



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

“BIOADSORÇÃO DE CÁDMIO EM RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DE
ALGINATO DA ALGA MARINHA *SARGASSUM FILIPENDULA*”

Autora: Emily Nishikawa

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

Campinas
2017

EMILY NISHIKAWA

“BIOADSORÇÃO DE CÁDMIO EM RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DE ALGINATO DA
ALGA MARINHA *SARGASSUM FILIPENDULA*”

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade
de Engenharia Química como parte dos requisitos
exigidos para a obtenção do título de Mestra em
Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA
ALUNA EMILY NISHIKAWA, ORIENTADA
PELA PROF^ª. DR^ª. MELISSA GURGEL
ADEODATO VIEIRA.

Campinas
2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): FAPESP, 2014/05050-5

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6606-5198>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

N633b Nishikawa, Emily, 1989-
Bioadsorção de cádmio em resíduo da extração de alginato da alga marinha
Sargassum filipendula / Emily Nishikawa. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Melissa Gurgel Adeodato Vieira.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade
de Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. Cádmio. 3. Sargassum. 4. Alginatos. 5. Resíduos. I. Vieira,
Melissa Gurgel Adeodato, 1979-. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Biosorption of cadmium on residue of alginate extraction from the seaweed *Sargassum filipendula*

Palavras-chave em inglês:

Adsorption

Cadmium

Sargassum

Alginate

Residue

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Melissa Gurgel Adeodato Vieira [Orientador]

Marcelino Luiz Gimenes

Ambrosio Florencio de Almeida Neto

Data de defesa: 31-03-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Emily Nishikawa e aprovada em 31 de Março de 2017
pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof^a. Dr^a. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes

Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família pelo apoio incondicional em todos os momentos. À minha mãe Masae e minha irmã Arissa por estar sempre presente.

À professora Melissa Gurgel Adeodato Vieira pelo incentivo e pelo imenso suporte nesta caminhada.

A todos do LEA/LEPA que sempre se mostraram muito mais que apenas um grupo de trabalho. Em especial à Camila, Saulo, Gabi, Júlia, Thiago, Jacyara, Manu, Letícia, Bárbara e Guilherme.

Aos meus amigos, que têm o poder de transformar dias difíceis em horas alegres. Principalmente a Aline, Thais e Vanessa, companheiras de quase uma vida.

A todos os professores que fizeram parte de minha formação, desde o ensino básico até a pós-graduação.

A todos os funcionários da Unicamp, em especial da Faculdade de Engenharia Química pela disposição e auxílio no desenvolvimento do trabalho.

Por fim, à FAPESP (Processo 2014/05050-5) pelo apoio financeiro.

RESUMO

O aumento no rigor da legislação vem exigindo tratamentos mais avançados de efluentes. Nesse sentido, a adsorção é objeto cada vez mais frequente de estudos, sendo que as algas apresentam alto desempenho na remoção de metais tóxicos. Entretanto, as algas também são insumos para a obtenção de diversos produtos. Assim, este trabalho visa avaliar a capacidade de adsorção de cádmio pelo resíduo da extração de alginato da alga marrom *Sargassum filipendula*. A remoção de cádmio em soluções aquosas diluídas foi avaliada em sistemas de volume finito e contínuo. O rendimento da extração de alginato foi de 24%. No estudo cinético verificou-se o equilíbrio em aproximadamente 150 minutos e que a difusão externa é determinante. O modelo de Freundlich ajustou-se melhor aos dados de equilíbrio e verificou-se que o processo é de natureza física. A capacidade máxima adsortiva foi de 0,82 mmol Cd²⁺ g⁻¹ obtida a 50 °C. A bioadsorção de cádmio é espontânea, exotérmica e há variação negativa de entropia. No leito fixo, a condição selecionada para o estudo de ciclo foi com vazão de 0,5 mL min⁻¹ e concentração inicial de 1,5 mmol L⁻¹. O eluente utilizado foi o CaCl₂ e foram realizados dois ciclos de adsorção e dessorção. O primeiro ciclo resultou em curva de ruptura próxima mais próxima de um perfil tipo “S”, com ZTM de 1,88 cm. O segundo ciclo apresentou ZTM de 6,81 cm, sugerindo uma redução na eficiência da coluna. O FTIR indicou que os grupos carboxílicos, amino e sulfurosos estão envolvidos na bioadsorção. O MEV/EDX sugeriu que há participação de troca iônica e evidenciou a deposição uniforme dos íons de cádmio sobre o bioadsorvente.

Palavras-chave: bioadsorção, cádmio, *Sargassum filipendula*, resíduo, extração, alginato.

ABSTRACT

The more stringent laws require advanced effluent treatments. In this sense, adsorption is becoming a more frequent object of studies and algae present high capacity for toxic metals removal. However, algae are also a raw material for many products. Hence, this work aims to evaluate the adsorption capacity of cadmium by the residue of alginate extraction from the brown algae *Sargassum filipendula*. The removal of cadmium in dilute aqueous solutions was evaluated in batch and continuous systems. The yield of alginate extraction was 24%. In the kinetic study, it was verified that the equilibrium is reached in approximately 150 minutes and that the external diffusion is determinant. Freundlich model adjusted better to equilibrium data and the process is of physical nature. The maximum uptake was $0.82 \text{ mmol Cd}^{2+} \text{ g}^{-1}$ at 50°C . The bioadsorption of cadmium is spontaneous, exothermic and there is a negative entropy variation. In fixed bed, the condition selected for adsorption and desorption cycles was with a flow rate of 0.5 mL min^{-1} and initial concentration of 1.5 mmol L^{-1} . The eluent applied was CaCl_2 and two cycles adsorption/desorption were performed. The first cycle resulted in S-shaped breakthrough curve, with an MTZ of 1.88 cm. The second cycle presented an MTZ of 6.81 cm, suggesting a decrease in column efficiency. The FTIR spectra indicated that carboxylic, amine and sulfurous groups are involved in bioadsorption. The SEM/EDX analysis suggested the participation of ion exchange and evidenced the uniform deposition of cadmium ions on bioadsorbent surface.

Keywords: bioadsorption, cadmium, *Sargassum filipendula*, residue, extraction, alginate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Esquema do processo adsorativo.	24
Figura 2: Isotermas de Fisissorção.	27
Figura 3: Complexo formado entre o íon Cd^{2+} e grupos funcionais de ácidos poliurônicos. ..	29
Figura 4: Estruturas da (a) Fucoidana e (b) Alginato.	30
Figura 5: Mecanismos de transferência de massa em adsorção.	32
Figura 6: Representação de isotermas de equilíbrio em fase líquida.	36
Figura 7: Zona de transferência de massa e curva de ruptura.	41
Figura 8: Curva de ruptura e tempos equivalentes aos pontos de ruptura e saturação.	42
Figura 9: (a) Macrófita <i>Sargassum filipendula</i> , (b) alginato precipitado e (c) resíduo da extração.....	56
Figura 10: Diagrama de especiação metálica do cádmio obtida no programa Visual MINTEQ.	57
Figura 11: Potencial zeta para o resíduo da extração de alginato da alga <i>Sargassum filipendula</i>	58
Figura 12: Cinética de bioadsorção de cádmio no resíduo da extração de alginato para concentrações iniciais de metal de 1,0, 1,5 e 2 mmol/L.....	59
Figura 13: Ajuste dos modelos cinéticos de bioadsorção de cádmio no resíduo da extração de alginato para as três concentrações iniciais estudadas. Modelos de (a) pseudoprimeira e pseudossegunda ordens, (b) difusão intrapartícula e (c) Boyd.....	59
Figura 14: Ajuste do modelo de Transferência de Massa para a bioadsorção de cádmio no resíduo da extração de alginato para as três concentrações iniciais estudadas.....	60
Figura 15: Isotermas de bioadsorção de cádmio no resíduo da extração de alginato para as temperaturas de (a) 20 °C, (b) 30 °C, (c) 40 °C e (d) 50 °C.....	64
Figura 16: Gráfico de $\ln(K)$ versus $1/T$ para a bioadsorção de cádmio em resíduo da extração de alginato da alga <i>Sargassum filipendula</i>	67
Figura 17: Curvas de ruptura para o estudo fluidodinâmico com concentração de alimentação de 1,0 mmol L ⁻¹ e vazões de 0,5, 0,8 e 1,0 mL min ⁻¹	68
Figura 18: Ajustes dos modelos para as curvas de ruptura obtidas na bioadsorção de cádmio em vazões: (a) 0,5 mL min ⁻¹ , (b) 0,8 mL min ⁻¹ e (c) 1,0 mL min ⁻¹	70
Figura 19: Curvas de ruptura para o estudo do efeito da concentração inicial, para as concentrações de alimentação de 1,0, 1,5 e 2 mmol L ⁻¹ e vazão de 0,5 mL min ⁻¹	73

Figura 20: Ajustes dos modelos para as curvas de ruptura obtidas na bioadsorção de cádmio em concentrações iniciais: (a) 1,0 mmol L ⁻¹ , (b) 1,5 mmol L ⁻¹ e (c) 2,0 mmol L ⁻¹	74
Figura 21: Curvas de ruptura para o estudo de ciclos de adsorção e dessorção, para vazão de 0,5 mL min ⁻¹ e concentração de alimentação de 1,5 mmol L ⁻¹	76
Figura 22: Curvas de dessorção para os dois ciclos de adsorção-dessorção de cádmio.....	78
Figura 23: Ajustes dos modelos para as curvas de ruptura obtidas na bioadsorção de cádmio para os dois ciclos: (a) 1ª ciclo e (b) 2º ciclo.	78
Figura 24: Espectros na região do infravermelho do resíduo da extração de alginato da alga <i>Sargassum filipendula</i> antes e após a bioadsorção.	80
Figura 25: Micrografias do resíduo da extração de alginato da alga <i>Sargassum filipendula</i> . Ampliação de: (a) 500x, (b) 1500x.....	81
Figura 26: Micrografias do resíduo da extração de alginato da alga <i>Sargassum filipendula</i> contaminado com cádmio. Ampliação de: (a) 500x (b) 1500x.	82
Figura 27: Mapeamento de cádmio (a) sobre a superfície e (b) fundo liso. Ampliação de 1500x.	83
Figura 28: Gráfico do incremento de intrusão vs. diâmetro de poros obtido por porosimetria de mercúrio para o (a) resíduo da extração de alginato da alga <i>Sargassum filipendula</i> (b) resíduo após a bioadsorção.	85
Figura 29: Perfil de concentração dos íons de cádmio, cálcio, sódio, magnésio e potássio.....	86
Figura 30: Perfil de concentração das espécies na troca iônica em sistemas em batelada.	87
Figura 31: Cinética de troca iônica para a remoção de cádmio.....	87
Figura 32: Variação na concentração de cátions leves liberados em solução observado experimentalmente e calculado a partir da estequiometria.....	88
Figura 33: Concentrações da soma de cátions leves liberados para a fase fluida em experimento de controle (branco) e na presença de cádmio.....	89
Figura 34: Perfis de liberação dos cátions leves cálcio, magnésio e potássio e sódio, em presença de cádmio e somente em água deionizada (branco).	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Padrões de lançamento para alguns metais tóxicos de acordo com a resolução CONAMA n° 430/11.....	19
Tabela 2: Propriedades do cádmio.....	22
Tabela 3: Valores de referência e padrões para o cádmio.	22
Tabela 4: Comparação entre adsorção física e adsorção química.	25
Tabela 5: Materiais adsorventes utilizados.....	26
Tabela 6: Equações do modelo de Bohart e Adams.	44
Tabela 7: Parâmetros do ajuste dos modelos cinéticos da remoção de cádmio em resíduo da extração de alginato.	61
Tabela 8: Parâmetros obtidos para os modelos Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich das isotermas obtidas a 20, 30, 40 e 50 °C.	65
Tabela 9: Capacidades máximas de adsorção para diferentes macrófitas reportadas na literatura.....	66
Tabela 10: Grandezas termodinâmicas obtidas para a bioadsorção de cádmio em resíduo da extração de alginato da alga <i>Sargassum filipendula</i> nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C.....	67
Tabela 11: Parâmetros de eficiência das curvas de ruptura do estudo fluidodinâmico para a bioadsorção de cádmio nas vazões de 0,5, 0,8 e 1,0 mL min ⁻¹	69
Tabela 12: Parâmetros dos modelos das curvas de ruptura para as vazões do estudo fluidodinâmico de 0,5, 0,8 e 1,0 mL min ⁻¹	71
Tabela 13: Parâmetros de eficiência das curvas de ruptura para concentrações iniciais de 1,0, 1,5 e 2,0 mmol L ⁻¹ e vazão de 0,5 mL min ⁻¹	73
Tabela 14: Parâmetros dos modelos das curvas de ruptura para as três concentrações iniciais estudadas.....	75
Tabela 15: Parâmetros de eficiência das curvas de ruptura obtidas no estudo de ciclos de adsorção e dessorção, para vazão de 0,5 mL min ⁻¹ e concentração de alimentação de 1,5 mmol L ⁻¹	77
Tabela 16: Parâmetros obtidos para a dessorção de cádmio nos dois ciclos.	78
Tabela 17: Parâmetros dos modelos das curvas de ruptura para os dois ciclos de adsorção. ..	79
Tabela 18: Composição química (%) do bioadsorvente antes e após a bioadsorção. Os valores representam média de cinco valores e os elementos carbono e oxigênio foram desconsiderados nesta análise.....	82

Tabela 19: Parâmetros obtidos por picnometria de gás hélio e porosimetria de mercúrio para o resíduo antes da bioadsorção.	84
---	----

LISTA DE SIGLAS

BET: Brunauer, Emmet e Teller

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

D-R: Modelo de Dubinin Radushkevich

FEQ: Faculdade de Engenharia Química

FTIR: Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

LISTA DE SÍMBOLOS

A: parâmetro do modelo de Clark

Bt: é um parâmetro do modelo de Boyd relacionado com o coeficiente de difusividade efetivo

c: constante do modelo de difusão intrapartícula (mmol g^{-1})

C: concentração da solução após adsorção (mmol L^{-1})

Ce: é a concentração do soluto no equilíbrio com a fase sólida (mmol L^{-1})

C₁: concentração no filme adjacente à superfície (mmol L^{-1})

C₀: concentração inicial da solução (mmol L^{-1})

D_i: coeficiente de difusão efetiva ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

DMR: desvio médio relativo (%)

E: energia livre de sorção (kJ)

F: fração adsorvida do modelo de Boyd, definida como q/q_e

H_t: altura total do leito (cm)

k: constante relacionada à energia de sorção ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$)

k₁: constante cinética de pseudoprimeira ordem (min^{-1})

k₂: constante cinética de pseudossegunda ordem ($\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$)

k_{di}: difusão dentro do sólido

k_{YN}: parâmetro o modelo de Yoon-Nelson

K: constante de equilíbrio

K_F: constante empírica, modelo de Freundlich

K_L: razão entre as taxas de adsorção e dessorção (L mmol^{-1})

K_{TM}: coeficiente de transferência de massa da fase líquida (min^{-1})

m: massa de adsorvente (g)

n: constante empírica, modelo de Freundlich

q: quantidade adsorvida no tempo t (mmol g^{-1})

q_e: quantidade adsorvida no equilíbrio (mmol g^{-1})

q_{i,calc}: quantidade adsorvida no tempo i calculada pelo modelo (mmol g^{-1})

q_{i,exp}: quantidade adsorvida no tempo i medida experimentalmente (mmol g^{-1})

q_{max}: quantidade máxima adsorvida por grama de adsorvente (mmol g^{-1})

q_t: quantidade total adsorvidas no leito até o ponto de saturação (mmol g^{-1})

q_{th}: capacidade de adsorção do leito (mmol g^{-1})

q_u: quantidade útil adsorvidas no leito até o ponto de ruptura (mmol g^{-1})

Q: vazão do fluido, leito fixo

r: parâmetro do modelo de Clark

r_0 : é o raio médio das partículas adsorventes considerando-as esféricas

R: constante universal dos gases ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

R_L : fator de separação, modelo de Langmuir

t: tempo (min)

T: temperatura (K)

v: velocidade do fluxo

V: volume da solução (L)

V_{eff} : volume de efluente tratado

X_m : capacidade de adsorção (mmol g^{-1})

z: é a altura do leito fixo (cm)

ZTM: zona de transferência de massa (cm)

ϵ : potencial de Polanyi

ϵ_L : porosidade do leito

τ : parâmetro o modelo de Yoon-Nelson

ΔG : variação da energia de Gibbs (kJ. mol^{-1})

ΔH : variação de entalpia (kJ. mol^{-1})

ΔS : variação de entropia (kJ. mol^{-1})

SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução e Objetivos.....	18
1.1.Motivação	18
1.2.Objetivos.....	20
Capítulo 2: Revisão da Literatura.....	21
2.1.Contaminação por Cádmio	21
2.2.Métodos de tratamento	22
2.3.Adsorção	24
2.3.1.Considerações Gerais	24
2.3.2.Adsorventes	26
2.3.2.1.Alga <i>Sargassum filipendula</i>	29
2.3.2.2.Extração de alginato	31
2.4. Adsorção em Sistema de Volume Finito	31
2.4.1.Cinética de Adsorção.....	31
2.4.1.1.Modelo de Pseudoprimeira Ordem.....	32
2.4.1.2.Modelo de Pseudossegunda Ordem	33
2.4.1.3.Modelo de Difusão Intrapartícula.....	33
2.4.1.4.Modelo de Boyd	34
2.4.1.5.Modelo de Transferência de Massa em Filme Externo	35
2.4.2.Isotermas e Modelos de Equilíbrio.....	36
2.4.2.1.Modelo de Langmuir	37
2.4.2.2.Modelo de Freundlich	38
2.4.2.3.Modelo de Dubinin-Radushkevich.....	38
2.4.3.Estudo Termodinâmico	39
2.5. Adsorção em sistema dinâmico de leito fixo	40
2.5.1.Modelo de Bohart Adams.....	43
2.5.2.Modelo de Thomas	44

2.5.3.Modelo de Yoon-Nelson	45
2.5.4.Modelo de Yan	45
2.5.5.Modelo de Clark.....	46
Capítulo 3: Material e Métodos	47
3.1. Material e Equipamentos	47
3.1.1.Material	47
3.1.2.Equipamentos	47
3.2. Adsorbato	48
3.2.1. Solução de cádmio e determinação da concentração em fase aquosa	48
3.2.2.Especiação Metálica	48
3.3. Bioadsorvente	49
3.3.1.Coleta e preparo da alga marinha	49
3.3.2.Extração do alginato.....	49
3.3.3.Preparo do resíduo para bioadsorção.....	49
3.4. Ensaios de bioadsorção.....	50
3.4.1.Sistema de volume finito	50
3.4.1.1.Estudo cinético	50
3.4.1.2.Isotermas de Equilíbrio	50
3.4.2.Sistema de Leito Fixo.....	51
3.4.2.1.Estudo Fluidodinâmico.....	51
3.4.2.2.Efeito da Concentração Inicial	51
3.4.2.3.Estudo de ciclos de adsorção e dessorção	52
3.5. Análise de Desvios	52
3.6. Caracterização do bioadsorvente	53
3.6.1.Investigação dos Grupos Funcionais	53
3.6.2.Morfologia, Mapeamento do Metal e Composição Química	53
3.6.3.Área Específica e Porosidade	54

3.6.4.Potencial zeta (pH_{ZPC})	54
Capítulo 4: Resultados e Discussão.....	56
4.1. Preparo do resíduo bioadsorvente.....	56
4.2. Especificação Metálica	57
4.3. Potencial zeta (pH_{ZPC})	57
4.4. Sistema em Batelada.....	58
4.4.1.Estudo Cinético	58
4.4.2.Estudo de Equilíbrio	63
4.4.3.Estudo Termodinâmico	66
4.5. Leito Fixo	68
4.5.1.Estudo do comportamento fluidodinâmico	68
4.5.2.Efeito da concentração inicial	72
4.5.3.Estudo de Ciclos.....	76
4.6. Caracterização	80
4.6.1.Investigação de Grupos Funcionais.....	80
4.6.2.Morfologia, Mapeamento do Metal e Composição Química	81
4.6.3.Massa Específica e Porosidade.....	84
4.7. Avaliação do Mecanismo de Troca Iônica	86
Capítulo 5: Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	91
Referências Bibliográficas.....	93

Capítulo 1: Introdução e Objetivos

1.1. Motivação

O crescimento da atividade industrial vem causando um grande impacto sobre os ecossistemas e na qualidade de vida das cidades. Para a redução dos efeitos negativos sobre o ambiente, a legislação e as políticas públicas têm se tornado cada vez mais restritivas.

No caso das indústrias, diferentes estratégias ambientais podem ser adotadas. Em países desenvolvidos, os processos de produção buscam reduzir ou eliminar os resíduos poluentes diretamente na fonte. Entretanto, a geração de material não reaproveitável é muito comum e seu tratamento deve ser realizado adequadamente.

No caso da poluição hídrica devido aos rejeitos industriais, há normas específicas que regulamentam o tratamento dos efluentes e os padrões de lançamento. O tratamento tradicional de efluentes líquidos envolve etapas de tratamento preliminar, primário, secundário e terciário (ou de polimento). A etapa preliminar remove grandes quantidades de poluentes, como galhos ou pedras, dependendo dos equipamentos. O tratamento primário visa principalmente o tratamento químico, como por exemplo, neutralização ou equalização. O tratamento secundário envolve os tratamentos biológicos, como lodo ativado e tratamentos anaeróbios. O tratamento terciário, ou de polimento, é usado nos casos em que a concentração de determinado componente está acima da permitida pela lei, sendo que os tratamentos realizados até então não foram capazes de reduzir essa concentração ao limite estabelecido.

As etapas de tratamento são selecionadas a partir do tipo de efluente a processar. No caso de metais tóxicos, os tratamentos primário e secundário não são suficientes para a sua remoção nos níveis exigidos. Na realidade, estes compostos podem prejudicar o tratamento secundário, pois são tóxicos aos microrganismos empregados nesta etapa.

Se efluentes contendo metais tóxicos forem descartados inadequadamente em corpos d'água, podem ter efeito altamente nocivo à vida daquele meio. São poluentes que não são eliminados dos organismos vivos, acumulando-se ao longo da cadeia alimentar.

Existem diversos métodos terciários de tratamento, como osmose reversa, adsorção e troca iônica. A escolha do método depende de fatores econômicos e técnicos, incluindo o tipo de contaminante que se deseja remover. Estes métodos são mais complexos do ponto de vista técnico, mas o interesse em estudá-los é crescente. A adsorção vem ganhando mais espaço devido à flexibilidade operacional (batelada, contínuo, reuso do

adsorvente) e, principalmente, devido à alta eficiência em baixas concentrações (soluções diluídas). Vale ressaltar que em alguns casos, os limites de lançamento de efluentes para a concentração de metais tóxicos na legislação são bastante restritivos. A Tabela 1 apresenta os padrões de lançamento para alguns metais, segundo a resolução CONAMA n° 430/11.

Tabela 1: Padrões de lançamento para alguns metais tóxicos de acordo com a resolução CONAMA n° 430/11.

Metal	Padrão de lançamento (mg/L)
Cádmio total	0,2
Cromo hexavalente	0,1
Níquel total	2
Zinco total	5

Muitos adsorventes para metais tóxicos tem sido avaliados, inclusive biomassas de diversas origens, denominadas bioadsorventes. Tais materiais apresentam a vantagem de serem obtidos a partir de fontes renováveis, como resíduos agrícolas e subprodutos industriais (FEBRIANTO et al., 2009), algas marrons (DAVIS et al., 2003) e lignina proveniente da indústria de papel (WU et al., 2008).

As algas tem sido objeto de estudo como bioadsorvente de diversos metais, como cádmio e cobre (DAVIS et al., 2000), cromo hexavalente (YANG e CHEN, 2008), alumínio (LODEIRO et al., 2010), cromo trivalente (DITTERT et al., 2012) e molibdênio (BERTONI et al., 2015). Mas o emprego do resíduo da extração de alginato como bioadsorvente é pouco avaliado (ADERHOLD et al., 1996; WILLIAMS e EDYVEAN, 1997; BERTAGNOLLI et al., 2014a). Segundo Costa et al. (2016), o resíduo da extração de alginato da alga *Sargassum filipendula* ainda contém grupos funcionais da macroalga, tais como grupos carboxílicos e sulfônicos (DAVIS et al., 2003), que justificam seu uso como bioadsorvente. Outros usos deste resíduo são a produção de biogás (BARBOT et al., 2015) e a fermentação para produção de etanol (HORN et al., 2000).

Em vista deste cenário, este trabalho analisará o processo de bioadsorção de íons de cádmio pelo resíduo da extração de alginato da alga *Sargassum filipendula*.

1.2. Objetivos

Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi estudar a bioadsorção de íons de cádmio em soluções aquosas diluídas pelo resíduo da extração de alginato da alga *Sargassum filipendula* em sistemas em batelada e em fluxo contínuo em coluna de leito fixo.

Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Extração de alginato da alga *Sargassum filipendula* e preparação do resíduo para uso como bioadsorvente.
- Estudo cinético da bioadsorção de cádmio presente em solução diluída pelo resíduo da extração, avaliando-se o efeito da concentração inicial e modelagem matemática para conhecimento dos mecanismos envolvidos.
- Estudo de equilíbrio e estudo termodinâmico da bioadsorção para conhecimento da natureza do processo e modelagem matemática das isotermas.
- Estudo fluidodinâmico em leito fixo para definição das condições operacionais.
- Modelagem matemática das curvas de ruptura para entendimento do processo de adsorção em sistema de fluxo contínuo.
- Avaliação de ciclos de bioadsorção em coluna para avaliação da capacidade de reutilização do bioadsorvente.
- Caracterização do bioadsorvente antes e após a bioadsorção para investigação dos grupos funcionais e mecanismos envolvidos no processo.

Capítulo 2: Revisão da Literatura

Neste capítulo serão abordados pontos importantes referentes ao tema deste trabalho, como aspectos da contaminação por cádmio, métodos de remoção de metais tóxicos existentes, considerações sobre a adsorção e sobre o adsorvente alternativo estudado.

2.1. Contaminação por Cádmio

A água é o componente fundamental dos seres vivos. Em humanos, a quantidade de água é de cerca de 60% em massa (WWAP, 2012). Entretanto, a disponibilidade de água para consumo é baixa, a maior parte está em oceanos. A água dos oceanos contém grande quantidade de sais dissolvidos, dificultando e encarecendo seu uso em agricultura, indústria ou para consumo humano. Estima-se que 97,5% da água estejam nos oceanos e que apenas 2,5% estejam disponíveis para consumo (WWAP, 2012). O Brasil apresenta boa disponibilidade de água, mas a distribuição não é uniforme, sendo que a maior parte encontra-se na Bacia Amazônica (ANA, 2016). Além disso, uma severa crise hídrica em 2014 reduziu ainda mais a disponibilidade de água em regiões densamente povoadas (ANA, 2016). Assim, pode-se perceber que é fundamental preservar as fontes de água doce.

Os setores mais utilizadores de água são a agricultura, energia e a indústria (WWAP, 2016). Ao crescer e se desenvolver, o setor industrial gera mais efluentes. Alguns processos produtivos geram resíduos e efluentes contendo vários tipos de poluentes. Caso tais resíduos sejam despejados em reservatórios de água sem tratamento adequado, podem alterar a sua qualidade e afetar os ecossistemas aquáticos.

Dentre os poluentes mais problemáticos, encontram-se os metais tóxicos. Tais espécies químicas não são facilmente eliminadas dos organismos, apresentando a possibilidade de acumulação ao longo da cadeia alimentar (BARWICK e MAHER, 2003). A presença dos metais tem efeito tóxico não só sobre organismos superiores, mas também sobre microrganismos que realizam a decomposição de matéria orgânica presentes na água, prejudicando a sua recuperação (AGUIAR, 2002).

Um metal muito utilizado industrialmente é o cádmio, sendo encontrado naturalmente em minas de zinco, cobre e chumbo (GODT et al., 2006). As suas aplicações industriais incluem a adição como revestimento anticorrosivo em aço galvanizado, produção de pilhas e baterias de níquel-cádmio, utilização como pigmento de plásticos e o cádmio

também pode ser aplicado na produção de painéis fotovoltaicos. China, Coreia do Sul e Japão são os maiores produtores de cádmio mundiais (OSHA, 2016).

A Tabela 2 lista algumas propriedades do cádmio na forma metálica.

Tabela 2: Propriedades do cádmio.

Massa Molar (g mol^{-1})	112,411
Massa Específica (g cm^{-3})	8,6
Ponto de Ebulição ($^{\circ}\text{C}$)	765
Ponto de Fusão ($^{\circ}\text{C}$)	321

Fonte: National Center for Biotechnology Information, 2016.

Dentre os efeitos adversos sobre o organismo humano estão danos ao fígado e rins, osteoporose e hipertensão (SATARUG et al., 2003).

No Japão, um caso bastante grave de intoxicação por cádmio ocorreu nas proximidades do rio Jinzu, contaminado por cádmio devido a uma mina de zinco da região. A população das proximidades sofreu com danos severos aos rins e enfraquecimento dos ossos, ao que se denominou de doença Itai-Itai (BABA et al., 2013).

A Tabela 3 apresenta os padrões de potabilidade, lançamento de efluentes e limites da classificação dos corpos hídricos em relação à concentração de cádmio.

Tabela 3: Valores de referência e padrões para o cádmio.

Meio	Concentração	Referência
Água potável	0,005 mg L^{-1}	Portaria 2914/2011
Efluentes	0,2 mg L^{-1}	CONAMA n°430/2011
Águas Doces	0,001 mg L^{-1} (Classes 1 e 2)	CONAMA n° 357/2005
	0,01 mg L^{-1} (Classe 3)	
Águas Salinas e Salobras	0,005 mg L^{-1} (Classe 1)	CONAMA n° 357/2005
	0,04 mg L^{-1} (Classe 2)	

2.2. Métodos de tratamento

Os metais tóxicos não são removidos dos efluentes industriais por tratamentos biológicos convencionais. Por esse motivo, é necessário desenvolver e aperfeiçoar técnicas de

remoção de metais tóxicos desses efluentes. Dentre as técnicas mais relevantes estão a precipitação química, a troca iônica, a separação por membranas e a adsorção (BAYAA et al., 2009).

A precipitação química é um processo no qual um contaminante dissolvido na fase aquosa é removido na forma de um precipitado sólido após filtração ou sedimentação (ZHAO et al, 2016). Este processo é largamente utilizado devido ao baixo custo de operação e simplicidade. Normalmente, são empregados como agentes precipitantes hidróxidos ou sulfetos (ZHAO et al, 2016).

Os hidróxidos mais utilizados são os de cálcio e de sódio. Embora seja o método mais aplicado, possui limitações como o grande volume de resíduo gerado e pode apresentar dificuldade em atingir as concentrações determinadas em legislações, cada vez mais restritivas (FU e WANG, 2011).

Resinas de troca-iônica também são empregadas na remoção de metais, geralmente em colunas recheadas. As resinas podem ser sintéticas ou naturais e são capazes de trocar os cátions de sua estrutura pelos íons metálicos dissolvidos na solução aquosa. É um processo de cinética rápida e que apresenta boa eficiência, no entanto, tem custo alto de operação (ZHAO et al., 2016) e da resina, sendo bastante sensível a variáveis como temperatura, pH, tempo de residência e concentração inicial de metal (FU e WANG, 2011).

Processos de separação por membranas apresentam como vantagens a alta eficiência e facilidade de operação. De acordo com a faixa de tamanho das partículas retidas e outras particularidades, os processos podem ser divididos em osmose reversa, eletrodialise, ultrafiltração e nanofiltração (BARAKAT, 2011).

A osmose reversa utiliza membranas semi-permeáveis e pressões superiores às pressões osmóticas dos compostos presentes no efluente. Assim, os contaminantes ficam retidos na membrana. Este método é largamente utilizado na dessalinização de água e pode atingir alta eficiência de tratamento. Uma grande desvantagem é o alto custo de operação pelo gasto energético. Na eletrodialise, as membranas são carregadas, positiva ou negativamente, e a força motriz da separação é um campo elétrico. (BARAKAT, 2011)

No caso da ultrafiltração, aplicam-se baixas pressões e com o auxílio de polímeros e surfactantes, o efluente é separado dos íons metálicos, retidos na membrana. Em comparação com a osmose reversa, as membranas da ultrafiltração são mais porosas (GEANKOPLIS, 1993). A nanofiltração pode ser considerada como uma tecnologia intermediária, com poros menores que a ultrafiltração, porém maiores que na osmose reversa.

Assim, segundo Maher et al. (2014), a pressão de trabalho é inferior que a utilizada na osmose reversa, acarretando em custos operacionais mais baixos. Entretanto, de modo geral, os custos operacionais são elevados nos processos com membranas. Além disso, o custo das membranas também pode ser elevado.

Os impactos adversos sobre o meio ambiente demandam processos de tratamento cada vez mais eficientes. Entretanto, não se pode desconsiderar o aspecto econômico. Assim, a adsorção vem adquirindo mais espaço e sendo mais estudada e pesquisada. É um método de custo relativamente baixo, simples, versátil e, acima de tudo, eficiente em baixas concentrações, sendo importante para o alcance de padrões ambientais restritivos.

2.3. Adsorção

2.3.1. Considerações Gerais

A adsorção é um fenômeno de superfície onde um, ou mais componentes de uma fase fluida, são adsorvidos na superfície de um sólido e é realizada a separação. A Figura 1 representa o processo. A força motriz para a adsorção é a diferença entre as concentrações entre a fase fluida e o adsorbato, que é o componente adsorvido na fase sólida. O sólido é denominado adsorvente.

Figura 1: Esquema do processo adsorptivo.



Fonte: Acervo pessoal.

Em fases líquidas, a adsorção pode ser utilizada para remover compostos orgânicos de soluções aquosas, impurezas coloridas de orgânicos, e vários produtos de fermentação dos efluentes (GEANKOPLIS, 1993). Aplicações para fases gasosas incluem remoção de água do ar e outros gases, separação de compostos sulfurados e gás natural, remoção de odores e impurezas de gases industriais como dióxido de carbono (TREYBAL, 1980).

A adsorção pode ser realizada em batelada ou em fluxo contínuo. O processo em batelada é geralmente utilizado quando a quantidade a se tratar é baixa, como na indústria

farmacêutica. Em aplicações práticas, o processo em fluxo contínuo é mais utilizado (RUTHVEN, 1984).

Há duas classes de adsorção, dependendo do tipo das forças envolvidas. A adsorção pode ser de natureza física ou química. A Tabela 4 apresenta as principais características cada tipo.

Tabela 4: Comparação entre adsorção física e adsorção química.

	Adsorção Física	Adsorção Química
Entalpia de Adsorção	Baixa	Alta
Seletividade	Baixa	Alta
Camadas Adsorvidas	Monocamada ou multicamada	Monocamada
Cinética	Rápida e reversível	Pode ser lenta e irreversível
	Não ocorre transferência de elétrons, mas pode ocorrer polarização do adsorbato	Ocorre transferência de elétrons, ligação química entre adsorbato e superfície

Fonte: Ruthven, 1984.

A adsorção de natureza física é reversível, resultado de forças intermoleculares de atração-repulsão (ou forças de van der Waals) e interações eletrostáticas entre adsorbato (ou adsorvato) e adsorvente. Uma vantagem da adsorção física é a facilidade de recuperação do adsorvente para reuso e recuperação do adsorbato (THOMAS e CRITTENDEN, 1998). A adsorção reversível não é restrita aos gases, ocorrendo com líquidos também. A adsorção física é o tipo de adsorção mais empregada (RUTHVEN, 1984).

Quando há interação química entre adsorvente e adsorbato, ocorre a quimissorção ou adsorção química. A força da interação pode variar bastante, sendo geralmente maior que a apresentada na adsorção física e o calor liberado durante a quimissorção é tipicamente alto, da ordem de grandeza de uma reação química. O processo é em muitos casos irreversível e a eluição pode requerer alterações químicas do adsorbato. Esse tipo de adsorção é altamente seletiva, mas tem baixa capacidade, sendo por esse motivo geralmente utilizada para remoção de traços de impurezas. Processos que exigem capacidade maior são quase sempre realizados por adsorção física. Em processos catalíticos, os dois tipos de adsorção podem ser importantes (YOUNG e CROWELL, 1962).

2.3.2. Adsorventes

O projeto de um sistema de adsorção geralmente se inicia com a análise de adsorventes adequados, que sejam seletivos o suficiente, apresentem a capacidade de adsorção necessária e que tenham uma vida útil economicamente viável (RUTHVEN, 1984). Ou seja, as características químicas e físicas do sólido e a afinidade com o adsorbato tem influência direta sobre o processo da adsorção. Alguns exemplos de adsorventes largamente utilizados e investigados estão listados na Tabela 5.

Tabela 5: Materiais adsorventes utilizados.

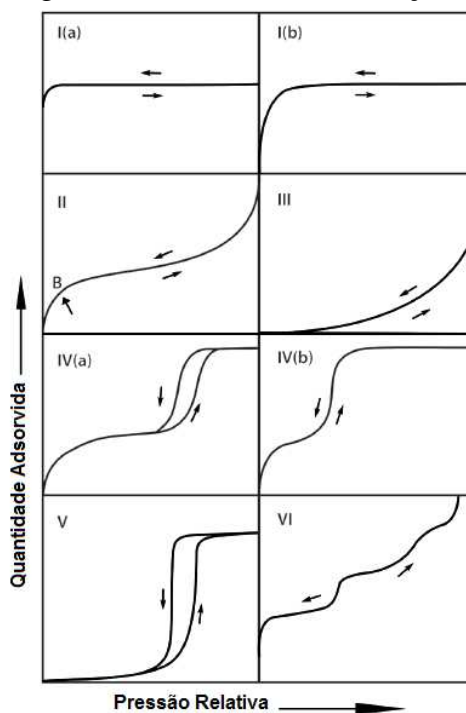
Material	Exemplos de uso	Referência
Alumina	Separação de mistura CO ₂ -N ₂ através de adsorção seletiva de CO ₂	AUTA e HAMEED, 2014
Argilas	Adsorção de proteínas e ácidos nucleicos em aplicações biológicas;	YU et al., 2013
	Adsorção de surfactantes para melhorar a extração de óleo	AMIRIANSHOJA et al., 2013
Carvão ativado	Remoção de compostos aromáticos de água;	SATO et al., 2007
	Adsorção de corantes	FERNANDEZ et al., 2014
Cortiça	Adsorção de cádmio	KRIKA et al., 2012
Fungo	Bioadsorção de cádmio	CHEN et al., 2008
Palha de trigo	Adsorção competitiva e não competitiva de cádmio, cobre e chumbo	COELHO et al., 2016
Resíduos agrícolas	Remoção de cádmio e cobre	KAWASAKI et al., 2010
Resíduos de curtume	Adsorção de cádmio, cobalto, níquel e zinco em sistemas monocomponente e multicomponente	RAMRAKHIANI et al., 2017
Sílica gel	Purificação de biogás - adsorção de octametildiclotetrasiloxano;	SIGOT et al., 2014
	Ciclos de Dessalinização para produção de água potável	THU et al., 2013

Os adsorventes são geralmente pequenas partículas, com diâmetros menores que 12 μm . Partículas com alta área superficial tem preferência visto que a adsorção é um fenômeno de superfície e quanto maior a porosidade, maior a área da superfície. Os poros são muito pequenos, com diâmetros da ordem de alguns diâmetros moleculares, mas o grande número resulta em alta área para adsorção. Outra propriedade que deve ser levada em consideração é a distribuição dos tamanhos desses poros, que podem afetar o acesso do adsorbato aos sítios de adsorção (SUZUKI, 1990).

Com relação à distribuição de tamanho, os macroporos tem diâmetros maiores que 50 nm, os mesoporos tem diâmetros entre 2 e 50 nm, e os microporos são menores que 2 nm (THOMMES et al., 2015). Os macroporos permitem a difusão do adsorbato para os microporos de pós finamente divididos e cristais.

A fisissorção de nitrogênio permite a avaliação da porosidade do adsorvente. Nesta técnica, são construídas isotermas de adsorção e dessorção, onde são relacionados a capacidade de adsorção e a pressão relativa (P/P_0). A Figura 2 apresenta os seis tipos de isoterma, de acordo com THOMMES et al. (2015).

Figura 2: Isotermas de Fisissorção.



Fonte: THOMMES et al., 2015.

A isoterma do tipo I é obtida com sólidos formados por microporos e área específica alta, como por exemplo, carvão ativado. A capacidade de adsorção é função, então, do acesso aos microporos e não da área superficial (THOMMES et al., 2015). O tipo I(a) resulta de microporos menores que 1 nm, enquanto o tipo I(b) é característico de distribuição de poros mais ampla, chegando até a mesoporos estreitos (menor que 2,5 nm) (THOMMES et al., 2015).

A isoterma do tipo II é típica de adsorventes não porosos ou formados por macroporos. Neste tipo, pode ocorrer tanto adsorção em monocamadas e multicamadas, e o ponto B, destacado na Figura 2, indica o fim da fase de adsorção em monocamada e início da multicamada (THOMMES et al., 2015).

A isoterma do tipo III indica que a interação entre o adsorbato e o adsorvente é relevante e é característica de poucos sistemas.

A isoterma do tipo IV mostra um comportamento similar ao do tipo II, adsorção em mono e multicamadas. O tipo IV(a) apresenta histerese, fruto da condensação capilar nos mesoporos em casos onde os poros são maiores que um diâmetro crítico. Quando os mesoporos são de diâmetros menores, o tipo IV(b) é observado (THOMMES et al., 2015).

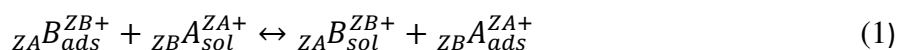
Assim como o tipo III, a isoterma do tipo V é pouco comum e relacionada à fraca interação entre adsorbato e adsorvente (THOMMES et al., 2015).

Finalmente, a isoterma do tipo VI apresenta vários estágios referentes à cada camada adsorvida sobre um adsorvente uniforme e não poroso (THOMMES et al., 2015).

Em muitos casos, são empregados materiais inativos de origem biológica como adsorventes, sendo por esse motivo, denominados bioadsorventes e o processo pode ser chamado de bioadsorção. Importante salientar que não há participação de processos metabólicos. (DAVIS et al., 2003)

A bioadsorção envolve vários mecanismos de remoção, incluindo troca iônica, complexação e aprisionamento na estrutura do polissacarídeo (DAVIS et al., 2000).

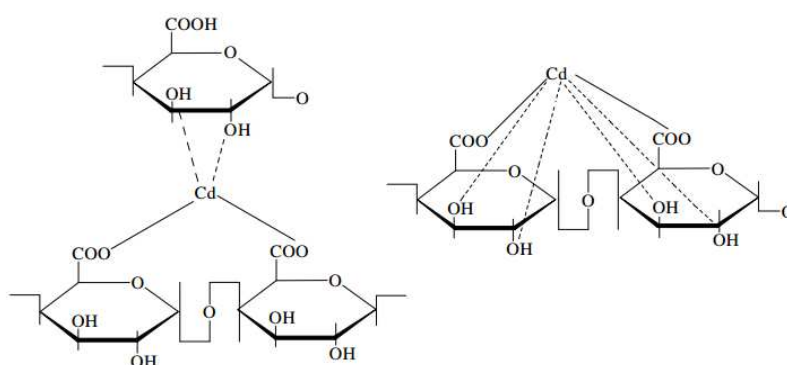
A reação de troca iônica pode ser representada pela Equação 1 (BARROS et al., 1997). Neste caso, ocorre uma troca entre os íons da solução e os presentes na estrutura do sólido adsorvente.



em que os cátions A e B têm cargas ZA e ZB, ads refere-se ao adsorvente e sol à solução. Fatores como a natureza das espécies catiônicas e aniônicas em solução, o solvente, a concentração dos cátions no adsorvente e a temperatura influenciam a troca iônica.

No caso da complexação, o íon metálico atua como um grupo central formando associações com os grupos funcionais do bioadsorvente. Cátions metálicos divalentes podem ser complexados em um (monodentado) ou dois sítios de adsorção (bidentado) (SPARKS, 1995). A Figura 3 exemplifica o complexo formado entre o metal Cd^{2+} e ácidos poliurônicos, segundo proposto por Murphy, 2007.

Figura 3: Complexo formado entre o íon Cd^{2+} e grupos funcionais de ácidos poliurônicos.



Fonte: Murphy, 2007.

As algas são uma classe importante de bioadsorvente, de baixo custo, abundantes e eficientes na remoção de metais tóxicos. Klimmek et al. (2001) avaliaram a bioadsorção de cádmio, chumbo, níquel e zinco em trinta espécies de algas. As algas *Gracilaria caudata* e *Sargassum muticum* foram investigadas como bioadsorventes de níquel por BERMÚDEZ et al. (2011). Bulgariu e Bulgariu (2016) estudaram a bioadsorção de cádmio em resíduo da extração de óleo de algas verdes. Ainda, é possível utilizar os resíduos que restam das algas após a extração de produtos de interesse primário, como lipídeos (ZHENG et al., 2016) e alginato (BERTAGNOLLI et al., 2014a).

2.3.2.1. Alga *Sargassum filipendula*

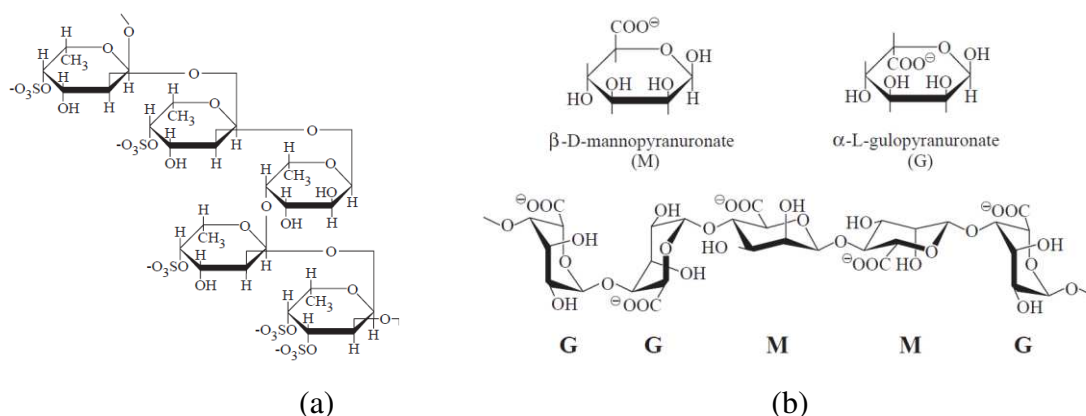
Algas podem ser microscópicas ou macroscópicas, sendo as primeiras mais comuns. Entretanto, as macroalgas têm sido cada vez mais estudadas e, especialmente as

algas marrons têm apresentado elevada eficiência na bioadsorção de metais. Tal comportamento deve-se à composição de sua parede celular, que possibilita a troca iônica e a complexação de metais. A parede celular é formada por duas camadas. Na camada externa, pode haver a presença de ácido algínico e fucoidana, polissacarídeos extracelulares. O alginato (sal do ácido algínico) e a fucoidana são os maiores responsáveis pela bioadsorção (DAVIS et al., 2003). A Figura 4 apresenta as estruturas da fucoidana e do alginato, sendo este formado por blocos de ácidos α -L-gulurônicos (G) e β -D-manurônicos (M) (DAVIS et al., 2003).

Na estrutura dos alginatos, há ácidos carboxílicos que, segundo Davis et al. (2003), são os maiores responsáveis pela habilidade adsorptiva da alga. Fourest e Volesky (1996) demonstraram que tais grupos funcionais são essenciais para o processo de adsorção. Nas fucoidanas, há a presença de ácido sulfônico que também tem importância na adsorção.

A classificação das algas incluem as algas vermelhas (*Rhodophyta*), algas verdes (*Chlorophyta*) e algas marrons (*Phaeophyta*). As *Phaeophytas* ainda podem ser subdivididas, mas apenas duas ordens são de interesse em bioadsorção: *Laminariales* e *Fucales*, sendo que nesta segunda ordem encontra-se a alga *Sargassum filipendula* (DAVIS et al., 2003).

Figura 4: Estruturas da (a) Fucoidana e (b) Alginato.



Fonte: DAVIS et al., 2003.

A adsorção em *Sargassum* é favorecida em casos de maior concentração de ácido gulurônico em relação ao manurônico devido à maior afinidade deste por cátions divalentes. Este fato exemplifica a importância da composição química da biomassa. Bertagnolli et al. (2014a) investigaram a variação da composição, assim como a disponibilidade na natureza da alga *Sargassum filipendula* nas quatro estações do ano. Entre a primavera e o verão, foi

verificada maior disponibilidade da biomassa e no inverno, a quantidade de algas não foi significativa. Na primavera, obteve-se o maior rendimento de alginato (em torno de 17%).

2.3.2.2. Extração de alginato

O objetivo da extração é a obtenção do alginato em pó e seco. O ácido algínico pode ser convertido em sais de cálcio, magnésio e sódio. O que difere os três sais é o fato de os dois primeiros serem insolúveis em água, já o alginato de sódio pode ser solubilizado. Assim, na extração busca-se transformar o ácido algínico em sais de sódio que serão solubilizados em água e separados por filtração do restante da macroalga (MCHUGH, 2003).

O alginato é amplamente empregado como espessante, gelificante e suporte para imobilização em indústria alimentícia, farmacêutica, cosmética e têxtil. O resíduo gerado na extração de alginato das algas é normalmente utilizado na produção de ração animal. Entretanto, ainda há no resíduo parte dos componentes responsáveis pela bioadsorção de metais. Segundo Costa et al. (2016), os grupos funcionais remanescentes no resíduo permitem que ele seja empregado como bioadsorvente de metais tóxicos. Bertganolli et al. (2014a) avaliaram a bioadsorção de cromo em resíduo da extração de alginato, enquanto Cardoso et al. (2016) investigaram a afinidade de remoção de prata, cádmio, cromo, cobre, níquel, zinco e chumbo em resíduos obtidos após uma e duas etapas sequenciais de extração de alginato. Ambos utilizaram a alga *Sargassum filipendula* e reportaram resultados promissores. No caso da dupla extração, os autores verificaram que as remoções foram próximas para os dois bioadsorventes estudados, evidenciando que a segunda extração não afeta de modo relevante a bioadsorção.

2.4. Adsorção em Sistema de Volume Finito

2.4.1. Cinética de Adsorção

O estudo cinético é importante para a avaliação dos mecanismos envolvidos na adsorção e a velocidade na qual a remoção ocorre. As informações coletadas são relevantes para o projeto adequado do sistema de tratamento.

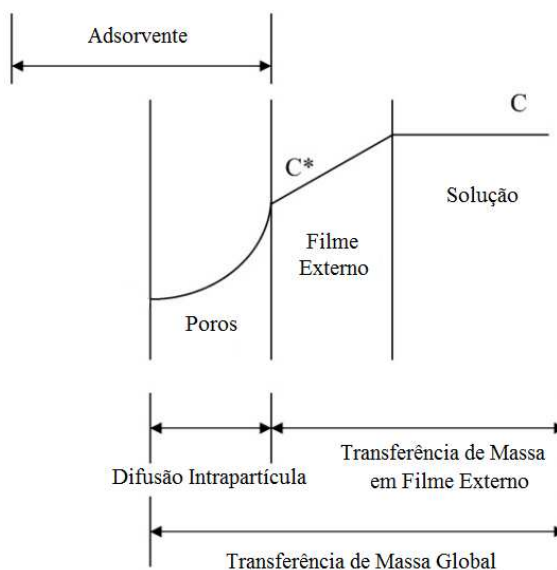
Na adsorção, a taxa deve ser analisada em três aspectos (HENDRICKS, 2010):

1. Advecção do meio da solução para as proximidades da partícula adsorvente.
2. Difusão da solução para a superfície externa do sólido.
3. Difusão dentro do adsorvente, da superfície externa para os sítios internos.

A Figura 5 apresenta uma ilustração das resistências à transferência de massa envolvidas na adsorção.

A etapa de adsorção física na superfície do sólido poroso é tipicamente rápida (RUTHVEN, 1984), assim, para a análise cinética da remoção, os modelos frequentemente aplicados consideram como a etapa controladora a difusão intrapartícula, a difusão externa ou ainda uma combinação de ambos.

Figura 5: Mecanismos de transferência de massa em adsorção.



Fonte: Adaptado de FULAZZAKY, 2011.

Para a análise da cinética de remoção, podem ser aplicados os modelos de pseudoprimeira ordem, de pseudossegunda ordem, de difusão intrapartícula e o modelo de Boyd.

2.4.1.1. Modelo de Pseudoprimeira Ordem

O modelo de pseudoprimeira ordem é comumente utilizado para soluções aquosas como fase fluida. Este modelo assume que a maior resistência à transferência de massa encontra-se no bioadsorvente. O modelo pode ser descrito pela Equação 2. (HO, 2004).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1(q_e - q) \quad (2)$$

em que q_e e q são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, em (mmol g^{-1}) e k_1 é o parâmetro cinético de pseudoprimeira ordem (min^{-1}).

Aplicando-se as condições inicial e final $t = 0$ até $t = t$ e $q = 0$ até $q = q_e$, a Equação 2 é resolvida para a Equação 3, que pode ser rearranjada conforme a Equação 4.

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q}\right) = k_1 t \quad (3)$$

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

2.4.1.2. Modelo de Pseudossegunda Ordem

No modelo de pseudossegunda ordem, a velocidade de remoção depende da quantidade de adsorbato na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. Este modelo assume que a quimissorção pode ser a etapa limitante do processo de adsorção. A Equação 5 representa este modelo (HO e MCKAY, 1999) e pode ser resolvida para a Equação 6, aplicando-se as condições inicial e final descritas no item anterior.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_2(q_e - q)^2 \quad (5)$$

$$\frac{q}{q_e} = \frac{k_2 q_e t}{1 + k_2 q_e t} \quad (6)$$

em que k_2 é o parâmetro cinético de pseudossegunda ordem ($\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$).

2.4.1.3. Modelo de Difusão Intrapartícula

Nos casos em que a etapa mais lenta do processo é a difusão dentro da partícula adsorvente, enquanto a difusão na superfície é instantânea, o modelo de difusão intrapartícula pode representar o processo mais adequadamente. A constante de difusão dentro do sólido (k_{di}) pode ser obtida pela Equação 7 (WEBER e MORRIS, 1963).

$$q = k_{di} \cdot t^{1/2} \quad (7)$$

O gráfico de q vs. $t^{1/2}$ apresenta um comportamento linear e passa pela origem, sendo que o coeficiente angular é o k_{di} . Ainda, é possível obter um gráfico com mais de uma

região linear, indicando que mais de uma etapa está presente na adsorção (CHEN et al., 2003). A primeira região é a região de adsorção superficial, seguida da adsorção dentro dos poros do adsorvente (ALLEN et al., 1989), sendo que a Equação 8 descreve esta etapa limitante.

$$q = k_{di} \cdot t^{1/2} + c \quad (8)$$

Os valores de c (mmol g^{-1}) estão relacionados com a espessura da camada limite, sendo diretamente proporcional ao seu efeito (CARVALHO et al., 2010).

2.4.1.4. Modelo de Boyd

Assim como o modelo de difusão intrapartícula, o modelo de Boyd (1947) também considera a difusão dentro do adsorvente e a Equação 9 é válida:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-B_t) \quad (9)$$

sendo que F é a fração adsorvida, definida como q/q_e , q é a quantidade adsorvida no tempo t (mmol g^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio nos poros do adsorvente (mmol g^{-1}) e B_t é um parâmetro do modelo. A Equação 9 pode ser rearranjada, levando à Equação 10.

$$B_t = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (10)$$

Pela Equação 10, os valores de B_t podem ser calculados para cada valor de q em cada instante de tempo t . O coeficiente angular α da reta obtida está relacionado com o coeficiente de difusividade efetivo, conforme descreve a Equação 11 (BOYD, 1947).

$$\alpha = \frac{D_i \pi^2}{r_0^2} \quad (11)$$

no qual D_i é o coeficiente de difusão efetiva ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) e r_0 é o raio médio das partículas adsorventes considerando-as esféricas.

Ainda, caso o gráfico de B_t vs. tempo seja linear e passe pela origem, a etapa determinante é a difusão intrapartícula. Caso contrário, a difusão externa é a etapa controladora do processo (EL-KHAIARY, 2007).

2.4.1.5. Modelo de Transferência de Massa em Filme Externo

Neste modelo, considera-se que a etapa determinante do processo é a difusão no filme externo, na superfície adsorvente, conforme ilustrado na Figura 5.

Dentre as considerações estão a esfericidade e uniformidade do adsorvente, a mistura perfeita da solução, a difusão intrapartícula é considerada desprezível, o equilíbrio entre o soluto e a interface se dá rapidamente e a bioadsorção é isotérmica, podendo ser descrita pelos modelos de equilíbrio de Langmuir ou Freundlich (PURANIK et al., 1999).

Em um volume V constante, de concentração C_0 e massa m de adsorvente, o balanço mássico pode ser descrito conforme a Equação 12, e a variação de concentração, força motriz da adsorção, pode ser descrita pela Equação 13.

$$q(t) = [C_0 - C(t)] \frac{V}{m} \quad (12)$$

$$\frac{dC}{dt} = -K_{TM}[C(t) - C_I(t)] \quad (13)$$

em que C é a concentração da solução (mmol L^{-1}), C_I é a concentração no filme adjacente à superfície (mmol L^{-1}), K_{TM} é o coeficiente de transferência de massa da fase líquida (min^{-1}) e t é o tempo (min).

Ao derivar a Equação 12 e substituí-la na Equação 13, é possível obter uma relação entre a variação da quantidade adsorvida no sólido, a concentração de adsorbato na fase líquida e o coeficiente de transferência de massa, de acordo com a Equação 14.

$$\frac{dq}{dt} = \frac{V}{m} K_{TM}[C(t) - C_I(t)] \quad (14)$$

Para o desenvolvimento do modelo, Puranik et al. (1999) utilizaram parâmetros de equilíbrio do modelo de Langmuir (apresentada na Equação 15, mas que será posteriormente detalhado), resultando na Equação 16. As Equações 14 e 16 descrevem o perfil da quantidade adsorvida e representa o modelo de transferência no filme externo (PURANIK et al., 1999).

$$q = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (15)$$

$$\frac{dC_I(t)}{dt} = \frac{VK_{TM}}{mq_m K_L} [1 + K_L C_I(t)]^2 [C(t) - C_I(t)] \quad (16)$$

No qual as condições iniciais são $C(0) = C_0$ e $C_I(0)=0$.

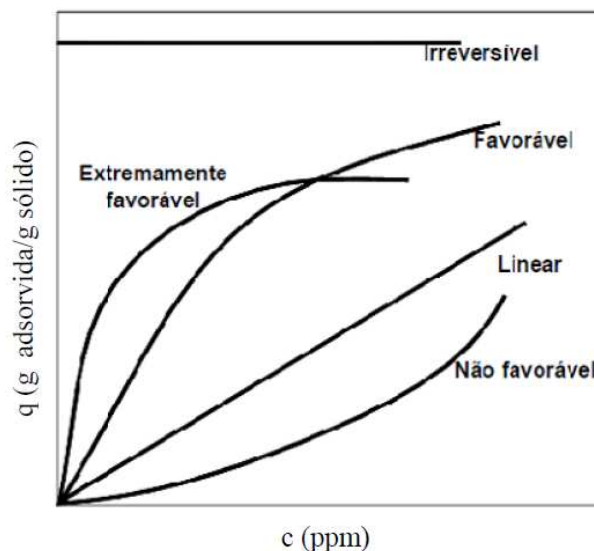
2.4.2. Isotermas e Modelos de Equilíbrio

Uma informação relevante no estudo da adsorção é a capacidade de remoção do adsorbato por massa de adsorvente. O equilíbrio entre a concentração de soluto no fluido e a concentração no adsorvente, em determinada temperatura, pode ser representado por curvas denominadas isotermas.

Diversas teorias vêm sendo desenvolvidas a fim de explicar os fenômenos envolvidos na adsorção. Entretanto, o mecanismo é complexo e ainda é difícil explicar todos os sistemas de adsorção satisfatoriamente, sendo que os sistemas mais utilizados nos desenvolvimentos são gás-sólidos (TREYBAL, 1980).

McCabe et al. (1985) classificaram as isotermas de acordo com a indicação de um sistema ser favorável ou não à adsorção. A Figura 6 ilustra a classificação de McCabe et al. (1985).

Figura 6: Representação de isotermas de equilíbrio em fase líquida.



Fonte: Adaptado de MCCABE et al., 1985.

As isotermas favoráveis indicam que as quantidades adsorvidas são elevadas ainda que a concentração na fase fluida seja baixa. Já no caso da não favorável, é necessária uma alta concentração de soluto para que a quantidade adsorvida aumente. A isoterma irreversível não é dependente da concentração do soluto, podendo ser considerada um caso limite da adsorção extremamente favorável. A isoterma linear sugere que a quantidade adsorvida é diretamente proporcional à concentração do soluto na fase fluida em equilíbrio (MCCABE et al., 1985). Segundo Geankoplis (1993), a isoterma linear é pouco comum, mas é uma boa aproximação em regiões diluídas e pode ser descrita pela lei de Henry.

2.4.2.1. Modelo de Langmuir

A isoterma de Langmuir (1918) é um modelo teórico, desenvolvido inicialmente para adsorção química em sítios específicos. Assim, o número de sítios de adsorção é fixo, bem definido e cada sítio adsorve apenas uma molécula de soluto. Em decorrência, ocorre a formação de apenas uma monocamada de adsorção. Também se considera que todos os sítios são uniformes energeticamente e que não há interação entre moléculas adsorvidas ou entre sítios próximos. Ou seja, a adsorção de uma molécula não interfere na adsorção de moléculas em sítios vizinhos (RUTHVEN, 1984).

A isoterma de Langmuir é dada pela Equação 17.

$$q = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (17)$$

sendo que q_{\max} é a quantidade máxima adsorvida por grama de adsorvente (mmol g^{-1}), C_e é a concentração do soluto no equilíbrio com a fase sólida (mmol L^{-1}) e K_L é a razão entre as taxas de adsorção e dessorção (L mmol^{-1}).

O valor de q_{\max} representa o número total de sítios ativos e K_L está relacionado à afinidade entre adsorbato-adsorvente (DAVIS et al., 2003).

Hall et al. (1966) sugerem o cálculo de um parâmetro adimensional de equilíbrio ou fator de separação R_L , auxiliar na caracterização do tipo de isoterma e que pode ser calculado de acordo com a Equação 18.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (18)$$

em que C_0 é a concentração inicial do adsorbato na fase fluida (mmol L^{-1}).

Este parâmetro iguala-se a 0 nos casos em que a isoterma é irreversível, a 1 para isotermas lineares, $0 < R_L < 1$ para isotermas favoráveis, e nos casos em que a isoterma não é favorável, $R_L > 1$.

2.4.2.2. Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich (1907) é um modelo empírico que pode ser descrito pela Equação 19 (DAVIS et al., 2003). Este modelo não prevê a saturação do adsorvente e assume que a adsorção ocorre em multicamadas (GEANKOPLIS, 1993).

$$q = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (19)$$

no qual K_F ($\text{mmol}^{1-1/n} \text{ L}^{1/n} \text{ g}^{-1}$) e n são constantes empíricas. A constante n reflete a intensidade de remoção e a constante K_F está relacionada, mas não representa a quantidade máxima de adsorção visto que o modelo não prevê a saturação do adsorvente.

2.4.2.3. Modelo de Dubinin-Radushkevich

O modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) foi desenvolvido a partir da teoria da teoria do potencial de Polanyi (THOMAS e CRITTENDEN, 1998). Diferentemente do modelo de Langmuir, não se assume a superfície adsorvente uniforme e nem que o potencial de adsorção seja constante (AKSOYOGLU, 1989) sendo, portanto, mais geral. Este modelo geralmente é usado em sistemas com apenas um soluto e fornece também a energia envolvida no processo de adsorção (E). O modelo D-R é expresso pela Equação 20.

$$\ln(q_e) = \ln(X_m) - k\varepsilon^2 \quad (20)$$

em que q_e é a quantidade adsorvida por unidade de adsorvente (mmol g^{-1}), X_m é a capacidade de adsorção (mmol g^{-1}), k é uma constante relacionada à energia de sorção ($\text{mol}^2 \text{ J}^{-2}$) e ε é o potencial de Polanyi, dado por:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (21)$$

sendo que R é a constante universal dos gases ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T é a temperatura (K) e C_e é a concentração do soluto em equilíbrio (mmol L^{-1}).

A constante k está relacionada com a energia livre de sorção, E , e é calculada a partir da Equação 22. A energia livre de sorção é a energia envolvida na transferência de um mol de íons da fase fluida para a superfície do adsorvente (AKSOYOGLU, 1989).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k}} \quad (22)$$

Valores de E menores que 8 kJ indicam que a adsorção é física e nos casos em que E está entre 8 e 16 kJ, a adsorção envolve troca iônica (RIEMAN e WALTON, 1970).

2.4.3. Estudo Termodinâmico

A avaliação das grandezas termodinâmicas fornece informações de extrema importância para a caracterização de um sistema adsorvivo. Nesta etapa, pode-se quantificar a variação de entalpia (ΔH), para avaliar se o sistema é endotérmico ou exotérmico. A adsorção física é sempre um processo exotérmico, no qual o valor de ΔH é negativo, ou seja, o aumento da temperatura reduz a capacidade de adsorção. Também é possível calcular a variação da energia de Gibbs (ΔG) e verificar se a adsorção é espontânea com a obtenção de valores negativos. Ainda, é possível calcular a variação da entropia, ΔS , e segundo Srivastava et al. (1989), em casos de variações positivas há afinidade entre os íons e o adsorvente.

Para a obtenção das grandezas termodinâmicas, utiliza-se uma constante de equilíbrio. Tal constante pode ser obtida pela lei de Henry, mais usualmente, ou outras isotermas. No caso da isoterma de Freundlich ajustar adequadamente as isotermas, a constante de equilíbrio K pode ser calculada a partir das constantes do modelo de Freundlich, K_F e n . A constante K_F , neste caso é utilizada com unidade $[\text{mg g}^{-1}][\text{L}^{1/n} \text{mg}^{-1/n}]$ e a Equação 23 (GHOSAL e GUPTA, 2015) apresenta o cálculo da constante de equilíbrio K a partir da constante de Freundlich modificada pela análise dimensional. A Equação 24 apresenta a conversão a partir da constante na unidade $[\text{mmol g}^{-1}][\text{L}^{1/n} \text{mmol}^{-1/n}]$ (TRAN et al., 2016).

$$K'_F \left[\frac{mg}{g} \frac{L^{1/n}}{mg^{1/n}} \right] = K_F \left[\frac{mmol}{g} \frac{L^{1/n}}{mmol^{1/n}} \right] (M_{Cd})^{1-1/n} \quad (23)$$

em que M_{Cd} é a massa molar do adsorbato ($mg \text{ mmol}^{-1}$), neste caso o cádmio.

$$K = K'_F \rho \left(\frac{1}{\rho/1000} \right)^{\left(1-\frac{1}{n}\right)} \quad (24)$$

no qual ρ é a massa específica da água ($g \text{ L}^{-1}$) na temperatura considerada, K é a constante de equilíbrio e está relacionada à variação de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) pela da equação de Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (25)$$

A Equação 25 pode ser reescrita de acordo com a Equação 26.

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (26)$$

Assim, o gráfico de $\ln K$ vs. $1/T$ fornecerá um coeficiente angular e um linear que podem ser utilizados para a estimativa dos valores de ΔH e ΔS no intervalo de temperatura estudado. Ainda, a constante de Henry permite o cálculo da variação da energia de Gibbs em cada temperatura pela Equação 27.

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (27)$$

2.5. Adsorção em sistema dinâmico de leito fixo

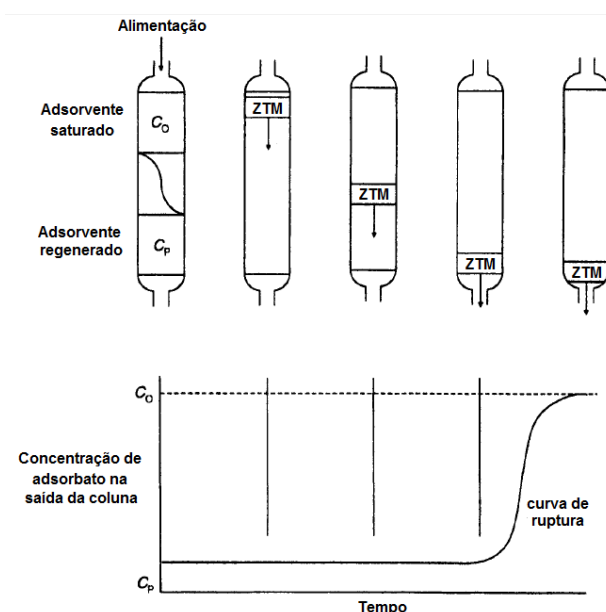
A utilização de uma coluna de adsorvente é bastante comum nas operações de adsorção em fluxo contínuo. Neste arranjo, há mais complexidade em relação aos sistemas em batelada, pois além das considerações de equilíbrio, mais fatores devem ser avaliados para a

determinação da eficiência de remoção, tais como a resistência à transferência de massa (GEANKOPLIS, 1993).

Segundo Thomas e Crittenden (1998), a adsorção começa na entrada da coluna. À medida que o adsorvente vai saturando, a região onde a transferência de massa ocorre vai avançando ao longo da coluna em direção à saída do leito. Essa região é chamada de Zona de Transferência de Massa (ZTM) e pode ser visualizada esquematicamente na Figura 7. As regiões após a ZTM ainda não entraram em contato com o soluto sendo o adsorvente ainda novo ou regenerado por dessorção.

A curva de ruptura ilustrada na Figura 7 fornece informações importantes sobre o processo, relacionando as concentrações de adsorbato na entrada e saída da coluna com o tempo de operação.

Figura 7: Zona de transferência de massa e curva de ruptura.



Fonte: Adaptado de THOMAS e CRITTENDEN (1998).

No ponto de ruptura, a concentração na saída da coluna é o máximo permitido, sendo muitas vezes considerado entre 1% e 5% da concentração de entrada. Após o ponto de ruptura, a concentração do fluido que deixa o leito cresce rapidamente e quando atinge um valor próximo da concentração de entrada C_0 , a coluna já pode ser considerada ineficiente (GEANKOPLIS, 1993).

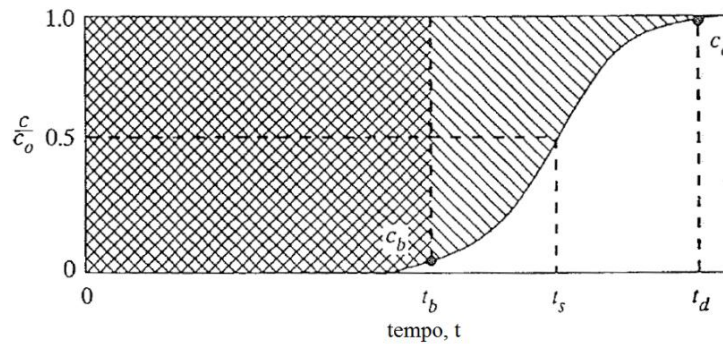
Na prática, o sistema de adsorção deve ser composto por mais de um leito caso a operação contínua seja essencial e o leito é utilizado até o ponto de ruptura no máximo. Neste

momento, o fluxo é redirecionado para outra coluna e a que está próxima do ponto de ruptura é regenerada (THOMAS e CRITTENDEN, 1998) ou pode ter o adsorvente substituído.

A eficiência do processo pode ser analisada pelo cálculo da ZTM. As características da ZTM dependem de alguns fatores, como isoterma de adsorção, vazão volumétrica, difusão nos poros e diâmetro das partículas. Muitos métodos foram desenvolvidos para este cálculo, sendo o de Geankoplis (1993) o mais empregado usualmente.

A capacidade útil da coluna é equivalente à área acima da curva da Figura 8 até o ponto de ruptura t_b .

Figura 8: Curva de ruptura e tempos equivalentes aos pontos de ruptura e saturação.



Fonte: GEANKOPLIS, 1993.

As quantidades útil (q_u) e total (q_t) adsorvidas no leito até os pontos de ruptura e saturação, respectivamente, podem ser calculadas pelo balanço de massa na coluna. Considerando-se o ponto de ruptura, o momento em que a concentração da solução na saída do leito é equivalente a 5% da concentração na entrada, as quantidades útil (q_u) e total (q_t) removidas podem ser calculadas a partir das Equações 28 e 29 (GEANKOPLIS, 1993), respectivamente.

$$q_u = \frac{c_0 Q}{m} \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad (28)$$

$$q_t = \frac{c_0 Q}{m} \int_0^{t_d} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad (29)$$

em que C_0 é a concentração inicial de metal na fase líquida, Q é a vazão de operação, m é massa de adsorvente e t_d é o tempo de saturação da coluna.

Pode-se calcular a zona de transferência de massa, ZTM, utilizando-se a Equação 30. A ZTM é uma fração da altura total do leito (H_t) onde a remoção é mais intensa.

$$ZTM = \left(1 - \frac{q_u}{q}\right) H_t \quad (30)$$

A partir dos valores de q_u e q_t obtidos, é possível calcular as porcentagens de remoção útil (%Rem_u) e total (%Rem_t), referentes aos pontos de ruptura e saturação, respectivamente.

$$\%Rem_u = \frac{q_u m}{C_0 Q t_b} \cdot 100 \quad (31)$$

$$\%Rem_t = \frac{q_t m}{C_0 Q t_d} \cdot 100 \quad (32)$$

Por fim, calcula-se a quantidade eluída (q_{el}) e a porcentagem de eluição (%El) no estudo de ciclos de adsorção e dessorção. Esses parâmetros são calculados pelas Equações 33 e 34, respectivamente.

$$q_{el} = \frac{V}{m} \int C_{el} dt \quad (33)$$

em que C_{el} é a concentração de íons metálicos na saída do leito no tempo t , após a dessorção.

$$\%El = \frac{q_{el}}{q_t} \cdot 100 \quad (34)$$

Modelos matemáticos podem ser ajustados às curvas de ruptura para a obtenção de parâmetros que auxiliam o entendimento do processo dinâmico. Neste trabalho, serão utilizados os modelos de Bohart e Adams, Thomas, Yoon- Nelson, Yan e Clark.

2.5.1. Modelo de Bohart Adams

O modelo de Bohart e Adams (1920), apresentado na Tabela 6 (RUTHVEN, 1984), pode ser empregado para a descrição do comportamento do leito fixo.

O modelo de Bohart e Adams supõe que a taxa é proporcional à concentração do soluto e à capacidade residual do adsorvente (LIN et al, 2013).

Tabela 6: Equações do modelo de Bohart e Adams.

Taxa de Remoção	Solução
$\frac{\partial q}{\partial t} = kC(q_s - q)$	$\frac{C}{C_0} = \frac{e^\tau}{e^\tau + e^\xi - 1}$
$(quasichemical)$	$\tau = kC_0 \left(t - \frac{z}{v} \right),$
	$\xi = \frac{kq_0 z}{v} \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right)$

sendo que q é a concentração de adsorbato no adsorvente (mmol L^{-1}), k é a constante cinética de adsorção ($\text{L mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$), C é a concentração da solução (mmol L^{-1}), q_s é a quantidade adsorvida em equilíbrio com a solução de alimentação (mmol g^{-1}), C_0 é a concentração da solução na alimentação (mmol L^{-1}), q_0 é a quantidade de adsorbato por unidade de massa de adsorvente (mmol g^{-1}), z é a altura do leito (cm), v a velocidade do fluxo (cm min^{-1}), ε_L a porosidade do leito e t o tempo (min).

2.5.2. Modelo de Thomas

A Equação 35 apresenta o modelo de Thomas (1944), largamente utilizado para o ajuste de curvas de ruptura (LOPES et al., 2011).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{k_{th}}{Q} (q_{th}m - C_0 V_{eff}) \right]} \quad (35)$$

em que C é a concentração do efluente na saída da coluna (mmol L^{-1}), C_0 é a concentração inicial da solução (mmol L^{-1}), Q é a vazão do fluido (mL min^{-1}), q_{th} é a capacidade de adsorção do leito (mmol g^{-1}), m é a massa de adsorvente (g), V_{eff} é o volume de efluente tratado dado pela Equação 36.

$$V_{eff} = Q \cdot t \quad (36)$$

onde t é o tempo do tratamento.

O modelo de Thomas ajusta melhor sistemas descritos pelo modelo cinético de pseudossegunda ordem e pelo modelo de equilíbrio de Langmuir (LIN et al., 2013), podendo ser aplicado a sistemas de isothermas favoráveis e não favoráveis. A suposição de cinética de

pseudossegunda ordem pode levar a erros consideráveis, uma vez que em muitos casos a adsorção também é afetada por resistências à transferência de massa (AKSU e GÖNEN, 2004).

2.5.3. Modelo de Yoon-Nelson

O modelo de Yoon-Nelson (1984) pode ser descrito pela Equação 37 (LIN et al., 2013). Este modelo é mais simples que outros modelos e não requer dados sobre as características do adsorbato, adsorvente e as propriedades físicas do leito (HANBALI et al., 2014).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(\tau k_{YN} - t k_{YN})} \quad (37)$$

sendo k_{YN} a constante cinética (min^{-1}), τ (min) o tempo para a saturação de 50% do adsorvente, C_0 a concentração na entrada da coluna, C a concentração da solução na saída da coluna. A capacidade máxima do adsorvente q_{YN} (mg g^{-1}) pode ser calculada pela Equação 38.

$$q_{YN} = \frac{\tau C_0 Q}{m} \quad (38)$$

sendo Q a vazão de alimentação (mL min^{-1}) e m a massa de adsorvente (g).

2.5.4. Modelo de Yan

O modelo empírico de Yan (YAN et al., 2001) também é conhecido como modelo dose-resposta modificado. Foi desenvolvido com o intuito de minimizar os erros de modelagem no início e no final da curva de ruptura, comumente encontrados ao utilizar modelos como o de Thomas ou de Bohart e Adams (YAN et al., 2001). O modelo pode ser descrito pela Equação 39.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Q^2 t}{k_y q_y m} \right)^{\frac{k_y C_0}{Q}}} \quad (39)$$

no qual C_0 é a concentração na entrada da coluna (mmol L^{-1}), C é a concentração da solução na saída da coluna (mmol L^{-1}), m é a massa de adsorvente (g), k_y é a constante cinética do modelo de Yan ($\text{L min}^{-1} \text{mg}^{-1}$), q_y é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), Q é a vazão do sistema (mL min^{-1}) e t é o tempo (min).

2.5.5. Modelo de Clark

O modelo de Clark (CLARK, 1987) baseia-se na isoterma de Freundlich e em conceitos da transferência de massa (CHRISTOFORIDIS et al., 2015). O modelo é descrito pela Equação 40.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{[1+A.\exp(-r.t)]^{\frac{1}{n-1}}} \quad (40)$$

em que n é o parâmetro do modelo de Freundlich e A e r (mg^{-1}) são parâmetros do modelo de Clark.

A adsorção é um método de tratamento cada vez mais estudado e a utilização de materiais alternativos melhora o seu desempenho econômico e ambiental. Assim, avaliar a eficiência de sistemas adsorptivos está alinhado com a busca de processos mais racionais. Além disso, a busca e o estudo de materiais alternativos pode agregar valor às cadeias produtivas já estabelecidas, neste caso, o alginato de algas marinhas.

Capítulo 3: Material e Métodos

Neste capítulo são descritos os materiais utilizados e procedimentos empregados na preparação do bioadsorvente, nos ensaios de bioadsorção em sistema de volume finito e sistema dinâmico de leito fixo, e na caracterização do bioadsorvente antes e após o processo de adsorção.

3.1. Material e Equipamentos

3.1.1. Material

Os materiais utilizados neste trabalho foram:

- Nitrato de cádmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), pureza 99%, Vetec (Brasil);
- Água destilada, deionizada e água Mili-Q (Millipore Brasil);
- Macrófita *Sargassum filipendula*;
- Formaldeído (HCHO), pureza 37,84%, Dinâmica (Brasil);
- Ácido clorídrico (HCl), pureza 37,1%, Dinâmica (Brasil);
- Carbonato de sódio (Na_2CO_3), pureza 99,96%, Dinâmica (Brasil);
- Ácido nítrico (HNO_3), pureza 65%, Synth (Brasil);
- Ácido acético (CH_3COOH), pureza 99,88%, Dinâmica (Brasil);
- Hidróxido de amônio (NH_4OH), pureza 25,43%, Dinâmica (Brasil);
- Cloreto de cálcio (CaCl_2), pureza 96%, Anidrol (Brasil);
- Solução padrão de cádmio 1000 ppm, Merck (Alemanha).

3.1.2. Equipamentos

Os equipamentos utilizados foram:

- Agitador magnético, Tecnal (Brasil);
- Balança analítica, Ohaus (EUA);
- Bomba peristáltica, Masterflex (EUA);
- Centrífuga, Centurion Scientific (Reino Unido);
- Coletor Automático FC203 *Fraction Collector*, Gilson (EUA);
- Coluna de vidro;

- Espectrofotômetro de Absorção Atômica AA-7000, Shimadzu (Japão);
- Espectrômetro de análise na faixa do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), modelo 6700, Thermo Scientific;
- Fisissorção por N₂ (BET), Quantachrome (EUA);
- Microscópio Eletrônico de Varredura com Detector de Energia Dispersiva de raios X, modelo Leo 440i, LEO Electron Microscopy/Oxford (Inglaterra);
- pHmetro, Oakton (Brasil);
- pH_{ZPC}, Anton Paar (Áustria);
- Picnômetro a gás hélio, Micromeritics (EUA);
- Pipeta volumétrica Nichipet EX, Nichiryo (EUA);
- Porosímetro de mercúrio, Micromeritics (EUA);
- Shaker, Jeio Tech (Coreia do Sul).

3.2. Adsorbato

3.2.1. Solução de cádmio e determinação da concentração em fase aquosa

A bioadsorção de íons cádmio foi realizada a partir de soluções de nitrato de cádmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) em água deionizada. A concentração do metal em fase aquosa foi determinada por Espectrofotometria de Absorção Atômica.

3.2.2. Especiação Metálica

Os diagramas de especiação metálica forneceram a distribuição das espécies químicas presentes na solução de cádmio em função do pH. Os diagramas foram obtidos por meio do programa Visual MINTEQ 3.0. Importante salientar que o efeito das partículas de bioadsorventes não foi considerado nesta análise.

3.3. Bioadsorvente

3.3.1. Coleta e preparo da alga marinha

A alga marrom *Sargassum filipendula* coletada em abril e novembro de 2015, na Praia das Cigarras, São Sebastião - SP, foi lavada, seca a 60°C por 24 horas, triturada e peneirada.

3.3.2. Extração do alginato

O alginato foi extraído da alga pelo método de McHugh (1987). Quinze gramas da alga foram colocados em contato com 500 mL de formaldeído a 0,4 % por 30 minutos para retirar os compostos fenólicos e clarificar o material.

O material foi lavado com água deionizada e então foram adicionados 500 mL de ácido clorídrico 0,1 M, sob agitação por 2 horas para retirada de compostos fenólicos ainda presentes. Após essa etapa inicial de purificação foi realizada a extração com 350 mL de carbonato de sódio 2 %, sob agitação por 5 horas a 60 °C. A mistura foi filtrada a vácuo.

O alginato extraído presente no filtrado foi precipitado com etanol na proporção 1:1 v/v. Já o resíduo foi exaustivamente lavado com água deionizada. Tanto o resíduo quanto o alginato precipitado foram secos a 60°C por 24 horas. O resíduo foi destinado aos estudos de bioadsorção e o alginato foi armazenado para futuros estudos. Os rendimentos da extração de alginato e do resíduo da extração foram calculados pela Equação 41.

$$Rendimento (\%) = \frac{Massa\ final\ de\ produto}{Massa\ inicial\ de\ macrófita} \cdot 100 \quad (41)$$

3.3.3. Preparo do resíduo para bioadsorção

O resíduo foi triturado e peneirado para a uniformização do tamanho das partículas bioadsorventes, com diâmetro médio de 0,737 mm.

3.4. Ensaios de bioadsorção

3.4.1. Sistema de volume finito

3.4.1.1. Estudo cinético

No estudo cinético, em sistema de volume finito, 1 g de bioadsorvente foi adicionado a 500 mL de solução iônica em três concentrações diferentes: 1,0, 1,5 e 2,0 mmol L⁻¹ de cádmio. O pH foi definido a partir da especiação metálica. A mistura foi mantida sob agitação constante e o pH foi controlado utilizando-se ácido nítrico ao longo do ensaio. Alíquotas foram retiradas em tempos pré-determinados e o volume de cada amostra foi calculado de modo a não alterar a concentração da solução iônica. A concentração de cádmio em cada alíquota foi obtida por absorção atômica. Os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula, Boyd e transferência de massa em filme externo foram ajustados aos dados experimentais.

3.4.1.2. Isotermas de Equilíbrio

No estudo de equilíbrio, as isotermas foram construídas a partir de uma série de soluções de cádmio de 50 mL de concentrações variadas, que foram colocadas em contato com 0,1 g de bioadsorvente, sob agitação constante de 150 rpm, nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C e por tempo determinado no estudo cinético. O pH também foi controlado utilizando-se ácido nítrico.

A capacidade de adsorção foi determinada pela Equação 42.

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \quad (42)$$

sendo que q é a capacidade de adsorção do cádmio (mmol.g⁻¹), C_0 é a concentração inicial do cádmio (mmol.L⁻¹), C_f é a concentração final do cádmio, após o equilíbrio (mmol.L⁻¹), V é o volume de solução (L) e m é a massa seca de bioadsorvente (g).

Os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich foram ajustados aos dados de equilíbrio para a análise do mecanismo e natureza da bioadsorção. O estudo termodinâmico foi realizado de acordo com as Equações 23 a 27.

3.4.2. Sistema de Leito Fixo

Para o estudo em leito fixo, foi utilizada uma coluna de vidro com 0,6 cm de diâmetro interno e 7 cm de altura. A coluna foi acoplada a um coletor de frações programável e a uma bomba peristáltica.

O bioadsorvente foi hidratado por 12 horas em solução de água deionizada e ácido nítrico no pH determinado. A coluna foi então preenchida pelo bioadsorvente. Após essa etapa, a solução de cádmio foi alimentada em fluxo ascendente para a realização do ensaio. O coletor programável coletou amostras nos tempos determinados para a obtenção da curva de ruptura (C/C_0 vs. t).

As curvas de ruptura obtidas foram ajustadas pelos modelos de Bohart e Adams, Clark, Thomas, Yan e Yoon-Nelson. Foi utilizado o programa *Maple 17* para os ajustes.

3.4.2.1. Estudo Fluidodinâmico

Para o estudo fluidodinâmico, foram avaliadas as vazões de 0,5, 0,8 e 1,0 mL min⁻¹ de solução de cádmio a 1,0 mmol L⁻¹, em temperatura ambiente (25 °C). As curvas de ruptura para cada vazão foram obtidas e a melhor vazão foi definida com base na eficiência de remoção e em parâmetros de transferência de massa como a ZTM, de acordo com as Equações 28 a 30. As integrais presentes nas Equações 28 e 29 foram obtidas pelas áreas abaixo das curvas de gráficos $1-C/C_0$ versus tempo.

A vazão de operação selecionada foi aquela que resultou em menor valor de ZTM. Também foram calculadas as porcentagens de remoção total (%Rem_t) e útil (%Rem_u).

3.4.2.2 Efeito da Concentração Inicial

Após a definição da melhor vazão pelo estudo fluidodinâmico, além da concentração já estudada de 1 mmol L⁻¹, mais duas concentrações de cádmio na alimentação foram avaliadas: 1,5 e 2,0 mmol L⁻¹. Os mesmos parâmetros de eficiência de remoção e de transferência de massa foram calculados (ZTM, q_u , q_t , %Rem_u e %Rem_t) a fim de investigar o efeito da concentração inicial na remoção.

3.4.2.3. Estudo de ciclos de adsorção e dessorção

Para a avaliação do potencial de reutilização da coluna e regeneração do bioadsorvente, foram realizados ciclos de adsorção e dessorção. O eluente utilizado foi uma solução 0,5 mol L⁻¹ de CaCl₂, já testado por MUNARO et al. (2015) para a regeneração do mesmo bioadsorvente após adsorção de cádmio.

Nos ensaios, após a saturação do leito, a solução de eluente foi alimentada na coluna, seguida de água deionizada para a lavagem do bioadsorvente. Assim, iniciou-se outro ciclo de adsorção e posterior dessorção. Os parâmetros de eficiência da adsorção (ZTM, q_u , q_t , %Rem_u e %Rem_t) foram calculados, bem como a porcentagem de eluição e quantidade de metal eluída.

3.5. Análise de Desvios

Rahman e Sathasivam (2015) sugerem a utilização de parâmetros adicionais aos coeficientes de determinação (R^2), dado pela Equação 43, visando assegurar a precisão do ajuste dos modelos matemáticos. As Equações 44-47 descrevem, então, o desvio médio relativo (DMR), o coeficiente de ajuste ($R^2_{ajustado}$), a soma dos quadrados dos erros (SQE) (RAHMAN e SATHASIVAM, 2015) e o critério de Akaike (AIC) (AKAIKE, 1974).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (q_{i,calc} - q_{i,exp})^2}{\sum_{i=1}^N (q_{i,exp} - \bar{q}_{exp})^2} \quad (43)$$

$$DMR = 100 \frac{\sum_i \left| \frac{q_{i,calc} - q_{i,exp}}{q_{i,exp}} \right|}{N} \quad (44)$$

sendo que $q_{i,calc}$ e $q_{i,exp}$ são as quantidades adsorvidas no tempo i calculadas pelo modelo e medidas experimentalmente, respectivamente. N é o total de pontos experimentais e \bar{q}_{exp} é a média global dos valores observados.

$$R_{ajustado}^2 = 1 - \frac{N-1}{N-p} (1 - R^2) \quad (45)$$

$$SQE = \sum_{i=1}^N \left(C/C_{0i,exp} - C/C_{0i,calc} \right)^2 \quad (46)$$

$$AIC = N \cdot \ln \left[\sum_{i=1}^N \left(C/C_{0i,exp} - C/C_{0i,calc} \right)^2 \right] + 2p \quad (47)$$

sendo que $C/C_{0i,calc}$ e $C/C_{0i,exp}$ são as observações no tempo i calculadas pelo modelo e experimentais, respectivamente. N é o total de pontos experimentais e p é o número de parâmetros ajustáveis pelo modelo avaliado.

3.6. Caracterização do bioadsorvente

3.6.1. Investigação dos Grupos Funcionais

A análise de espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) fornece informações sobre as ligações químicas presentes, além de possibilitar a verificação de alterações nas frequências dos estiramentos e deformações angulares antes e após a bioadsorção. Assim, é possível inferir quais grupos funcionais atuam no processo. É uma técnica que não destrói a amostra e é rápida, podendo ser empregada para a identificação de grupos funcionais de moléculas específicas (MUÑOZ et al., 2016).

Os grupos funcionais do resíduo, antes e após a bioadsorção de íons de cádmio, foram identificados pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e os espectros foram obtidos na faixa entre 4000 e 650 cm^{-1} , resolução 4, em espectrômetro Nicolet 6700, Thermo Scientific, do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

3.6.2. Morfologia, Mapeamento do Metal e Composição Química

A morfologia, avaliação semi-quantitativa da composição e o mapeamento de cádmio na superfície do bioadsorvente foram obtidos por microscopia eletrônica de varredura com detector de EDX.

O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca LEO, modelo LEO 440i, com integrador de EDX, que permite a avaliação qualitativa da composição química e o mapeamento de cádmio na superfície do adsorvente.

A amostra foi recoberta por uma fina camada de ouro de espessura estimada em 200 Å, em equipamento Sputter Coater EMITECH, modelo K450, (Reino Unido). As micrografias foram obtidas com ampliações de 500 e 1500 x. Os espectros de raios X foram obtidos com tensão superficial de 20 kV e corrente de feixe de 800 pA. A composição química representa uma média de cinco leituras realizadas.

As análises foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

3.6.3. Área Específica e Porosidade

A massa específica real, caso não haja poros fechados nas partículas, foi obtida por picnometria a gás hélio em equipamento Accupyc 1330 da marca Micromeritics. A massa específica aparente, caso os poros fechados existam, bem como a distribuição e o tamanho médio dos poros podem ser obtidas no porosímetro de mercúrio, marca Micromeritics. A porosidade da partícula (razão entre o volume dos poros e o volume total da partícula) foi obtida a partir da Equação 48.

$$\varepsilon_p = 1 - (\rho_{aparente}/\rho_{real}) \quad (48)$$

onde ε_p é a porosidade da partícula, $\rho_{aparente}$ é a massa específica aparente dada pela porosimetria de mercúrio e ρ_{real} é a massa específica real obtida por picnometria a gás hélio.

A área específica das partículas bioadsorventes foi obtida pelo método de fisissorção de N₂ em equipamento BET NOVA1200e, marca Quantachrome, do Laboratório de Engenharia Ambiental/Engenharia e Processos Ambientais (LEA/LEPA), da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. Além da área específica, o equipamento calcula o diâmetro médio e o volume dos poros utilizando o método BET, Brunauer, Emmet e Teller. As amostras foram tratadas termicamente por 3 horas a 60 °C para eliminar água ou outros materiais condensados dentro dos poros.

3.6.4. Potencial zeta (pH_{ZPC})

O potencial zeta refere-se ao valor de pH no qual a carga na superfície da partícula é nula. Em valores de pH abaixo do pH_{ZPC}, a superfície apresenta uma carga positiva e acima desse valor, a carga é negativa.

O equipamento utilizado foi o Sur-PASS Electrokinetic, da marca Anton Paar, Áustria, no Laboratório de Engenharia Ambiental/Engenharia e Processos Ambientais (LEA/LEPA), da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. O resíduo foi previamente lavado para a eliminação da coloração. Acetato de amônio a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, ácido acético e hidróxido de amônio a $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ foram utilizados como eletrólito, solução ácida e básica, respectivamente.

Capítulo 4: Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta os resultados obtidos durante o trabalho. São discutidos os resultados da especiação metálica, do estudo cinético, das isotermas, obtenção das grandezas termodinâmicas, estudo fluidodinâmico e do efeito da concentração inicial, ciclos de adsorção e dessorção, e caracterização do bioadsorvente antes e após a remoção dos íons de cádmio.

4.1. Preparo do resíduo bioadsorvente

O rendimento da extração do alginato foi de 24 ± 5 %. As algas marrons tem em sua estrutura de 10 a 40 % de alginato (DAVIS et al., 2003; KLEUNÜBING et al., 2013), assim, o rendimento obtido da extração é consistente com o reportado por Bertagnolli et al. (2014a) e García-Ríos et al. (2012). Bertagnolli et al. (2014a) obtiveram um rendimento de $17,2 \pm 0,3$ % utilizando o mesmo método de extração deste trabalho, enquanto García-Ríos et al. (2012) verificaram um rendimento de $17,4 \pm 1,6$ % empregando um método ligeiramente diferente. Ambos utilizaram a macrófita *Sargassum filipendula*.

O rendimento do bioadsorvente (resíduo da extração) foi de 52 ± 3 %. Bertagnolli et al. (2014a) obtiveram aproximadamente 39% de rendimento para o resíduo da extração de alginato da alga *Sargassum filipendula*. A Figura 9 apresenta a alga *Sargassum filipendula* in natura, o alginato extraído e o resíduo do processo.

Figura 9: (a) Macrófita *Sargassum filipendula*, (b) alginato precipitado e (c) resíduo da extração.



(a)

(b)

(c)

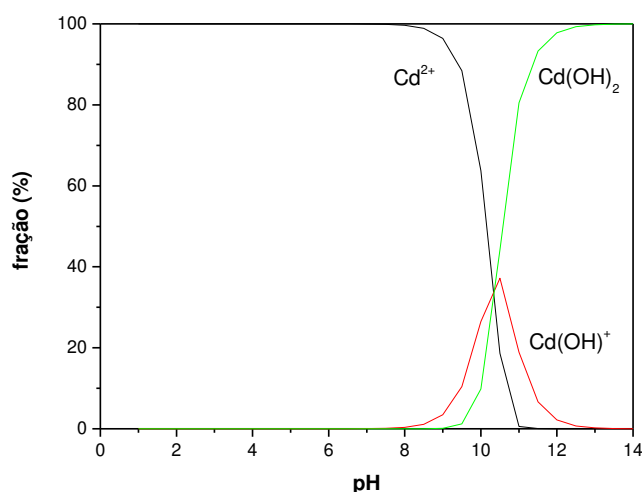
Fonte: Acervo pessoal.

4.2. Especiação Metálica

A Figura 10 apresenta as espécies químicas existentes em solução aquosa de cádmio em concentração de 1,0 mmol/L. Pode-se observar que a espécie de interesse, Cd^{2+} , predomina na faixa de pH inferior a 8. Assim, para a avaliação da remoção de íons metálicos por adsorção e evitar a sua precipitação, é importante manter o pH em valores abaixo de 8.

A especiação metálica foi realizada para outros íons metálicos, envolvidos em pesquisas simultâneas no mesmo laboratório de pesquisa. Assim, para fins comparativos, foi selecionado o pH de 3,5 devido à especiação de outros metais.

Figura 10: Diagrama de especiação metálica do cádmio obtida no programa Visual MINTEQ.



4.3. Potencial zeta (pH_{ZPC})

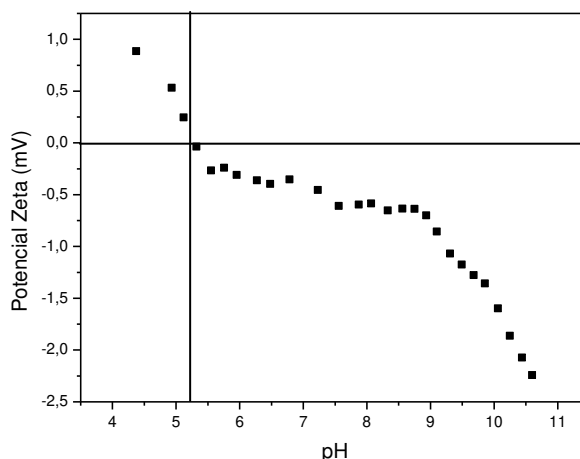
O valor de pH onde a densidade de carga é nula, chamado de ponto isoelétrico, foi determinado a partir da Figura 11.

Observa-se que o ponto isoelétrico corresponde ao pH de 5,2. Assim, para valores de pH abaixo de 5,2 a carga superficial líquida é positiva e acima do pH_{ZPC} , a carga líquida é negativa. Assim, para a bioadsorção de cátions, o ideal seria controlar o pH acima do pH_{ZPC} , considerando-se obviamente a especiação metálica. No caso do cádmio, o ideal seria valores de pH entre 5,2 e 8, sendo este último valor definido pela especiação metálica. Entretanto, este trabalho especificamente está inserido em um projeto desenvolvido pelo grupo de pesquisa, o qual envolve estudos em sistemas mono e multicomposto de bioadsorção de outros íons metálicos, como níquel, zinco, cromo, prata e cobre, além do cádmio por esta

biomassa. Desse modo, o pH de trabalho foi definido com base não somente nos resultados do sistema resíduo-cádmio, mas também outros metais.

O pH definido foi, então, 3,5 pois é adequado para todas as soluções metálicas dos projetos.

Figura 11: Potencial zeta para o resíduo da extração de alginato da alga *Sargassum filipendula*.



Em nosso grupo de pesquisa (CARDOSO et al., 2016), a afinidade de cádmio pelo mesmo bioadsorvente em pH controlado de 3,5 foi avaliada, reportando-se uma porcentagem de remoção de 78,03%. A fim de avaliar a magnitude do efeito do pH, o mesmo procedimento utilizado pelos autores foi realizado, porém o pH foi mantido no intervalo determinado pela especiação metálica e o pH_{ZPC} . A porcentagem de remoção neste caso foi de 78,08%, representando um aumento líquido de 0,05% com relação ao pH de 3,5. Assim, verificou-se que a seleção do pH 3,5 não representou prejuízo significativo na capacidade de remoção do bioadsorvente.

4.4. Sistema em Batelada

4.4.1. Estudo Cinético

A Figura 12 apresenta as três curvas cinéticas de bioadsorção, referentes às três concentrações iniciais utilizadas. As Figuras 13 e 14 apresentam os ajustes dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, resistência à transferência de massa em filme externo, difusão intrapartícula, e Boyd, respectivamente.

Figura 12: Cinética de bioadsorção de cádmio no resíduo da extração de alginato para concentrações iniciais de metal de 1,0, 1,5 e 2 mmol/L.

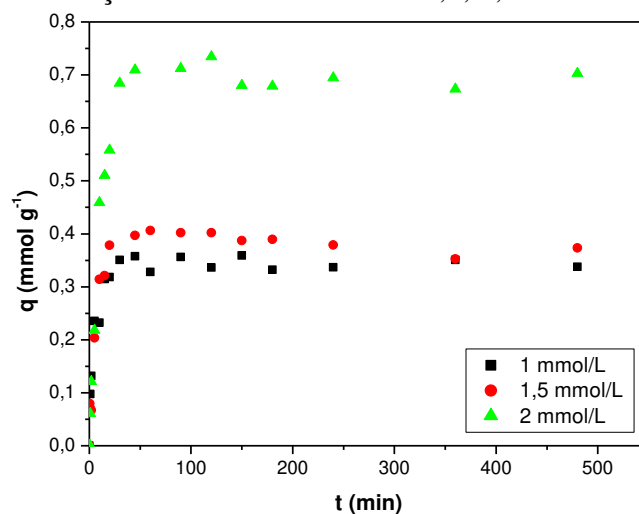


Figura 13: Ajuste dos modelos cinéticos de bioadsorção de cádmio no resíduo da extração de alginato para as três concentrações iniciais estudadas. Modelos de (a) pseudoprimeira e pseudossegunda ordens, (b) difusão intrapartícula e (c) Boyd.

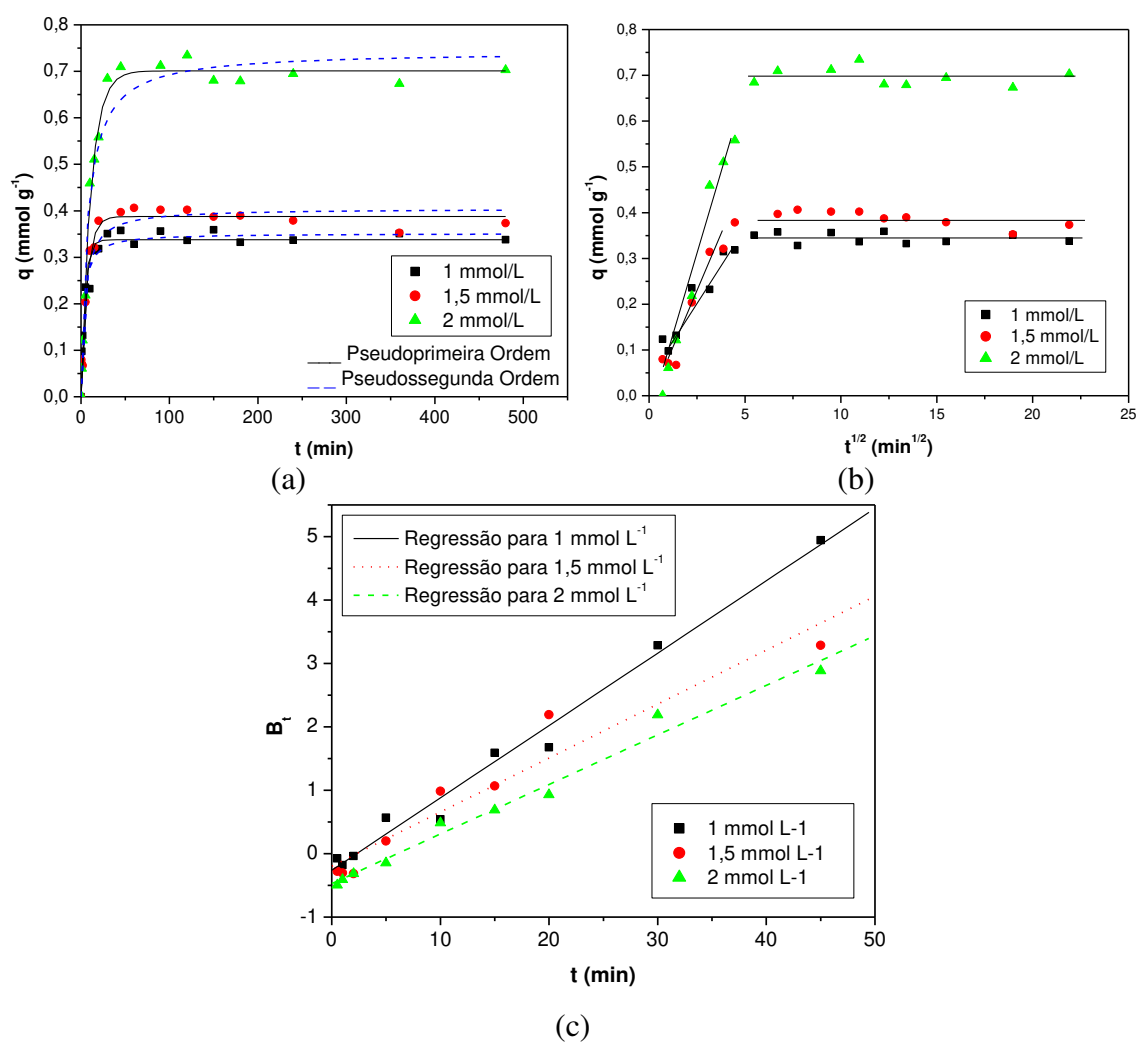
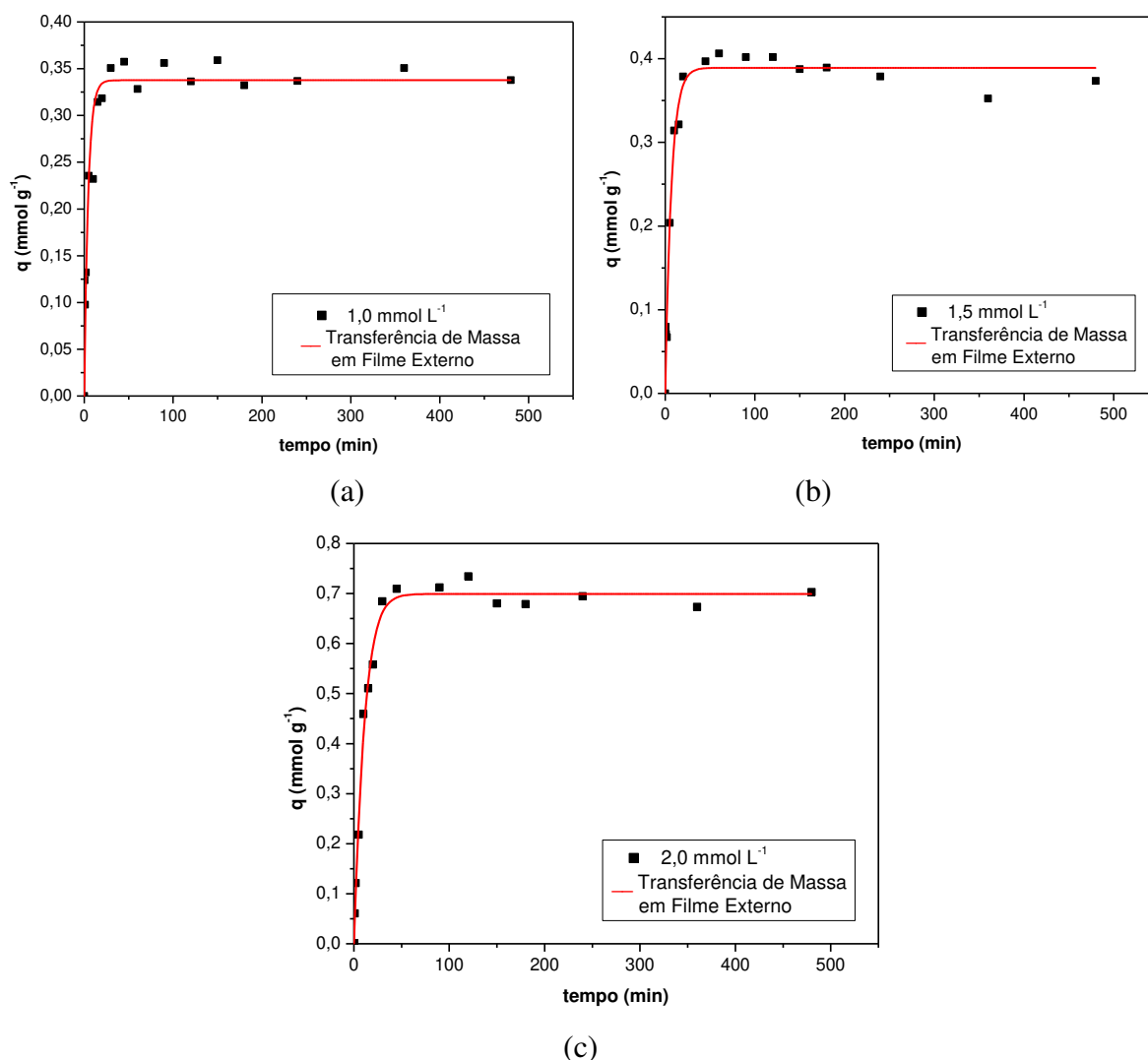


Figura 14: Ajuste do modelo de Transferência de Massa para a bioadsorção de cádmio no resíduo da extração de alginato para as três concentrações iniciais estudadas. Concentrações iniciais de (a) 1 mmol/L (b) 1,5 mmol/L (c) 2mmol/L.



Os parâmetros obtidos nos ajustes dos modelos, bem como os coeficientes de determinação, são listados na Tabela 7. Vale ressaltar que os valores de DMR não foram calculados para o modelo de Boyd porque o modelo não permite o cálculo de q_e .

Conforme se pode observar na Figura 12, o tempo mínimo para o sistema atingir o equilíbrio é de aproximadamente 150 minutos, com uma quantidade de equilíbrio q_e de 0,34, 0,38 e 0,69 mmol g^{-1} para as concentrações de 1,0, 1,5 e 2,0 mmol L^{-1} , respectivamente. Tais valores equivalem a 57%, 42% e 54% de remoção, respectivamente. González et al. (2001) avaliaram a remoção de cádmio pelo resíduo da extração comercial de alginato de algas. Em concentrações iniciais de 1,0 e 2,0 mmol L^{-1} , o resíduo adsorveu 0,37 e 0,59 mmol g^{-1} , respectivamente, resultado próximo do obtido neste trabalho.

Tabela 7: Parâmetros do ajuste dos modelos cinéticos da remoção de cádmio em resíduo da extração de alginato.

		Concentração inicial de Cd ²⁺		
		1,0 mmol/L	1,5 mmol/L	2,0 mmol/L
Pseudoprimeira Ordem	q _e (mmol g ⁻¹)	0,3377	0,3876	0,7009
	k ₁ (min ⁻¹)	0,2286	0,1481	0,0902
	R ²	0,9243	0,9778	0,9927
	DMR	10,4294	11,5391	3,6915
Pseudossegunda Ordem	q _e (mmol g ⁻¹)	0,3515	0,4049	0,7430
	k ₂ (g mmol ⁻¹ min ⁻¹)	1,1358	0,5936	0,1845
	R ²	0,9529	0,9583	0,9735
	DMR	8,2502	14,4506	10,8968
Transferência de Massa em Filme Externo	K _{TM} (min ⁻¹)	0,1288	0,0636	0,0657
	R ²	0,9694	0,9897	0,9965
	DMR	11,1088	11,0335	4,8781
Difusão Intrapartícula	c (mmol g ⁻¹)	0,0333	-0,009	-0,0619
	k _i (mmol g ⁻¹ min ^{-1/2})	0,0729	0,0903	0,1437
	R ²	0,8662	0,9463	0,9659
	DMR	14,7814	24,2941	509,446
Boyd	D _i (cm ² min ⁻¹)	8,4512.10 ⁻⁵	6,3032.10 ⁻⁵	5,7921.10 ⁻⁵
	R ²	0,9854	0,9313	0,9834

Segundo Davis et al. (2003), os grupos funcionais ácidos são os responsáveis pela capacidade adsorptiva das algas, tendo o alginato muitos destes grupos em sua estrutura na forma de ácidos carboxílicos. Além do alginato, o segundo biopolímero mais abundante são as fucoidanas, fonte de grupos ácidos sulfônicos. Estes são provavelmente a causa da capacidade adsorptiva remanescente no resíduo da extração de alginato da alga *Sargassum filipendula*.

Observa-se que a quantidade de cádmio adsorvida aumentou com o aumento da concentração inicial do metal devido à maior força motriz para a transferência de massa, mesmo comportamento observado por Esmaeili et al. (2015) para a adsorção de mercúrio na alga *Sargassum glaucescens*.

As constantes cinéticas dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens diminuíram com o aumento da concentração inicial de metal, mesmo resultado obtido por Pamukoglu e Kargi (2007). Ao aumentar a concentração, aumenta-se a competição entre os próprios íons metálicos pelos sítios de adsorção resultando em um tempo maior para o estabelecimento do equilíbrio.

A partir dos parâmetros de ajuste, observa-se que os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem podem representar o processo, fato corroborado pela proximidade dos valores de q_e obtidos pelos modelos e os valores experimentais. Entretanto, o modelo de pseudoprimeira ordem foi mais descritivo em relação aos dados, como se pode concluir ao analisar os valores do coeficiente de determinação e DMR.

O modelo de pseudossegunda ordem costuma adequar-se com mais frequência aos sistemas de bioadsorção, devido à interação entre o adsorbato e os grupos funcionais do bioadsorvente (BERMÚDEZ et al., 2011; BULGARIU e BULGARIU, 2016; BERTAGNOLLI et al., 2014a). Contudo, há casos nos quais o modelo de pseudoprimeira ordem se ajusta melhor ao sistema. Bertagnolli et al. (2014b) verificaram que a adsorção de íons de cobre e níquel pelo mesmo adsorvente deste estudo também segue a cinética de pseudoprimeira ordem. Sheng et al. (2008) estudaram a bioadsorção de cobre em alga *Sargassum sp* imobilizada em uma matriz porosa e observaram que o comportamento cinético é descrito pelo modelo de pseudoprimeira ordem. Tal modelo implica na proporcionalidade entre a quantidade de sítios de adsorção ocupados e vazios (BLÁZQUEZ et al., 2011). Assim, a quantidade adsorvida de íons metálicos está condicionada pela quantidade de sítios de adsorção das partículas adsorventes.

Na Figura 13b, observa-se a existência de duas regiões de linearidade, indicando mais de uma etapa no processo de bioadsorção. Para determinar qual etapa é a predominante para a velocidade de adsorção, utilizou-se o modelo de Boyd, ilustrado pela Figura 13c. O gráfico de Bt vs. t para as três concentrações iniciais estudadas apresentaram coeficiente linear próximo, porém diferente de zero, sugerindo que a difusão intrapartícula não é a etapa predominante e que a transferência de massa externa contribui majoritariamente para a bioadsorção.

Pode-se notar na Tabela 7 que o ajuste do modelo de Transferência de Massa em Filme Externo resultou em coeficientes de determinação superiores aos do modelo de Difusão Intrapartícula e valores de DMR inferiores, para todas as concentrações estudadas. Conclui-se então, que a difusão em filme externo é predominante na determinação da velocidade de

adsorção de cádmio em resíduo da extração da alga *Sargassum filipendula*. O valor da constante cinética K_{TM} foi maior para a menor concentração inicial de cádmio. Para as concentrações de 1,5 e 2,0 mmol L⁻¹, as constantes K_{TM} foram próximas e praticamente metade da obtida para a concentração de 1,0 mmol L⁻¹.

O coeficiente de difusão eficaz apresentou o mesmo comportamento da constante K_{TM} , sugerindo que a eficiência da bioadsorção de cádmio é maior para a menor concentração estudada, de 1 mmol L⁻¹. Segundo Singh et al. (2005), coeficientes de difusão da ordem de 10⁻¹¹ cm² s⁻¹ (aproximadamente 10⁻¹⁰ cm² min⁻¹) são obtidos nos casos em que a difusão intrapartícula é determinante. Os coeficientes fornecidos pelo modelo de Boyd neste trabalho são de quatro a cinco ordens de magnitude maiores que 10⁻¹¹ cm² s⁻¹, confirmando que a difusão intrapartícula não é limitante ao processo.

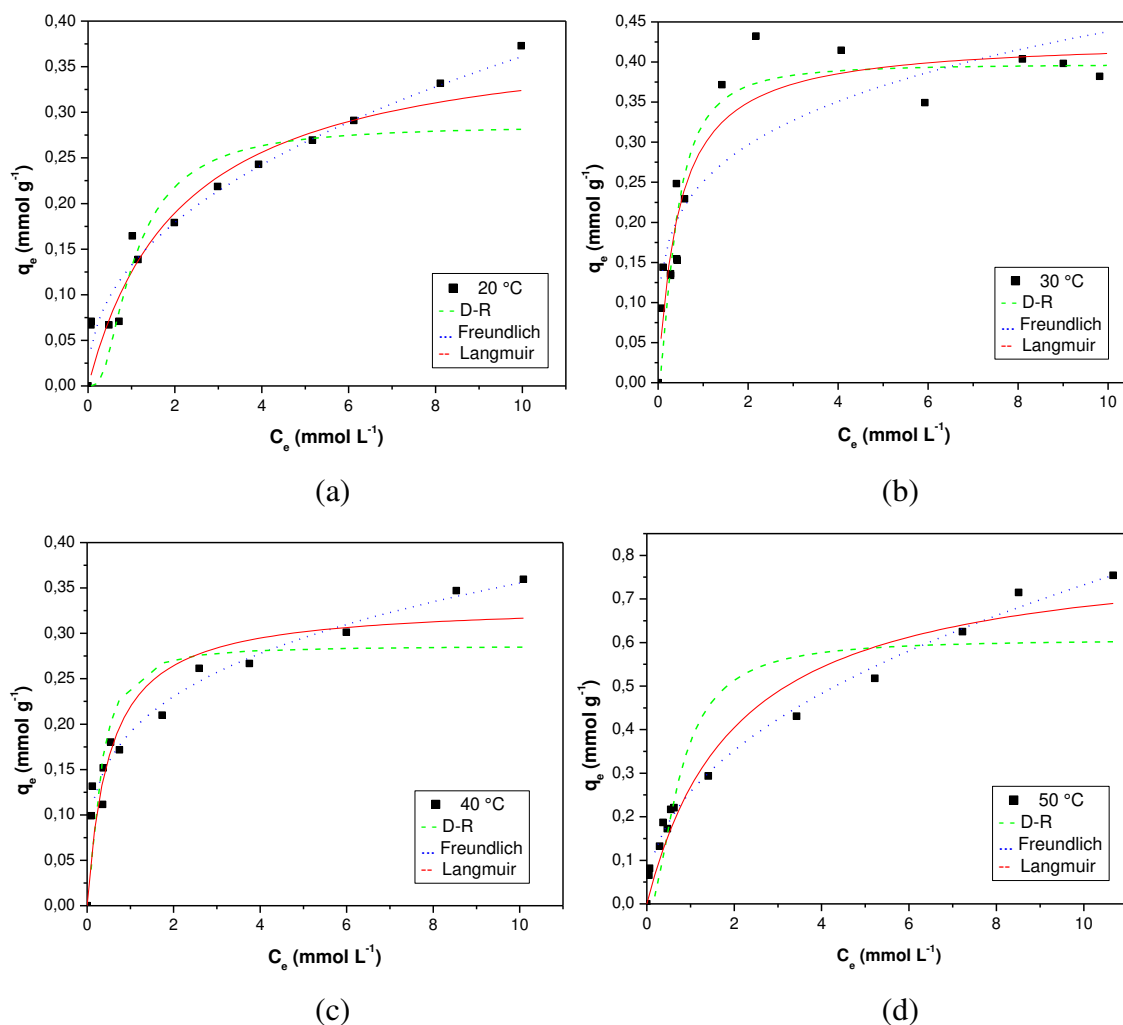
Leusch e Volesky (1995) avaliaram a adsorção de cádmio pela alga *Sargassum fluitans* “in natura” e verificaram que a difusão externa à partícula também é a etapa determinante para a taxa. Sugeriram, também, que a diminuição do tamanho da partícula adsorvente e o aumento da agitação do sistema podem minimizar este efeito.

4.4.2. Estudo de Equilíbrio

A Figura 15 apresenta as isotermas obtidas para as temperaturas de 20 °C, 30 °C, 40 °C e 50°C, bem como o ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e D-R. A Tabela 8 lista os parâmetros obtidos a partir dos modelos empregados.

A partir da Figura 15 e resultados da Tabela 8, pode-se observar que o modelo de Freundlich apresentou o maior ajuste para as temperaturas de 20 °C, 40 °C e 50 °C, considerando-se tanto o coeficiente de determinação R^2 quanto o DMR. Assim, de modo geral, considerou-se que o modelo de Freundlich ajustou-se melhor aos dados. Vieira et al. (2007) verificaram que a adsorção de chumbo pela alga *Sargassum filipendula* também é descrita pelo modelo de Freundlich. Mesmo resultado foi observado por Fagundes-Klen et al. (2007) para a bioadsorção de cádmio e zinco pela mesma macrófita.

Figura 15: Isotermas de bioadsorção de cádmio no resíduo da extração de alginato para as temperaturas de (a) 20 °C, (b) 30 °C, (c) 40 °C e (d) 50 °C.



Os valores de capacidade de adsorção fornecidos pelo modelo de Langmuir apresentam-se próximos nas temperaturas de 20 °C, 30 °C e 40 °C e para a temperatura de 50 °C obteve-se um valor de q_m praticamente duas vezes maior em relação às outras temperaturas ($0,82 \text{ mmol Cd}^{2+} \text{ g}^{-1}$). O parâmetro R_L para todas as temperaturas foram menores que a unidade, indicando adsorção favorável. Comparando-se as isotermas obtidas com o comportamento descrito na literatura (Figura 6), observa-se que são semelhantes às isotermas favoráveis, com exceção da curva obtida em 30 °C, similar a uma isoterma extremamente favorável.

Tabela 8: Parâmetros obtidos para os modelos Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich das isotermas obtidas a 20, 30, 40 e 50 °C.

Modelo	Parâmetro	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
Langmuir	q_{\max} (mmol g ⁻¹)	0,3939	0,4294	0,3329	0,8236
	K_L (L mmol ⁻¹)	0,3540	2,1860	1,9319	0,4834
	R_L	0,2085	0,4555	0,5292	0,7874
	R^2	0,9266	0,9106	0,9473	0,9579
	DMR	20,8899	18,1005	17,7802	23,4983
Freundlich	K_F	0,1325	0,2507	0,1912	0,2572
	n	2,2954	4,1254	3,8052	2,2007
	R^2	0,9474	0,7802	0,9710	0,9929
	DMR	16,4387	20,7814	7,0657	5,6834
D-R	X_m (mmol g ⁻¹)	0,2856	0,3973	0,2856	0,6066
	$K \cdot 10^8$ (mol ² J ⁻²)	2,7611	6,7794	4,7370	14,088
	E (kJ mol ⁻¹)	4,2554	2,7157	3,2489	1,8839
	R^2	0,8250	0,8564	0,8005	0,8450
	DMR	29,1473	21,0584	24,7645	34,8364
Experimental	q_m (mmol g ⁻¹)	0,3523	0,3967	0,3358	0,6983

Os valores da energia de adsorção calculados pelo modelo D-R indicam que o processo de bioadsorção em questão é de natureza física, uma vez que todos os valores são inferiores a 8 kJ mol⁻¹. Cazón et al. (2012) e Vilar et al. (2006) também verificaram que a bioadsorção de cádmio em algas *Macrocystis pyrifera* e *Gelidium*, respectivamente, são processos físicos. Além disso, pode-se notar uma leve tendência de diminuição da energia com o aumento da temperatura.

Davis et al. (2000) obtiveram uma quantidade máxima adsorvida de cádmio de 0,66 mmol g⁻¹ a 22°C e pH 4,5 para a alga “in natura” *Sargassum filipendula*. Conclui-se, então, que mesmo após a extração do alginato, o resíduo da alga *S. filipendula* mantém mais da metade de sua capacidade adsorvativa de cádmio. Neste estudo obteve-se 0,35 mmol g⁻¹.

A Tabela 9 apresenta valores de q_m para bioadsorção de cádmio em macrófitas reportadas na literatura. Pode-se verificar que mesmo após a extração de alginato, o resíduo de *Sargassum filipendula* ainda mantém capacidade significativa de remoção frente a outros materiais alternativos.

Tabela 9: Capacidades máximas de adsorção para diferentes macrófitas reportadas na literatura.

Macrófita	q_m (mmol g ⁻¹)	Temperatura (°C)	pH	Referência
<i>Sargassum filipendula</i>	0,63	30	5	FAGUNDES-KLEN et al. (2007)
<i>Sargassum muticum</i>	0,34	25	5	FREITAS et al. (2008)
<i>Padina sp.</i>	0,53	25	5	KAIEWSARN e YU (2001)
<i>Fucus ceranoides</i>	0,65	25	4,5	HERRERO et al. (2006)
<i>Fucus vesiculosus</i>	0,65	26	3,5	HOLAN et al. (1993)
Resíduo da extração de alginato da alga <i>Sargassum filipendula</i>	0,43	30	3,5	Este trabalho

4.4.3. Estudo Termodinâmico

Os valores das constantes de equilíbrio foram obtidos a partir das constantes de Freundlich para cada temperatura, visto que foi o modelo que melhor se ajustou aos dados. O gráfico de $\ln(K)$ versus $1/T$ foi construído e os coeficientes angular e linear foram obtidos por regressão linear. A Figura 16 apresenta o gráfico de $\ln(K)$ versus $1/T$ e a Tabela 9 apresenta os valores das grandezas termodinâmicas calculadas.

O coeficiente K_F para a temperatura de 20 °C resultou em valor de K discrepante em relação aos outros valores obtidos. Assim, para os cálculos das grandezas termodinâmicas foram utilizadas os coeficientes obtidos nas temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C. O coeficiente de correlação na regressão linear foi de 0,9843.

Figura 16: Gráfico de $\ln(K)$ versus $1/T$ para a bioadsorção de cádmio em resíduo da extração de alginato da alga *Sargassum filipendula*.

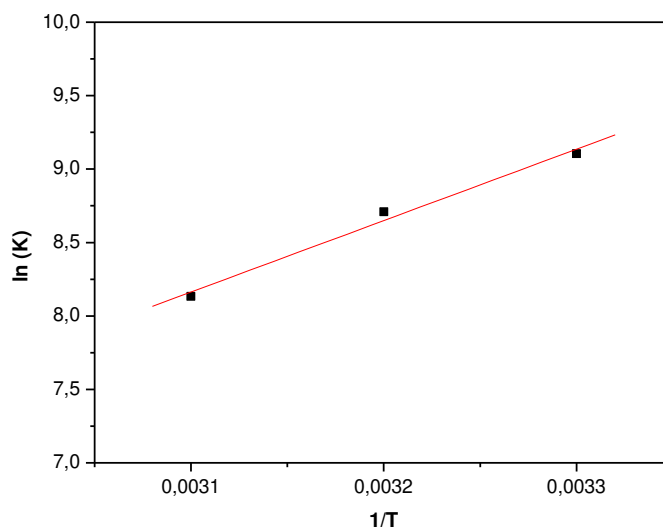


Tabela 10: Grandezas termodinâmicas obtidas para a bioadsorção de cádmio em resíduo da extração de alginato da alga *Sargassum filipendula* nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C.

Grandeza	Temperatura		
	30 °C	40 °C	50 °C
$K_F (\text{mg g}^{-1})(\text{L}^{1/n} \text{mg}^{1/n})$	8,9718	6,0264	3,3825
K	9001,87	6060,94	3404,68
$\Delta G (\text{kJ mol}^{-1})$	-22,94	-22,66	-21,84
$\Delta H (\text{kJ mol}^{-1})$	-39,61		
$\Delta S (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	-54,26		

Os valores negativos de ΔG calculados mostram que a bioadsorção de cádmio em resíduo da extração de alginato da alga *Sargassum filipendula* é espontânea. Resultado similar também foi obtido por Bertagnolli et al. (2014a) para bioadsorção de Cr (III) e Cr (VI) pelo mesmo bioadsorvente deste estudo.

A partir da regressão linear ilustrada na Figura 16, os valores ΔH e ΔS foram calculados. A variação negativa de entalpia indica que o processo de bioadsorção é exotérmico. Entretanto, verificou-se que o aumento da temperatura resultou em maiores capacidade de adsorção, comportamento típico de sistemas endotérmicos. Bertagnolli et al. (2014a) também obtiveram variação de entalpia negativa e aumento da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura.

O aumento da capacidade de adsorção acompanhado do aumento da temperatura pode estar relacionado também com a participação de troca iônica no processo. Em temperaturas mais altas, a mobilidade dos íons também aumenta (MOBTAKER et al., 2008), favorecendo a remoção dos íons metálicos.

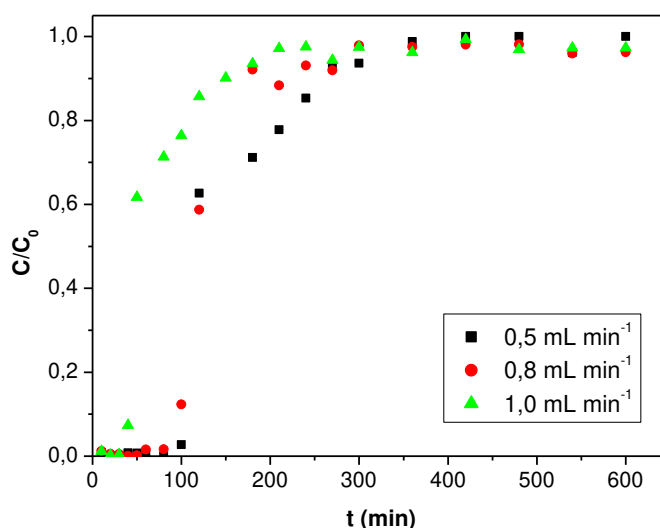
O valor negativo de ΔS obtido indica que houve diminuição na entropia do sistema. O adsorbato passa de um estado menos organizado na fase fluida para um estado mais organizado no sólido adsorvente, resultando em redução na entropia. Bertagnolli et al. (2014a) e Zou et al. (2014) também obtiveram variação negativa de entropia para a bioadsorção de cromo pelo mesmo bioadsorvente deste trabalho, e cádmio por macrófita *Sargassum fusiforme*, respectivamente.

4.5. Leito Fixo

4.5.1. Estudo do comportamento fluidodinâmico

A Figura 17 apresenta as curvas de ruptura obtidas no estudo fluidodinâmico.

Figura 17: Curvas de ruptura para o estudo fluidodinâmico com concentração de alimentação de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e vazões de $0,5$, $0,8$ e $1,0 \text{ mL min}^{-1}$.



A Tabela 11 apresenta os parâmetros de eficiência calculados para as curvas de ruptura no estudo fluidodinâmico.

Tabela 11: Parâmetros de eficiência das curvas de ruptura do estudo fluidodinâmico para a bioadsorção de cádmio nas vazões de 0,5, 0,8 e 1,0 mL min⁻¹.

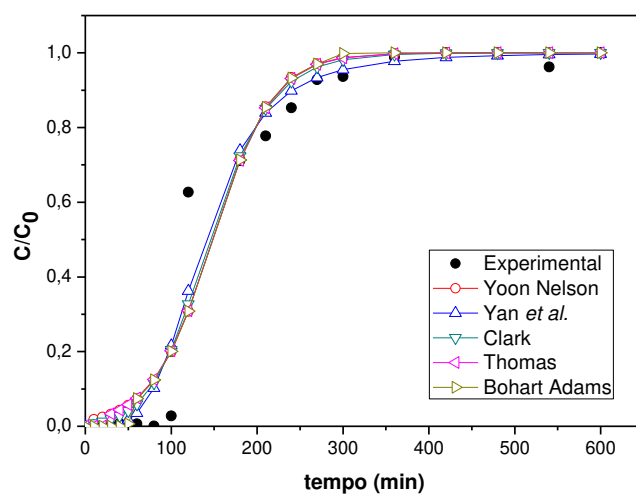
	Vazão (mL min ⁻¹)		
	0,5	0,8	1,0
q _u (mmol g ⁻¹)	0,1401	0,2278	0,1001
q _t (mmol g ⁻¹)	0,2210	0,3757	0,2467
%Rem _u	89,45	87,50	71,94
%Rem _t	44,99	43,66	36,09
ZTM	2,56	2,76	4,16
t _{ruptura} (min)	100	86	36
t _{saturação} (min)	316	285	275

Na Figura 17 é possível notar que para as três vazões estudadas o tempo de ruptura é inferior a 100 minutos e que quanto menor a vazão, maior é o tempo para a ruptura e para a saturação. De acordo com Treybal (1980), esta relação entre vazão e ponto de ruptura é típica dos leitos de adsorção. As três curvas apresentam um aumento rápido na concentração de saída da coluna após atingir a concentração de ruptura, comportamento desejável e próximo de uma função degrau. Quanto menor a resistência à transferência de massa, mais estreita será a ZTM e assim, a curva de ruptura será representada por uma função degrau (HELFFERICH, 1995).

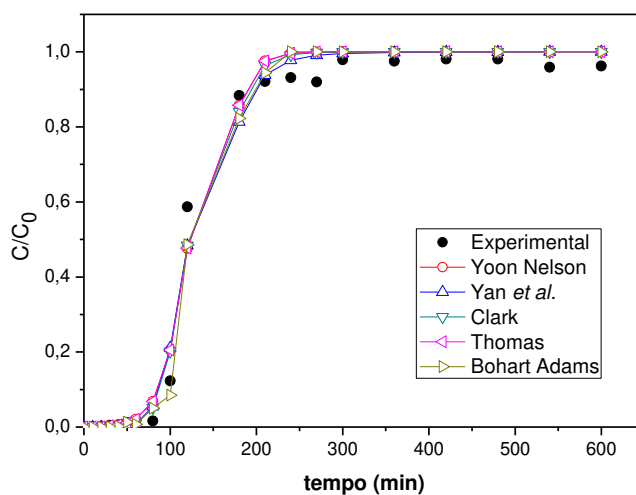
Pode-se observar que a curva de 1,0 mL min⁻¹ resultou em maior valor de ZTM e porcentagens de remoção menores em relação às vazões mais baixas. Observou-se que a ZTM aumenta e as porcentagens de remoção (útil e total) diminuem com o aumento da vazão. Tal comportamento pode estar relacionado com o maior tempo de residência da solução iônica na coluna, o que permite uma transferência de massa mais efetiva devido à melhor interação entre os íons e os grupos funcionais do bioadsorvente (BULGARIU e BULGARIU, 2016). As curvas de 0,5 e 0,8 mL min⁻¹ apresentaram comportamento e parâmetros semelhantes. Entretanto, como a menor vazão estudada resultou em eficiência superior, esta foi selecionada para os estudos posteriores.

Os ajustes dos modelos às curvas de ruptura são apresentados na Figura 18 e os parâmetros obtidos são listados na Tabela 12.

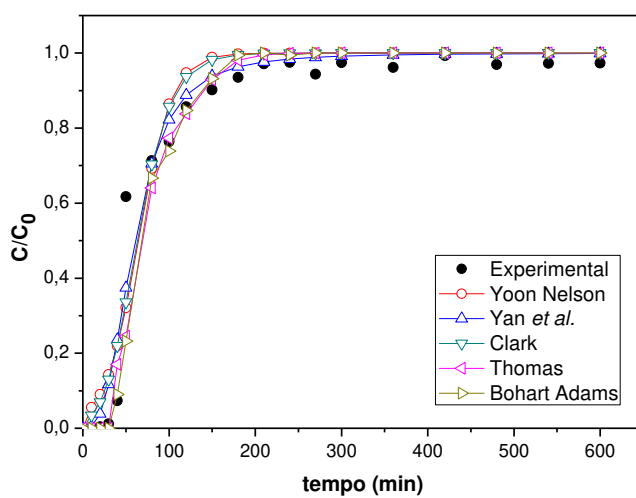
Figura 18: Ajustes dos modelos para as curvas de ruptura obtidas na bioadsorção de cádmio em vazões: (a) $0,5 \text{ mL min}^{-1}$, (b) $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ e (c) $1,0 \text{ mL min}^{-1}$.



(a)



(b)



(c)

Tabela 12: Parâmetros dos modelos das curvas de ruptura para as vazões do estudo fluidodinâmico de 0,5, 0,8 e 1,0 mL min⁻¹.

Modelo	Parâmetro	Vazão (mL min ⁻¹)		
		0,5	0,8	1,0
Bohart e Adams	q ₀ (mmol g ⁻¹)	0,237	0,1215	0,0934
	k (L mmol ⁻¹ min ⁻¹)	18,15	20,86	34,09
	R ²	0,9451	0,9913	0,9426
	R ² ajustado	0,9058	0,9725	0,8798
	DMR	108,83	36,12	21,63
	SQE	0,1734	0,0360	0,1786
	AIC	-31,35	-50,51	-32,08
Clark	A	15,9932	277,699	7,8549
	r (mg ⁻¹)	0,0245	0,0529	0,0453
	R ²	0,9595	0,9888	0,9498
	R ² ajustado	0,9160	0,9766	0,8963
	DMR	267,00	35,24	147,57
	SQE	0,1528	0,0478	0,1574
	AIC	-31,6898	-56,8207	-31,1275
Thomas	q _{TH} (mmol g ⁻¹)	0,0284	0,0630	0,0461
	k _{TH} (L mmol ⁻¹ min ⁻¹)	3,3625	5,7620	1,5835
	R ²	0,9545	0,9869	0,9415
	R ² ajustado	0,9058	0,9725	0,8798
	DMR	263,40	36,19	27,01
	SQE	0,1719	0,0561	0,1628
	AIC	-29,4536	-53,6147	-30,4928
Yan	k _Y (L min ⁻¹ mg ⁻¹)	3,9634	6,8867	2,9526
	q _Y (mg g ⁻¹)	0,0072	0,0083	0,0168
	R ²	0,9665	0,9903	0,9572
	R ² ajustado	0,9302	0,9796	0,9113
	DMR	75,53	34,56	83,38
	SQE	0,1252	0,0409	0,1121
	AIC	-35,4716	-59,9530	-37,5840
Yoon Nelson	k _{YN} (min ⁻¹)	0,0288	0,0630	0,0520
	q _{YN} (mg g ⁻¹)	230,00	246,41	199,90
	τ (min)	148,2	99,2292	64,4001
	R ²	0,9535	0,9958	0,9340
	R ² ajustado	0,9037	0,9771	0,8649
	DMR	528,20	32,35	195,35
	SQE	0,1747	0,0360	0,1775
	AIC	-29,1501	-59,177	-28,847

No modelo de Bohart-Adams, a constante de velocidade k está relacionado à concentração de adsorbato e aos sítios vazios do adsorvente. O valor de k acompanhou o aumento da vazão, sugerindo que a transferência de massa externa à partícula é predominante (ZANG et al., 2017) uma vez que esta costuma variar com a vazão, ao contrário da transferência de massa dentro do sólido, que não depende da vazão (LODEIRO et al., 2006).

Para o modelo de Clark foi utilizado o n do modelo de Freundlich onde se obteve o melhor ajuste, neste caso a 50 °C. Este modelo pode ser utilizado para a modelagem de curvas de ruptura, entretanto, os seus parâmetros não tem necessariamente um significado físico (UNUABONAH et al., 2012; ZHANG et al., 2011). Os parâmetros obtidos pelo modelo não apresentaram uma tendência com relação à vazão.

O modelo de Thomas é baseado no modelo de equilíbrio de Langmuir e modelo cinético de pseudossegunda ordem (RIAZI et al., 2016). Os parâmetros do modelo de Thomas não apresentaram uma tendência em relação à alteração da vazão, possivelmente devido às suposições do modelo não se aplicarem inteiramente ao sistema em estudo.

Observa-se que no modelo de Yan, o q_Y acompanhou o aumento da vazão, entretanto, o valor de k_Y não apresentou uma tendência.

O modelo de Yoon-Nelson é análogo ao modelo de Thomas, sendo possível verificar certa proximidade entre os valores de R^2 , SQE e AIC fornecidos por ambos os modelos. Verificou-se que o valor de τ , referente ao tempo de saturação de 50% do bioadsorvente, diminuiu com o aumento da vazão, conforme o esperado, devido à maior quantidade de íons de cádmio que entram em contato com o bioadsorvente em vazões maiores, num mesmo intervalo de tempo. Os parâmetros k_{YN} e q_{YN} não apresentaram uma tendência com relação ao aumento da vazão.

Com relação aos parâmetros dos erros, para a vazão de 0,5 mL min⁻¹ o modelo de Yan apresentou o maior R^2 e menores valores de DMR, SQE e AIC. Na vazão de 0,8 mL min⁻¹ o critério de Akaike resultou no menor valor para o modelo de Yan e na vazão de 1,0 mL min⁻¹, o modelo de Yan apresentou os melhores resultados para o coeficiente de determinação, soma dos quadrados dos erros e critério de Akaike. Assim, considerou-se que o modelo de Yan ajustou-se melhor aos dados das curvas de ruptura no estudo fluidodinâmico.

4.5.2 Efeito da concentração inicial

A Figura 19 e a Tabela 13 apresentam as curvas de ruptura e os parâmetros de eficiência obtidos no estudo do efeito da concentração inicial, respectivamente.

Figura 19: Curvas de ruptura para o estudo do efeito da concentração inicial, para as concentrações de alimentação de 1,0, 1,5 e 2 mmol L⁻¹ e vazão de 0,5 mL min⁻¹.

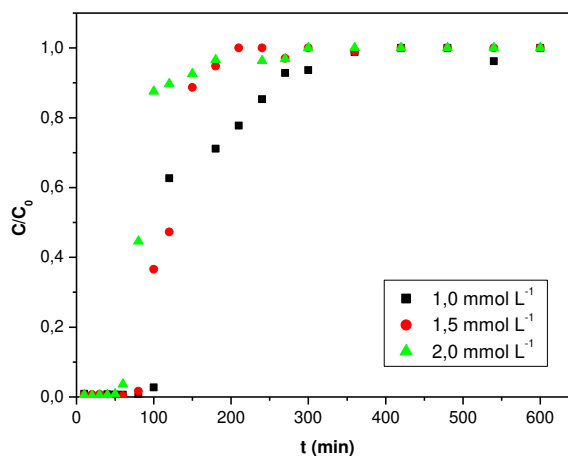


Tabela 13: Parâmetros de eficiência das curvas de ruptura para concentrações iniciais de 1,0, 1,5 e 2,0 mmol L⁻¹ e vazão de 0,5 mL min⁻¹.

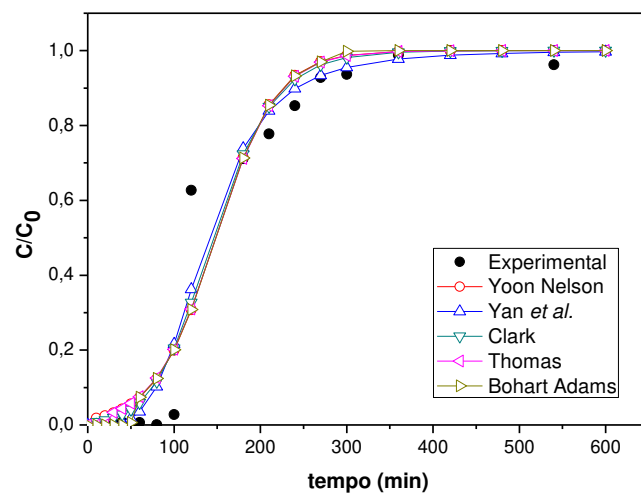
	Concentração de alimentação (mmol L ⁻¹)		
	1,0	1,5	2,0
q_u (mmol g ⁻¹)	0,1401	0,1646	0,1647
q_t (mmol g ⁻¹)	0,2210	0,2468	0,2544
%Rem _u	89,45	89,29	82,76
%Rem _t	44,99	44,61	43,11
ZTM	2,56	2,33	2,47
$t_{ruptura}$ (min)	101	82	61
$t_{saturação}$ (min)	316	170	151

Na Figura 19 pode-se verificar que o tempo de ruptura decresce com o aumento da concentração inicial. Este comportamento, normalmente observado nas curvas de ruptura (TREYBAL, 1980), pode ser atribuído a um gradiente de concentração maior ou resistência à transferência de massa menor em concentrações mais altas (GOEL et al., 2005).

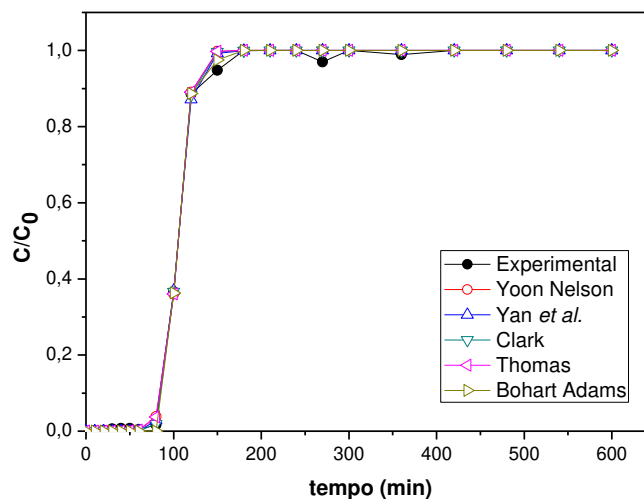
Na Tabela 13 pode-se observar que os valores obtidos para a ZTM foram próximos, mas se observa um mínimo para a concentração de 1,5 mmol L⁻¹, bem como porcentagens de remoção similares ao máximo obtido na concentração de 1,0 mmol L⁻¹. Assim, a condição selecionada para o estudo de ciclos foi de vazão 0,5 mL min⁻¹ e concentração de alimentação de 1,5 mmol L⁻¹.

Os ajustes dos modelos às curvas de ruptura são apresentados na Figura 20 e os parâmetros obtidos são listados na Tabela 14.

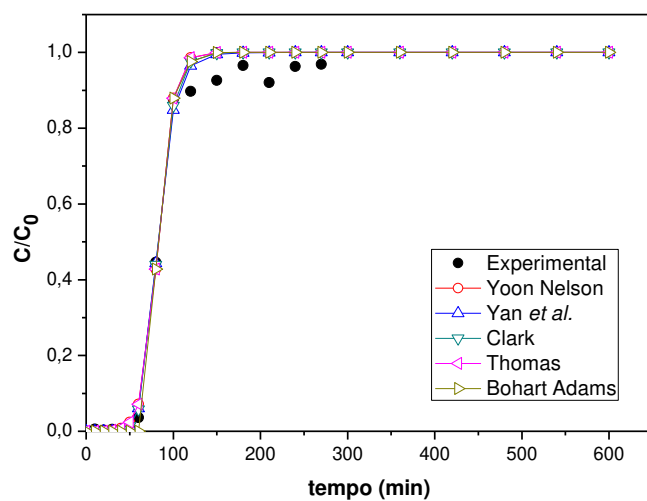
Figura 20: Ajustes dos modelos para as curvas de ruptura obtidas na bioadsorção de cádmio em concentrações iniciais: (a) $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, (b) $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e (c) $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$.



(a)



(b)



(c)

Tabela 14: Parâmetros dos modelos das curvas de ruptura para as três concentrações iniciais estudadas.

Modelo	Parâmetro	Concentração (mmol L ⁻¹)		
		1,0	1,5	2,0
Bohart e Adams	q ₀ (mmol g ⁻¹)	0,237	0,3751	0,3855
	k (L mmol ⁻¹ min ⁻¹)	18,15	27,52	22,15
	R ²	0,9451	0,9984	0,9923
	R ² ajustado	0,9058	0,9971	0,9884
	DMR	108,83	35,32	32,01
	SQE	0,1734	0,0031	0,0251
	AIC	-31,35	-63,37	-37,37
Clark	A	15,9932	186,375	432,803
	r (mg ⁻¹)	0,0245	0,0615	0,0880
	R ²	0,9595	0,9076	0,9946
	R ² ajustado	0,9160	0,8140	0,9886
	DMR	267,00	56,64	24,98
	SQE	0,1528	0,4245	0,0219
	AIC	-31,6898	-13,1359	-72,3908
Thomas	q _{TH} (mmol g ⁻¹)	0,0284	0,1338	0,1137
	k _{TH} (L mmol ⁻¹ min ⁻¹)	3,3625	9,941	5,9755
	R ²	0,9545	0,9991	0,9937
	R ² ajustado	0,9058	0,9980	0,9868
	DMR	263,40	32,82	30,69
	SQE	0,1719	0,0041	0,0251
	AIC	-29,4536	-105,989	-69,6851
Yan	k _Y (L min ⁻¹ mg ⁻¹)	3,9634	13,4411	8,7429
	q _Y (mg g ⁻¹)	0,0072	0,0096	0,0122
	R ²	0,9665	0,9155	0,9948
	R ² ajustado	0,9302	0,8291	0,9891
	DMR	75,53	33,34	26,16
	SQE	0,1252	0,4050	0,0206
	AIC	-35,4716	-14,0761	-73,6506
Yoon Nelson	k _{YN} (min ⁻¹)	0,0288	0,1333	0,1137
	q _{YN} (mg g ⁻¹)	230,0064	239,9882	270,1999
	τ (min)	148,2	104,302	82,55
	R ²	0,9535	0,9153	0,9937
	R ² ajustado	0,9037	0,8288	0,9867
	DMR	528,20	32,77	29,17
	SQE	0,1747	0,4063	0,0251
	AIC	-29,1501	-14,0113	-69,6906

Os parâmetros referentes à capacidade de adsorção dos modelos (q₀, q_{TH}, q_Y e q_{YN}) apresentou aumento com o aumento da concentração inicial. A exceção foi o modelo de Thomas, embora as capacidades de adsorção para as concentrações de 1,5 e 2,0 mmol L⁻¹ sejam próximas e muito superiores à capacidade de adsorção para a menor concentração. No caso das constantes de velocidade de adsorção (k, k_{TH}, k_Y e k_{YN}), os maiores valores foram

obtidos para a concentração de $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Pode-se verificar que a concentração inicial tem influência mais intensa nos parâmetros dos modelos das curvas de ruptura.

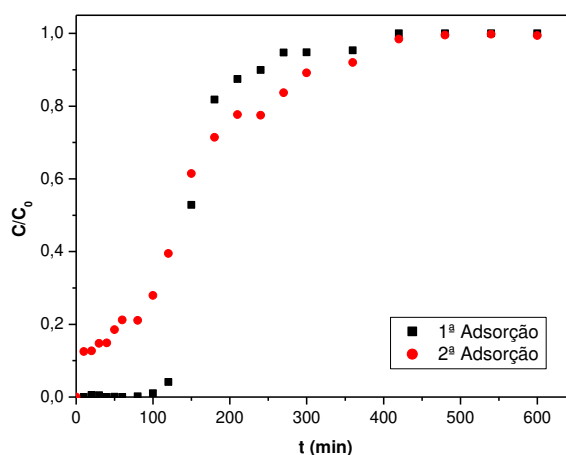
No caso do modelo de Clark, os dois parâmetros, A e r , aumentaram com o aumento da concentração inicial. No caso do modelo de Yoon Nelson, o aumento da concentração resultou em redução do parâmetro τ devido à maior rapidez de saturação do adsorvente pela maior quantidade de íons de cádmio entrando em contato com o bioadsorvente.

Com relação aos parâmetros de erro, para a concentração de $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$, o modelo de Thomas apresentou melhor ajuste considerando os coeficientes de determinação e ajustado e o critério de Akaike. Já para as outras duas concentrações, o modelo de Yan resultou em parâmetros mais favoráveis, indicando maior ajuste.

4.5.3. Estudo de Ciclos

A Figura 21 e a Tabela 15 apresentam as curvas de ruptura e os parâmetros de eficiência para os dois ciclos de adsorção, respectivamente. O primeiro ciclo da adsorção é similar ao obtido anteriormente para a condição de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ e $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ (Figura 18). Já o segundo ciclo apresenta um intervalo maior entre o ponto de ruptura e o ponto de saturação, resultando também em um aumento na ZTM.

Figura 21: Curvas de ruptura para o estudo de ciclos de adsorção e dessorção, para vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ e concentração de alimentação de $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$.



Na Figura 21 pode-se observar que no segundo ciclo de adsorção o leito se rompe rapidamente. O valor de ZTM obtido aumentou de 1,88 para 6,81 cm, do primeiro para o

segundo ciclo de adsorção, respectivamente. Assim, verifica-se que a eficiência do leito cai significativamente após o primeiro ciclo. Tal fato pode estar relacionado com o processo de dessorção, onde a interação com o eluente (CaCl_2) pode afetar os sítios ativos do bioadsorvente (ABDOLALI et al., 2017; JAIN et al., 2013). A redução na eficiência de remoção também pode estar relacionada com a irreversibilidade na adsorção de parte dos íons de cádmio (BULGARIU e BULGARIU, 2016).

Tabela 15: Parâmetros de eficiência das curvas de ruptura obtidas no estudo de ciclos de adsorção e dessorção, para vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ e concentração de alimentação de $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$.

	Ciclo de Adsorção	
	1º Ciclo	2º Ciclo
$q_u \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$	0,2485	0,0092
$q_t \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$	0,3400	0,3436
%Rem _u	90,56	97,50
%Rem _t	50,47	40,31
ZTM	1,88	6,81
t_{ruptura}	100	4
$t_{\text{saturação}}$	220	388

No início do segundo ciclo, o leito se rompe com apenas 4 minutos de operação, indicando que um terceiro ciclo não é favorável, embora as porcentagens de remoção não tenham apresentado alterações significativas. Outros adsorventes podem ser reutilizados por mais ciclos, como por exemplo, uma resina sintética contendo ditiocarbamato estudada por Shaaban et al. (2013) para a remoção de cádmio, mercúrio e chumbo que pode ser empregada em cinco ciclos. Entretanto, o bioadsorvente deste estudo é de origem renovável e um resíduo industrial, justificando, assim, o seu uso.

Para a regeneração do bioadsorvente, foram realizadas etapas de dessorção após a saturação do leito. A Figura 22 apresenta as curvas de dessorção obtidas para os dois ciclos.

Pode-se observar que no início há uma alta concentração de cádmio na saída do leito e, à medida que a quantidade de metal no sólido bioadsorvente diminui, diminui também a concentração na saída do eluente até a estabilização, em aproximadamente 30 minutos. A Tabela 16 apresenta os parâmetros calculados na etapa de dessorção. Pode-se verificar que a quantidade de metal dessorvida e porcentagem de eluição decrescem do primeiro ao segundo ciclo, bem como as porcentagens totais de remoção na etapa de adsorção. Com a repetição da

adsorção e dessorção a cada ciclo, pode ocorrer a desativação dos sítios ativos ou mesmo desintegração das partículas bioadsorventes (JAIN et al., 2013; WON et al., 2004).

Figura 22: Curvas de dessorção para os dois ciclos de adsorção-dessorção de cádmio.

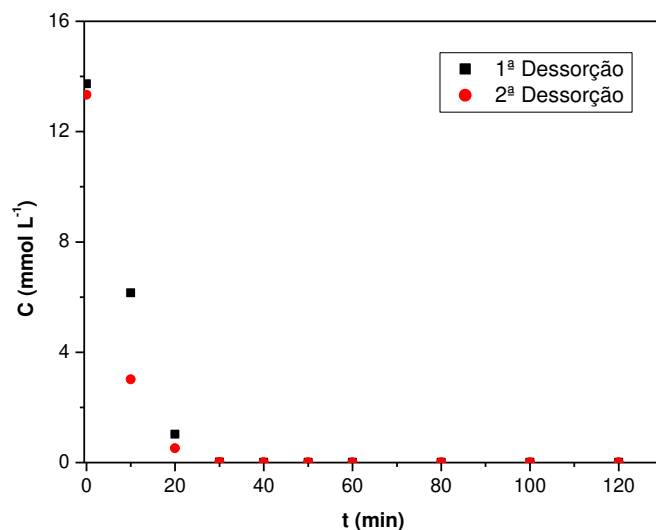


Tabela 16: Parâmetros obtidos para a dessorção de cádmio nos dois ciclos.

Ciclo de Dessorção	q_{el} (mmol g ⁻¹)	%EI
1º	0,2361	69,44
2º	0,1720	50,06

Os ajustes dos modelos às curvas de ruptura são apresentados na Figura 23 e os parâmetros obtidos são listados na Tabela 17.

Figura 23: Ajustes dos modelos para as curvas de ruptura obtidas na bioadsorção de cádmio para os dois ciclos: (a) 1ª ciclo e (b) 2º ciclo.

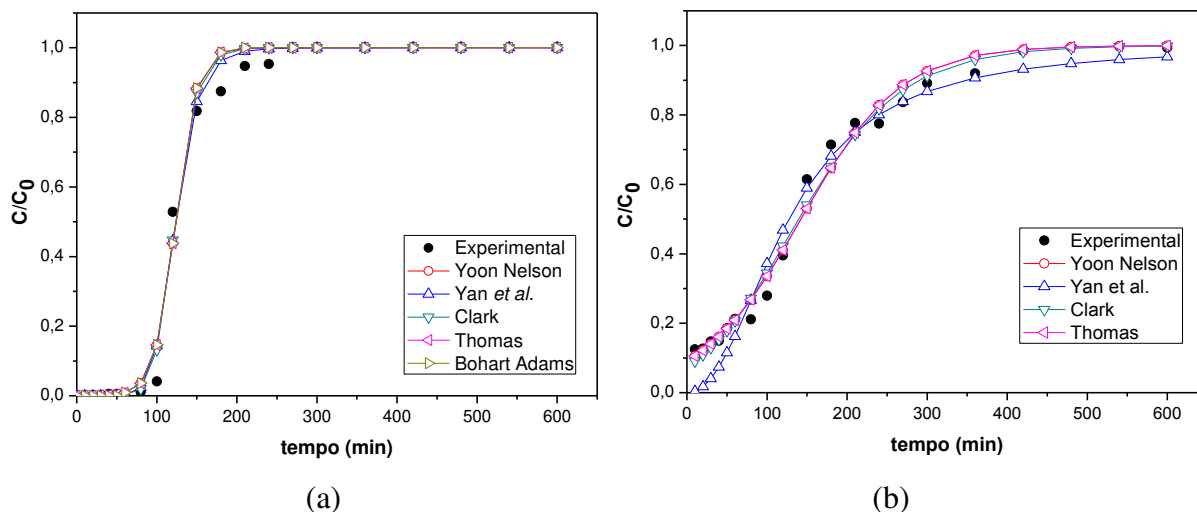


Tabela 17: Parâmetros dos modelos das curvas de ruptura para os dois ciclos de adsorção.

Modelo	Parâmetro	Ciclo	
		1	2
Bohart e Adams	q_0 (mmol g ⁻¹)	0,2241	0,1463
	k (L mmol ⁻¹ min ⁻¹)	21,13	32,24
	R^2	0,9848	0,9864
	R^2 ajustado	0,9764	0,9819
	DMR	71,01	55,06
	SQE	0,0414	0,0366
	AIC	-43,69	1,62
Clark	A	553,166	3,0955
	r (mg ⁻¹)	0,0609	0,0137
	R^2	0,9931	0,9893
	R^2 ajustado	0,9854	0,9775
	DMR	40,96	8,52
	SQE	0,0305	0,0263
	AIC	-65,7744	-68,7825
Thomas	q_{TH} (mmol g ⁻¹)	0,0759	0,0161
	k_{TH} (L mmol ⁻¹ min ⁻¹)	7,0757	2,1363
	R^2	0,9906	0,9883
	R^2 ajustado	0,9802	0,9755
	DMR	69,22	6,76
	SQE	0,0414	0,0288
	AIC	-59,6823	-66,9229
Yan	k_Y (L min ⁻¹ mg ⁻¹)	8,5991	2,1877
	q_Y (mg g ⁻¹)	0,0081	-0,0079
	R^2	0,9932	0,9707
	R^2 ajustado	0,9856	0,9390
	DMR	45,47	23,97
	SQE	0,0298	0,0792
	AIC	-66,2499	-46,7126
Yoon Nelson	k_{YN} (min ⁻¹)	0,0758	0,0161
	q_{YN} (mg g ⁻¹)	307,6310	336,4937
	τ (min)	123,299	142,391
	R^2	0,9906	0,9883
	R^2 ajustado	0,9802	0,9755
	DMR	61,52	6,76
	SQE	0,0414	0,0288
	AIC	-59,6824	-66,9229

Os modelos aplicados à curva do segundo ciclo apresentaram resultados atípicos, como o critério de Akaike positivo para o modelo de Bohart Adams e o q_Y negativo para o modelo de Yan. Entretanto, pode-se verificar que os parâmetros referentes à capacidade de adsorção q_0 e q_{TH} apresentaram reduções de 35% e 79% no segundo ciclo de adsorção.

O modelo de Yan resultou em coeficientes de determinação e ajustado maiores e SQE e AIC menores, indicando maior ajuste aos dados em relação aos outros modelos.

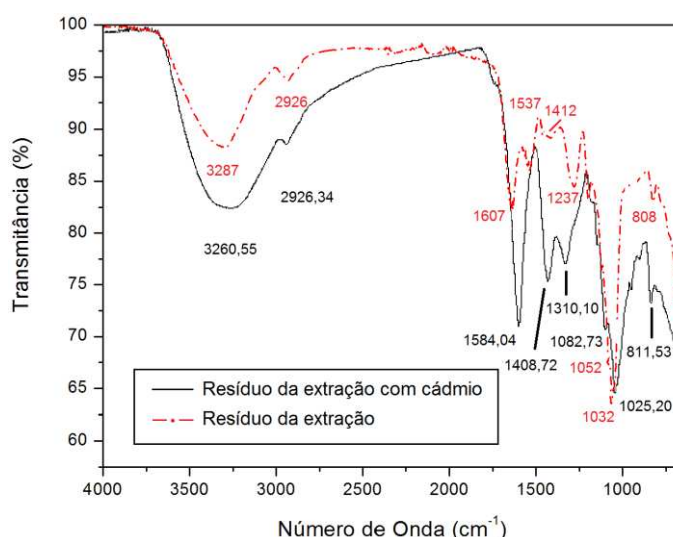
Conforme mencionado no Capítulo 2, o modelo empírico de Yan busca reduzir os erros do ajuste na parte inicial e final das curvas de ruptura.

4.6. Caracterização

4.6.1. Investigação de Grupos Funcionais

A Figura 24 apresenta os espectros na região do infravermelho obtidos para o resíduo da extração antes e após a bioadsorção de cádmio.

Figura 24: Espectros na região do infravermelho do resíduo da extração de alginato da alga *Sargassum filipendula* antes e após a bioadsorção.



A banda em 3287 cm^{-1} é característica de estiramentos OH e após o contato com cádmio, tal banda é deslocada para um número de onda menor e aparece em $3260,55\text{ cm}^{-1}$. Segundo D'Souza et al. (2008) este comportamento é indicativo de que o oxigênio da hidroxila participa da bioadsorção de cádmio.

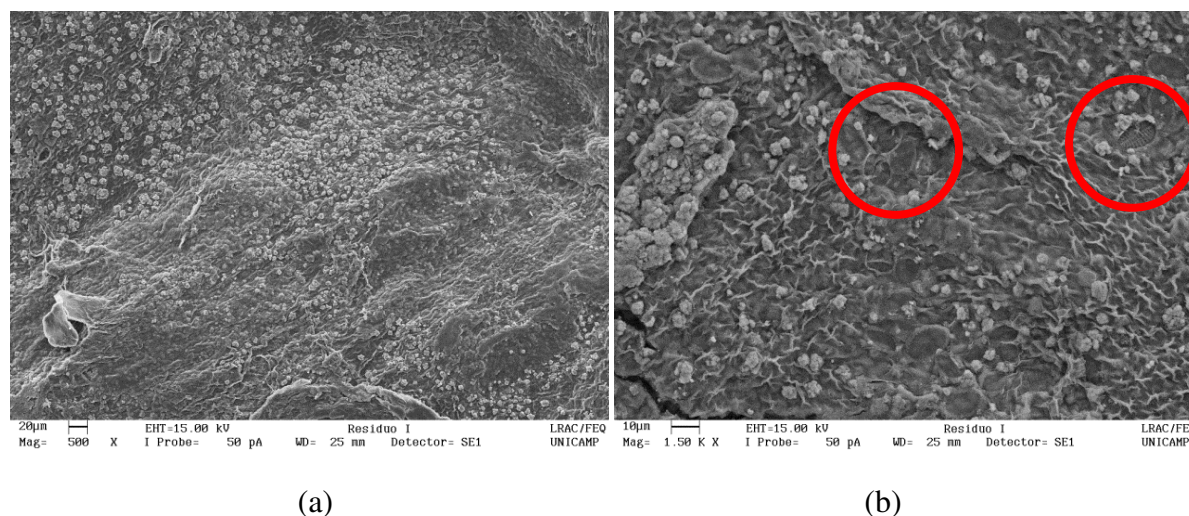
As bandas em 1607 e 1537 cm^{-1} no resíduo antes da bioadsorção foram atribuídos às ligações —CH de grupos carboxílicos (SHENG et al., 2004) e grupos aminos de proteínas (KLEINÜBING et al., 2013), respectivamente. Verifica-se que após a bioadsorção, tais bandas se sobrepõem, resultando em uma banda em $1584,04\text{ cm}^{-1}$, indicando que tanto os grupos carboxílicos quanto os grupos aminos das proteínas participam do processo de bioadsorção de cádmio.

A presença do biopolímero fucoídano é evidenciada pela presença das bandas 1237 e 808 cm^{-1} no bioadsorvente antes da adsorção, referentes às ligações S=O e C-S-O (FOUREST e VOLESKY, 1996). Após a contaminação por cádmio, ocorre um deslocamento para 1310,10 e 811,53 cm^{-1} , respectivamente, sugerindo que a fucoídano está envolvida na remoção de cádmio. Além disso, as bandas em 1052 e 1032 cm^{-1} , relacionadas com a presença de unidades manurônicas e gulurônicas do alginato, respectivamente (PEREIRA et al., 2003), indicam que mesmo após o processo de extração, ainda resta alginato no resíduo. Após o contato com o cádmio, tais bandas deslocaram-se para 1082,73 e 1025,20 cm^{-1} . Os resultados obtidos são consistentes com o reportado por Davis et al. (2003), que afirmam ser o alginato importante para a capacidade de adsorção das algas marrons, e que a fucoídano tem papel relevante nos casos de bioadsorção de metais em baixos valores de pH.

4.6.2. Morfologia, Mapeamento do Metal e Composição Química

As micrografias do resíduo antes e após o processo de bioadsorção são apresentadas nas Figuras 25 e 26, respectivamente. A Tabela 18 apresenta a composição química do bioadsorvente antes e após a bioadsorção. Os valores representam uma média das observações feitas em cinco pontos da superfície. Vale ressaltar que os elementos carbono e oxigênio foram excluídos da análise.

Figura 25: Micrografias do resíduo da extração de alginato da alga *Sargassum filipendula*. Ampliação de: (a) 500x, (b) 1500x.



A partir da Figura 25 pode-se observar que a superfície do bioadsorvente não é uniforme, apresentando-se significativamente rugosa. São destacados na Figura 25b pequenos espaços vazios, preenchidos por diatomáceas na alga “in natura” e que foram parcialmente removidas na extração de alginato. A redução de silício na composição do resíduo evidencia a remoção das diatomáceas, uma vez que a carapaça das diatomáceas é formada por sílica (PEIXOTO et al, 1995). Ainda, de acordo com COSTA et al. (2016), a presença dos elementos Mg, Al, S, K, Ca e Fe podem ser atribuídas às diatomáceas remanescentes, mesmo após a extração de alginato. É possível verificar também a existência de pequenos pontos esbranquiçados ao longo da superfície na Figura 25.

Figura 26: Micrografias do resíduo da extração de alginato da alga *Sargassum filipendula* contaminado com cádmio. Ampliação de: (a) 500x (b) 1500x.

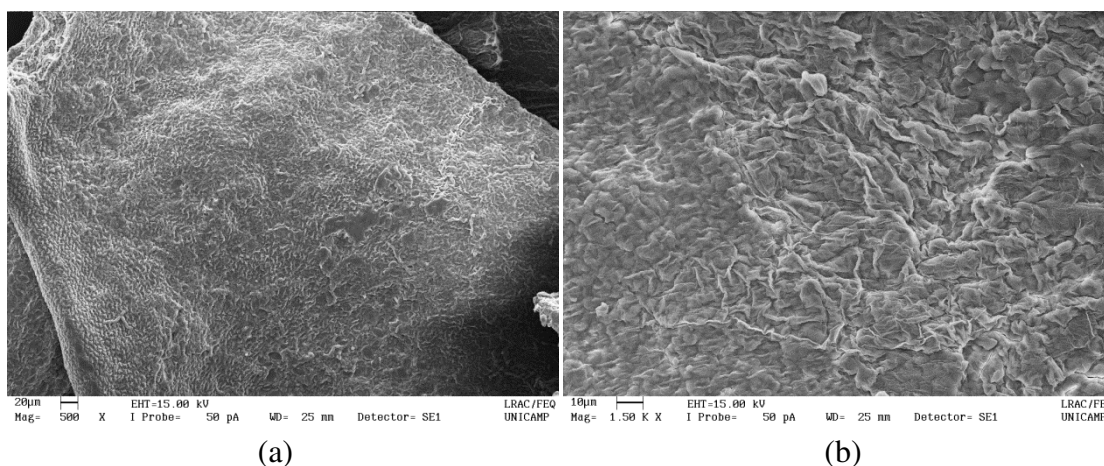


Tabela 18: Composição química (%) do bioadsorvente antes e após a bioadsorção. Os valores representam média de cinco valores e os elementos carbono e oxigênio foram desconsiderados nesta análise.

Elemento	Resíduo ^a	Resíduo Contaminado	Alga <i>in natura</i> ^a
Al	4,44	3,80	9,20
Ca	39,05	9,39	21,66
Fe	2,93	1,50	6,62
K	1,15	0,33	8,02
Mg	5,12	0,43	10,41
Na	30,37	6,16	3,08
S	9,31	25,04	11,25
Si	7,65	8,06	29,77
Cd	-	45,29	-

^aFonte: COSTA et al. (2016).

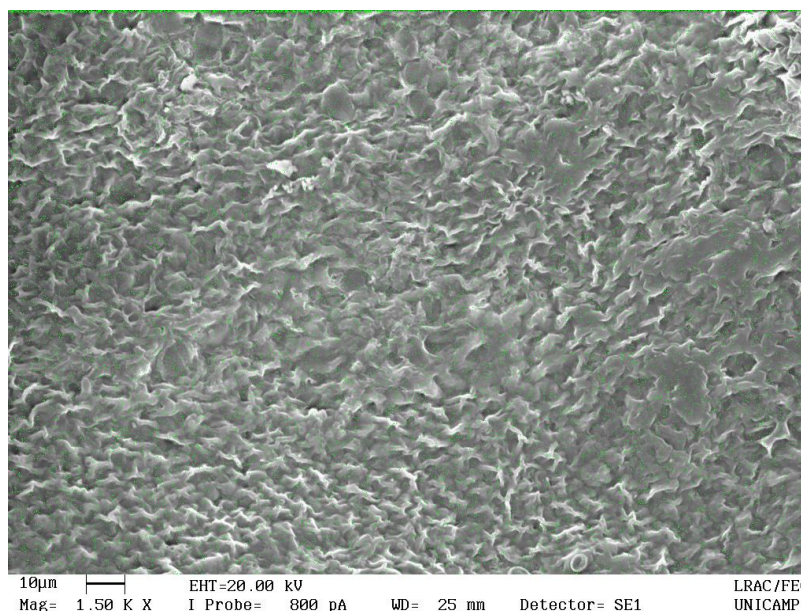
Observando-se a Tabela 18 de composição química fornecida pelo EDX, concluiu-se que tais pontos são formados por cálcio. Verificou-se também que após a bioadsorção, os pontos esbranquiçados (“flores” de cálcio) recobrimo a superfície, visíveis na Figura 25, não são mais observados após o processo, na Figura 26.

Após a bioadsorção, os cátions trocáveis de cálcio, potássio, magnésio e sódio tiveram sua concentração bastante reduzida, indicando que a troca iônica também pode estar envolvida neste processo de remoção.

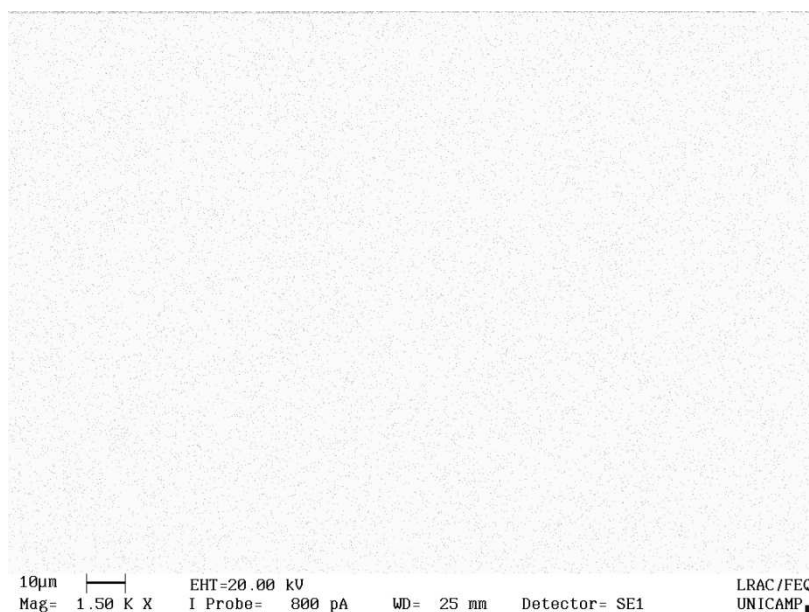
O aumento na porcentagem dos elementos enxofre e silício após a bioadsorção se deve a um rearranjo percentual, que devido à redução dos outros elementos representam uma proporção maior em relação ao total.

O resíduo contaminado, conforme esperado, apresenta cádmio em sua composição. A Figura 27 apresenta o mapeamento do metal sobre a superfície bioadsorvente e se pode observar que o cádmio se deposita uniformemente sobre o resíduo.

Figura 27: Mapeamento de cádmio (a) sobre a superfície e (b) fundo liso. Ampliação de 1500x.



(a)



(b)

4.6.3. Massa Específica e Porosidade

A massa específica real foi obtida por picnometria de gás hélio, a massa específica aparente a partir da porosimetria de mercúrio e a porosidade foi calculada a partir dos resultados obtidos e pela Equação 48. A Tabela 19 apresenta os resultados obtidos em tais análises.

Tabela 19: Parâmetros obtidos por picnometria de gás hélio e porosimetria de mercúrio para o resíduo antes da bioadsorção.

Propriedade	Resíduo antes da bioadsorção	Resíduo após a bioadsorção
Massa Específica Real (g cm^{-3})	1,547	1,544
Massa Específica Aparente (g cm^{-3})	1,086	1,203
Porosidade ε_p (%)	29,80%	22,11%

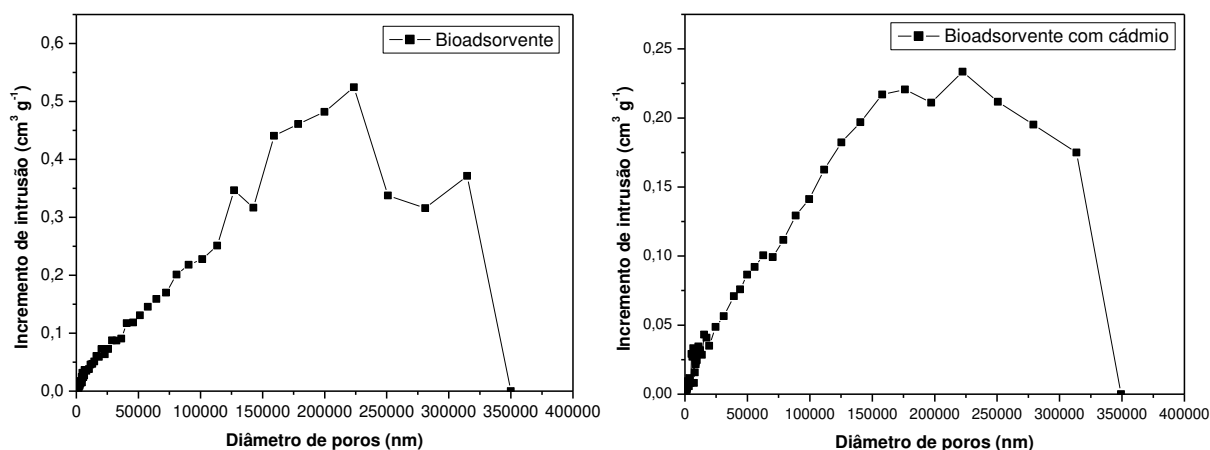
Verificou-se que a massa específica real praticamente não sofreu alteração, indo de 1,547 para 1,544 g cm^{-3} . A massa na fase sólida após a bioadsorção pode ser ligeiramente maior devido aos íons de cádmio, entretanto o volume efetivamente ocupado pelo sólido também pode aumentar, devido ao preenchimento dos poros pelo adsorbato.

Os valores de densidade aparente obtidos foram inferiores aos de densidade real, pois para a massa específica real desconta-se o volume dos poros dentro das partículas, enquanto que para a massa específica aparente considera-se o volume da partícula como um todo. Assim, o volume considerado na massa específica aparente é maior em relação à massa específica real, resultando em um valor menor para a massa específica aparente em relação à massa específica real.

O bioadsorvente contaminado apresentou uma redução na porosidade em relação ao resíduo pré-processo, reduzindo de 29,80 para 22,11 %. Isso pode ser atribuído ao preenchimento dos poros do sólido pelos íons de cádmio durante a bioadsorção.

A Figura 28 apresenta a distribuição dos poros do resíduo da extração de alginato antes e após o processo de adsorção, obtida por porosimetria de mercúrio. Pode-se observar que a faixa do diâmetro dos poros se manteve e que há predomínio de macroporos no material. O método de fisssorção de N_2 não foi capaz de fornecer a área específica, possivelmente devido à soma da área (dos micro e mesoporos) avaliada estar abaixo do limite de detecção do equipamento ($0,01 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$).

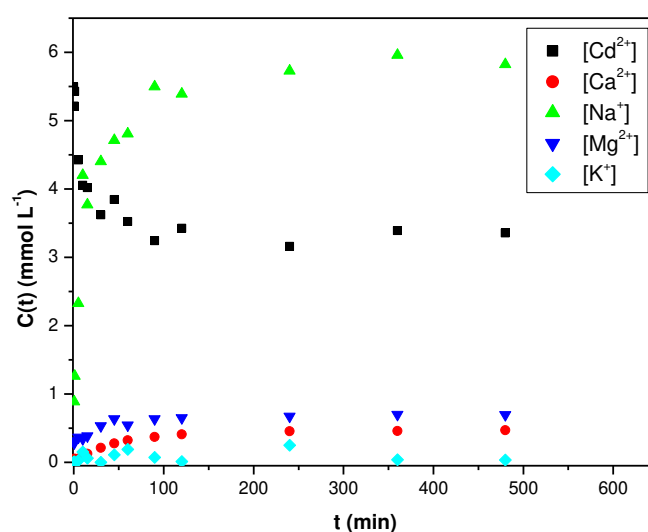
Figura 28: Gráfico do incremento de intrusão vs. diâmetro de poros obtido por porosimetria de mercúrio para o (a) resíduo da extração de alginato da alga *Sargassum filipendula* (b) resíduo após a bioadsorção.



4.7. Avaliação do Mecanismo de Troca Iônica

A fim de aprofundar a discussão com relação à troca iônica, os perfis de concentração dos íons envolvidos na remoção de cádmio foram avaliados pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Engenharia Ambiental/Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEA/LEPA). A Figura 29 apresenta o perfil de concentração de cádmio e dos cátions trocáveis.

Figura 29: Perfil de concentração dos íons de cádmio, cálcio, sódio, magnésio e potássio.



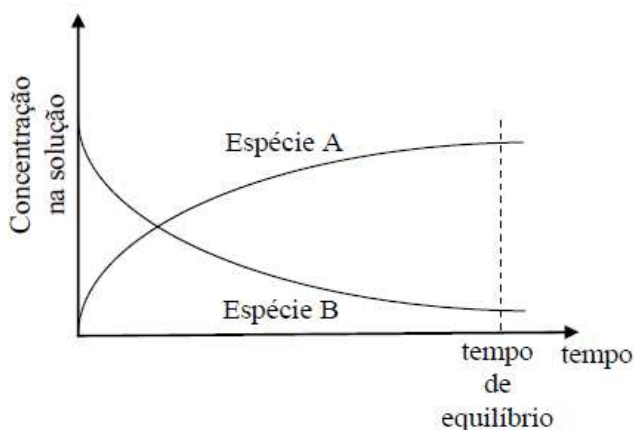
Fonte: Do acervo pessoal de Cardoso e Costa (2017).

Os íons de potássio apresentaram a menor concentração, fato consistente com a composição apresentada na Tabela 18, onde se pode notar que é o metal de menor presença no bioadsorvente. Já o cálcio está presente no resíduo em maior quantidade de acordo com a Tabela 18, mas apresentou menor liberação na fase fluida em relação ao magnésio e ao sódio. Tal fato se deve à maior afinidade do cálcio pelos sítios ativos, seguido do magnésio e sódio (BHATNAGAR et al., 2012), comportamento também observado por outros autores em outras biomassas, tal como Bhatnagar et al. (2012) que estudaram a remoção de níquel em alga *Pelvetia canaliculata*, Chechin et al. (2016) que avaliaram a remoção de cobre, níquel e zinco em quatro espécies de macroalgas, e Hackbarth et al. (2014) que investigaram a alga *Pelvetia canaliculata* na remoção de cádmio e chumbo.

O comportamento geral observado na Figura 29 é típico de sistemas de troca iônica, conforme descrito por BORBA (2009) (Figura 30). Neste caso, enquanto a

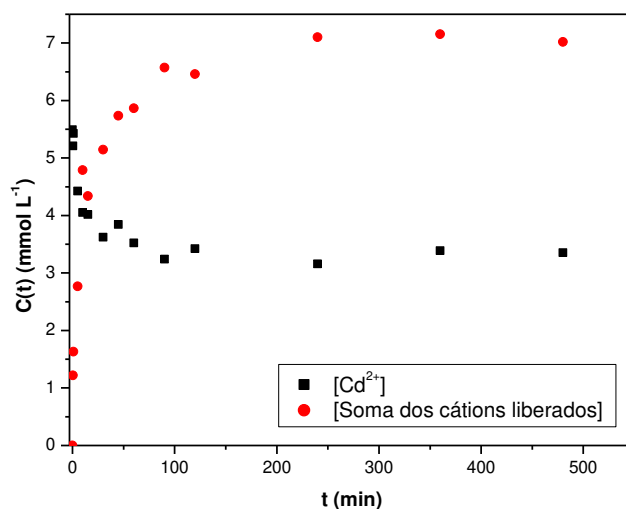
concentração na fase fluida da espécie que estava no sólido aumenta, a concentração da espécie que está sendo imobilizada no adsorvente diminui, até que um equilíbrio seja alcançado. A Figura 31 apresenta os perfis de concentração da soma dos cátions liberados e o cádmio, obtidos experimentalmente.

Figura 30: Perfil de concentração das espécies na troca iônica em sistemas em batelada.

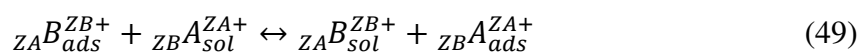


Fonte: BORBA, 2009.

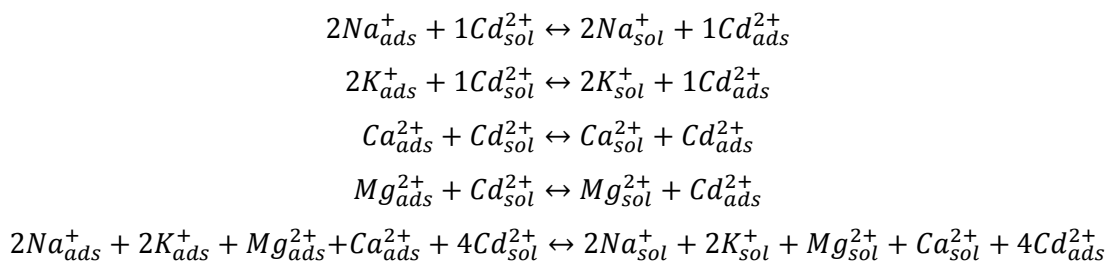
Figura 31: Cinética de troca iônica para a remoção de cádmio.



Com relação ao mecanismo de troca iônica, uma característica importante é sua estequiometria (CRIST et al., 1994), reapresentada na Equação 49.

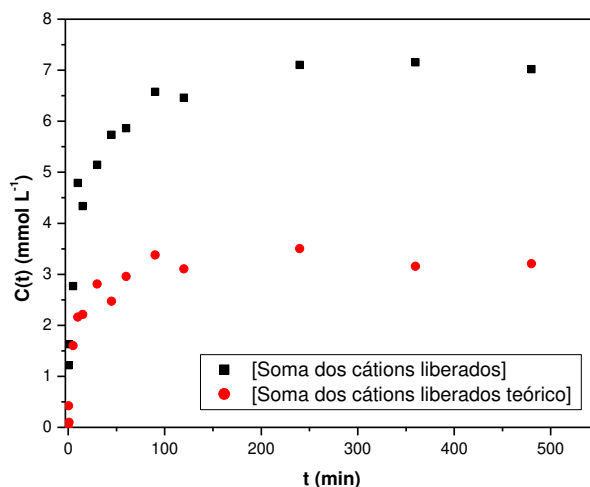


Considerando-se a troca dos íons, neste caso a reação poderia ser representada conforme segue:



Assim, de acordo com a estequiometria, para cada 4 mols de cádmio adsorvidos, 6 mols trocáveis seriam liberados para a fase fluida. A Figura 32 apresenta as curvas teórica (baseada na estequiometria) e experimental da variação da concentração dos cátions leves liberados para a fase fluida.

Figura 32: Variação na concentração de cátions leves liberados em solução observado experimentalmente e calculado a partir da estequiometria.



Considerando-se a reação de troca iônica estequiométrica, observa-se que a quantidade de cátions leves liberados em solução é maior que o dobro do esperado. Ou seja, os cátions trocáveis Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} não são retirados do bioadsorvente apenas para a substituição pelos íons de cádmio, uma vez que se observou uma concentração duas vezes maior do que o esperado considerando-se apenas a troca iônica. Cochrane et al. (2006) também verificaram a liberação de cátions leves (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} e Na^+) da macroalga *Fucus vesiculosus* em água deionizada. Assim, não se pode atribuir a totalidade da substituição dos cátions trocáveis à troca iônica.

Foi realizado um experimento de controle (branco), nas mesmas condições do ensaio cinético da Figura 29. A Figura 33 apresenta as concentrações obtidas experimentalmente para a soma dos cátions leves liberados para a fase fluida, onde o branco é o experimento sem a adição de cádmio. Verificou-se que, de fato, há cátions liberados naturalmente nas mesmas condições de pH e temperatura utilizadas na cinética com o cádmio. A Figura 34 resume os comportamentos observados para os cátions leves analisados em presença de cádmio e somente em água deionizada (branco).

Figura 33: Concentrações da soma de cátions leves liberados para a fase fluida em experimento de controle (branco) e na presença de cádmio.

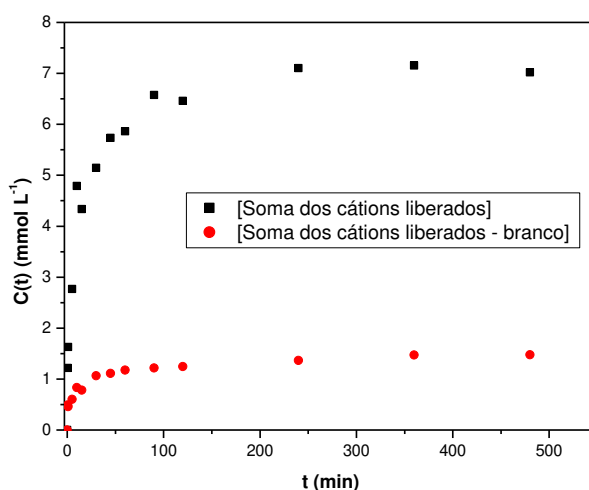
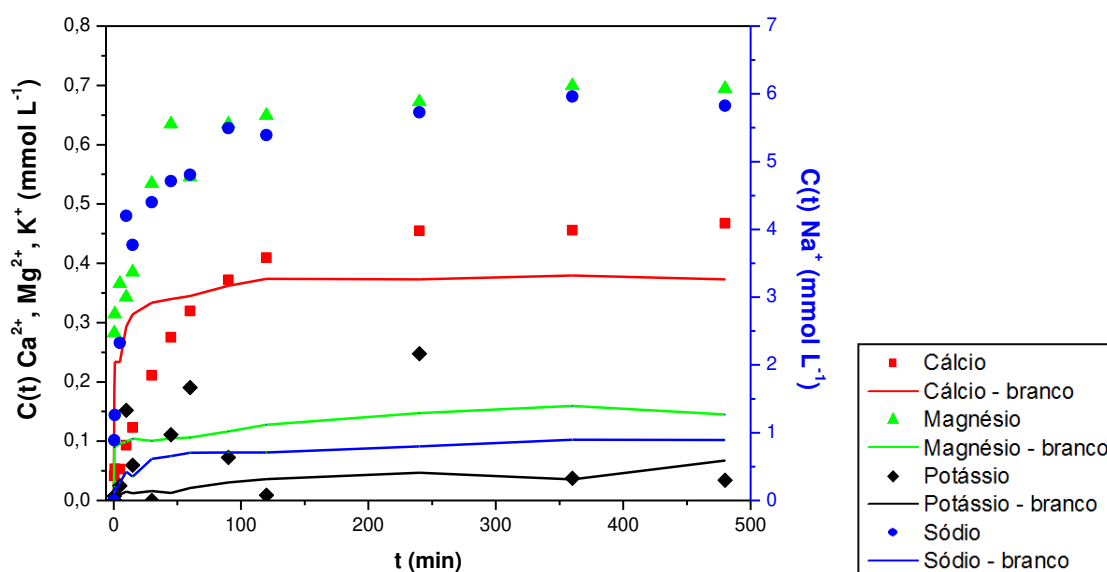


Figura 34: Perfis de liberação dos cátions leves cálcio, magnésio e potássio e sódio, em presença de cádmio e somente em água deionizada (branco).



Pode-se notar que o sódio apresentou a maior liberação tanto no experimento branco quanto em presença dos íons metálicos. Vale salientar que carbonato de sódio foi empregado na extração do alginato, sendo esta uma fonte provável do sódio liberado. O magnésio, apesar de valor absoluto de concentração abaixo do sódio, apresentou a maior diferença entre o experimento de controle (branco) e a cinética com o cádmio, sendo que em presença do cádmio a liberação de íons Mg^{2+} aumentou sete vezes. O potássio não apresentou uma tendência clara, mas de modo geral, as concentrações no experimento branco foram inferiores. Para estes três íons, a presença de cádmio parece afetar o comportamento de liberação para a fase fluida, sendo que a troca iônica pode ter um papel significativo no fenômeno.

Já no caso do cálcio, a presença de cádmio não causou efeito significativo, assim, caso os cátions Ca^{2+} estejam envolvidos na troca iônica, seu papel parece ser secundário. Os cátions de cálcio apresentam maior afinidade pelos sítios ativos de macroalgas em relação aos outros íons (Bhatnagar et al., 2012; Chechin et al., 2016), assim, os cátions Ca^{2+} seriam liberados com mais dificuldade. Vale lembrar que pela composição química, verificou-se que os íons de potássio estão em baixa concentração no bioadsorvente em questão e que por isso foram liberados em menor quantidade.

Na literatura a troca iônica é considerada um mecanismo de extrema importância na adsorção de metais por biomassa de algas (BHATNAGAR et al., 2012; FIGUEIRA et al., 2000).

As caracterizações do bioadsorvente antes e após a remoção de cádmio indicaram que não ocorrem grandes alterações físicas ou químicas no material. A composição semi-quantitativa fornecida pelo EDX sugere que há participação de troca iônica no processo e estudos de pesquisadores do laboratório LEA/LEPA indicam que tal mecanismo pode ter papel bastante relevante, embora não tenha sido possível verificar a estequiometria da reação de troca iônica. A presença de grupos carboxílicos, amino e sulfônicos verificada no FTIR também indica a participação de troca iônica nos grupos funcionais.

Capítulo 5: Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Este trabalho teve como objetivo geral avaliar a bioadsorção de íons de cádmio pelo resíduo da extração de alginato da alga *Sargassum filipendula*.

Dentre os objetivos específicos deste trabalho estão a extração de alginato da alga marrom *Sargassum filipendula* para a obtenção do resíduo, que resultou em rendimento de 24%, valor coerente com a literatura.

A região de pH ideal obtido pela especiação metálica, em conjunto com o pH_{ZPC} , foi entre 5,2 e 8,0. Entretanto, devido à inserção deste trabalho no contexto de um projeto de pesquisa maior envolvendo outros metais, optou-se por manter o pH em 3,5. O efeito desta decisão nos resultados foi avaliado comparando-se as porcentagens de remoção em sistemas de pH 3,5 e na faixa ótima. Verificou-se que o ganho na faixa determinada pelo pH_{ZPC} foi baixo, da ordem de 0,05%, resultando em pouco prejuízo em termos de remoção.

No estudo cinético verificou-se que a bioadsorção ocorre em mais de uma etapa, sendo que a difusão externa à partícula é a etapa determinante para a taxa de adsorção. O processo de adsorção foi adequadamente ajustado pelo modelo de pseudoprimeira ordem. As porcentagens de remoção obtidas foram de 57%, 42% e 54%, correspondendo às quantidades adsorvidas de $0,34 \text{ mmol g}^{-1}$, $0,38 \text{ mmol g}^{-1}$ e $0,69 \text{ mmol g}^{-1}$, para as concentrações iniciais de 1,0, 1,5 e $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente.

O maior ajuste no equilíbrio foi obtido pelo modelo de Freundlich. A capacidade máxima adsorptiva foi de $0,82 \text{ mmol Cd}^{2+} \text{ g}^{-1}$ obtida a 50°C . O resultado do ajuste para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C indicou que a adsorção é física, uma vez que todas as energias de adsorção calculadas pelo modelo D-R foram inferiores a 8 kJ mol^{-1} .

As grandezas termodinâmicas obtidas indicaram que o processo é espontâneo, exotérmico e que há variação negativa de entropia, com o aumento da temperatura de processo.

Nos ensaios em leito fixo, a condição selecionada para o estudo de ciclos foi vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ e concentração de alimentação $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$. No primeiro ciclo, a porcentagem de remoção total da coluna foi de 50,47%. No segundo ciclo, a remoção apresentou redução para 40,31%. Assim, para o sistema em estudo, é possível a aplicação em até dois ciclos de adsorção e dessorção. O modelo de Yan et al. apresentou o maior ajuste aos dados de remoção em leito fixo.

As características do bioadsorvente foram analisadas e verificou-se que mesmo após a extração do alginato, o resíduo ainda apresenta grupos funcionais que permitem a ocorrência da bioadsorção. Constatou-se que ainda havia alginato no resíduo e que, assim como a fucoïdana, está envolvido na bioadsorção de cádmio.

Resultados dos ensaios de adsorção, da caracterização do bioadsorvente e da cinética de troca iônica avaliada no grupo de pesquisa sugeriram que há participação relevante da troca iônica na remoção de cádmio.

Os resultados obtidos indicam que o resíduo da extração de alginato da alga *Sargassum filipendula* é um bioadsorvente promissor para o cádmio. Assim, agrega-se valor à cadeia produtiva do alginato, uma vez que um resíduo da produção pode ser aplicado para fins mais nobres.

Para trabalhos futuros, sugere-se:

- Avaliar a bioadsorção de efluentes multicompostos;
- Avaliação de outros parâmetros como diâmetro da partícula, massa de bioadsorvente e agitação do meio;
- Realizar estudos em escala piloto para estudo e simulação do sistema de remoção.

Referências Bibliográficas

- ABDOLALI, A.; NGO, H. H.; GUO, W.; ZHOU, J. L.; ZHANG, J.; LIANG, S.; CHANG, S. W.; NGUYEN, D. D.; LIU, Y. Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column. **Bioresource Technology**, v. 229, p. 78-87, 2017.
- ADERHOLD, D.; WILLIAMS, C. J.; EDYVEAN, R. G. J. The removal of heavy-metal ions by seaweeds and their derivatives. **Bioresource Technology**, v. 58, p. 1-6, 1996.
- AGUIAR, M. R. M. P., NOVAES, A. C., Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1145 – 1154, 2002.
- AKAIKE, H. A new look at the statistical model identification. **IEEE Transactions on Automatic Control**, Boston, v.19, n.6, p.716-723, 1974.
- AKSOYOGLU, S. Sorption of U(VI) on granite. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 134, n. 2, p. 393-403, 1989.
- AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 5, p. 599-613, 2004.
- ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHADER, K. Y. H. Intraparticle Diffusion of a Basic Dye During Adsorption onto *Sphagnum* Peat. **Environmental Pollution**, v. 56, p. 39-50, 1989.
- AMIRIANSHOJA, T.; JUNIN, R.; IDRIS, A. K.; RAHMANI, O. A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 101, p. 21-27, 2013.
- ANA - Agência Nacional de Águas. Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil: Informe 2016/Agência Nacional de Águas - Brasília: ANA, 2016.
- AUTA, M.; HAMEED, B. H. Adsorption of carbon dioxide by diethanolamine activated alumina beads in a fixed bed. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p. 350-355, 2014.
- BABA, H.; TSUNEYAMA, K.; YAZAKI, M.; NAGATA, K.; MINAMISAKA, T.; TSUDA, T.; NOMOTO, K.; HAYASHI, S.; MIWA, S.; NAKAJIMA, T.; NAKANISHI, Y.; AOSHIMA, K.; IMURA, J. The liver in itai-itai disease (chronic cadmium poisoning): pathological features and metallothionein expression. **Modern Pathology**, v. 26, p. 1228-1234, 2013.
- BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, p. 361-377, 2011.

BARBOT, Y. N.; THOMSEN, C.; THOMSEN, L.; BENZ, R. Anaerobic Digestion of *Laminaria japonica* Waste from Industrial Production Residues in Laboratory and Pilot-Scale. **Mar Drugs**, v. 13, n. 9, p. 5947-5975, 2015.

BARROS, M. A. S. D.; MACHADO, N. R. C. F.; ALVES, F. V.; SOUSA-AGUIAR, E. F. Ion Exchange Mechanism of Cr^{3+} on Naturally Occurring Clinoptilolite. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 3, 1997.

BARWICK, M.; MAHER, W. Biotransference and biomagnification of selenium copper, cadmium, zinc, arsenic and lead in a temperate seagrass ecosystem from Lake Macquarie Estuary, NSW, Australia. **Marine Environmental Research**, v. 56, p.471-502, 2003.

BAYAA, A. A.; BADAWY, N. A.; ABD ALKHALIK, E., Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 1204, 2009.

BERMÚDEZ, Y. G.; RICO, I. L. R.; BERMÚDEZ, O. G.; GUIBAL, E. Nickel biosorption using *Gracilaria caudata* and *Sargassum muticum*. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, p. 122-131, 2011.

BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C.; GUIBAL, E. Chromium biosorption using the residue of alginate extraction from *Sargassum filipendula*. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 362-371, 2014a.

BERTAGNOLLI, C.; MUNARU, M. T.; KLEINÜBING, S. J.; SILVA, E. A.; SILVA, M. G. C. Bioadsorção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} pelo resíduo da extração do alginato da alga *Sargassum filipendula*. 04/2014, **X Encontro Brasileiro sobre Adsorção**, v. 1, p.1-8, Guarujá, SP, Brasil, 2014b.

BERMÚDEZ, Y. G.; RICO, I. L. R.; BERMÚDEZ, O. G.; GUIBAL, E. Nickel biosorption using *Gracilaria caudata* and *Sargassum muticum*. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, p. 122-131, 2011.

BERTONI, F. A.; MEDEOT, A. C.; GONZÁLEZ, J. C.; SALA, L. F.; BELLÚ, S. E. Application of green seaweed biomass for Mo^{VI} sorption from contaminated waters. Kinetic, thermodynamic and continuous sorption studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.446, p.122-132, 2015.

BHATNAGAR, A.; VILAR, V. J. P.; FERREIRA, C.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Optimization of nickel biosorption by chemically modified brown macroalgae (*Pelvetia canaliculata*). **Chemical Engineering Journal**, v. 193-194, p. 256-266, 2012.

BLÁZQUEZ, G.; MARTÍN-LARA, M. A.; TENORIO, G.; CALERO, M. Batch biosorption of lead(II) from aqueous solutions by olive tree pruning waste: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study. **Chemical Engineering Journal**, v.168, p.170-177, 2011.

BOHART, G. S.; ADAMS, E. Q. Some Aspects of the Behavior of Charcoal with Respect to Chlorine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 42, n. 3, p. 523-544, 1920.

BORBA, C. E. Estudo do Processo de troca iônica do sistema multicomponente cobre-zinco-sódio utilizando a resina Amberlite Ir 120 (dissertação). Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2009.

BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERS, L. S. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites II. Kinetics. **Journal of American Chemical Society**, v. 69, p.2836-2848, 1947.

BRASIL. Congresso Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 53, p. 58-63, março 2005.

BRASIL. Congresso Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 2011. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 92, p. 89, maio 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914/MS, 2011.

BULGARIU, D.; BULGARIU, L. Potential use of alkaline treated algae waste biomass as sustainable biosorbent for clean recovery of cadmium(II) from aqueous media: batch and column studies. **Journal of Clean Production**, v. 112, p. 4525-4533, 2016.

CARDOSO, S. L.; MOINO, B. P.; COSTA, C. S. D.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Evaluation of Metal Affinity of Ag^+ , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} in Residue of Double Alginate Extraction from *Sargassum filipendula* Seaweed. **Chemical Engineering Transactions**, v. 52, p. 1027-1032, 2016.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção de corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 358-363, 2010.

CAZÓN, J. P.; BERNARDELLI, C.; VIEIRA, M.; DONATI, E.; GUIBAL, E. Zinc and cadmium biosorption by untreated and calcium-treated *Macrocystis pyrifera* in a batch system. **Bioresource Technology**, v. 116, p. 195-203, 2012.

CHECHINEL, M. A. P.; MAYER, D. A.; POZDNIAKOVA, T. A.; MAZUR, L. P.; BOAVENTURA, R. A. R.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U.; VILAR, V. J. P. Removal of metal ions from a petrochemical wastewater using brown macroalgae as natural cation-exchangers. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 1-15, 2016.

CHEN, J. P., WU, S., CHONG, K-H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. **Carbon**, v. 41, p. 1979-1986, 2003.

CHEN, G.; ZENG, G.; TANG, L.; DU, C.; JIANG, X.; HUANG, G.; LIU, H.; SHEN, G. Cadmium removal from simulated wastewater to biomass byproduct of *Lentinus edodes*. **Bioresource Technology**, v. 99, no.15, p.7034-7040, 2008.

CLARK, R. M.; Evaluating the Cost and Performance of Field-Scale Granular Activated Carbon Systems. **Environmental Science and Technology**, v. 21, n. 6, p. 573-580, 1987.

COCHRANE, E. L.; LU, S.; GIBB, S. W.; VILLAESCUSA, I. A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 198-206, 2006.

COELHO, G. F.; GONÇALVES, A. C.; MUÑOZ, J. C. N.; CALVIÑO, D. F.; ESTÉVEZ, M. A.; SANJURJO, M. J. F.; RODRÍGUEZ, E. A.; DELGADO, A. N. Competitive and non-competitive cadmium, copper and lead sorption/desorption on wheat straw affecting sustainability in vineyards. **Journal of Cleaner Production**, v. 139, p. 1496-1503, 2016.

COSTA, C. S. D.; CARDOSO, S. L.; NISHIKAWA, E.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. Characterization of the Residue from Double Alginate Extraction from *Sargassum filipendula* Seaweed. **Chemical Engineering Transactions**, v. 52, p. 133-138, 2016.

CHRISTOFORIDIS, A. K.; ORFANIDIS, S.; PAPAGEORGIOU, S. K.; LAZARIDOU, A. N.; FAVVAS, E. P.; MITROPOULOS, A. C. Study of Cu(II) removal by *Cystoseira crinitophylla* biomass in batch and continuous flow biosorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 334-340, 2015.

CRIST, D. R.; CRIST, R. H.; MARTIN, J. R.; WATSON, J. R. Ion exchange systems in proton-metal reactions with algal cell walls. **Microbiology Reviews**, v. 14, p. 309-314, 1994.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; VIEIRA, R. H. S. F. *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals. **Water Research**, v. 34, n. 17, p. 4270-4278, 2000.

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, 2003.

DITTERT, I. M.; VILAR, V. J. P.; DA SILVA, E. A. B.; DE SOUZA, S. M. A. G. U.; DE SOUZA, A. A. U.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Adding value to marine macro-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, 2012.

D'SOUZA, L.; DEVI, P.; SHRIDHAR, D.; NAIK, C. G. Use of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy to Study Cadmium-Induced Changes in *Padina Tetrastromatica* (Hauck). **Analytical Chemistry Insights**, v. 3, p.135-143, 2008.

EL-KHAIARY, M. I. Kinetics and mechanism of adsorption of methylene blue from aqueous solution by nitric-acid treated water-hyacinth. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p.28-36, 2007.

ESMAEILI, A.; SAREMNIA, B.; KALANTARI, M. Removal of mercury(II) from aqueous solutions by biosorption on the biomass of *Sargassum glaucescens* and *Gracilaria corticata*. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, n.4, p.506-511, 2015.

FAGUNDES-KLEN, M. R.; FERRI, P.; MARTINS, T. D.; TAVARES, C. R. G.; SILVA, E. A. Equilibrium study of the binary mixture of cadmium–zinc ions biosorption by the *Sargassum filipendula* species using adsorption isotherms models and neural network. **Biochemical Engineering Journal**, v. 34, p. 136-146, 2007.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, p.616-645, 2009.

FERNANDEZ, M. E.; NUNELL, G. V.; BONELLI, P. R.; CUKIERMAN, A. L. Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. **Industrial Crops and Products**, v. 62, p. 437-445, 2014.

FIGUEIRA, M. M.; VOLESKY, B.; CIMINELLI, V. S. T.; RODDICK, F. A. Biosorption of Metals in Brown Seaweed Biomass. **Water Research**, v. 34, p. 196-204, 2000.

FOUREST, E.; VOLESKY, B. Contribution of Sulfonate Groups and Alginate to Heavy Metal Biosorption by the Dry Biomass of *Sargassum fluitans*. **Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 277-282, 1996.

FREITAS, O. M. M.; MARTINS, R. J. E.; MATOS, C. M. D.; BOAVENTURA, R. A. R. Removal of Cd(II), Zn(II) and Pb(II) from aqueous solutions by brown marine macro algae: Kinetic modelling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 493-501, 2008.

FREUNDLICH, H. Ueber die adsorption in loesungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57, p. 385-470, 1907.

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

FULAZZAKY, M. A. Determining the resistance of mass transfer for adsorption of the surfactants onto granular activated carbons from hydrodynamic column. **Chemical Engineering Journal**, v.166, p.832-840, 2011.

GARCÍA-RÍOS, V.; RÍOS-LEAL, E.; ROBLEDO, D.; FREILE-PELEGRIN, Y. Polysaccharides composition from tropical brown seaweeds. **Phycological Research**, v. 60, p. 305-315, 2012.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Process and Unit Operations**. PTR Prentice Hall, 3^a ed., 1993.

GHOSAL, P. S.; GUPTA, A. K. An insight into thermodynamics of adsorptive removal of fluoride by calcined Ca–Al–(NO₃) layered double hydroxide. **RSC Advances**, v. 5, p.105889-105900, 2015.

GODT, J.; SCHEIDIG, F.; GROSSE-SIESTRUP, C.; ESCHE, V.; BRANDENBURG, P.; REICH, A.; GRONEBERG, D. A. The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. **Journal of Occupational Medicine and Toxicology**, v. 1:22, 2006.

GOEL, J.; KADIRVELU, K.; RAJAGOPAL, C.; GARG, V. K. Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, p. 211-220, 2005.

GONZÁLEZ, M. E. R.; WILLIAMS, C. J.; GARDINER, P. H. E. Study of the Mechanisms of Cadmium Biosorption by Dealginated Seaweed Waste. **Environmental Science and Technology**, v. 35, p. 3025-3030, 2001.

HACKBARTH, F. V.; GIRARDI, F.; SOUZA, S. M. A. G.; SOUZA, A. A. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Marine macroalgae *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, 2014.

HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions. **I&EC Fundamental**, v. 5, no. 2, 1966.

HANBALI, M.; HOLAIL, H.; HAMMUD, H. Remediation of lead by pretreated red algae: adsorption isotherm, kinetic, column modeling and simulation studies. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 7, n. 4, p. 342-358, 2014.

HENDRICKS, D., **Fundamentals of Water Treatment Unit Processes: Physical, Chemical, and Biological**, CRC Press, Broken Sound Parkway NW, 2010.

HELFFERICH, F. Ion exchange. **Dover Publications**, New York, 1995.

HERRERO, R.; CORDERO, B.; LODEIRO, P.; CASTRO, C.; VICENTE, M. E. S. Interactions of cadmium(II) and protons with dead biomass of marine algae *Fucus sp.* **Marine Chemistry**, v. 99, p. 106-116, 2006.

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

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, p. 171-177, 2004.

HOLAN, Z. R.; VOLESKY, B.; PRASETYO, I. Biosorption of Cadmium by Biomass of Marine Algae. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 41, p. 819-825, 1993.

HORN, S. J.; AASEN, I. M.; ØSTGAARD, K. Ethanol production from seaweed extract. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 25, n. 5, p. 249-254, 2000.

JAIN, M.; GARG, V. K.; KADIRVELU, K. Cadmium(II) sorption and desorption in a fixed bed column using sunflower waste carbon calcium–alginate beads. **Bioresource Technology**, v. 129, p.242-248, 2013.

KAWSARN, P.; YU, Q. Cadmium(II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina sp.* **Environmental Pollution**, v. 112, p. 209-213, 2001.

KAWASAKI, N.; TOMINAGA, H.; OGATA, F.; KAKEHI, K. Removal of cadmium and copper by vegetable biomass treated with hydrochloric acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, no.1, p.249-253, 2010.

KLEINUBING, S. J.; GAIA, F.; BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C. Extraction of alginate biopolymer present in marine alga *Sargassum filipendula* and bioadsorption of metallic ions. **Materials Research**, v. 16, n. 2, p. 481-488, 2013.

KLIMMEK, S.; STAN, H.; WILKE, A.; BUNKE, G.; BUCHHOLZ, R. Comparative analysis of the biosorption of cadmium, lead, nickel and zinc by algae. **Environmental Science Technology**, v. 35, n. 21, p. 4283-4288, 2001.

KRIKA, F.; AZZOUZ, N.; NCIBI, M. C. Adsorptive removal of cadmium from aqueous solution by cork biomass: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies. **Arabian Journal of Chemistry**, 2012.

LANGMUIR, I. **Journal of Chemical Society**, v. 40, p. 1361, 1918.

LEUSCH, A.; VOLESKY, B. The influence of film diffusion on cadmium biosorption by marine biomass. **Journal of Biotechnology**, v. 43, p.1-10, 1995.

LI, P.; SENGUPTA, A. K. Entropy-driven Selective Ion Exchange for Hydrophobic Ionizable Organic Compounds (HIOCs). “In”: Arup K. SenGupta, Yitzhak Marcus, editores. **Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances**. CRC Press; 2004. p.85-118.

LIN, X; LI, R.; WEN, Q.; WU, J; FAN, J.; JIN, X.; QIAN, W.; LIU, D.; CHEN, X.; CHEN, Y.; XIE, J.; BAI, J.; YING, H. Experimental and Modeling Studies on the Sorption Breakthrough Behaviors of Butanol from Aqueous Solution in a Fixed-bed of KA-I Resin. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 18, p. 223-233, 2013.

LODEIRO, P.; HERRERO, R.; VICENTE, M. E. S. The use of protonated *Sargassum muticum* as biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 244-253, 2006.

LODEIRO, P. GUDIÑA, Á.; HERRERO, L.; HERRERO, R.; VICENTE, M. E. S. Aluminium removal from wastewater by refused beach cast seaweed. Equilibrium and dynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.178, no.1-2, p.861-866, 2010.

LOPES, C. B.; PEREIRA, E.; LIN, Z.; PATO, P.; OTERO, M.; SILVA, C. M.; ROCHA, J.; DUARTE, A. C. Fixed-bed removal of Hg^{2+} from contaminated water by microporous titanossilicate ETS-4: Experimental and theoretical breakthrough curves. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 145, p. 32-40, 2011.

MAHER, A.; SADEGHI, M; MOHEB, A. Heavy metal elimination from drinking water using nanofiltration membrane technology and process optimization using response surface methodology. **Desalination**, v. 352, p. 166-173, 2014.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, 4ª edição. New York, NY: McGraw-Hill, 1985.

MCHUGH, D.J. Production, properties and uses of Alginates. **FAO Fisheries Technical Papers**, p. 58-115, 1987.

MCHUGH, D. J. A guide to the seaweed industry. **FAO Fisheries Technical Paper**, v.441, p.39-49, 2003.

MOBTACKER, H. G.; KAZEMIAN, H.; NAMDAR, M. A.; MALEKINEJAD, A.; PAKZAD, M. R. Ion Exchange Behavior of Zeolites A and P Synthesized Using Natural Clinoptilolite. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 27, n.2, p.111-117, 2008.

MUNARO, M. T.; BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C.; KLEINÜBING, S. J.; SILVA, E. A. **Bioadsorção e dessorção dos íons Cd^{2+} e Zn^{2+} pelo resíduo da extração do alginato da alga marinha *Sargassum filipendula***. In: XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2015, Campinas-SP. Anais XI COBEQIC, 2015.

MUÑOZ, A. G.; MONTERO, B.; ENRIONE, J.; MATIACEVICH, S. Rapid prediction of moisture content of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) flour by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. **Journal of Cereal Science**, v. 71, p. 246-249, 2016.

MURPHY, V. An Investigation into the Mechanisms of Heavy Metal Binding by Selected Seaweed Species (tese). Waterford City: Waterford Institute of Technology, 2007.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Compound Database; CID=23973. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23973>>. Acesso em 02 out. 2016.

OSHA, Occupational Safety and Health Administration. Cadmium, Safety and Health Topics. Disponível em: <<https://www.osha.gov/SLTC/cadmium/>>. Acesso em: 09 out. 2016.

PAMUKOGLU, M. Y.; KARGI, F. Effects of operating parameters on kinetics of copper(II) ion biosorption onto pre-treated powdered waste sludge (PWS). **Enzyme Microbial Technology**, v. 42, p. 76-82, 2007.

PEIXOTO, A. M.; SOUZA, J. S. I.; TOLEDO, F. F. **Enciclopédia agrícola brasileira: S-Z**. EdUSP, São Paulo, 1995.

PEREIRA, L.; SOUSA, A.; COELHO, H.; AMADO, A. M.; RIBEIRO-CLARO, P. J. A. Use of FTIR, FT-Raman and ^{13}C -NMR spectroscopy for identification of some seaweed phycocolloids. **Biomolecular Engineering**, v. 20, p.223-228, 2003.

PURANIK, P. R.; MODAK, J. M.; PAKNIKAR, K. M. A comparative study of the mass transfer kinetics of metal biosorption by microbial biomass. **Hydrometallurgy**, v. 52, p. 189-197, 1999.

RAHMAN, M. S.; SATHASIVAM, K. V. Heavy Metal Adsorption onto *Kappaphycus* sp. From Aqueous Solutions: The Use of Error Functions for Validation of Isotherm and Kinetics Models. **BioMed Research International**, v. 2015, p. 1-13, 2015.

RAMRAKHIANI, L.; HALDER, A.; MAJUMDER, A.; MANDAL, A. K.; MAJUMDAR, S.; GHOSH, S. Industrial waste derived biosorbent for toxic metal remediation: Mechanism studies and spent biosorbent management. **Chemical Engineering Journal**, v.308, p.1048-1064, 2017.

RIAZI, M.; KESHTKAR, A. R.; MOOSAVIAN, M. A. Biosorption of Th(IV) in a fixed-bed column by Ca-pretreated *Cystoseira indica*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p.1890-1898, 2016.

RIEMAN, W., WALTON, H. F. Ion Exchange in Analytical Chemistry. **International Series of Monographs in Analytical Chemistry**, v. 38, Pergamon Press, Oxford, 1970.

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

SATARUG, S.; BAKER, J. R.; URBENJAPOL, S.; HASWELL-ELKINS, M.; REILLY, P. E. B.; WILLIAMS, D. J.; MOORE, M. R. A global perspective on cadmium pollution and toxicity in non-occupationally exposed population. **Toxicology Letters**, v. 137, p. 65-83, 2003.

SATO, S.; YOSHIHARA, K.; MORIYAMA, K.; MACHIDA, M.; TATSUMOTO, H. Influence of activated carbon surface acidity on adsorption of heavy metal ions and aromatics from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 8554-8559, 2007.

SHAABAN, A. F.; FADEL, D. A.; MAHMOUD, A. A.; ELKOMY, M. A.; ELBAHY, S. M. Synthesis and characterization of dithiocarbamate chelating resin and its adsorption

performance toward Hg(II), Cd(II) and Pb(II) by batch and fixed-bed column methods. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p.208-217, 2013.

SHENG, P. X.; TING, Y.; CHEN, J. P.; HONG, L. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, p. 131-141, 2004.

SHENG, P. X.; WEE, K. H.; TING, Y. P.; CHEN, J. P. Biosorption of copper by immobilized marine algal biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 136, p.156-163, 2008.

SIGOT, L.; DUCOM, G.; BENADDA, B.; LABOURÉ, C. Adsorption of octamethylcyclotetrasiloxane on silica gel for biogas purification. **Fuel**, v. 135, p. 205-209, 2014.

SINGH, K. K.; RASTOGI, R.; HASAN, S. H. Removal of Cr(VI) from wastewater using rice bran. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 290, p. 61-68, 2005.

SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry**. Academic Press, 1995.

SRIVASTAVA, S. K.; TYAGA, R.; PANT, N. Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants. **Water Research**, v. 23, p. 1161-1165, 1989.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**, Elsevier, Amsterdã, 1990.

THOMAS, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 10, p. 1664-1666, 1944.

THOMAS, W. J; CRITTENDEN, B. **Adsorption Technology and Design**, Butterworth Heinemann, Grã-Bretanha, 1998.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; REINOSO, F. R.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure & Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051-1069, 2015.

THU, K.; CHAKRABORTHY, A.; SAHA, B. B.; NG, K. C. Thermo-physical properties of silica gel for adsorption desalination cycle. **Applied Thermal Engineering**, v. 50, p. 1596-1602, 2013.

TRAN, H. N.; YOU, S.; CHAO, H. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 2671-2682, 2016.

TREYBAL, R. E., **Mass transfer operations**, 3rd ed., McGraw Hill, New York, 1980.

UNUABONAH, E.; EL-KHAIARY, M. I.; OLU-OWOLABI, B. I.; ADEBOWALE, K. O. Predicting the dynamics and performance of a polymer–clay based composite in a fixed bed system for the removal of lead(II) ion. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p.1105-1115, 2012.

VIEIRA, D. M.; COSTA, A. C. A.; HENRIQUES, C. A.; CARDOSO, V. L.; FRANÇA, F. P. Biosorption of lead by the brown seaweed *Sargassum filipendula* - batch and continuous pilot studies. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 10, n. 3, 2007.

VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Equilibrium and kinetic modeling of Cd (II) biosorption by algae *Gelidium* and agar extraction algal waste. **Water Research**, v. 40, p. 291-302, 2006.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, p. 31-60, 1963.

WILLIAMS, C. J.; EDYVEAN, R. G. J. Optimization of Metal Adsorption by Seaweeds and Seaweed Derivatives. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 75, n. 1, p. 19–26, 1997.

WON, S. W.; CHOI, S. B.; CHUNG, B. W.; PARK, D.; PARK, J. M.; YUN, Y. S. Biosorptive Decolorization of Reactive Orange 16 Using the Waste Biomass of *Corynebacterium glutamicum*. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 7865-7869, 2004.

WU, Y.; ZHANG, S.; GUO, X.; HUANG, H. Adsorption of chromium(III) in lignin. **Bioresource Technology**, v.99, p. 7709-7715, 2008.

WWAP - World Water Assessment Programme. The United Nations World Water Development Report 4: Managing Water under Uncertainty and Risk. Paris, UNESCO, 2012.

WWAP - World Water Assessment Programme. The United Nations World Water Development Report 2016: Water and Jobs. Paris, UNESCO, 2016.

YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T.; CHEN, M. A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. **Adsorption Science and Technology**, v.19, n.1, p.25-43, 2001.

YANG, L.; CHEN, J. P. Biosorption of hexavalent chromium onto raw and chemically modified *Sargassum sp.* **Bioresource technology**, v.99, n.2, p. 297–307, 2008.

YOON, Y. H.; NELSON, J. H. Application of gas adsorption kinetics. I: A theoretical model for respirator cartridge service life. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 45, p. 509-516, 1984.

YOUNG, D. M.; CROWELL, A. D. **Physical Adsorption of Gases**. Butterworth, London, 1962.

YU, W. H.; LI, N.; TONG, D. S.; ZHOU, C. H.; LIN, C. X.; XU, C. Y. Adsorption of proteins and nucleic acids on clay minerals and their interactions: A review. **Applied Clay Science**, v. 80-81, p. 443-452, 2013.

ZANG, T.; CHENG, Z.; LU, L.; JIN, Y.; XU, X.; DING, W.; QU, J. Removal of Cr(VI) by modified and immobilized *Auricularia auricula* spent substrate in a fixed-bed column. **Ecological Engineering**, v. 99, p. 358-365, 2017.

ZHANG, W.; DONG, L.; YAN, H.; LI, H.; JIANG, Z.; KAN, X.; YANG, H.; LI, A.; CHENG, R. Removal of methylene blue from aqueous solutions by straw based adsorbent in a fixed-bed column. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, p.429-436, 2011.

ZHAO, M.; XU, Y.; ZHANG, C.; RONG, H.; ZENG, G. New trends in removing heavy metals from wastewater. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 100, p. 6509-6518, 2016.

ZHENG, H.; GUO, W.; LI, S.; WU, Q.; YIN, R.; FENG, X.; DU, J.; REN, N.; CHANG, J. Biosorption of cadmium by a lipid extraction residue of lipid-rich microalgae. **RSC Advances**, v. 6, p. 20051-20057, 2016.

ZOU, H.; LI, N.; WANG, L.; YU, P.; YAN, X. Equilibrium and Kinetic Studies of Cd²⁺ Biosorption by the Brown Algae *Sargassum fusiforme*. **PLoS ONE**, v. 9, n.4, p.1-9, 2014.