Ghaemi, Torab-Mostaedi e Ghannadi-Maragheh (2011)
Perlita expandida	2,4486	Torab-Mostaedi <i>et al.</i> (2011)
<i>P. canaliculata</i> bruta	162	Presente estudo
<i>P. canaliculata</i> (alga-Ca)	150	Presente estudo
<i>P. canaliculata</i> (alga-H.Ca)	135	Presente estudo

Fonte: a autora.

A constante  $K_L$  pode ser interpretada como uma medida de afinidade pelo bioadsorvente: um valor elevado de  $K_L$  é resultado de uma acentuada inclinação inicial da isoterma de sorção e indica que o metal possui alta afinidade com o bioadsorvente (CECHINEL, 2017). Pelos ajustes, tem-se que a constante  $K_{L,alga-Ca}$  é maior do que  $K_{L,alga}$  bruta, no entanto, o erro associado à primeira também é maior. Levando isso em consideração, as constantes  $K_L$  para as duas algas são próximas, indicando afinidades parecidas. Isso pode ser melhor visualizado na

Figura 26, na qual são apresentados simultaneamente os dados experimentais de ambas isotermas.

Figura 26. Isotermas experimentais da alga-Ca (\*) e da alga bruta (o).

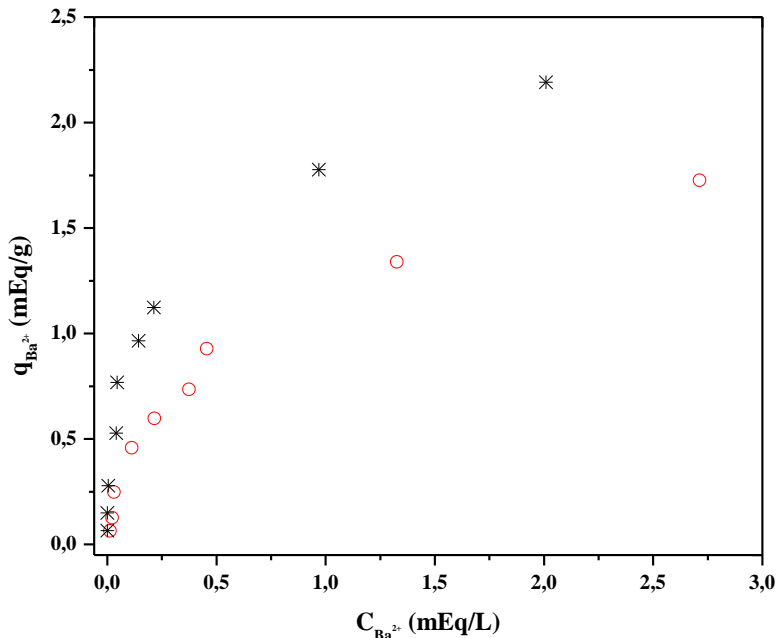


Fonte: a autora.

Especialmente no início das curvas das isotermas, os pontos experimentais de equilíbrio são praticamente coincidentes, levando a inclinações das curvas muito próximas, e, conseqüentemente, afinidades próximas. As constantes  $K_F$  altamente similares obtidas pelo modelo de Freundlich e os resultados obtidos nos ensaios cinéticos também evidenciam capacidades adsorptivas bastante próximas. Por outro lado, ao comparar os ensaios de equilíbrio das duas algas saturadas com cálcio (alga-Ca e alga-H.Ca), as mudanças são significativas, conforme ilustrado na Figura 27. A inclinação das curvas experimentais de equilíbrio é significativamente diferente e isso está traduzido nas constantes  $K_L$ : mesmo levando em consideração o erro associado ao ajuste da alga-Ca, a constante  $K_{L,alga-Ca}$  é muito mais elevada do que  $K_{L,alga-H.Ca}$ , indicando uma menor afinidade por parte da alga-H.Ca. Os valores de  $q_{máx}$  do modelo estão relativamente próximos, porém, através da digestão da biomassa,

foi observado que após o tratamento ácido, a quantidade de sítios disponíveis na alga-H.Ca foi reduzido.

Figura 27. Isotermas experimentais da alga-Ca (\*) e da alga-H.Ca (○).



Fonte: a autora.

A constante  $n$  do modelo de Freundlich é um parâmetro empírico. Valores maiores que 1 indicam uma maior afinidade entre o adsorvente e o adsorbato (KOYUNCU et al., 2011; HACKBARTH et al., 2014b). Todas as três algas apresentaram isotermas de equilíbrio favoráveis. Os parâmetros obtidos através dos dois modelos de equilíbrio propostos foram utilizados no modelo de transferência de massa, proposto na seção 3.2, para ajustar os dados experimentais dos ensaios cinéticos em batelada, os quais serão apresentados na próxima seção.

#### 5.4.2 Estudo de equilíbrio do sistema $Ca^{2+}/H^+/Ba^{2+}$ em batelada - Lei de Ação das Massas

Conforme descrito nos ensaios cinéticos, a liberação dos metais leves durante a bioissorção de  $Ba^{2+}$  revelou que o provável mecanismo

envolvido no processo seria o de troca iônica. Sendo assim, um modelo de equilíbrio mais robusto para o processo de bioadsorção precisa levar em consideração a competição entre os metais leves, o metal de interesse e os prótons pelos sítios ativos. Neste cenário, a Lei de Ação das Massas é considerada uma das metodologias mais indicadas para modelagem de processos de bioadsorção de metais (PLAZINSKI, 2013; MAZUR, 2016). Neste estudo, ela foi utilizada para modelagem do sistema  $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+/\text{Ba}^{2+}$  para a alga-Ca.

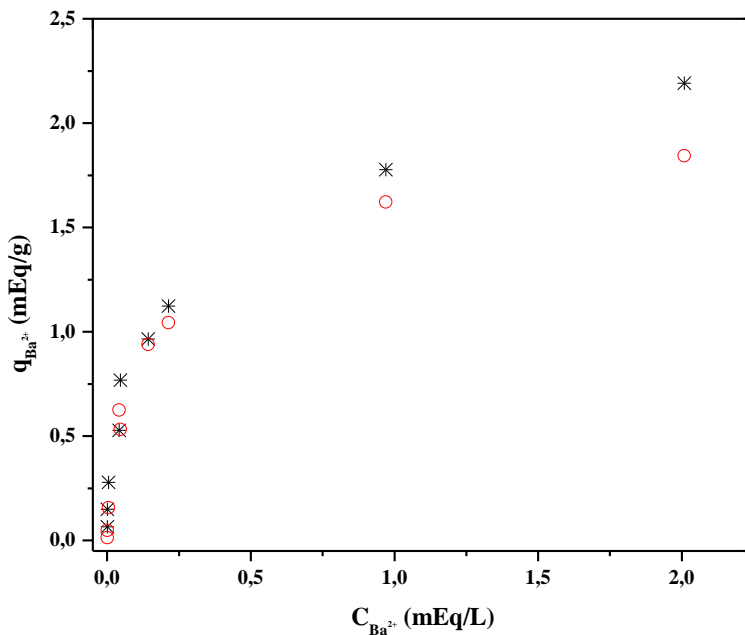
O modelo proposto na seção 3.1.3 para alga inicialmente saturada com íons divalentes foi utilizado para ajustar os dados experimentais de equilíbrio. Foi considerado o sistema ternário  $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+/\text{Ba}^{2+}$  e a presença de dois grupos funcionais, carboxílicos e sulfônicos, cujas concentrações foram obtidas por Hackbarth et al. (2014a), através de ensaios de titulação potenciométrica e de esterificação da biomassa. Os coeficientes de seletividade da alga para o  $\text{Ba}^{2+}$  - medida da preferência de troca para um íon – foram determinados a partir do ensaio de equilíbrio com a alga-Ca, um ensaio de equilíbrio auxiliar com a alga saturada com magnésio (Apêndice A) e dados de coeficientes de afinidade dos grupos carboxílicos e sulfônicos para o cálcio e magnésio obtidos na literatura (MAZUR et al., 2017 – Anexo 1). Os dados experimentais de equilíbrio e o ajuste do modelo para ensaios de bioadsorção de  $\text{Ba}^{2+}$  são mostrados na Figura 28, onde se pode verificar uma concordância razoável entre os dados experimentais e o modelo para o sistema ternário de  $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+/\text{Ba}^{2+}$ , para diferentes concentrações de metais. Os coeficientes de seletividade obtidos através do modelo são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Coeficientes de seletividade para diferentes metais para alga *Pelvetia canaliculata*.

Grupos	q <sub>T</sub> (mmol/g)	$K_{Ca}^{Ba}$	$K_H^{Ba}$	$K_H^{Ca}$
Carboxílicos	1,5	2,202	6,882	3,125
Sulfônicos	1,0	14,020	0,412	0,029

Fonte: a autora.

Figura 28. Ajuste dos dados de equilíbrio de biossorção para  $Ba^{2+}$  utilizando a alga-Ca. Pontos experimentais (\*); pontos preditos pela Lei de Ação das Massas (○).



Fonte: a autora.

De acordo com Mcneely e Pettitt (1973) a afinidade dos grupos carboxílicos com íons divalentes em algas marrons está relacionada com a proporção relativa de ácido D-manurônico e L-gulurônico presentes no alginato da biomassa. Em algas mais ricas em ácido D-manurônico, a afinidade por metais divalentes decresce na ordem:  $Pb > Cu > Cd > Ba > Sr > Ca > Co, Ni, Zn, Mn > Mg$ . Quando mais ricas em ácido L-gulurônico, a afinidade decresce na ordem:  $Pb > Cu > Ba > Sr > Cd > Ca > Co, Ni, Zn, Mn > Mg$ . Segundo Percival (1979), as proporções dos dois ácidos são variáveis tanto para espécies diferentes, quanto para partes diferentes de uma mesma planta. Paskins-Hurlburt et al. (1978) avaliaram a afinidade de grupos sulfônicos (fucoidan) para a íons divalentes e observaram que a afinidade decresce na ordem:  $Pb > Ba > Cd > Sr > Cu > Fe > Co > Zn > Mg > Mn > Cr > Ni > Hg > Ca$ . A Tabela 14 apresenta coeficientes de seletividade obtidos para alga *Pelvetia canaliculata* para diferentes metais reportados na literatura.



Tabela 14. Coeficientes de seletividade para a alga *Pelvetia canaliculata* para diferentes metais.

Metal	Grupos carboxílicos		Grupos sulfônicos		Referência
	q <sub>T</sub> (mmol/g)	$K_H^{Metal}$	q <sub>T</sub> (mmol/g)	$K_H^{Metal}$	
Pb <sup>2+</sup>	1,5	9,41	1,0	3,50	Hackbarth et al. (2014)
Cd <sup>2+</sup>	1,5	3,37	1,0	0,078	Hackbarth et al. (2014)
Zn <sup>2+</sup>	1,5	3,41	1,0	0,045	Girard et al. (2014)

Fonte: a autora.

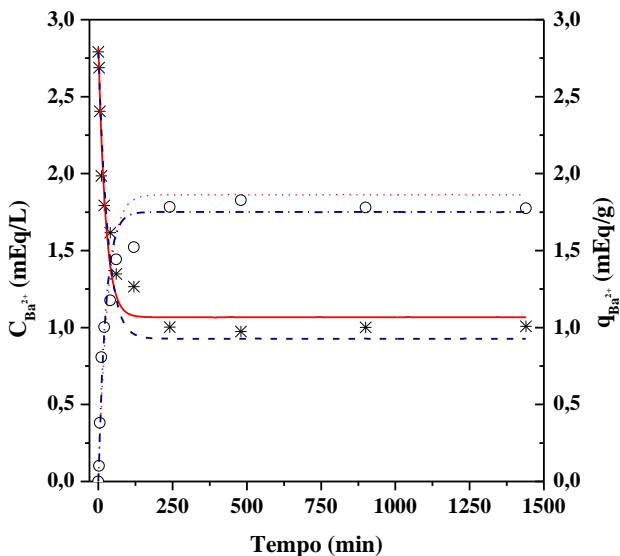
Os coeficientes de seletividade da alga *Pelvetia canaliculata* para o Ba<sup>2+</sup>, obtidos neste estudo, para os íons de Zn<sup>2+</sup> obtidos por Girard et al. (2014), e para os íons de Pb<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> obtidos por Hackbarth et al. (2014a) estão em concordância com a ordem de afinidade para algas marrons proposta na literatura. Para grupos carboxílicos, a seletividade da alga *Pelvetia canaliculata* para os referidos metais seguiu a sequência proposta por Mcneely e Pettitt (1973), isto é, Pb > Ba > Cd > Ca > Zn. Para os grupos sulfônicos, os coeficientes de seletividade decresceram no sentido Pb > Ba > Cd > Zn > Ca, obedecendo a ordem de afinidade proposta por Paskins-Hurlburt et al. (1978). Sendo assim, os coeficientes de seletividade  $K_H^{Ba}$  e  $K_H^{Ca}$ , obtidos pela Lei de Ação das Massas, foram utilizados para o ajuste dos dados experimentais do ensaio cinético em batelada através do modelo de transferência de massa (seção 3.2), o qual será apresentado na seção 5.5.

## 5.5 MODELAGEM MATEMÁTICA DOS ESTUDOS CINÉTICOS

O modelo de transferência de massa proposto na seção 3.2 — utilizando os parâmetros de equilíbrio, obtidos com o ajuste das isotermas de Langmuir e Freundlich — aplicados neste trabalho foram capazes de ajustar satisfatoriamente o perfil de concentração dos íons Ba<sup>2+</sup> nas fases

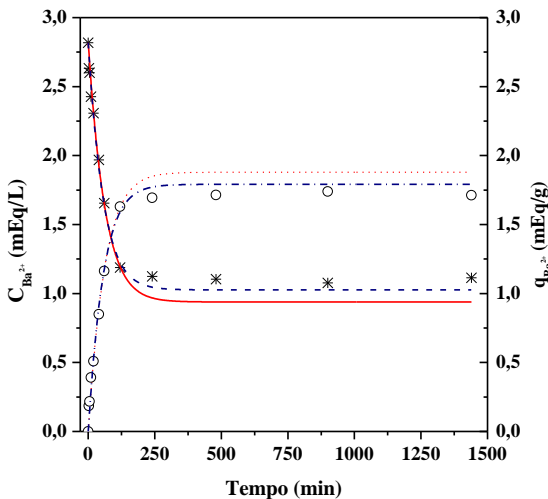
sólida e líquida, conforme apresentado nas Figuras 29, 30 e 31. A concentração de bário na fase sólida foi obtida através de um balanço de massa (Equação 1), considerando que o contaminante que não se encontra na solução está adsorvido na fase sólida.

Figura 29. Ensaio cinético com a alga-Ca: concentrações experimentais de  $Ba^{2+}$  nas fases líquida (\*) e sólida (○) e estimadas pelo modelo de transferência de massa utilizando os parâmetros de Langmuir (—) e de Freundlich (- -).



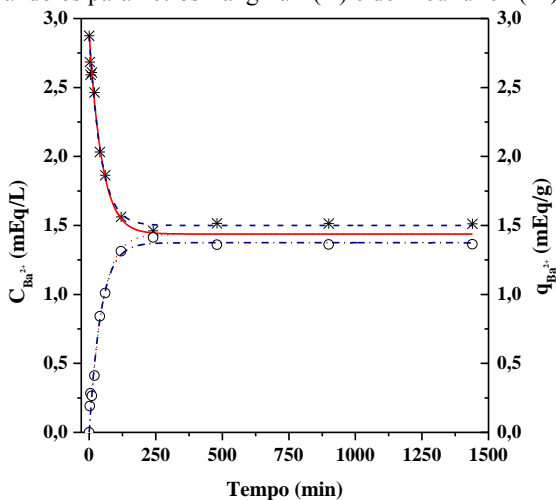
Fonte: a autora.

Figura 30. Ensaio cinético com a alga bruta: concentrações experimentais de  $Ba^{2+}$  nas fases líquida (\*) e sólida (○) e estimadas pelo modelo de transferência de massa utilizando os parâmetros de Langmuir (—) e de Freundlich (- -).



Fonte: a autora.

Figura 31. Ensaio cinético com a alga-H.Ca: concentrações experimentais de  $Ba^{2+}$  nas fases líquida (\*) e sólida (○) e estimadas pelo modelo de transferência de massa utilizando os parâmetros Langmuir (—) e de Freundlich (- -).



Fonte: a autora.

A Tabela 15 apresenta os coeficientes de difusividade efetiva de  $Ba^{2+}$  na partícula ( $D_{ef}$ ), as constantes de tempo de difusão ( $\tau_p$ ) nas três algas — obtidos através do parâmetro  $k_p.a_p$  ajustado pelo modelo de transferência de massa — considerando a espessura das partículas placas de 0,1 mm ( $L_p = 0,05$  m), para concentrações iniciais de  $\sim 200$  mg/L e temperatura ambiente (25 °C).

Tabela 15. Parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo de transferência de massa, utilizando os parâmetros de equilíbrio de Langmuir e de Freundlich.

<b>Modelo de Langmuir</b>			
	$k_p.a_p$ (1/min)	$\tau_d$ (min)	$D_{ef}$ (cm <sup>2</sup> /s)
Alga bruta	0,026	117	$1,1 \cdot 10^{-6}$
Alga-Ca	0,014	210	$5,9 \cdot 10^{-7}$
Alga-H.Ca	0,018	170	$7,4 \cdot 10^{-7}$
<b>Modelo de Freundlich</b>			
	$k_p.a_p$ (1/min)	$\tau_d$ (min)	$D_{ef}$ (cm <sup>2</sup> /s)
Alga bruta	0,026	115	$1,1 \cdot 10^{-6}$
Alga-Ca	0,013	240	$5,2 \cdot 10^{-7}$
Alga-H.Ca	0,017	178	$7,0 \cdot 10^{-7}$

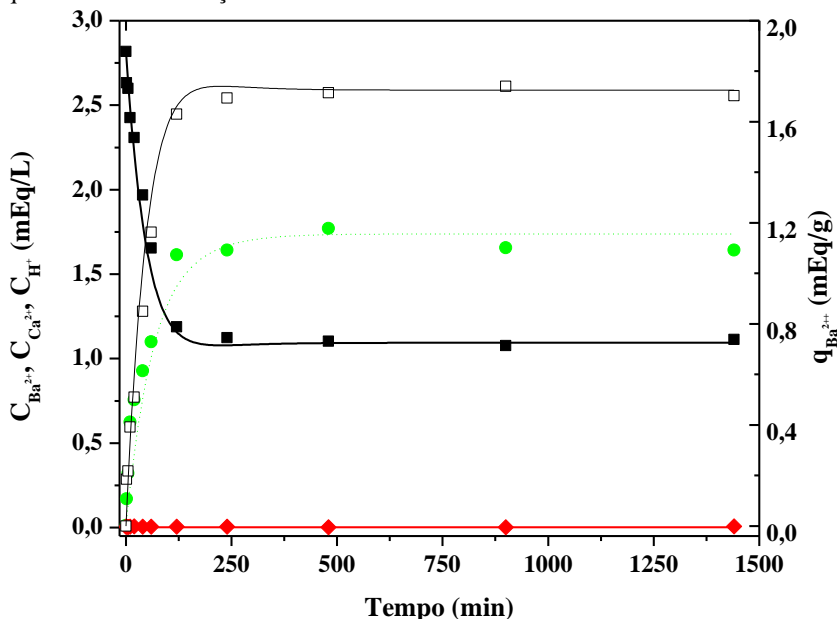
Fonte: a autora.

Os coeficientes de difusão obtidos para o  $Ba^{2+}$  nas três formas de alga analisadas são menores do que o coeficiente de difusão iônica de  $Ba^{2+}$  ( $8,5 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s) em solução aquosa, sugerindo existência de uma resistência à transferência de massa entre as fases líquidas e sólidas. A difusão iônica em materiais sólidos torna-se mais complexa, pois sofre influência de fatores estruturais, como a porosidade e a tortuosidade, as quais determinam a trajetória percorrida pelos íons (SHEN; CHEN, 2007). No presente estudo, os tratamentos químicos realizados na biomassa podem ter provocado mudanças na estrutura do material, justificando a pequena variação observada entre os valores de  $D_{ef}$  obtidos para os íons  $Ba^{2+}$ .

Em seus estudos com a alga *Pelvetia canaliculata* para remoção simultânea de  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , Hackbarth (2014) observou que os valores da difusividade efetiva dos íons metálicos no sistema

multicomponente foram superiores aos determinados nos sistemas simples. A diferença foi atribuída ao aumento do gradiente de concentração no sistema multicomponente, o que diminui a resistência à transferência de massa, aumentando a difusividade efetiva dos íons. Esse tipo de informação, no entanto, não é evidente ao se utilizar os parâmetros de equilíbrio obtidos através de modelos de equilíbrio de Langmuir e Freundlich. Isso porque, apesar de apresentarem bons ajustes aos dados experimentais do metal de interesse, estes modelos não fornecem informações a respeito de outras espécies químicas envolvidas no sistema. Esta é a vantagem que a Lei de Ação das Massas apresenta sobre os modelos clássicos de adsorção, a capacidade de descrever melhor o sistema de biossorção, não apenas o metal de interesse. O ajuste dos dados experimentais em batelada para alga-Ca, utilizando os coeficientes de seletividade de  $Ba^{2+}$  e de  $Ca^{2+}$  (Tabela 13), obtidos pela Lei de Ação das Massas na seção 5.4.2 é apresentado na Figura 32.

Figura 32. Ensaio cinético com a alga-Ca: concentrações experimentais  $Ba^{2+}$  (■),  $Ca^{2+}$  (●) e  $H^+$  (◆) na fase líquida,  $Ba^{2+}$  (□) na fase sólida. As linhas correspondem ao modelo de transferência de massa utilizando os parâmetros de equilíbrio da Lei de Ação das Massas.



Fonte: a autora.

O modelo proposto apresentou um bom ajuste aos dados cinéticos tanto para o  $Ba^{2+}$ , metal de interesse, quanto para o contra-íon  $Ca^{2+}$  e os prótons  $H^+$  presentes no sistema. A Tabela 16 apresenta as difusividades iônicas em água ( $D_m$ ) e os raios hidratados de  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  e  $H^+$ , bem como os coeficientes de difusividade efetiva de cada um dos metais na partícula ( $D_{ef}$ ) e as constantes de tempo de difusão ( $\tau_p$ ) estimados pelo modelo de transferência de massa, considerando a espessura das partículas placas de 0,1 mm ( $R = 0,05$  mm), para concentrações iniciais de  $\sim 1,4$  mmol  $Ba^{2+}/L$  e temperatura ambiente ( $25$  °C).

Tabela 16. Parâmetros obtidos pelo modelo de transferência de massa e valores teóricos ( $D_{ef}$  e  $r_{hid}$ ).

Espécies	$k_p \cdot a_p$ (1/min)	$\tau_d$ (min)	$D_{ef}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D_m$ (cm <sup>2</sup> /s)	$r_{hid}$ (Å)
Ba <sup>2+</sup>	0,015	203	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	4,04
Ca <sup>2+</sup>	0,010	300	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	4,12
H <sup>+</sup>	0,56	5,4	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$	2,82

Fonte: a autora.

Como já era esperado, os coeficientes de difusão obtidos para as três espécies químicas no biossorvente são menores do que o coeficiente de difusão iônica em solução aquosa, sugerindo que a resistência à transferência de massa entre a fase aquosa e a fase sólida não é desprezível. As difusividades iônicas decrescem na ordem  $H^+ > Ba^{2+} > Ca^{2+}$ , o que está de acordo com o raio do íon hidratado ( $r_{hid}$ ) - quanto menor o raio de hidratação, melhor a difusão.

A alga-Ca está inicialmente saturada com íons  $Ca^{2+}$ , o qual segundo a Tabela 16, apresenta o maior raio hidratado e, consequentemente, maiores resistências à difusão (menor coeficiente). Esta pode ser uma outra possível explicação, dentre as apresentadas anteriormente, para os menores valores de  $k_a \cdot a_p$  obtidos para as três algas analisadas anteriormente. Na alga bruta, a qual apresentou o maior  $k_p \cdot a_p$  para o  $Ba^{2+}$  (Tabela 15), a troca iônica ocorre entre  $Ba^{2+}$  e os metais leves  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ . Dentre eles,  $Na^+$  — presente em maior quantidade na superfície de acordo com os resultados da digestão — apresenta um raio hidratado de  $3.58$  Å (NIGHTINGALE, 1959), o que sugere uma difusão mais rápida, contribuindo para essa hipótese.

O modelo da Lei de Ação das Massas descreve o mecanismo de troca iônica de modo mais satisfatório que os modelos clássicos de adsorção, permitindo a obtenção de parâmetros não apenas para o metal de interesse, como também das demais espécies químicas envolvidas. O conhecimento dos parâmetros é particularmente interessante no momento de escolha do tipo de tratamento a ser utilizado na biomassa. Por outro lado, a validação do modelo demanda um número muito maior de experimentos. Para a definição dos coeficientes para a alga bruta, por exemplo, para obtenção dos coeficientes de seletividade entre todas as espécies que realizam a troca iônica, seria necessário a realização de experimentos monocomponentes para cada uma das espécies químicas envolvidas, em diferentes pH. Segundo Cechinel et al. (2018), em seus estudos com efluentes reais, a complexidade da composição da matriz aquosa a ser tratada torna ainda mais difícil o ajuste teórico dos coeficientes de seletividade. Por isso, apesar de não descreverem fielmente o mecanismo de troca iônica, os modelos de adsorção clássicos oferecem parâmetros importantes para o processo, de uma maneira eficaz e menos onerosa, sendo amplamente reportados na literatura (BORBA et al., 2006; MAZUR et al., 2016; CECHINEL et al., 2016; CECHINEL et al., 2018).

## 5.6 ENSAIOS EM COLUNA DE LEITO FIXO

Nesta seção, apresenta-se os estudos de bioadsorção de  $Ba^{2+}$  com a alga *Pelvetia canaliculata* bruta e alga-H.Ca. O modelo de adsorção em leito fixo descrito na seção 3.3.4 foi usado para os ajustes dos dados experimentais da coluna com alga H.Ca.

### 5.6.1 Coluna de leito fixo com a alga bruta

A bioadsorção de  $Ba^{2+}$  pela alga *Pelvetia canaliculata* bruta foi estudada em coluna de leito fixo. A coluna foi empacotada com 15 g de biomassa (base seca), obtendo-se uma altura de leito de 25,5 cm. Antes de se iniciar o ensaio de adsorção, água destilada foi bombeada através do leito em fluxo ascendente, durante um período de 5 h, visando a remoção de possíveis compostos lixiviáveis antes do início da experiência. Aproximadamente 15 h após o início da operação (17% do tempo total), o leito começou a ceder (Figura 33).

Figura 33. Coluna de leito fixo empacotada com a alga *Pelvetia canaliculata* bruta.



Fonte: a autora.

Neste instante, a concentração de bário na saída da coluna correspondia a menos de 0,2% da concentração inicial. Sendo assim, o êmbolo foi reajustado, fornecendo uma nova altura de leito de 19,5 cm e deu-se continuidade ao experimento — conscientemente que essa alteração de altura representava uma mudança significativa nas condições operacionais do leito. A Tabela 17 apresenta os parâmetros de operação utilizados para obtenção da curva de ruptura de bário antes e depois da queda do leito.

Tabela 17. Parâmetros operacionais do ensaio em coluna de leito fixo anterior e posterior à compactação do leito.

<b>Parâmetros de operação</b>	<b>Anterior</b>	<b>Posterior</b>
Q (mL/min)	3	3
Massa de alga (g)	15	15
L (cm)	25,5	19,5
$\varepsilon$	0,46	0,3
$D_{ax,z}$ (cm <sup>2</sup> /s)	0,0020	0,0019
$f$	7,1	7,1

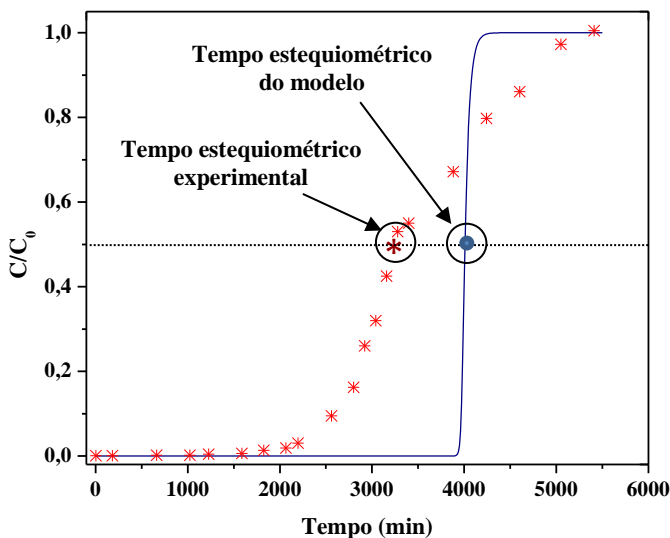
Fonte: a autora.

De acordo com o CONAMA, o limite de descarte para o bário é 5 mg/L, por isso essa concentração foi escolhida para definição do tempo de ruptura da coluna, o qual caracterizaria o término da operação em



processos de tratamento de efluentes. O experimento, no entanto, foi conduzido até a completa saturação do bioissorvente. A Figura 34 apresenta a curva de ruptura obtida. O modelo de transferência de massa em leito fixo apresentado na seção 3.4, empregando uma abordagem pseudo-homogênea e o equilíbrio dado pela isoterma de Langmuir, foi utilizado para ajustar os dados experimentais.

Figura 34. Curva de ruptura da coluna de leito fixo empacotada com alga *Pelvetia canaliculata* bruta. Concentrações experimentais de  $Ba^{2+}$  (\*). Modelo de transferência de massa (—).



Fonte: a autora.

O estudo de colunas de leito fixo é baseado na análise da curva de ruptura. A curva obtida apresentou o formato em S, caracterizando a existência de resistências à transferência de massa no leito. Como pode ser observado, o modelo matemático proposto não conseguiu se ajustar aos dados experimentais. Os tempos estequiométricos obtidos experimentalmente e numericamente são diferentes. Esse comportamento, no entanto, já era esperado, visto que o modelo tem por hipótese que as propriedades físicas sejam constantes durante o processo. Isto é, o modelo não consegue prever mudanças no leito, especialmente uma mudança tão significativa como a observada no experimento. Para a validação do modelo, o experimento precisaria ser repetido. De todo modo, como ocorreu a remoção de bário no processo, o experimento em

si não foi invalidado. Para caracterizar o desempenho da coluna de leito fixo empacotada, alguns parâmetros foram obtidos a partir da curva de ruptura apresentada e encontram-se na Tabela 18.

Tabela 18. Parâmetros experimentais obtidos, através da análise da curva de ruptura, da coluna empacotada com a alga *Pelvetia canaliculata* bruta.

Parâmetros	
$t_E$ (h)	90,2
$t_{rup}$ (h)	36,0
$L_{MTZ}$ (cm)	15
$f_{LUB}$ (%)	38,5
$q$ (mg/g)	129
$V_{trat}$ (L)	6,48

Fonte: a autora.

Pelos valores obtidos na Tabela 18, pode-se concluir que a zona de transferência de massa foi completamente desenvolvida, visto que  $L_{MTZ}$  é menor do que o comprimento do leito. A capacidade máxima de bioadsorção obtida no experimento foi de 1,88 mEq/g (129 mg/g), enquanto que nos estudos em batelada com a alga bruta, foi de  $2,4 \pm 0,1$  mEq/g ( $162 \pm 10$  mg/g). Segundo Aguayo-Villarreal et al., 2011, a eficiência de uma coluna de leito fixo é limitada pelas condições hidráulicas e de transferência de massa no processo. Sendo assim, essa menor capacidade de remoção pode estar associada à presença de caminhos preferenciais no leito, principalmente quando é levado em consideração o valor de  $f_{LUB}$ , o que indica que nem todos os sítios ativos foram saturados.

Os resultados obtidos tanto no experimento em batelada quanto na coluna de leito fixo apontam a alga *Pelvetia canaliculata* como potencial bioadsorvente para remoção eficaz de bário

### 5.6.2 Coluna de leito fixo com a alga-H.Ca

Conforme observado na seção 5.2.2, o tratamento da alga com ácido é mais agressivo, resultando uma maior perda da biomassa. Os processos de dessorção em leito fixo, no entanto, geralmente utilizam ácido para remoção dos metais, permitindo assim a regeneração e o reuso do adsorvente. Em processos industriais, uma possível perda do bioadsorvente durante o reciclo já é esperada. Considerando que as algas podem ser encaradas com resíduos de baixo custo, isso não implicaria em

grandes prejuízos. Do ponto de vista acadêmico, por lado outro, essa perda da capacidade dificulta a modelagem do processo em ciclos consecutivos. Visando minimizar essas perdas de biomassa durante a operação, optou-se por utilizar a alga-H.Ca.

### 5.6.3 Primeiro ciclo de saturação

A coluna foi empacotada com 31,1 g da alga-H.Ca. A altura do leito foi ajustada em 23,5 cm e a vazão de alimentação, 3 mL/min. Na Tabela 19 são apresentados outros parâmetros do empacotamento com a alga-H.Ca.

Tabela 19. Parâmetros do leito empacado com a alga-H.Ca.

<b>Parâmetros de operação</b>	
Q (mL/min)	3
Massa de alga (g)	31,1
L (cm)	23,5
$\epsilon$	0,48
$D_{ax,z}$ (cm <sup>2</sup> /s)	0,002
$f$	3

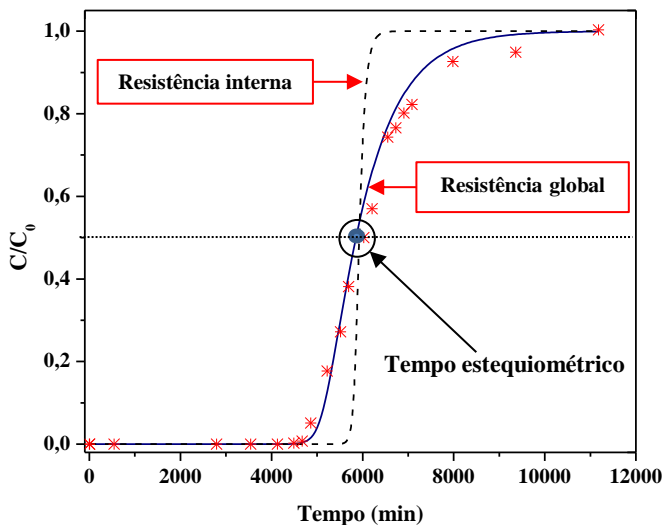
Fonte: a autora.

Antes de se iniciar o ensaio de adsorção, água destilada foi bombeada através do leito em fluxo ascendente. Esse processo foi realizado durante 2 h, visto que água na saída da coluna apresentava-se cristalina, indicando que quaisquer possíveis compostos lixiviáveis já haviam sido eliminados. O primeiro ciclo de saturação teve duração de aproximadamente 8 dias. A curva de ruptura obtida é apresentada na Figura 35.

A curva de ruptura apresentou o típico formato em S, indicando resistências à transferência de massa. Inicialmente, foi considerado que a velocidade axial era suficientemente alta para minimizar a formação de uma camada limite ao redor da partícula. O modelo obteve uma curva de ruptura próxima a uma função degrau (Figura 35, linha tracejada), situada no ponto estequiométrico experimental, indicando a adequação do modelo. A dispersão axial era pequena, oferecendo alterações pouco sensíveis ao comportamento da curva de ruptura. Sendo assim, descartou-se a hipótese inicial, e a suavização do formato da curva foi associada à resistência de transferência de massa no filme em torno das partículas. O

modelo de transferência de massa proposto apresentou correlação satisfatória com os valores experimentais e poderá ser uma ferramenta matemática para a otimização do processo de biossorção.

Figura 35. Curva de ruptura da coluna de leito empacotada com a alga-H.Ca. Concentrações experimentais de  $Ba^{2+}$  (\*). Modelo de transferência de massa: resistência interna à transferência de massa -  $k_p a_p$  (---); resistência global à transferência de massa -  $K_G a_p$  (—).



Fonte: a autora.

A Tabela 20 apresenta os parâmetros obtidos a partir da análise da curva de ruptura.

Tabela 20. Parâmetros experimentais obtidos, através da análise da curva de ruptura, da coluna empacotada com a alga *Pelvetia canaliculata* na forma alga-H.Ca.

Parâmetros	
$t_E$ (h)	183
$t_{rup}$ (h)	80
$L_{MTZ}$ (cm)	10
$f_{LUB}$ (%)	21
$q$ (mg/g)	1,88
$V_{trat}$ (L)	14,2

Fonte: a autora.

O  $L_{MTZ}$  obtido foi de 10 cm. Para um leito de 23,5 cm, isso implica em um completo desenvolvimento da zona de transferência de massa. O valor de  $f_{LUB}$  de 21% é um indicativo da presença de caminhos preferencias. Quando comparados com os valores de  $f_{LUB}$  em colunas de leito fixo — empacotadas com algas marinhas para a remoção de metais — disponíveis na literatura (Tabela 21), pode-se dizer o leito deste experimento teve um maior aproveitamento ao longo de sua extensão.

Tabela 21. Valores de  $f_{LUB}$  para colunas de leito fixo, utilizando alga marinha como biossorvente.

<b>Metal</b>	<b>Alga</b>	<b><math>f_{LUB}</math> (%)</b>	<b>Vazão (ml/min)</b>	<b>Referência</b>
Cd	<i>Pelvetia canaliculata</i>	71	20,5	Hackbarth et al. (2015)
Cu	<i>Pelvetia canaliculata</i>	63	25	Hackbarth et al. (2015)
Pb	<i>Pelvetia canaliculata</i>	79	24,6	Hackbarth et al. (2015)
Cu	<i>Gracilaria cervicornis</i>	49	10	Cechinel et al. (2018)
Ni	<i>Gracilaria cervicornis</i>	86	10	Cechinel et al. (2018)
Zn	<i>Gracilaria cervicornis</i>	80	10	Cechinel et al. (2018)
Cu	<i>Laminaria hyperborea</i>	55	10	Mazur et al. (2017)
Ba	<i>Pelvetia canaliculata</i>	21	3	Presente estudo

Fonte: a autora.

Esse fato está associado com a baixa vazão de alimentação empregada no experimento, a qual fornece um maior tempo de residência

dentro da coluna e, conseqüentemente, um melhor aproveitamento do leito. A capacidade máxima de bioissorção obtida no experimento foi de 1,85 mEq/g (127 mg/g), valor que está de acordo com o  $q_{\max}$  obtido nos estudos em batelada ( $135 \pm 8$  mg/g).

A quantidade total de bário adsorvido pela biomassa foi 57,4 mEq. Apesar de o modelo matemático proposto não descrever a ação do contra-íon, a quantidade de íons  $\text{Ca}^{2+}$  liberados no processo foi determinada a partir do cálculo da área debaixo da curva de concentração de cálcio em função do tempo, resultando em um total de 52,2 mEq. Essa quantidade de  $\text{Ca}^{2+}$  liberada durante a bioissorção foi próxima à quantidade de  $\text{Ba}^{2+}$  adsorvidos, indicando que a troca iônica é um dos principais mecanismos envolvido no processo.

O leito empacotado com a alga-H.Ca foi capaz de tratar 14,2 L de solução até o momento de ruptura. O volume de solução alimentada na coluna até o ponto de exaustão foi de 33,5 L. Segundo os resultados obtidos, a alga-H.Ca pode ser considerada um eficaz bioissorvente para remoção de bário.

#### **5.6.4 Dessorção e regeneração da coluna de leito fixo com a alga-H.Ca**

Na utilização do processo de bioissorção como tratamento alternativo de efluentes industriais, além da eficiência para remoção dos metais de interesse, o processo de dessorção dos metais e a regeneração do bioissorvente podem ser decisivos para manter os custos de operação baixos e abrir a possibilidade de recuperar os metais extraídos da solução (HACKBARTH, 2014).

Segundo Volesky (2003), as espécies catiônicas são facilmente liberadas do bioissorvente para a solução através de uma simples lavagem com solução ácida. O ácido nítrico e o clorídrico são os eluentes mais amplamente reportados na literatura na dessorção de metais pesados em processos de bioissorção com algas marinhas (Tabela 22). No entanto, apesar da eficácia do ácido nítrico (VILAR et al., 2008a; HACKBARTH et al., 2015) como um eluente, a utilização deste ácido em escala industrial não é recomendada devido aos riscos associados a explosões, promovido por reações exotérmicas (Mazur et al, 2016). Sendo assim, foi o ácido clorídrico foi escolhido para dessorção da coluna empacotada com a alga-H.Ca. O processo foi realizado em contracorrente (fluxo descendente), a uma vazão de 6 mL/min.

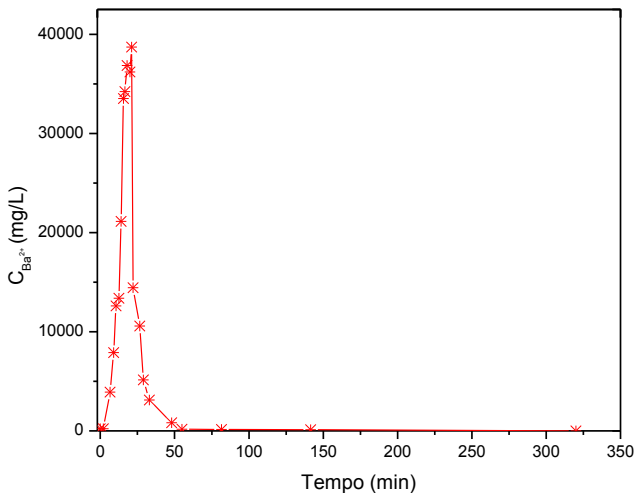
Tabela 22. Eluentes utilizados em processos de dessorção dos metais para diferentes macro-algas marinhas.

<b>Alga Marinha</b>	<b>Metal</b>	<b>Eluente</b>	<b>Referência</b>
<i>Gelidium sesquipedale</i>	Cu	0,1 M HNO <sub>3</sub>	Vilar et al. (2008a)
<i>Gelidium sesquipedale</i>	Cd, Cu e Pb	0,1 M HNO <sub>3</sub>	Vilar et al. (2008b)
<i>Maugeotia genuflexa</i>	Ar	0,5 M HCl	Sari, Uluozlü e Tüzen (2011)
<i>Sargassum bevanom</i>	Cr	0,5 HCl	Javadian et al. (2013)
<i>Pelvetia canaliculata</i>	Cd, Cu, Pb e Zn	0,1 M HNO <sub>3</sub>	Hackbarth et al. (2015)
<i>Laminaria hyperborea</i>	Cu, Ni e Zn	0,4 M HCl	Cechinel et al. (2016)
<i>Laminaria hyperborea</i>	Zn	1,0 M HCl	Mazur et al. (2016)
<i>Gracilaria cervicornis</i>	Cu, Ni e Zn	0,1 M HCl 0,1 M HNO <sub>3</sub> 0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M CaCl <sub>2</sub> 0,1 M NaCl 0,1 M NaOH	Cechinel et al. (2018)
<i>Ascophyllum nodosum</i>	Cu	0,1 M HCl 0,5 M HCl 1,0 M HCl	Mazur et al. (2017)

Fonte: a autora.

Na Figura 36 é apresentado a curva de dessorção de bário.

Figura 36. Eluição de bário do primeiro ciclo da coluna com alga-H.Ca; (-\*-) pontos experimentais.



Fonte: a autora.

A maior parte da eluição ocorreu de maneira rápida, nos primeiros 50 min de operação, correspondente a 96% de eluição concluída, com um consumo de 0,3 L de ácido clorídrico 1,0 M. Após 2 h, 98% do leito já havia sido dessorvido, utilizando cerca de 0,72 L do eluente. A dessorção completa do leito levou em torno de 5 h, gastando 1,8 L do eluente. Em aplicações reais, não compensaria levar a eluição até 100%, visto que o consumo de tempo e do eluente para remover os últimos 2% foi mais do que o dobro do utilizado para eluição do restante da coluna. Uma eluição de 96% já se caracteriza como uma recuperação suficientemente eficaz, visto que foram praticamente 33,5 L de solução de 200 mg Ba<sup>2+</sup>/L que foram concentrados em um pequeno volume de 0,3 L. Após a etapa de dessorção, foi realizada a etapa de regeneração com CaCl<sub>2</sub>. Regenerada a coluna, deu-se início a um novo ciclo de saturação.

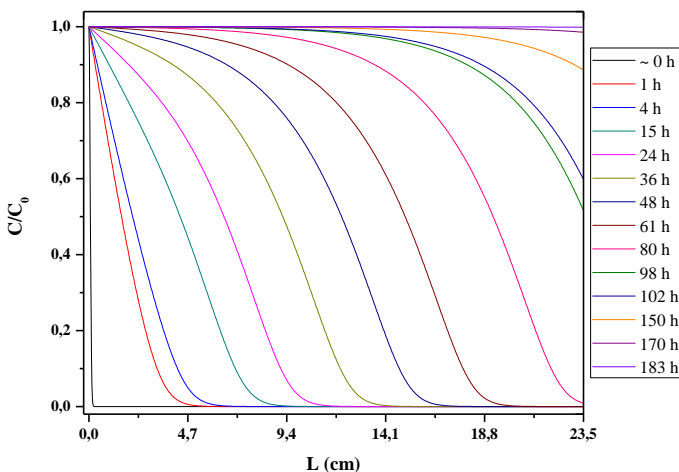
### 5.6.5 Segundo ciclo de saturação

Visando otimizar o processo de eluição, a proposta de estudo era realizar uma série de ciclos de bioadsorção em leito fixo, nos quais a operação da coluna seria conduzida até o limite de descarte de bário para



os efluentes, de acordo com o CONAMA. No entanto, após 60,7 h de operação, devido a um problema operacional – rompimento do tubo de alimentação – entrou ar na coluna, comprometendo o leito. Neste momento, a concentração da coluna de bário na saída da coluna ainda era nula. Na Figura 37, é apresentado o avanço da MTZ para o primeiro ciclo da coluna com alga-H.Ca.

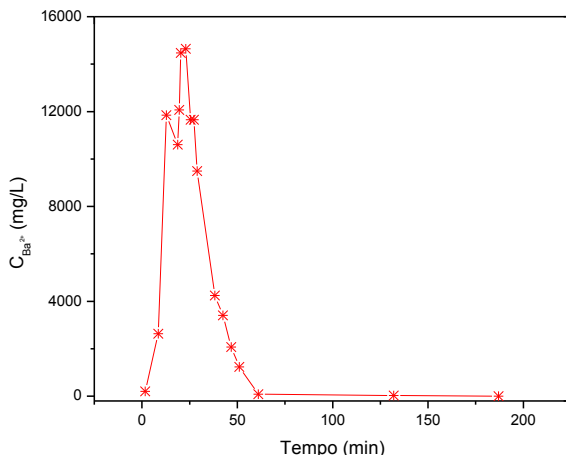
Figura 37. Avanço da frente da MTZ ao longo do reator obtido através do modelo de transferência de massa proposto.



Fonte: a autora.

Como pode ser observado na Figura 37, após 61 h de operação, a concentração de bário na saída da coluna também era nula de acordo com o modelo matemático proposto. Sendo assim, o resultado obtido neste segundo ciclo está dentro do desejado, isto é, que o segundo ciclo não apresentasse grande perda de capacidade em relação ao primeiro. Visando quantificar a quantidade de bário presente no leito, este foi reempacotado e passou pelo processo de dessorção. Conforme observado na coluna com a alga bruta, o leito apresentou uma nova altura, apesar de a mudança ser menos expressiva (1 cm). Como as configurações do meio foram alteradas, optou-se por encerrar o experimento. Os resultados da eluição do segundo ciclo são apresentados na Figura 38.

Figura 38. Eluição de bário do segundo ciclo da coluna com alga-H.Ca; (-\*-) pontos experimentais.



Fonte: a autora.

Foram eluídos da coluna 32,2 mEq de bário. Como ainda não havia bário na saída da coluna, a capacidade de biossorção do metal pela alga marinha corresponde a toda área delimitada entre a origem e o ponto de ruptura. Essa área corresponde a um total de 33,2 mEq de bário. Este é um indício que no segundo ciclo houve uma perda de capacidade de apenas 3%, valor este que pode estar associado às diluições realizadas para as leituras no AAS. De acordo com o resultado obtido na eluição e da comparação com o comportamento da curva de ruptura do primeiro ciclo, estima-se que o biossorvente manteve certa estabilidade no segundo ciclo. Isso é um indicativo favorável para utilizar biossorvente em ciclos consecutivos de tratamento. Até o interrompimento prematuro do leito, foram tratados 10,9 L de solução.

De modo geral, tanto os resultados em batelada quanto os obtidos em leito fixo, realizados neste estudo, sugerem que a alga *Pelvetia canaliculata* seja um eficaz biossorvente para o bário.

## 6 CONCLUSÃO

A alga *P. canaliculata* apresentou a maior capacidade de remoção de bário dentre as algas avaliadas. Foram realizados diferentes tratamentos na biomassa bruta: protonação (alga-H), saturação com cálcio (alga-Ca) e protonação seguida de saturação com cálcio. Pela digestão da biomassa, há um total de 2,4 mEq/L ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) de metais leves presentes na superfície da biomassa bruta, o que está de acordo com a quantidade de íons cálcio (2,4 mEq/g) presentes na superfície da alga saturada com cálcio, validando o método de preparação do bioissorvente.

A liberação de íons metálicos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) durante a bioissorção de bário sugere que um dos principais mecanismos envolvidos no processo é a troca iônica. Os resultados cinéticos indicaram a alga na forma bruta como a mais eficiente para remoção de bário, seguido da alga-Ca, alga-H e alga-H.Ca. Com a utilização da alga-H, observou-se que o pH da solução diminuía prejudicando a capacidade de adsorção, devido à competição entre íons  $\text{H}^+$  e os íons metálicos pelos sítios ativos de ligação.

Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para o ajuste de equilíbrio para a *Pelvetia canaliculata* nas três formas avaliadas: bruta, alga-Ca e alga-H.Ca. Apesar de não descreverem precisamente o mecanismo envolvido no processo, os modelos de Langmuir e Freundlich são capazes de oferecer informações úteis sobre a afinidade dos íons metálicos pelos grupos funcionais presentes na biomassa estudada. Um modelo de transferência de massa, onde a etapa limitante do processo foi a difusão intrapartícula, foi capaz de ajustar o perfil cinético de bário nas fases sólida e líquida.

O modelo da Lei de Ação das Massas foi empregado para ajustar os dados de equilíbrio de troca iônica no sistema  $\text{Ba}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$ , com a alga-Ca. Os coeficientes de seletividade para o bário obtidos através deste modelo estavam de acordo com o proposto na literatura para algas marrons e foram aplicados ao modelo de transferência de massa, fornecendo um ajuste satisfatório para os estudos cinéticos em batelada. Isso permitiu a previsão não apenas do perfil de concentração de  $\text{Ba}^{2+}$ , como também de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{H}^+$  presentes no processo de troca iônica. O modelo da Lei de Ação das Massas descreve o mecanismo de troca iônica de modo mais satisfatório que os modelos clássicos de adsorção; no entanto, sua validação demanda um número muito maior de experimentos.

Os coeficientes de difusão obtidos para os metais no bioissorvente são menores do que o coeficiente de difusão em solução aquosa,

sugerindo a existência de resistência à transferência de massa entre a fase aquosa e sólida.

Nos experimentos em leito fixo, as curvas de ruptura obtidas neste estudo representam uma curva de adsorção normal, com formato típico em *S*. As capacidades máximas obtidas em leito fixo para a alga bruta e alga-H.Ca foram de 129 e 127 mg Ba<sup>2+</sup>/g, respectivamente. Os valores obtidos foram inferiores àqueles obtido em batelada.

Devido à baixa velocidade de alimentação, foi obtido um maior tempo de residência de Ba<sup>2+</sup> na coluna, resultando em  $f_{LUBs}$  relativamente baixos, especialmente para a coluna com alga-H.Ca (~ 21%). A zona de transferência de massa foi completamente desenvolvida nos dois leitos.

O modelo matemático proposto para a biossorção em leito fixo apresentou boa correlação com os dados experimentais em sistema contínuo para alga-H.Ca, e pode ser utilizado como uma adequada ferramenta matemática para a otimização do processo de biossorção.

A etapa de dessorção de bário da coluna com alga-H.Ca ocorreu de modo rápido e eficiente. Isso significa que uma parcela significativa do bário alimentado na coluna pode ser concentrada em um pequeno volume. A alga-H.Ca apresenta estabilidade, sendo interessante a sua utilização em colunas de leito fixo. O resultado obtido com este material é um forte indicativo que esta biomassa poderia ser reutilizada em ciclos consecutivos de tratamento.

Além da eficácia na remoção de metais, da facilidade de regeneração do biossorvente e da possibilidade de recuperação do metal de interesse em soluções mais concentradas, a grande disponibilidade destas algas nos oceanos pode ser um importante fator para a aplicabilidade comercial como biossorventes. Em diversas localidades do mundo, a proliferação excessiva de algas marinhas, sua presença nas orlas das praias e subsequente decomposição caracterizam-se como uma fonte de poluição ambiental. A transformação de algas de resíduo em matéria-prima para a remoção de metais pesados também contribui para a eliminação de um problema ambiental, tornando a aplicação dessa tecnologia ainda mais economicamente atrativa e ecologicamente favorável.

Os resultados obtidos neste estudo indicam a potencialidade da utilização da alga *Pelvetia canaliculata* para remoção de bário em águas contaminadas. Quando comparada com outros adsorventes para remoção de bário disponíveis na literatura, a alga marinha *Pelvetia canaliculata* apresenta um grande potencial para competir com as tecnologias convencionais.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar os ensaios monocomponentes para cada uma das espécies químicas envolvidas no processo de troca iônica com a alga bruta, em diferentes pH;
- Modelar o equilíbrio de troca iônica para alga bruta através da Lei de Ação das Massas;
- Quantificar a perda de grupos carboxílicos e sulfônicos sofrida durante o tratamento ácido;
- Otimizar o processo de eluição do leito;
- Avaliar a regeneração da biomassa em ciclos consecutivos de adsorção-dessorção em sistema contínuo usando uma coluna de leito fixo;
- Implementar o processo de bioadsorção para tratamento de efluentes simulados em escala piloto.



## 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, dez. 2016.

AGUILERA, P.G.; ORTIZ, F.J. G.. Prediction of fixed-bed breakthrough curves for H<sub>2</sub>S adsorption from biogas: Importance of axial dispersion for design. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 289, p.93-98, abr. 2016.

AGUAYO-VILLARREAL, I. A. et al. Batch and column studies of Zn<sup>2+</sup> removal from aqueous solution using chicken feathers as sorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 1, p. 67-76, 2011.

AHMADUN, F. et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 170, n. 2-3, p.530-551, 30 out. 2009.

AL-JUBOURI, S. M.; HOLMES, S. M. Hierarchically porous zeolite X composites for manganese ion-exchange and solidification: Equilibrium isotherms, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 308, p.476-491, jan. 2017.

ALI, H.; KHAN, E.; SAJAD, M. A. Phytoremediation of heavy metals- Concepts and applications. **Chemosphere**, v. 91, n. 7, p. 869–881, mai. 2013.

ALLOWAY, B. J. Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. **Environmental Pollution**, v. 22, p.195-209, 2013.

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

APIRATIKUL, R.; PAVASANT, P. Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*. **Bioresource technology**, v. 99, n. 8, p. 2766-2777, 2008.

AUTHAYANUN, S. et al. Modeling of an industrial fixed bed reactor based on lumped kinetic models for hydrogenation of pyrolysis gasoline. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 14, n. 6, p.771-778, nov. 2008.

AZIZ, H. A.L. et al. Chapter 14 Toxicity, Source, and Control of Barium in the Environment. **Advances In Industrial And Hazardous Wastes Treatment**, [s.l.], p.463-482, dez. 2016

BAEZA-ALVARADO, M.; OLGUÍN, M.. Surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff to remove barium (Ba<sup>2+</sup>) and fulvic acid from mono- and bi-component aqueous media. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 139, n. 1-3, p.81-86, mar. 2011

BARAKAT, M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, n. 4, p.361-377, out. 2011.

BENAVIDES, P. T.; GEBRESLASSIE, B. H.; DIWEKAR, U. M. Optimal design of adsorbents for NORM removal from produced water in natural gas fracking. Part 2: CAMD for adsorption of radium and barium. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 137, p.977-985, dez. 2015

BERMÚDEZ, Y. G. et al. Nickel biosorption *using Gracilaria caudata* and *Sargassum muticum*. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 166, n. 1, p.122-131, jan. 2011.

BHATNAGAR, A. et al. Optimization of nickel biosorption by chemically modified brown algae (*Pelvetia canaliculata*). **Chemical Engineering Journal**, v. 193–194, p. 256–266, 2012.

BHATNAGAR, A.; MINOCHA, A.K.; SILLANPÄÄ, M. Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. **Biochemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 48, n. 2, p.181-186, jan. 2010.

BISWAS, A.K. et al. Studies on environmental quality in and around municipal solid waste dumpsite. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, n. 2, p. 129–134, dez.2010.



BORBA, C. E. et al. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: experimental and theoretical breakthrough curves. **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, n. 2, p. 184-191, 2006.

BRADL, H.B. **Sources and Origins of Heavy Metals**. In: BRADL, H.B. (Ed.). *Heavy Metals in the Environment*. 1. ed. Boston: Elsevier, 2005. p. 1-27.

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**, [s.l.], v. 112, p.4525-4533, jan. 2016.

CARRO, L. et al. Interaction of heavy metals with Ca-pretreated *Sargassum muticum* algal biomass: Characterization as a cation exchange process. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 264, p.181-187, mar. 2015.

CECHINEL, M. A. P.; **Remoção de íons metálicos de efluentes petroquímicos sintéticos usando macroalgas marinhas como trocadores catiônicos naturais**. 2017. 176 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

CECHINEL, M.A. P. et al. Removal of metal ions from a petrochemical wastewater using brown algae as natural cation-exchangers. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 1–15, fev. 2016.

CECHINEL, M. A. P. et al. Application of ecofriendly cation exchangers (*Gracilaria caudata* and *Gracilaria cervicornis*) for metal ions separation and recovery from a synthetic petrochemical wastewater: Batch and fixed bed studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 1928-1945, 2018.

CHÁVEZ, M. L.; DE PABLO, L.; GARCÍA, T. A. Adsorption of Ba<sup>2+</sup> by Ca-exchange clinoptilolite tuff and montmorillonite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 216–223, mar.2010.

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

CONAMA, Resolução. 430, de 13 de maio de 2011. **Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Brasil**, 2011.

COSTA, J.F. de S. S. et al. Application of the Nernst–Planck approach to lead ion exchange in Ca-loaded *Pelvetia canaliculata*. **Water Research**, [s.l.], v. 44, n. 13, p.3946-3958, jul. 2010

COSSICH, E. S. et al. Biosorption of chromium (III) by biomass of seaweed *Sargassum sp.* in a fixed-bed column. **Adsorption**, v. 10, n. 2, p. 129-138, 2004.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, v. 37, n. 18, p. 4311–4330, nov. 2003.

DEKHIL, A. B. et al. Removal of lead and cadmium ions from aqueous solutions using the macro alga *Caulerpa racemosa*. **Chemistry And Ecology**, [s.l.], v. 27, n. 3, p.221-234, 19 abr. 2011.

DELIYANNI, Eleni A.; KYZAS, George Z.; MATIS, Kostas A. Various flotation techniques for metal ions removal. **Journal of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 225, p.260-264, jan. 2017

DITTERT, I.M. et al. Adding value to marine algae *Laminaria digitata* through its use in the separation and recovery of trivalent chromium ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 193–194, p. 348–357, jun.2012.

FARD, A. K. et al. Barium removal from synthetic natural and produced water using MXene as two dimensional (2-D) nanosheet adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 317, p.331-342, jun. 2017.

FAROOQ, S.; RUTHVEN, D. M. Heat effects in adsorption column dynamics. 1. Comparison of one- and two-dimensional models. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 29, n. 6, p.1076-1084, jun. 1990.

FIGUEREDO, K. S. L. de et al. Study of produced water using hydrochemistry and multivariate statistics in different production zones

of mature fields in the Potiguar Basin – Brazil. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [s.l.], v. 116, p.109-114, abr. 2014.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–418, mar.2011.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**. 3. ed. Londres: Prentice-hall International, 1993. 921p.

GHAEMI, A.; TORAB-MOSTAEDI, M.; GHANNADI-MARAGHEH, M. Characterizations of strontium(II) and barium(II) adsorption from aqueous solutions using dolomite powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1–3, p. 916–921, jun.2011.

GHOLAMI, M.; TALAIE, M. R. Investigation of Simplifying Assumptions in Mathematical Modeling of Natural Gas Dehydration Using Adsorption Process and Introduction of a New Accurate LDF Model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 49, n. 2, p.838-846, 20 jan. 2010.

GIRARDI, F. et al. Marine macroalgae *Pelvetia canaliculata* (Linnaeus) as natural cation exchanger for metal ions separation: A case study on copper and zinc ions removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 247, p. 320-329, 2014.

GOMES, L. E. O. et al. The impacts of the Samarco mine tailing spill on the Rio Doce estuary, Eastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 120, n. 1-2, p.28-36, jul. 2017.

GRAHAM, L.; WILCOX, Lee W. **Algae**. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2000. 640 p.

GRASSI, M. T.; SHI, B.; ALLEN, H. E. Partition of copper between dissolved and particulate phases using aluminum oxide as an aquatic model phase: effects of pH, solids and organic matter. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 5, p. 516-524, 2000.

GUIRY, M.D. **AlgaeBase**. World-wide electronic publication, National University of Ireland, Galway. Disponível em < [www.algaebase.org](http://www.algaebase.org) > Acesso em 13 out 2017.

GUTIÉRREZ, C. et al. Biosorption of cadmium with brown macroalgae. **Chemosphere**, [s.l.], v. 138, p.164-169, nov. 2015.

HACKBARTH, F. V. Remoção de metais de efluentes petroquímicos utilizando biomassa de macroalga marinha *Pelvetia canaliculata* como adsorvente. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

HACKBARTH, F. V. et al. Marine algae *Pelvetia canaliculata* (Phaeophyceae) as a natural cation exchanger for cadmium and lead ions separation in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 294–305, abr. 2014a.

HACKBARTH, F. V. et al. Benzene, toluene and o-xylene (BTX) removal from aqueous solutions through adsorptive processes. **Adsorption**, v. 20, n. 4, p. 577-590, 2014b.

HACKBARTH, F. V. et al. Ion exchange prediction model for multi-metal systems obtained from single-metal systems using the macroalga *Pelvetia canaliculata* (Phaeophyceae) as a natural cation exchanger. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 694-705, 2015a.

HACKBARTH, F. V. et al. Ion-exchange breakthrough curves for single and multi-metal systems using marine macroalgae *Pelvetia canaliculata* as a natural cation exchanger. **Chemical Engineering Journal**, v. 269, p. 359-370, 2015b.

HACKBARTH, F. V. et al. Removal of hexavalent chromium from electroplating wastewaters using marine macroalga *Pelvetia canaliculata* as natural electron donor. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p. 477-489, 2016.

HANSEN, H. K. et al. Biosorption of lead from acidic aqueous solutions using *Durvillaea antarctica* as adsorbent. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 46-47, p.95-99, jun. 2013.

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.

HOEK, C. V. D.; MANN, D.G.; JAHNNS, H.M. **Algae: An introduction to phycolgy**. 3. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1999. 627 p.

IBAMA. Análise do atendimento à Notificação Nº 9671/E (Processo Nº 02015.002417/2015-68), da Resposta ao Ofício. Nº 02015.000537/2016-10 e análise dos dados disponibilizados no FTP e planilhas pela Samarco. Parecer 02022.000443/2016-43 CPROD/IBAMA, 11 de agosto de 2016. Rio de Janeiro. 36p.

IBRAHIM, W. M. Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution by red macroalgae. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 192, n. 3, p.1827-1835, set. 2011.

JAVADIAN, H. et al. Removal of Cr(VI) by modified brown algae *Sargassum bevanom* from aqueous solution and industrial wastewater. **Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s.l.], v. 44, n. 6, p.977-989, nov. 2013.

KHALIGHI, M.; FAROOQ, S.; KARIMI, I. A. Nonisothermal Pore Diffusion Model for a Kinetically Controlled Pressure Swing Adsorption Process. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 51, n. 32, p.10659-10670, 27 jul. 2012.

KOYUNCU, H. et al. Adsorption of o-, m- and p-nitrophenols onto organically modified bentonites. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 185, n. 2-3, p.1332-1339, jan. 2011.

KRAVCHENKO, J. et al. A review of the health impacts of barium from natural and anthropogenic exposure. **Environmental Geochemistry and Health**, [s.l.], v. 36, n. 4, p.797-814, mai. 2014.

KRESSE, R. et al. **Barium and Barium Compounds**. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. John Wiley & Sons: 2007. p. 621-640

KURNIAWAN, T.A. et al. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, n. 1-2, p. 83-98, mai. 2006.

HOEK, C. V. D.; MANN, D.G.; JAHNNS, H.M. **Algae: An introduction to phyecology**. 3. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1999. 627 p.

IBRAHIM, W. M. Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution by red macroalgae. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 192, n. 3, p.1827-1835, set. 2011.

LEE, Robert Edward. **Phycology**. 3. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1999. 614 p

LI, G.; BAI, B.; CARLSON, K. H. Characterization of solids in produced water from wells fractured with recycled and fresh water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [s.l.], v. 144, p.91-98, ago. 2016.

LODEIRO, P.; HERRERO, R.; DE VICENTE, M. E. S. Batch desorption studies and multiple sorption–regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd (II) elimination by protonated *Sargassum muticum*. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 3, p. 1649-1655, 2006.

MAJIDNIA, Z. et al. Efficiency of barium removal from radioactive wastewater using the combination of maghemite and titania nanoparticles in PVA and alginate beads. **Applied Radiation And Isotopes**, [s.l.], v. 105, p.105-113, nov. 2015.

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, mar.2016.

MAZUR, L. P. et al. Cation exchange prediction model for copper binding onto raw brown marine macro-algae *Ascophyllum nodosum*: Batch and fixed-bed studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 255-276, 2017.

MAZUR, Luciana Prazeres. **Brown marine macroalgae as a natural cation exchanger for toxic metal ions separation and recovery from water**. 2017. 298 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade do Porto, Porto, 2017.

MCNEELY, W. H.; PETTITT, D. J.. Algin. In: WHISTLER,

Roy. **Industrial Gums: Polysaccharides and Their Derivatives**. 2. ed. Nova York: Academic Press, 1973. p. 49-81.

MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K.; WITEK-KROWIAK, A. State of the art for the biosorption process - A review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 170, n. 6, p. 1389–1416, mai. 2013.

MOWLA, D.; KARIMI, G.; SALEHI, K. Modeling of the adsorption breakthrough behaviors of oil from salty waters in a fixed bed of commercial organoclay/sand mixture. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 218, p.116-125, fev. 2013.

NAJA, G.M; VOLESKY, B. Biosorption Process Fundamentals and a Pilot Design. Module Reference in Earth Systems and Environmental Sciences, p. 1–16, 2014.

NASEF, M. M.; UJANG, Z. Introduction to ion exchange processes. In: SEDIQI, I.; LUQMAN, M (Ed). Ion Exchange Technology I: Theory and Materials. New York: Springer Science, 2012, p. 1–39.

NEFF, J.; LEE, K.; DEBLOIS, E. M. Produced Water: Overview of Composition, Fates, and Effects. **Produced Water**, [s.l.], p.3-54, 2011.

NIGHTINGALE, E. R. Phenomenological Theory of Ion Solvation - Effective Radii of Hydrated Ions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 9, p. 1381-1387, 1959.

OSKARSSON, A. **Barium**. **Handbook on the Toxicology of Metals**, [s.l.], p.625-634, 2015.

PAIXÃO, J. F. et al. Relationship of metal content and bioavailability with benthic macrofauna in Camamu Bay (Bahia, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 60, n. 3, p.474-481, mar. 2010

PARK, D.; YUN, Y.; PARK, J. M. The past, present, and future trends of biosorption. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 15, n. 1, p.86-102, fev. 2010.

PASKINS-HURLBURT, A. J. et al. Fucoidan: Its Binding of Lead and Other Metals. **Botanica Marina**, [s.l.], v. 21, n. 1, p.13-22, 1978

PERCIVAL, E. The polysaccharides of green, red and brown seaweeds: Their basic structure, biosynthesis and function. **British Phycological Journal**, [s.l.], v. 14, n. 2, p.103-117, jun. 1979.

PLAZINSKI, W. Binding of heavy metals by algal biosorbents. Theoretical models of kinetics, equilibria and thermodynamics. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 197-198, p.58-67, set. 2013.

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, apr.2015.

ROMERA, E. et al. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 17, p. 3344-3353, 2007.

ROY, A.; BHATTACHARYA, J. Nanotechnology in Industrial Wastewater Treatment: Nanotechnology in Industrial Wastewater Treatment. Londres: IWA Publishing, 2015. 146 p

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SADEEK, S.A. et al. Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 81, p.400-409, nov. 2015

SARADA, B. et al. Cadmium removal by macro algae *Caulerpa fastigiata*: Characterization, kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 2, n. 3, p.1533-1542, set. 2014.

SARI, A.; ULUOZLÜ, Ö. D.; TÜZEN, M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic investigations on biosorption of arsenic from aqueous solution by algae (*Maugeotia geniflexa*) biomass. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 167, n. 1, p.155-161, fev. 2011.



SCHAIDER, L. A. et al. Sources and fates of heavy metals in a mining-impacted stream: Temporal variability and the role of iron oxides. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 490, p.456-466, ago. 2014.

SCHIEWER, S.; PATIL, S. B. Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: Equilibrium and kinetics. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 99, n. 6, p.1896-1903, abr. 2008.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. Separation process principles: chemical and biochemical operations. 3. ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2011.

SEGURA, F. R. et al. Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 218, p.813-825, nov. 2016

SEMERJIAN, L.; AYOUB, G. M. High-pH-magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment. **Advances in Environmental Research**, v. 7, n. 2, p. 389–403, jan.2003.

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**, [s.l.], v. 92, n. 5, p.961-988, mai. 2014.

SHEN, L.; CHEN, Z. Critical review of the impact of tortuosity on diffusion. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 62, n. 14, p.3748-3755, jul. 2007.

SILVA, JI R.; DE MELO FERREIRA, A. C.; DA COSTA, A. C. A. Uranium biosorption under dynamic conditions: Preliminary tests with *Sargassum filipendula* in real radioactive wastewater containing Ba, Cr, Fe, Mn, Pb, Ca and Mg. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 279, n. 3, p. 909-914, 2009.

SINGH, R. et al. Heavy metals and living systems: An overview. **Indian Journal of Pharmacology**, v. 43, n. 3, p.246-253, jun.2011.

SIRCAR, S.; HUFTON, Jr. Why Does the Linear Driving Force Model for Adsorption Kinetics Work? **Adsorption**, [s.l.], v. 6, n. 2, p.137-147, 2000.

SMETACEK, V.; ZINGONE, A. Green and golden seaweed tides on the rise. **Nature**, v. 504, n. 7478, p. 84–8, dez. 2013.

SOUZA, F. B. de et al. Marine macro-alga *Sargassum cymosum* as electron donor for hexavalent chromium reduction to trivalent state in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 283, p.903-910, jan. 2016.

SUZAKI, P. Y. R. et al. Biosorption of binary heavy metal systems: Phenomenological mathematical modeling. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 313, p.364-373, abr. 2017.

TASEIDIFAR, M. et al. Removal of heavy metal ions from water using ion flotation. **Environmental Technology & Innovation**, [s.l.], v. 8, p.182-190, nov. 2017.

TORAB-MOSTAEDI, M. et al. Removal of strontium and barium from aqueous solutions by adsorption onto expanded perlite. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 89, n. 5, p.1247-1254, 3 mar. 2011.

TOREM, M. L.; CASQUEIRA, R. G. Flotação Aplicada à Remoção de Metais Pesados. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2003.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. Municipal solid waste: Is it garbage or gold? *Environmental Development*, v. 9, p.86-92, jan. 2014

VAGHETTI, J. C. P. et al. Pecan Nutshell as Biosorbent to Remove Toxic Metals from Aqueous Solution. **Separation Science and Technology**, [s.l.], v. 44, n. 3, p.615-644, 3 fev. 2009.

VEGUERIA, S.F J.; GODOY, J.M; MIEKELEY, N. Environmental impact studies of barium and radium discharges by produced waters from the “Bacia de Campos” oil-field offshore platforms, Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, [s.l.], v. 62, n. 1, p.29-38, jan. 2002.

VETRIVEL, S. A. et al. Green algae of the genus *Spirogyra*: A potential absorbent for heavy metal from coal mine water. **Remediation Journal**, v. 27, n. 3, p. 81-90, 2017.

VILAR, V. J. P. Remoção de iões metálicos em solução aquosa por resíduos da indústria de extração de agar. 2006. 512 f. **Tese (Doutorado)** - Curso de Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto, 2006.

VILAR, V. J.P.; BOTELHO, C. MS; BOAVENTURA, R. A. R. Copper desorption from *Gelidium* algal biomass. **Water research**, v. 41, n. 7, p. 1569-1579, 2007.

VILAR, V. J.P. et al. Biosorption of copper by marine algae *Gelidium* and algal composite material in a packed bed column. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 99, n. 13, p.5830-5838, set. 2008a.

VILAR, V.J.P. et al. Continuous biosorption of Pb/Cu and Pb/Cd in fixed-bed column using algae *Gelidium* and granulated agar extraction algal waste. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 154, n. 1-3, p.1173-1182, jun. 2008b.

VILAR, V. J.p. et al. Insights into trivalent chromium biosorption onto protonated brown algae *Pelvetia canaliculata*: Distribution of chromium ionic species on the binding sites. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 200-202, p.140-148, ago. 2012.

VO, B.S.; SHALLCROSS, D.C. Multi-Component Ion Exchange Equilibria Prediction. **Chemical Engineering Research and Design**, [s.l.], v. 81, n. 10, p.1311-1322, nov. 2003.

VOLESKY, B. **Sorption and Biosorption**. BV Sorbex, Inc., Quebec 2003.

WANG, J.; CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 2, p. 195–226, mar.2009.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for Drinking-water Quality**. 4. ed. Malta: Gutenberg, 2011

YIPMANTIN, A. et al. Pb(II) and Cd(II) biosorption on *Chondracanthus chamissoi* (a red alga). **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2–3, p. 922–929, jan. 2011.

YUSTA-GARCÍA, R. et al. Water contamination from oil extraction activities in Northern Peruvian Amazonian Rivers. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 225, p.370-380, jun. 2017

ZAKHAMA, S.; DHAOUADI, H.; M'HENNI, F. Nonlinear modelisation of heavy metal removal from aqueous solution using *Ulva lactuca* algae. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 102, n. 2, p.786-796, jan. 2011.

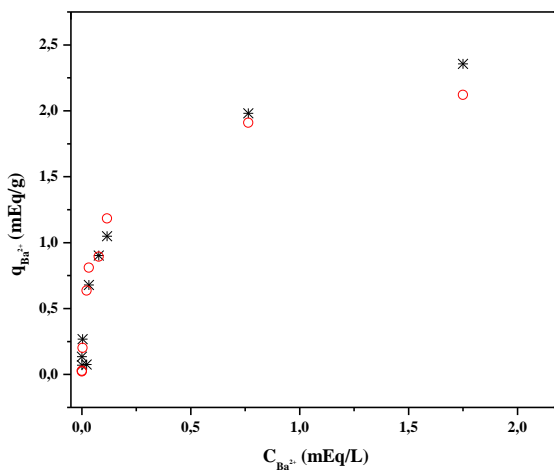
ZERAATKAR, A. K. et al. Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p.817-831, out. 2016.

## APÊNDICE A

**Ensaio de equilíbrio auxiliar com a alga saturada com magnésio (alga-Mg).**

A Figura 3 apresenta os dados experimentais de equilíbrio e o ajuste do modelo da Lei de Ação de Massas para ensaios de biossorção de  $Ba^{2+}$  com a alga-Mg.

Figura 39. Ajuste dos dados de equilíbrio de biossorção para  $Ba^{2+}$  utilizando a alga-Mg. (\*) pontos experimentais; pontos preditos pela Lei de Ação das Massas (○).



Fonte: a autora.



## ANEXO 1

A Tabela 23 a seguir corresponde à Tabela S6 apresentada no material suplementar do artigo intitulado “*Cation exchange prediction model for copper binding onto raw brown marine macro-algae*” de Mazur et al. (2017). Os coeficientes de seletividade do estudo foram obtidos a partir de uma série de ensaios de equilíbrio, utilizando diferentes concentrações do metal de interesse e pH, com alga marrom nas formas bruta e iônicas (Na, K, Ca e Mg).

Tabela 23. Parâmetros do modelo de equilíbrio de troca iônica.

Íon	Grupos Carboxílicos			
	$q_T$ (mEq/g)	$K_j^{H^a}$	$K_H^{j^b}$	$K_j^{Cu^c}$
Na		3,08	0,32	188
K		2,57	0,39	131
Mg	1,3	2,32	0,43	46
Ca		0,32	3,08	6,4
Cu		0,05	19,8	1,0
Íon	Grupos Sulfônicos			
	$q_T$ (mEq/g)	$K_j^{H^a}$	$K_H^{j^b}$	$K_j^{Cu^c}$
Na		38	0,03	283
K		29	0,03	164
Mg	1,1	19	0,05	3,7
Ca		34	0,03	6,5
Cu		5.2	0,19	1,0
	$R^2$		0,958	
	$S_R^2$ (mEq/g) <sup>2</sup>		$2,9 \times 10^{-2}$	

<sup>a</sup> Coeficiente de seletividade entre diferentes íons ( $j = Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  ou  $Cu^{2+}$ ) na partícula e os íons  $H^+$  em solução.

<sup>b</sup> Coeficiente de seletividade entre íons  $H^+$  na partícula e íons diferentes ( $j = Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  ou  $Cu^{2+}$ ) em solução.

<sup>c</sup> Coeficiente de seletividade entre diferentes íons ( $j = Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  ou  $Cu^{2+}$ ) na partícula e íons  $Cu^{2+}$  em solução.