



ANTÔNIO EWERTON DA SILVA ALMEIDA

**REMOÇÃO DE FERRO EM ÁGUA POR
ADSORÇÃO EM BATELADA E LEITO FIXO
UTILIZANDO ALGA MARINHA
Lithothamnium calcareum EM DIFERENTES
TRATAMENTOS**

LAVRAS-MG

2018

ANTÔNIO EWERTON DA SILVA ALMEIDA

**REMOÇÃO DE FERRO EM ÁGUA POR
ADSORÇÃO EM BATELADA E LEITO FIXO
UTILIZANDO ALGA MARINHA
Lithothamnium calcareum EM DIFERENTES
TRATAMENTOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas, área de concentração em Saneamento Ambiental, para a obtenção do título de Doutor

Orientador

Dr. Luiz Fernando Coutinho de Oliveira

Coorientador

Dr. Juliano Elvis Oliveira

LAVRAS-MG

2018

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

Almeida, Antônio Ewerton da Silva.

Remoção de ferro em água por adsorção em batelada e leito
fixo utilizando alga marinha *Lithothamnium calcareum* em
diferentes tratamentos / Antônio Ewerton da Silva Almeida. - 2018.
143 p.

Orientador (a): Luiz Fernando Coutinho Oliveira.

Coorientador (a): Juliano Elvis Oliveira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2018.

Bibliografia.

1. Bioclásticos. 2. Isoterma de Sorção. 3. Cinética de Sorção.
4. Fator de Retardamento. 5. Dispersão hidrodinâmica.

I. Oliveira, Luiz Fernando Coutinho. II. Oliveira, Juliano Elvis. III.
Título.

ANTÔNIO EWERTON DA SILVA ALMEIDA

**REMOÇÃO DE FERRO EM ÁGUA POR ADSORÇÃO EM
BATELADA E LEITO FIXO UTILIZANDO ALGA MARINHA
Lithothamnium calcareum EM DIFERENTES TRATAMENTOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas, área de concentração em Saneamento Ambiental, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 17 de Julho de 2018.

Dr. Luiz Fernando Coutinho de Oliveira – UFLA

Dra. Camila Silva Franco – UFLA

Dra. Evelise Roman Corbalan Gois Freire – UFLA

Dra. Elaine Cristina Paris – EMBRAPA

Dr. Juliano Elvis Oliveira – UFLA

Orientador

Dr. Luiz Fernando Coutinho de Oliveira

Coorientador

Dr. Juliano Elvis Oliveira

LAVRAS-MG

2018

DEDICATÓRIA

A Minha mãe Maria José da Silva e toda família Silva.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pois todas as coisas foram feitas por intermédio dEle, e, sem Ele, nada do que foi feito se fez.

À minha família, em especial minha mãe: Maria José e meus irmãos: Edilene, Erivelton, Eliton e Edinete por todo apoio e incentivo durante esta empreitada.

Ao meu orientador Luiz Fernando Coutinho de Oliveira pelos ensinamentos e orientações.

Ao meu coorientador Juliano Elvis pela colaboração e ensinamentos.

Aos membros da banca de defesa pelas sugestões para aperfeiçoar este trabalho.

A equipe da Embrapa Instrumentação em especial a Dra. Elaine Cristina e a doutoranda Camila Sciena por todo apoio durante este estudo.

A Professora Evelise Roman do Departamento de Exatas pelas sugestões feitas para melhorar este trabalho.

Aos técnicos de laboratório Isael, Juliana e Marcos pelo auxílio durante a condução dos ensaios.

A Universidade Federal de Lavras em especial o Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas pela oportunidade concedida.

Aos professores do Programa de Pós-graduação pelos conhecimentos transmitidos.

A CAPES pela concessão de bolsa de estudo.

Aos que contribuíram indiretamente para a realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADO!

RESUMO

O desenvolvimento de atividades econômicas, associado a grandes rendimentos, minimizando os impactos ambientais, têm sido desafiador, principalmente quando relacionados à preservação dos recursos hídricos. Diante disso, objetivou-se avaliar os processos de adsorção de Ferro bem como a obtenção de parâmetros de transporte deste íon em colunas preenchidas com alga *Lithothamnium calcareum* submetida a diferentes tratamentos. Utilizou-se neste trabalho a alga natural (sem tratamento) e submetida aos tratamentos térmico, químico e termoquímico. Após isso, foram realizadas as seguintes caracterizações: microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, área superficial específica e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. No ensaio de cinética, as concentrações de Fe^{2+} na solução sobrenadante foram determinadas para os tempos de 2, 5, 10, 20, 60, 120 e 180 minutos de agitação em uma mesa agitadora com rotação de 60 rpm. Para tal, foram adicionados 0,2 g de alga em Erlemeyers contendo 15 mL de solução de sulfato de Ferro na concentração de Fe^{2+} de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$. Com os resultados dos ensaios de cinética, foram ajustados os parâmetros dos modelos de Elovich, pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, Weber e Morris e sigmoidal. Nos ensaios de isotermas foram empregadas as soluções de Fe^{2+} nas concentrações de 5, 10, 20, 50, 100, 250 e 500 mg L^{-1} . Os resultados foram ajustados com os modelos das isotermas de sorção Linear, Freundlich, Langmuir, Sips, Redlich-Peterson, Temkin e Lorentz. No ensaio de deslocamento miscível da solução de Fe^{2+} foi empregada uma coluna de acrílico preenchida com a alga tratada termoquimicamente, montada em um permeâmetro de carga constante, com dois frascos de Mariotte, sendo um contendo água deionizada e o outro com a solução deslocadora de sulfato de Ferro na concentração de 500 mg L^{-1} . A coluna foi alimentada em fluxo ascendente. Neste ensaio foram avaliadas cinco cargas hidráulicas (2, 4, 6, 8 e 10 cm) e dois modelos de ajustes (Modelo A0 e A1). Os ajustes dos parâmetros de transporte foram obtidos através da planilha eletrônica no Excel® e pelos aplicativos Stanmod e Disp, onde estes foram comparados em relação aos valores obtidos pelos do Stanmod. Para tal, foram calculados os erros relativos médios entre as concentrações relativas obtidas pela planilha desenvolvida e pelo Disp e Stanmod. Os tratamentos promoveram aumento da área superficial da alga marinha sem comprometer sua composição química e estrutura cristalina. Os tratamentos químico e termoquímico aumentaram a velocidade de adsorção de Fe^{2+} obtendo os melhores ajustes para os modelos sigmoidal, pseudoprimeira ordem e difusão intrapartícula. Os modelos de Lorentz e Sips foram os que melhor descreveram o processo de sorção de Fe^{2+} pela alga marinha, sendo que a alga submetida ao tratamento termoquímico obteve melhor remoção de Fe^{2+} . Os modelos A0 e A1 descreveram bem os resultados experimentais indicando a predominância de fluxo dispersivo. Os valores das curvas de eluição ajustadas pela planilha desenvolvida proporcionaram menores erros relativos médios quando comparados com o emprego do aplicativo Disp. Os valores de R indicaram elevada interação entre a alga marinha e o Fe^{2+} independentemente da carga hidráulica aplicada. A alga marinha obteve eficiência satisfatória no tocante a remoção de elevadas concentrações de Ferro em água.

Palavras-chave: Bioclásticos. Isoterma de Sorção. Cinética de Sorção. Fator de Retardamento. Dispersão hidrodinâmica

ABSTRACT

The development of economic activities associated with high yields and minimized environmental impacts is challenging, especially when related to water resources preservation. This study aimed to evaluate iron adsorption processes and to obtain transport parameters in columns filled with *Lithothamnium calcareum* algae submitted to different treatments. Natural algae (without treatment), and algae submitted to thermal, chemical, and thermochemical treatments were used. The following characterizations were performed: scanning electron microscopy, X-ray diffraction, specific surface area, and Fourier transform infrared spectroscopy. In the kinetics tests, Fe^{2+} concentrations in the supernatant solution were determined at 2, 5, 10, 20, 60, 120, and 180 minutes of stirring on a shaker, rotating at 60 rpm. A total of 0.2 g of algae were added to Erlemeyers containing 15 mL of iron sulfate solution at $5.0 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$. The experimental data of the kinetic study were fitted to the following models: Elovich, pseudo-first order, pseudo-second order, Weber and Morris, and Sigmoidal. For the isotherm study, Fe^{2+} solutions were used at the concentrations of 5, 10, 20, 50, 100, 250, and 500 mg L^{-1} . The results were adjusted to the following isotherm models: Linear, Freundlich, Langmuir, Sips, Redlich-Peterson, Temkin, and Lorentz. In the miscible displacement test of the Fe^{2+} solution, an acrylic column filled with thermochemically treated algae was fixed on a constant charge permeate with two Mariotte flasks, one containing deionized water and the other containing 500 mg L^{-1} sulphate displacing solution. The column was fed in an upward flow. In this test, five hydraulic loads (2, 4, 6, 8, and 10 cm) and two adjustment models (Model A0 and A1) were evaluated. The transport parameters were analysed using Excel[®] and the Stanmod and Disp applications in order to compare to the values obtained by the Stanmod. For this, the average relative errors between the relative concentrations were calculated. The treatments promoted an increase in the surface area of the algae without compromising its chemical composition and crystalline structure. The chemical and thermochemical treatments increased Fe^{2+} adsorption rate, being best adjusted for the sigmoidal, pseudo-first order, and the intraparticle diffusion models. The models of Lorentz and Sips best described the adsorption process, and the algae submitted to the thermochemical treatment caused higher Fe^{2+} removal. The A0 and A1 models described well the experimental results, indicating the predominance of dispersive flow. The values of the adjusted elution curves provided lower average relative errors when compared to Disp. The R values indicated high interaction between algae and Fe^{2+} regardless of the applied hydraulic load. The studied algae obtained satisfactory efficiency in the removal of high concentrations of iron in water.

Keywords: Bioclast. Adsorption Isotherm. Adsorption Kinetics. Delay Factor. Hydrodynamic Dispersion

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema representativo do processo de sorção.....	32
Figura 2 – Visão qualitativa da dupla camada difusa na ausência (a) e presença (b) da sorção específica.....	35
Figura 3 – Formas possíveis de isothermas de adsorção.....	39
Figura 4 – Etapas da cinética de adsorção.....	43
Figura 5 – Volume de controle infinitesimal.....	49
Figura 6 – Deslocamento não miscível e miscível da solução no meio poroso.....	53
Figura 7 – Curva de eluição típica para um meio não reativo.....	54
Figura 8 – Curva de eluição incluindo o efeito do retardamento da frente de contaminação.....	54
Figura 9 – Alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i>	61
Figura 10 – Tratamento térmico da alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i>	62
Figura 11 – Tratamento químico da alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i>	62
Figura 12 – Curva de calibração de Ferro.....	66
Figura 13 – Sequência do ensaio de adsorção de Ferro utilizando alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i> : (a) pesagem, (b) acondicionamento do adsorvente no béquer, (c) alga com solução de Fe^{2+} , (d) medição de temperatura, (e) agitação, (f) quantificação de Fe^{2+} na solução sobrenadante.....	69
Figura 14 – Preparo e preenchimento da coluna com alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i>	74
Figura 15 – Esquema do aparato para o ensaio de adsorção de Fe^{2+} em coluna de leito fixo com alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i>	75
Figura 16 – Curva típica de eluição em função do tempo de aplicação da solução deslocadora.....	82
Figura 17 – Microscopia eletrônica de varredura com magnitude de 30x em amostras de alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i> sem tratamento (a) e submetida aos tratamentos térmico (b), químico (c) e termoquímico (d).....	85
Figura 18 – Microscopia eletrônica de varredura com magnitude de 100x em amostras de alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i> sem tratamento (a) e submetida aos tratamentos térmico (b), químico (c) e termoquímico (d).....	86
Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura com magnitude de 5000x em amostras de alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i> sem tratamento (a) e submetida aos tratamentos térmico (b), químico (c) e termoquímico (d).....	86
Figura 20 – Espectro de infravermelho na alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i> sem tratamento e submetida aos tratamentos térmico, químico e termoquímico.....	88
Figura 21 – Perfil de difratograma de Raio X na alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i> natural (a) e submetida aos tratamentos térmico (b), químico (c) e termoquímico (d).....	89

Figura 22 – Cinética de adsorção do Ferro pela alga <i>marinha Lithothamnium calcareum</i> sem tratamento (a), tratamento térmico (b), químico (c) e termoquímico (d).....	93
Figura 23 – Cinética de adsorção de Fe ²⁺ com alga <i>marinha Lithothamnium calcareum</i> sem tratamento, tratamento térmico, tratamento químico e termoquímico.....	99
Figura 24 – Fator de separação (RL) de Fe na alga <i>marinha Lithothamnium calcareum</i> sem tratamento e submetida aos tratamentos: térmico, químico e termoquímico.....	104
Figura 25 – Isoterma de adsorção de Fe ²⁺ com alga <i>Lithothamnium calcareum</i> sem tratamento e submetida aos tratamentos térmico, químico e termoquímico.	105
Figura 26 – Isoterma de adsorção de Fe ²⁺ (modelo de Lorentz) com alga sem tratamento com 20 e 180 minutos de agitação	107
Figura 27 – Condutividade hidráulica saturada da coluna preenchida com a alga <i>marinha Lithothamnium calcareum</i>	109
Figura 28 – Curvas de eluição do deslocamento da solução de Fe ²⁺ para as cargas hidráulicas de 2 cm (a), 4 cm (b), 6 cm (c), 8 cm (d) 10 cm (e) sob ajuste da planilha, Stanmod e Disp.....	111
Figura 29 – Coeficiente de dispersão hidrodinâmica em função da velocidade de escoamento da solução no meio poroso.....	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química da alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i>	60
Tabela 2 – Classificação da condutividade hidráulica para a temperatura de 20 °C.	77
Tabela 3 – Modelos sigmoidais e suas derivadas primeira.	83
Tabela 4 – Áreas dos picos da alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i> sem tratamento e submetida aos tratamentos térmico, químico e termoquímico	90
Tabela 5 – Larguras de meio pico da alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i> sem tratamento e submetida aos tratamentos térmico, químico e termoquímico.	90
Tabela 6 – Tamanho do cristalino da alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i> sem tratamento e submetida ao tratamento térmico, químico e termoquímico.	91
Tabela 7 – Características físicas da alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i>	92
Tabela 8 – Parâmetros dos modelos de Elovich, Pseudoprimeira ordem, Pseudosegunda ordem, Weber e Morris e Sigmoidal para a cinética de adsorção de Fe ²⁺ com alga Marinha <i>Lithothamnium calcareum</i>	95
Tabela 9 – Parâmetros de isotermas ajustados para os modelos Linear, Freundlich, Langmuir, Sips, Redlich-Peterson, Temkin e Lorentz.	100
Tabela 10 – Fator de retardamento (R) para os modelos de isoterma Linear, Freundlich, Langmuir, Sips, Redlich-Peterson, Temkin e Lorentz.	105
Tabela 11 – Análise de variância e teste de média (Tukey) para alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i> sem tratamento e submetidas aos tratamentos térmico, químico e termoquímico.	106
Tabela 12 – Valores de capacidade máxima de adsorção (C _{máx}) de metais na monocamada de diferentes algas reportada na literatura.	108
Tabela 13 – Caracterização dos atributos relacionados ao movimento da solução na coluna preenchida com a alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i>	109
Tabela 14 – Parâmetros hidrodinâmicos do deslocamento da solução de Fe ²⁺ em diferentes cargas hidráulicas.	110
Tabela 15 – Erros relativos médios porcentuais entre os valores das concentrações relativas obtidas pelo aplicativo Disp e pela planilha	115
Tabela 16 – Parâmetros hidrodinâmicos ajustados pela planilha para os modelos A0 e A1	116
Tabela 17 – Resumo do ajuste dos modelos sigmoidais aos dados experimentais.	117
Tabela 18 – Resumo do balanço de massa de Fe ²⁺ obtidos no ensaio de adsorção em leito fixo com alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i> em diferentes cargas hidráulicas	119

Tabela 19 – Ponto de inflexão referente ao ensaio de adsorção de Fe ²⁺ e leito fixo com alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i> em diferentes cargas hidráulicas.....	120
--	-----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1	Presença de metais em águas.....	17
2.2	Tecnologias para a remoção do Ferro das águas destinadas ao abastecimento e de efluentes	25
2.3	Alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i>	30
2.4	Sorção.....	31
2.5	Cinética de sorção.....	42
2.6	Transporte de solutos em meios porosos	43
2.7	Deslocamento miscível.....	51
3	MATERIAL E MÉTODOS	60
3.1	Caracterização e preparo da alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i>	60
3.2	Tratamentos: térmico, químico e termoquímico.....	61
3.3	Caracterização da alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i>	63
3.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	63
3.3.2	Difração de Raios X (DRX)	63
3.3.3	Área Superficial Específica (BET)	64
3.3.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	65
3.4	Ensaio de adsorção.....	65
3.4.1	Cinética de sorção.....	66
3.4.2	Isoterma de adsorção	68
3.5	Adsorção em coluna de leito fixo	74
3.5.1	Montagem e preparo da coluna	74
3.5.2	Condutividade hidráulica do meio poroso formado pela alga	75
3.5.3	Ensaio de deslocamento miscível	77
3.5.4	Balanco de Massa	81
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	85
4.1	Caracterização da alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i>	85
4.1.1	Microscopia eletrônica de varredura – MEV.....	85
4.1.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	87
4.1.3	Difração de Raios X	88
4.1.4	Caracterização física.....	92

4.2	Cinética de adsorção.....	93
4.3	Isoterma de adsorção	99
4.4	Deslocamento miscível do Fe ²⁺ em coluna preenchida com a alga marinha <i>Lithothamnium calcareum</i>	108
4.5	Balanço de massa	116
5	CONCLUSÕES	121
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	122
	ANEXO	143

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de atividades econômicas, associadas a grandes rendimentos, minimizando os impactos ambientais, têm sido desafiadores, principalmente quando relacionados à preservação dos recursos hídricos. A problemática comum entre muitas atividades econômicas, e em especial a mineração, está relacionado à geração de efluentes contendo metais pesados que sem um tratamento adequado possa provocar sérios impactos ambientais ao serem lançados em corpos hídricos.

A poluição dos corpos hídricos provocada pelo lançamento de resíduos contendo metais pesados, provenientes de atividades antropogênicas, são prejudiciais para os seres humanos e para o meio ambiente. Por esse motivo, a necessidade de remoção desses contaminantes torna-se obrigatória para a manutenção da qualidade de vida. Desta forma, surge a necessidade de se estabelecer diretrizes ambientais relacionadas aos padrões de lançamento de efluentes afim de controlar a contaminação do meio ambiente, proibindo o lançamento em níveis nocivos ou perigosos para os seres humanos e outras formas de vida (BRASIL, 2005).

Quanto ao Ferro, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece o valor máximo permitido para lançamento de efluentes em corpos hídricos de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ para Fe^{2+} (BRASIL 2005). Concentrações de Ferro superiores as $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} na água da irrigação são considerados, em partes, um alto risco potencial de obstruções dos equipamentos de irrigação empregados na condução e aplicação da água (FERNANDES et al., 2011). Devido a isso, em muitos casos faz-se necessário à implementação de sistemas de tratamento de água que possibilitem atender a esse critério.

Em sistemas convencionais de tratamentos de água para abastecimento, geralmente a remoção de Ferro envolve: oxidação por aeração ou oxidação química seguida de filtração. Para uso na irrigação localizada, o Ferro geralmente é removido da água por processo de oxidação por aeração ou pela utilização de filtros de areia, discos ou tela.

Um processo de remoção de Ferro em água que tem mostrado bastante eficiência se refere à filtração adsortiva, em que diversos materiais têm sido empregados na confecção desse filtro. Dentre estes materiais as algas marinhas carbonatadas apresentam-se como uma boa opção no tratamento de água por adsorção. Muitos estudos reportam a capacidade das algas marinhas na adsorção de metais, mas em sua grande maioria tem sido experimentos em batelada, tornando-se necessárias mais avaliações em leito fixo.

Diante disso, objetivou-se avaliar os processos de adsorção de Ferro, bem como a obtenção de parâmetros de transporte deste íon em colunas preenchidas com a alga *Lithothamnium calcareum* submetida a diferentes tratamentos, com a finalidade de se estudar o comportamento adsortivo do Fe^{2+} pela alga em experimentos de batelada, obtenção dos parâmetros de transporte e da análise da eficiência de remoção desse elemento em filtros de leito fixo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Presença de metais em águas

Designa-se metal pesado ao grupo heterogêneo de elementos, incluindo metais, semimetais e não metais, que ocorrem em sistemas naturais em pequenas concentrações e apresentam massa específica igual ou acima de 5000 kg m^{-3} e número atômico maior que 20 (REIS et al., 2007; SILVA et al., 2014). Em química ambiental esses elementos são também chamados elementos tóxicos, porém nem todo elemento tóxico é pesado, como é o caso dos ametais (OLIVEIRA et al., 2010).

Os metais que chegam aos mananciais superficiais apresentam diferentes formas, como íons livres, colóides ou complexos orgânicos dissolvidos ou associados a partículas, por sorção superficial, coprecipitação em óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, ou ainda incorporados ao material particulado orgânico ou ligados ao revestimento superficial da matéria orgânica (ARAUJO, 2014). A presença de metais pesados oriundos de lançamento de resíduos no ambiente, têm se tornado um grande problema para a qualidade da água e do solo devido à sua alta toxicidade para a vida vegetal, animal e humana (FONSECA; OLIVEIRA; ARAKAKI, 2006).

A qualidade química da água está intimamente associada ao meio ambiente e às ações antrópicas. Nas proximidades dos centros urbanos pode haver problemas associados às descargas de resíduos domésticos, vazamento de depósitos de combustíveis, percolados das áreas de disposição de resíduos sólidos, descargas gasosas na atmosfera, dentre outros (CARVALHO, 2005). Por outro lado, nas áreas agrícolas, o arraste dos produtos químicos utilizados na fertilização do solo e no combate de pragas e doenças, pode atingir os mananciais, principalmente no período chuvoso, proporcionando um aporte de contaminantes às águas superficiais.

Os contaminantes mais comuns em águas residuárias (efluentes industriais, esgoto doméstico, entre outros) são os metais pesados, compostos inorgânicos, poluentes orgânicos e outros compostos complexos. Todos esses

contaminantes liberados pelo lançamento de águas residuárias são prejudiciais para os seres humanos e para o meio ambiente. Por esse motivo, a necessidade de remoção desses contaminantes torna-se obrigatória para a manutenção da qualidade de vida (SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015).

As elevadas concentrações de metais pesados em água aumentam os riscos de ocorrências de doenças cancerígenas sobre a população em áreas próximas aos pontos de lançamento. Em uma área de mineração de Ouro, abandonada desde os anos 70 na Coréia do Sul, foi constatada o aumento do risco de câncer para indivíduos expostos, para um caso de câncer em cada dez mil pessoas (LEE; CHON; KIM, 2005).

Dentre as atividades que causam impactos e poluição aos recursos hídricos, destaca-se a atividade minerária, que tem como um dos principais problemas aqueles associados à drenagem ácida de mina e aos rejeitos dispostos em pilhas de estéril e em barragens contendo altas concentrações de metais pesados (Alumínio, Chumbo, Ferro, Manganês, Zinco) e Sulfatos (SABADINI et al., 2017).

Um estudo sobre a influência da mineração no norte de Potosi, Bolívia, constatou a contaminação do rio Chayanta com elevadas concentrações de metais, sendo que esta água é utilizada pela população Quila Quila, para a irrigação de culturas como batata, milho e feijão largo. Tal fonte de água contém concentrações de metais pesados superiores à diretrizes para irrigação para vários elementos. (ROJAS; VANDECASTEELE, 2007).

Em uma caracterização de águas residuais de mineração de Ouro, no inverno de 1999 e no verão de 2000, foi constatado, em alguns pontos, concentrações de Arsênio (BRASIL, 2005). Nesse estudo, em amostras coletadas no período de inverno, verificaram-se concentrações acima do padrão permitido pela resolução CONAMA 357/05. Por outro lado, no verão apenas em um ponto da região apresentou concentração acima do permitido para este metal (PIMENTEL; DE LENA; NALINI, 2003).

Zang et al. (2011) ao estudarem o impacto da mineração de Chumbo e Zinco no meio ambiente e na saúde humana, verificaram que a maioria dos

casos analisados de poluição de água, solo e poluição e risco para a saúde humana foram causados por Chumbo e Cádmio. Constataram também que os sintomas típicos de exposição para esses metais são altos níveis de Chumbo no sangue de crianças, danos nos rins e câncer.

Rodgher et al. (2013) ao avaliarem o impacto da mineração de Urânio na qualidade da água, concluíram que a descarga de efluentes da mineradora afetou a qualidade da água no reservatório de Antas mostrando variações sazonais e indicou contaminação por Flúor, Sulfato e Manganês.

As elevadas concentrações de Fe, Al, Mn, Zn entres outros metais, foram encontrados em águas oriundas da mineração de carvão no Rio Palmeiras, bacia hidrográfica do Rio Tubarão em Santa Catarina (BRANDELERO et al., 2017).

A extração de certos minerais, incluindo Ouro, Cobre e Níquel, está associada a problemas de drenagem ácida, que podem causar prejuízo em longo prazo para as vias navegáveis e a biodiversidade. Esse fato pode ocorrer devido aos baixos valores de pH, alta condutividade específica, altas concentrações de Fe, Al, elevadas concentrações de metais pesados tóxicos (AKCIL; KOLDAS, 2006). Esses autores relatam que a drenagem de mina ácida é produzida quando o material que contém Sulfetos é exposto ao Oxigênio e à água, sendo que, os Sulfetos de Ferro são mais comuns, mas outros minerais de sulfetos metálicos também podem produzir a drenagem ácida.

O Ferro e Manganês são constituintes naturais do solo e das rochas, sendo o primeiro um dos elementos mais abundantes, encontrado com muito mais frequência que o Manganês. O Ferro se encontra nos minerais de silicatos das rochas ígneas, sob a forma de diversos óxidos, tais como, a Magnetita, Hematita e a Limonita, podendo ainda ser encontrado em minerais sulfurados e carbonatados como a Pirita e a Siderita (BARROS, 2001).

O Ferro é o metal mais utilizado do mundo, sendo extraído da natureza sob a forma de minério, o qual é rico em óxidos de Fe (SILVA, FERREIRA; SCOTTI, 2015). Atualmente, o Ferro ocupa o primeiro lugar na lista de

exportações dentre os minerais explorados em território brasileiro, sendo responsável por, aproximadamente, 80% das rendas geradas pela exportação de minérios no país (ANDRADE; MARQUES; PEIXOTO, 2016).

No estado de Minas Gerais a atividade minerária desponta como uma das mais importantes para a economia mineira. Atualmente o estado é o maior produtor de minérios metálicos do Brasil (CÉSAR; CARNEIRO, 2017). O Quadrilátero Ferrífero localizado na porção Centro-Sudeste do estado de Minas Gerais, abriga jazidas minerais de ocorrências de minérios de Ferro, Manganês e Ouro que o caracteriza como uma das principais províncias metalogenéticas do mundo. Com atividades minerárias que ocorrem desde finais do século XVII, com a exploração do ouro, intensificando-se no século XIX com a extração do Ferro e do Manganês, resultando em processos de degradação ambiental de longa data (RUCHKYS; MACHADO, 2013).

Os empreendimentos relacionados à mineração são fundamentais para o desenvolvimento econômico e social da bacia do Rio Doce. Contudo, tais empreendimentos geram grandes pressões e passivos ambientais sobre a região, principalmente em relação à quantidade e à qualidade dos recursos hídricos. Dessa forma, todas as atividades devem ser rigorosamente controladas a fim de se garantir a segurança dos processos que envolvam a extração, beneficiamento e disposição dos rejeitos gerados (MAIA, 2017).

A despeito do peso da mineração para a economia mineira, considerando o potencial de seu impacto ambiental, esta atividade requer controle e monitoramento suficientes para a prevenção de acidentes. Merece destaque a determinação para identificação e avaliação sistemática dos impactos ambientais, inclusive durante a operação dessa atividade econômica, principalmente no que se refere à segurança estrutural e operacional das barragens de rejeitos (CÉSAR; CARNEIRO, 2017).

Na maioria dos casos, a função básica de uma barragem de rejeito é receber e armazenar os resíduos sólidos e efluentes advindos da usina de beneficiamento, sem afetar a estrutura e a funcionalidade do sistema fluvial. Entretanto, tais barragens ocupam grandes áreas e dão origem a inúmeros

impactos ambientais aos meios físico, biológico e de ecossistemas naturais e socioeconômicos de seu entorno. Além dos impactos ambientais associados a estas barragens, o risco de catástrofes, como um rompimento repentino, vem despertando cada vez mais a preocupação dos órgãos ambientais e comunidades locais no Brasil e no exterior (ANDRADE; MARQUES e PEIXOTO, 2016).

Em um estudo em áreas de mineração de Ferro nos estados de Minas Gerais e Espírito Santo, sobre a caracterização dos rejeitos realizada por Pereira et al. (2006), constatou que os valores dos metais Al, Fe, Mn e Zn dissolvidos apresentaram valores abaixo dos padrões máximos recomendados da resolução Conama 357/05 para a proteção da vida aquática em águas doces (BRASIL, 2005). No entanto, a lagoa de Santarém apresentou elevados valores de Mn (304 e 237 $\mu\text{g L}^{-1}$), enquanto em um ponto da mesma foi constatado alta concentração de Fe (0,50 mg L^{-1}), em dois locais na Lagoa Mãe-Bá (0,55 e 0,34 mg L^{-1}) e na Lagoa de Guanabara (0,52 mg L^{-1}).

Segundo Lopes (2016), acidentes ocorrem com relativa frequência na atividade minerária brasileira e mundial. Todavia, a tragédia ocasionada pelo rompimento da barragem de Fundão, localizada no município de Mariana (MG), construída para servir de depósito dos resíduos gerados durante o processo de mineração de Ferro, foi considerada por muitos especialistas como o maior desastre ambiental da história do Brasil. Além de destruir vilarejos como Bento Rodrigues e Paracatu de Baixo, a lama percorreu 663,0 Km ao longo dos rios Gualaxo do Norte, Carmo e Doce, chegando à foz deste e afetando seu ecossistema marinho em área de reprodução de espécies marinhas. Foram atingidos 35 municípios em Minas Gerais e quatro no Espírito Santo, com cerca de 1,2 milhão de pessoas afetadas pela falta d'água que temem a contaminação da água do rio Doce, já que ela voltou a ser fornecida para consumo humano (PORTO, 2016).

Com a contaminação pela onda de rejeitos, a qualidade da água dos rios foi diretamente afetada. Devido ao alto grau de turbidez, as águas ficaram momentaneamente impróprias para o consumo humano e para a agropecuária.

Todas as cidades que dependiam do Rio Doce para o abastecimento de água à população interromperam sua captação (LOPES, 2016).

As implicações ambientais associadas ao aumento na carga de sólidos presentes nas águas do Rio Doce são imensas. O material sedimentado, ao longo das margens dos rios nesse trecho, impediu a captação de água para o abastecimento público, dessedentação animal ou seu aproveitamento para a irrigação e prejuízos à pesca em dezenas de localidades (SCHAEFER et al., 2015). Segundo Coelho (2015), várias localidades nos Estados do Espírito Santo e Minas Gerais foram obrigadas a interromper a captação de água, a partir do Rio Doce. Essa interrupção causou situações de crise em cidades de grande porte, como por exemplo, Governador Valadares (MG) e Colatina (ES).

Amostras de água coletadas seis dias após o rompimento da barragem de rejeito de mineração de Fundão em Mariana, MG, apontaram que as concentrações de Fe e Mn foram quase de 1,5 a 4,0 vezes superiores ao recomendado pela resolução CONAMA 357/05 para a proteção da vida aquática em águas doces (SEGURA et al., 2016). A partir de visitas às áreas afetadas e de análises técnicas de diferentes relatórios, Silva, Ferreira e Scotti (2015) verificaram a contaminação pelos metais: As, Fe, Mn, Cu, Pb, Mg e Al em valores superiores aos estabelecidos na resolução CONAMA 357/2005.

Hatje et al. (2017), avaliando a concentração de metais dissolvidos oriundos do acidente supracitado, relataram que em média, em todo o curso analisado, as concentrações de Ba, Fe e Mn acima dos padrões, apresentaram aumento no transporte e picos de fluxo ao longo da bacia do Rio Doce. Os autores também relatam que o transporte estimado mais alto, na boca do Rio Doce, foi observado para Fe ($58,8 \mu\text{g s}^{-1}$), Ba ($37,9 \mu\text{g s}^{-1}$) e Al ($25,0 \mu\text{g s}^{-1}$).

A natureza da lama foi extremamente variável, com massa específica média de $1,41 \text{ g cm}^{-3}$ em superfície e $1,54 \text{ g cm}^{-3}$ na lama. A massa específica de partículas foi mais elevada pela natureza do minério de Fe, que possui alta massa específica de partículas de $2,75 \text{ g cm}^{-3}$ (superfície) e $2,80 \text{ g cm}^{-3}$ (enterrada). O material de lama avaliado possui CTC muito baixa ($2,96 \text{ cmol}$

dm⁻³), sendo praticamente destituído de carga elétrica negativa, com ΔpH positivo (média pH KCl = 6,25, média pH em água = 5,69), indicando um substrato com carga líquida positiva, típico de materiais oxídicos muito intemperizados e semelhantes a solos e materiais de canga ferrífera do Quadrilátero (SCHAEFER et al., 2015). Os valores de pH tendem a ser relativamente elevados não devido à presença de bases (Ca, Mg), que é baixa, mas sim à aproximação do Ponto de Carga Zero dos óxidos de Fe (próximo da neutralidade), que predominam nesses substratos tão intemperizados.

Apesar de uma maior proteção dos contaminantes externos, as águas de superfície e subterrâneas podem apresentar problemas de qualidade e, dentre esses, um dos mais frequentes consiste na presença de Ferro em concentrações elevadas (água ferruginosa), limitando, algumas vezes, a utilização da água tanto para uso doméstico quanto industrial (MARCELINO et al., 2017).

Ainda que o organismo humano necessite de até 19 mg de Fe por dia, os padrões de potabilidade exigem que uma água de abastecimento público não ultrapasse os 0,3 mg L⁻¹ (BRASIL, 1986). Este limite é estabelecido em função de problemas estéticos relacionados à presença do Ferro na água e do sabor ruim que esse elemento lhe confere. Segundo Carmo (2016), o Ferro é encontrado em praticamente todas as águas, porém, quando encontrado em teores superiores a 0,5 mg L⁻¹, a água tem sua cor, turbidez, odor e sabor alterados.

O Ferro presente nas águas pode estar no estado de oxidação 2⁺ ou 3⁺. O íon Ferroso (Fe²⁺) é mais solúvel do que o íon férrico (Fe³⁺). Portanto, os inconvenientes que o Ferro traz às águas devem ser atribuídos principalmente ao íon Ferroso (MADEIRA, 2003). Os íons de Ferro em águas destinadas ao abastecimento e irrigação, causam depósitos, incrustações e possibilitam o aparecimento de bactérias ferruginosas nocivas nas redes de condução de água, além de serem responsáveis pelo aparecimento de gosto e odor, manchas em roupas e aparelhos sanitários e interferir em processos industriais (MORUZZI; REALI, 2012).

No sistema de tratamento de água para abastecimento, a presença de Ferro na água pode implicar na sua precipitação nos filtros e/ou no pré-filtro de poços, reduzindo a eficiência destes (BAUMGARTEN; PAIVA; RODRIGUES, 2014).

Na irrigação, principalmente naquela em que a água é conduzida em tubulações de pequenos diâmetros e aplicada por emissores, cujos orifícios de passagem de água variam entre 0,3 a 1,5 mm, vários fatores podem comprometer a uniformidade de distribuição de água. Dentre tais fatores pode-se mencionar: as incrustações devido à deposição de materiais em suspensão e o entupimento causado pelas partículas minerais ou orgânicas presentes na água (LEMOS FILHO et al., 2011).

Segundo Nakayama e Bucks (1991), a principal causa de entupimento de emissores de irrigação localizada se refere à água com elevados teores de Fe^{2+} solúveis que, quando oxidados para a forma Fe^{3+} , precipitam-se, formando aglomerados sólidos. Esses sólidos vão aderindo-se às partes internas do sistema de irrigação, após a filtração, sendo responsáveis por causar obstrução dos emissores.

A potencialidade do Ferro em criar problemas de obstrução é difícil de avaliar devido ao fato de que, frequentemente, este elemento contribui para a formação de mucilagens produzidas por ferrobactérias (TESTEZLAF et al., 2001).

A presença de Ferro na água aparece como um dos principais problemas relacionados à obstrução de emissores de um sistema de irrigação localizada, sendo que, níveis acima de 1,5 ppm são considerados, de certo modo, um risco potencial de obstruções, segundo a qualidade de água da irrigação (FERNANDES et al., 2011).

Segundo Alves (2008), para se garantir uma boa uniformidade na aplicação da água na irrigação localizada, os sistemas devem possuir unidades de tratamento eficientes na remoção do Ferro e, que os sistemas tradicionais são insuficientes, colocando em risco toda a operação do sistema.

Carvalho et al. (2016), estudando a aplicação de sólidos em suspensão e o elevado teor de Ferro, em diferentes modelos de tubos gotejadores, verificaram que as águas, sem passar por filtração, intensificaram o processo de entupimento dos emissores. Ao adicionar à água, partículas de solo, os autores verificaram que, mesmo após a passagem da água de irrigação pelo sistema de filtração, não houve mudanças significativas do cenário de suscetibilidade ao entupimento na grande maioria dos diferentes modelos de tubos gotejadores.

2.2 Tecnologias para a remoção do Ferro das águas destinadas ao abastecimento e de efluentes

As tecnologias tradicionais de tratamento de água muitas vezes não são eficientes na remoção de traços de metais solúveis em água, sendo preciso buscar alternativas eficientes e viáveis para a remoção desses elementos (ALVES, 2008).

Segundo Paz (2016), existe várias opções que podem ser utilizadas separadamente, ou em conjunto, para reduzir, ou remover o Ferro, bem como Manganês e Sulfato de Hidrogênio, na estação de tratamento de água. Dependendo das condições de aplicação, os métodos convencionais existentes podem ser distribuídos pelos seguintes grupos (AWWA, 2011): permuta iônica; complexação; separação do Ferro precipitado por flotação com aplicação de micro e nanobolhas de ar; aeração seguida de filtração; aeração, sedimentação e filtração; aeração, alcalinização e filtração; oxidação química seguida de filtração; oxidação catalítica em meio filtrante confinado; coagulação química, sedimentação e filtração; filtração em membranas; nanofiltração; filtração biológica por meio de biossorção seletiva; filtração adsorptiva (BARROS, 2001; OLIVEIRA, 2010; DANTAS et al. 2014; PAZ, 2016; ETCHEPARE, 2016; CARMO, 2016; MARCELINO et al., 2017).

Nos sistemas de tratamento de água para abastecimento, a remoção de Ferro geralmente envolve: oxidação por aeração forçada, cloro ou ozônio seguido por filtração; precipitação química seguida por filtração, ou, ainda,

troca iônica (MARCELINO et al, 2017). Em métodos de irrigação localizada, a água geralmente é tratada empregando apenas filtros, sendo os mais usuais os de areia, seguido dos filtros de disco, membrana ou de tela. Silva (2009) e Lemos Filho et al. (2011), recomendam sistemas de aeração que diminuam os níveis de Fe^{2+} e outros íons solúveis em água, e tanques de decantação para ocorrer a formação de limo Ferroso no tanque e o Ferro sobrenadante removido pelo sistema de filtração.

A utilização da filtração adsortiva vem ganhando destaque nos últimos anos, tanto no tratamento de água para abastecimento, quanto nas águas empregadas em processos industriais, irrigação e no tratamento de águas residuárias. Diferentes materiais, tanto de origem inorgânica como orgânica, vêm sendo empregados nos filtros, com o objetivo de sorção de solutos solúveis em água que não são retirados nos processos convencionais. Dentre esses materiais podem se destacar os carvões minerais e orgânicos; materiais orgânicos como bagaço de cana-de-açúcar, sabugo de milho, coco, dentre outros; zeólitas; argila ativada montmorilonita; materiais biosortivos que incluem bactérias, algas e fungos; algas marinhas carbonatadas (BARROS, 2001; CARVALHO, 2005; ALVES, 2008; FRANCO, 2015; SILVA et al., 2014).

Um mecanismo de remoção de Ferro foi proposto por Rönnholm et al. (2001) no qual, o carvão ativado atua como catalisador, sendo que a oxidação acontece na superfície do carvão ativado, onde o oxigênio está dissociativamente adsorvido de maneira dissociada. Entretanto, o alto custo do carvão ativado e a necessidade de regeneração inviabilizam a sua utilização na remoção de íons Ferro e Manganês em água potável.

Barros (2001) empregou em seu estudo de adsorção de íons Fe^{2+} os adsorventes: carvão mineral, carvão ativado comercial, carvão polimineral contendo matéria carbonosa e a argila ativada montmorilonita. Todos os materiais empregados mostraram bons resultados na adsorção do Fe^{2+} , exceto o carvão mineral, devido ao fato de possuir em sua composição elevado teor de Ferro.

Madeira (2003) testou vários tipos de carvão mineral, com diferentes quantidades de cinzas, e também carvões minerais submetidos a diferentes processos de beneficiamento. Foi desenvolvido um carvão mineral beneficiado que apresentou bons resultados para remoção de íons metálicos em águas, com ênfase na remoção de íons Ferro. O material desenvolvido foi o carvão mineral, empregando os materiais comerciais, que sofreram modificações de sua estrutura química e em sua textura, por meio de oxidação ao ar, ativação com ácido fosfórico e tratamento químico.

A utilização de bioadsorventes, isto é, materiais adsorventes de origem natural, para o tratamento de efluentes contaminados com fármacos, ao serem comparados aos demais métodos de descontaminação, apresentam-se como uma proposta promissora, eficiente, ecologicamente sustentável e devido à grande disponibilidade dos resíduos agrícolas se torna economicamente viável (SILVA, 2016). O autor verificou que os subprodutos de babaçu possuem características adequadas para serem utilizados como materiais adsorventes, tais como área de superfície, volume de poro, entre outros. Carvalho (2005) avaliou a sorção do íon Ferro utilizando materiais adsorventes naturais obtidos do mesocarpo de cocos verdes, do caule e das folhas do aguapé e do bagaço de cana-de-açúcar. Dos materiais empregados o autor verificou que, o proveniente do caule e das folhas do aguapé não foi tão eficiente na remoção do Ferro, sendo que os demais apresentaram uma maior remoção quando tratados quimicamente.

Veras e Di Bernardo (2008) avaliaram um sistema de filtração em múltiplas etapas (FiME), utilizando instalação piloto composta por duas unidades de pré-filtros dinâmicos em série, três linhas de pré-filtros de escoamento ascendente, em série e em camadas, e quatro filtros lentos com diferentes meios filtrantes. Nos filtros lentos foram investigadas combinações de alturas de camadas de areia, com e sem a utilização de mantas sintéticas não tecidas, além de carvão granular. A eficiência de remoção nas linhas de pré-filtros foi de 81% para turbidez, 54% para cor aparente, 44% para Ferro e 93% para coliformes totais e fecais. Porém, a filtração lenta demonstrou

grande contribuição na redução do teor de Ferro, com médias de remoção de até 92,7% e, que o uso de mantas e de carvão ativado granular não interferiu na retenção de sólidos.

As macroalgas marinhas têm sido empregadas em numerosos estudos de bioacumulação de metais, pois estas incorporam estes elementos diretamente da água (ABDALLAH et al., 2008). Devido a sítios funcionais em sua superfície e ligantes intracelulares as macroalgas são capazes de concentrar metais essenciais e não essenciais em níveis superiores aos encontrados na água, participando da dinâmica destes poluentes no ambiente costeiro (COELHO et al., 2009).

Dantas et al. (2011) estudaram a eficiência da oxidação com o Cloro precedida de coagulação, filtração em areia e adsorção em carvão ativado granular (CAG) na remoção de cor, de Ferro e de Manganês em água com elevada concentração de matéria orgânica dissolvida (MOD). Os autores concluíram que apenas nos ensaios de coagulação, filtração em areia e filtração em CAG foram obtidas concentrações dos metais inferiores aos valores máximos permitidos na portaria de potabilidade.

Hauptenthal et al. (2014) em seus estudos envolvendo como material adsorvente o lodo de tratamento de efluentes industriais, verificaram que esse material se mostrou uma alternativa na remoção de Fe^{3+} de águas de abastecimento para indústrias alimentícias. Ainda, segundo Silva et al. (2014), a contaminação do meio ambiente por metais pesados é decorrente de atividades industriais e agroindustriais. Sendo assim, é necessário trabalhar para descontaminação dos efluentes contaminados por esses elementos. Entretanto, os tratamentos convencionais empregados apresentam uma baixa eficiência de remoção e sua aplicação requer um alto investimento. A biossorção surgiu como uma técnica de tratamento de efluentes eficiente e economicamente viável, em que se utiliza matéria orgânica viva ou morta como biossorvente.

Segundo Silva et al. (2014), os mecanismos envolvidos no processo de biossorção diferem quantitativa e qualitativamente de acordo com as espécies

utilizadas, a origem da biomassa e seu processamento. Tais mecanismos compreendem: complexação (formação de um complexo a partir da associação de duas espécies); coordenação (ligação de um átomo central de um complexo com outros átomos por ligação covalente); quelatação (complexos formados por um composto orgânico são unidos ao metal por pelo menos dois sítios); troca iônica (formação de espécies moleculares através do intercâmbio de íons); adsorção (sorção através da superfície do tecido orgânico); precipitação inorgânica (alteração no meio aquoso levando a uma precipitação do despejo).

Segundo Shimabuku et al. (2015) o uso de filtros com carvão ativado modificado com nanopartículas de Prata e Cobre, mantém os padrões de potabilidade da água para consumo humano, podendo ser aplicados na remoção/inativação de vírus no tratamento de água de abastecimento.

Paz (2016) avaliou a eficiência na remoção do Fe e Mn, comparando a filtração convencional com a adsortiva utilizando zeólita natural. Na caracterização da zeólita o autor verificou uma alta capacidade adsortiva, com predisposição para a sorção do Fe, Mn e S em escala superior ao antracito. Da análise de filtração, o autor conclui que o filtro descendente, empregando a camada de zeólita, apresentou uma eficiência na remoção do Mn, Fe, cor aparente e turbidez de 100,0; 96,17; 99,9 e 98,96%, respectivamente.

A biomassa microbiana inativa e/ou morta pode servir como uma base para o desenvolvimento de materiais biossorventes que podem ser usados para captura e recuperação de metais pesados (BARROS et al., 2006). Daneshvar et al. (2017) avaliaram a sorção de azul de metileno em macroalgas marinhas, vermelhas e verdes e verificaram que os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich descreveram de forma satisfatória a biossorção de equilíbrio e que esses materiais apresentam alta potencialidade na sorção de contaminantes químicos.

Franco (2015) estudou a eficiência na remoção do Ferro em um filtro multicamadas, formado com uma camada de carvão ativado produzido com casca de café e palha de arroz, sobreposta a uma camada composta por uma

mistura de areia com alga marinha (*Lithothamnium calcareum*). Pelos resultados obtidos pelo autor, os materiais adsortivos empregados apresentaram grande potencialidade na remoção do Ferro, sendo que, as concentrações deste elemento, após a passagem de água em filtro, ficaram dentro dos padrões de potabilidade.

Alves (2008), avaliando a utilização de zeólitas em filtro de areia, empregado na irrigação localizada, verificou que para a proporção de 25% de zeólita e 75% de areia, possibilitou uma eficiência da remoção do Ferro de 95,0%. Correia et al. (2010) verificaram que o valor médio de pH obtido após 72 h de contato da solução de Cu entre os materiais zeolíticos e a água foi de 8,5. Em média a porcentagem de remoção de Cu foi de 98% para a zeólita comercial e de 92% para a zeólita basalto.

Fagnani et al. (2017) estudaram os mecanismos de sorção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em zeólita e sílica gel e verificaram que ambos os materiais possuem capacidade sortiva dependente do pH. Na zeólita o valor de pH que obteve maior capacidade de sorção foi o 4,3, com uma quantidade adsorvida pequena quando comparada à troca iônica. Na sílica gel a maior capacidade de sorção se deu no valor de pH de 6,7 e observaram que a adsorção é o principal mecanismo de sorção.

2.3 Alga marinha *Lithothamnium calcareum*

O *Lithothamnium* é uma alga marinha calcária vermelha não articulada, do filo Rhodophytas, composta de Carbonato de Cálcio na parede celular, que está presente em todos os mares do mundo (LOPES, 2012). Segundo Graham e Wilcox (2000), a deposição de Cálcio em forma de cristal hexagonal romboédrico de calcita entre as paredes celulares da alga marinha *Lithothamnium*, resulta na forma microscópica semelhante aos favos de mel.

A alga marinha *Lithothamnium calcareum* é rica em Carbonato de Cálcio e Magnésio, e possui alguns oligoelementos presentes em quantidades variáveis, como Fe, Mn, B, Ni, Cu, Zn, Mo, Se e Sr (CARVALHO et al., 2016). Essa alga possui alta biodisponibilidade de micronutrientes na sua

parede celular, alta porosidade (> 40%) que permite maior área superficial específica (DIAS, 2000) e um bom equilíbrio entre os polimorfos (calcita, vaterite, aragonita, dolomita), que mantém a biodisponibilidade independentemente do pH.

A alga *Lithothamnium calcareum* é utilizada há anos em países europeus e asiáticos e mais recentemente no Brasil em diversos segmentos e indústria de cosméticos, dietética, implantes em cirurgia óssea (DIAS, 2000), na nutrição animal (LOPES, 2012; VASCONCELOS; ARRUDA, 2014), na agricultura como fertilizante e corretivo da acidez do solo (MELO; FURTINI NETO, 2003; CARVALHO et al., 2015; COELHO; RESENDE; NUNES, 2017); tratamento e potabilização de águas para consumo (DIAS, 2000; CHAVES; BENVINDO; CASTILHOS, 2010; FRANCO, 2014).

Os granulados bioclásticos marinhos são aqueles de composição carbonática, constituídos por algas calcárias (*Maerl* e *Lithothamnium*) ou por fragmentos de conchas (coquinas e areias carbonáticas) (DIAS, 2000). Os granulados bioclásticos provenientes de algas calcárias *Lithothamnium calcareum* são uma fonte mineral marinha e a sua utilização, apesar de não ser recente, ainda necessita de diversas pesquisas para avaliar os seus verdadeiros potenciais e níveis de utilização em diferentes segmentos (VENEU et al., 2016). Os autores estudaram a alga *Lithothamnium calcareum* como um material sorvente para o tratamento de soluções aquosas contendo Cr^{3+} e concluíram que os valores de remoção desse elemento pela alga foram obtidos na faixa de pH de 4 a 8, correspondendo a 99,9% de eficiência. Os valores mais representativos de remoção foram obtidos nas concentrações iniciais de 5 a 200 mg L⁻¹ correspondendo a valores entre 97,97 e 99,5%.

2.4 Sorção

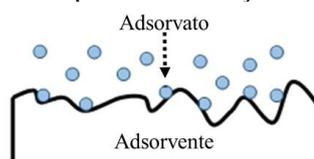
A contaminação química da água, a partir de uma ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos, tais como metais tóxicos, BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos), HPA's (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos), ânions, entre outros, desencadeou a necessidade de desenvolver

tecnologias com o intuito de remover esses poluentes encontrados em resíduos líquidos e gasosos. Essas substâncias, encontradas em quantidades traço, geralmente oferecem resistência a métodos de degradação biológica ou não são removidas efetivamente por métodos de tratamento físico-químicos (VIDAL et al., 2014).

Segundo Martins et al. (2011), o termo elemento traço tem sido utilizado para definir elementos químicos que, em baixas concentrações no ambiente, podem vir a constituir uma fonte potencial para a poluição ambiental e danos à saúde humana. Os elementos traço podem ser encontrados no solo em solução, adsorvidos aos sítios de troca, incorporados à superfície da fase inorgânica, como óxidos de Al, Fe e de Mn, participando de reações de precipitação e dissolução e ligados a compostos orgânicos (OLIVEIRA et al., 2014). A sorção é um processo de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (VIDAL et al., 2014). A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato ou ainda de soluto; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula de adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984).

Segundo Alves (2013), o processo de sorção pode ser formado pelos sistemas líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido ou líquido-sólido. A Figura 1 apresenta um esquema representativo do processo de sorção, em que as moléculas ou íons do adsorvato são transferidos para a superfície do adsorvente (BUTT, GRAF, KAPPL, 2006).

Figura 1 – Esquema representativo do processo de sorção.



Fonte: Do autor

No processo da sorção, o soluto adere às superfícies das partículas do meio poroso, devido a forças de atração decorrentes de cargas desequilibradas nas superfícies dessas partículas, resultantes de imperfeições ou substituições iônicas na estrutura cristalina dos minerais (substituição isomórfica) ou de quebra de ligações nas estruturas moleculares, especialmente nas extremidades (FREEZE; CHERRY, 1979, ALLEONI, 2006).

De acordo com Pierangeli et al. (2007), o efeito poluente dos elementos traços no ambiente depende, principalmente, da capacidade da superfície adsorvente em sorvê-los e mantê-los retidos. A distribuição dos elementos traços nos diversos sítios de adsorção das partículas reativas da superfície pode ser usada para estimar a sua disponibilidade ou prever contaminações do ambiente (KUMMER et al., 2011).

A mobilidade de solutos no meio poroso está inversamente relacionada à sorção dos mesmos à fração sólida ou às condições do meio que favoreçam a precipitação dos íons (OLIVEIRA et al., 2013). Segundo La Grega et al. (1994), a sorção pode ser vista como um processo chave para se determinar o destino dos solutos no meio poroso. Esta habilidade que os sólidos possuem, na sorção de solutos, retarda seu transporte no meio poroso.

A capacidade de sorção dos íons por uma superfície adsorvente é, portanto, uma informação importante nos estudos de transporte de solutos, uma vez que, se a capacidade adsorptiva for ultrapassada, o íon ficará potencialmente disponível para ser lixiviado (CHAVES et al., 2009; GONÇALVES et al., 2013). Então, a sorção iônica ao complexo de troca faz com que os íons mantenham o intercâmbio com a solução do meio poroso, proporcionando sua retenção junto à fração sólida ou sua disponibilização no meio aquoso (TAGLIAFERRO et al., 2011).

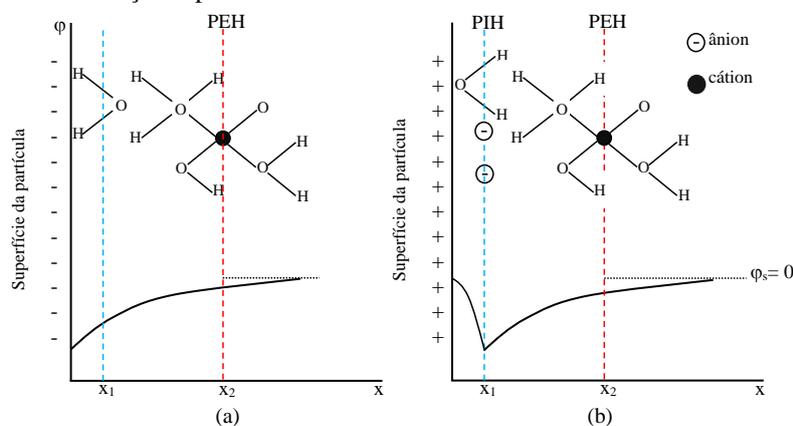
Lobo (1996) definiu o eletrólito como uma substância que, quando dissolvida em um dado solvente, produz uma solução com uma condutividade elétrica maior que a condutividade do solvente. A interface metal-solução pode ser descrita pelo modelo da dupla camada elétrica, constituída de uma camada compacta próximo ao eletrodo e uma camada difusa em direção ao

meio da solução (AGOSTINHO et al., 2004). Pode-se observar, tal como descrito, na Figura 2.

Quando uma partícula carregada eletricamente está relativamente seca, os íons neutralizantes estão fortemente presos à sua superfície. Umedecendo-a, alguns íons dissociam-se e entram em solução. Uma partícula hidratada forma, então, uma micela, na qual os íons adsorvidos estão espacialmente separados, a uma maior ou menor distância, em relação à micela carregada eletricamente (FERREIRA; SILVA; RUIZ, 2010). Juntos, a superfície da micela agindo como um eletro-ímã e o aglomerado de íons flutuando ao seu redor formam uma camada dupla eletrostática ou dupla camada difusa.

Na ausência da sorção específica, o plano correspondente à espessura x_1 (Figura 2a) passa pelo centro das moléculas do solvente e recebe o nome de Plano Interno de Helmholtz (PIH). Enquanto o plano correspondente a x_2 passa pelo centro dos íons solvatados mais próximos, de carga contrária à da superfície da partícula e recebe o nome de Plano Externo de Helmholtz (PEH) (FERNANDES; KUBOTA; OLIVEIRA NETO, 2001, AGOSTINHO et al., 2004). No caso da sorção específica, o PIH passa pelo centro dos íons especificamente adsorvidos (Figura 2b). Os íons fortemente adsorvidos formam uma camada relativamente fixa junto à superfície da partícula, conhecida como Camada de Stern (FERREIRA; SILVA; RUIZ, 2010). Além do PEH, isto é, para $x \geq x_2$ estende-se a camada difusa, onde o potencial eletrostático $\varphi(x)$ varia até atingir o valor do potencial no meio da solução (φ_s).

Figura 2 – Visão qualitativa da dupla camada difusa na ausência (a) e presença (b) da sorção específica.



Fonte: Do autor

A partícula carregada eletricamente com cargas negativas é equilibrada pela sorção de uma quantidade equivalente dos cátions presentes na solução. Os cátions são atraídos pela superfície da partícula, e a concentração relativa dos cátions perto da superfície é maior do que em qualquer lugar afastado dessa, tornando a distribuição resultante em uma camada dupla difusa (ALLEONI; CAMARGO, 1994). Por outro lado, os ânions, por terem carga negativa, são repelidos e sua concentração relativa perto da superfície é igual à zero. A determinada distância da superfície, as concentrações de cátions e ânions tornam-se equivalentes. Na camada difusa a distribuição das concentrações das espécies carregadas, bem como o potencial ϕ , pode ser descrito pelas equações Poisson-Boltzmann e dependem da coordenada posição x , em relação ao eletrodo (AGOSTINHO et al., 2004).

Juntas, a camada de Stern e difusa formam a camada dupla difusa a qual decorre do equilíbrio entre duas forças opostas, ou seja: atração eletrostática e movimento cinético. O espaço em que as concentrações de cátions e ânions são diferentes é conhecido como espessura da dupla camada difusa, que varia com a concentração da solução e a valência dos cátions (FERREIRA; SILVA; RUIZ, 2010).

A maior concentração de eletrólitos em solução promove uma maior compressão da dupla camada difusa, fazendo com que as partículas fiquem mais próximas. Neste caso a força de Van der Waals supera as forças repulsivas, resultando num aumento do grau de aproximação das partículas (SANTOS; CAVALCANTE; VITAL, 2010).

O potencial zeta ou eletrocinético é um parâmetro utilizado na determinação da carga eletrostática superficial das partículas carregadas imersas em água. Sua medida pode ser considerada como um indicador das interações das forças repulsivas entre tais partículas (PAVANELLI, 2001). No cálculo do potencial eletrocinético a partir dos fenômenos eletrocinéticos, assume-se que o plano de cisalhamento divide a camada difusa em duas regiões distintas: uma imóvel e outra móvel (SILVA et al., 2007).

Segundo Yokosawa e Frollini (2002), os óxidos sofrem protonação quando em solução aquosa ácida, e desprotonação em solução alcalina. Portanto, o potencial zeta é dependente do pH do meio, da espessura da dupla camada difusa, que por sua vez depende da concentração dos íons adsorvidos, da valência dos íons em solução e do seu raio iônico hidratado e da força iônica da suspensão.

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo tais como: natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade (VIDAL et al., 2014). As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente (COONEY, 1999).

A afinidade entre os solutos e as superfícies depende da carga elétrica, do raio hidratado e da configuração molecular do soluto. Em geral, íons de maior valência são adsorvidos preferencialmente e íons de menor raio tendem

a substituir os de maior raio. No entanto, no caso de soluções com alta concentração de determinado soluto o mesmo pode substituir um íon de maior preferência para a adsorção (LA GREGA et al., 1994).

Os íons podem ser adsorvidos por atração eletrostática na dupla camada difusa (adsorção não específica) ou pela complexação de superfície (adsorção específica), processo no qual o elemento se liga à superfície adsorvente por ligações covalentes, reduzindo sua mobilidade (SELIM, 1992). No primeiro caso, a capacidade de troca da superfície é fator decisivo, visto que, representa a quantidade de sítios de troca nas interfaces coloidais do sistema, em que o íon pode ser adsorvido. (CHAVES et al., 2009). A quantidade de sítios, por sua vez, ocorre em função da natureza da superfície adsorvente e do seu pH.

A sorção de íons é um dos processos mais eficientes de tratamento de águas e águas residuárias, sendo empregados nas indústrias a fim de reduzir os seus efluentes e os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente (MOREIRA, 2008).

No desenvolvimento e na utilização dos modelos, faz-se necessário a caracterização dos processos de sorção dos íons pela superfície adsorvente e a obtenção dos parâmetros das equações que regem o movimento da água e dos poluentes no meio poroso (OLIVEIRA et al., 2010). Tais modelos são resultantes de soluções da equação do transporte de solutos no solo em relação ao avanço da interface entre o líquido deslocador e o deslocado, e têm como base, o fluxo de massa, a dispersão, a difusão e o retardamento dos solutos (ALCÂNTARA; CAMARGO, 2010).

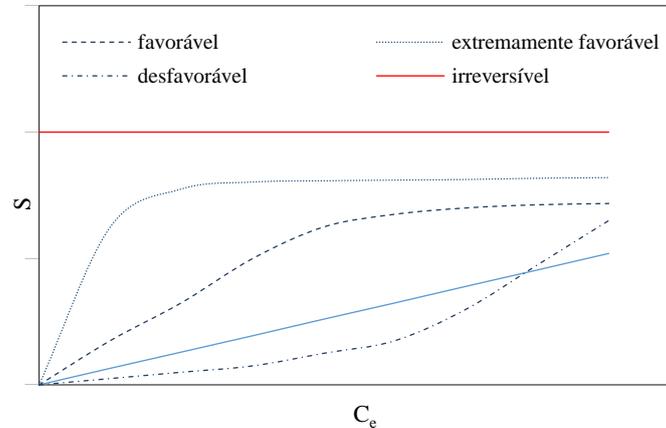
Segundo Melo et al. (2014) o equilíbrio de sorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nesse estágio o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (S) é determinada.

Uma das maneiras de se estudar o fenômeno da sorção, é a partir do uso das isotermas de sorção, as quais descrevem a relação entre a massa da substância adsorvida pela superfície sólida e a concentração da substância na solução de equilíbrio (CHAVES et al., 2009). Para uma determinada temperatura e massa de adsorvente, quando se adiciona soluções com diferentes concentrações iniciais de adsorvato, obtêm-se diferentes valores da concentração de equilíbrio. Os gráficos envolvendo a capacidade de adsorção S versus C_e obtidos a partir de dados experimentais são denominados de isotermas de sorção (COONEY, 1999).

No processo da sorção, o efeito da temperatura sobre o sistema, afeta principalmente a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das moléculas do adsorvato e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato. O aumento na temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. Desta forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção (KHATTRI; SINGH, 2000, JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004).

A Figura 3 apresenta as possíveis formas encontradas para as isotermas de sorção. Segundo Moreira (2008), para a isoterma linear verifica-se que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente (S) é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. A isoterma favorável indica que S é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, enquanto que a isoterma irreversível e a desfavorável que S independe de C_e na fase líquida e que S é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respectivamente. Para as isotermas favorável e extremamente favorável, verifica-se na Figura 3 que S atinge um patamar para altos valores de C_e , indicando que ocorre a saturação dos sítios de troca do adsorvente e o aumento da concentração do adsorvato na fase líquida.

Figura 3 – Formas possíveis de isotermas de adsorção.



Fonte: Do autor

Pelos resultados obtidos por Adhikarie Singh (2003) e Linhares (2009), no estudo de sorção de metais pesados em solo, os autores demonstram a ocorrência de duas fases nas isotermas de sorção. A fase inicial da isoterma corresponde à alta energia de ligação do adsorbato ao adsorvente e, na fase seguinte, altas quantidades do adsorbato foram retidas, apesar de a energia de retenção ser menor. Este comportamento é descrito pela porção linear da curva de adsorção, indicando que diferentes tipos de sítios de adsorção, responsáveis pela retenção dos metais ao solo.

Resultados semelhantes foram verificados por Paula, Almeida e Barbosa (1999), Pierangeli et al. (2009), Oliveira et al. (2010, 2014), Mattos et al. (2016). Esses autores verificaram que os modelos potenciais que descrevem a isoterma do tipo favorável se ajustaram melhor aos dados experimentais. Isso indica que o modelo linear é limitado para uma determinada faixa de concentração, sendo que, para concentrações elevadas, ocorrerá a saturação dos sítios de troca do adsorvente, perdendo assim, a linearidade da isoterma.

Ao aplicar modelagem com equações de isotermas, então a relação S versus C_e pode ser expressa na forma matemática, e a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode ser calculada experimentalmente (COONEY,

1999). Entre os modelos mais utilizados para se descrever a adsorção dos elementos, tem-se os de Langmuir, Freundlich, Sips, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson e Temkin (SHINZATO et al., 2009; ALVES, 2013; DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011; ALMEIDA, 2014; MELO et al., 2014, SONG et al., 2017).

Dentre os modelos matemáticos para descrever as isotermas de sorção dos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich (Sips) são os mais empregados, por prever a capacidade máxima de dessorção do material (modelo de Langmuir) e a capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais. Além disso, os referidos modelos apresentam dois parâmetros, o que torna fácil o ajuste dos parâmetros a sua utilização. (LINHARES et al., 2008; LIMA et al., 2012; SOUSA NETO et al., 2013, MATTOS et al., 2016).

De acordo com Nascimento e Fontes (2004) esses modelos, embora não esclareçam sobre os mecanismos químicos associados à adsorção, são aplicáveis para a adsorção de quaisquer íons pelo material adsorvente com a vantagem de fornecer informações que possam ser relacionadas às propriedades dos adsorventes.

A isoterma de Langmuir foi desenvolvida com a concepção de que existe um limite máximo na capacidade de adsorção com o aumento da concentração de soluto e que no equilíbrio, a quantidade do soluto adsorvido pelos sítios de troca é igual à quantidade dessorvida (PAULA; ALMEIDA; BARBOSA, 1999; MELO et al., 2014). Para o modelo da isoterma de Langmuir a concentração de soluto adsorvida aumenta linearmente com a concentração de soluto dissolvido, quando em baixas concentrações, e aproxima-se de um valor constante em altas concentrações (MARTINEZ; SILVA; PEREIRA, 2010).

A teoria de Langmuir se baseia nos seguintes pressupostos: existe um número definido de sítios; os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras; a adsorção ocorre em uma monocamada; superfície do adsorvente deve ser completamente uniforme do

ponto de vista energético e cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (CHAVES et al., 2008, ALMEIDA, 2014, MELO et al., 2014, FERREIRA; CARVALHO; LAURIA; 2017). Em soluções iônicas sua validade de uso prende-se mais ao fato de constituir uma boa equação empírica, do que atender as condições físicas predeterminadas (SODRÉ; LENZI; COSTA; 2001).

O modelo de Freundlich considera a não uniformidade das superfícies reais e, descreve bem a adsorção iônica dentro de certos limites de concentração, mas acima deles apresenta dificuldade em considerar a quantidade de íons presentes (SODRÉ; LENZI, COSTA, 2001, CHAVES et al., 2008). Este modelo de isoterma assume a existência de uma estrutura em multicamadas, que a adsorção do adsorvato ocorre sobre uma superfície heterogênea e prevê uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes (SHINZATO et al., 2009, ALMEIDA, 2014).

De acordo com Arias et al. (2006), o modelo de Freundlich pode ser utilizado para demonstrar a adsorção sobre sólidos com superfície heterogênea, mostrando-se frequentemente superior ao modelo de Langmuir para adsorção de cátions e ânions nos solos.

A isoterma de Sips é uma junção das isotermas de Langmuir e de Freundlich, por isso é conhecida também como isoterma de Langmuir-Freundlich (ALVES, 2013; ALMEIDA, 2014). Esse nome é derivado do comportamento limite dos dois modelos, ou seja, em concentrações baixas de adsorvato a isoterma tem um comportamento semelhante ao de uma isoterma de Freundlich e, em altas concentrações de adsorvato, prevê uma capacidade de adsorção em monocamadas, característica da isoterma de Langmuir.

A isoterma de Redlich-Peterson incorpora os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich dentro de uma equação simples, semelhante à de Sips (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011).

Segundo Melo et al. (2014), a isoterma de Temkin é representada por um modelo matemático simples que envolve apenas dois parâmetros, considerando as interações adsorvente-adsorvato e a distribuição uniforme de

energias de ligação (FOO; HAMEED, 2010). Desconsiderando as concentrações extremamente baixas ou extremamente elevadas, o modelo assume que o calor de adsorção das moléculas na camada tende a decrescer de forma linear e não logarítmica com o aumento da cobertura do adsorvente.

2.5 Cinética de sorção

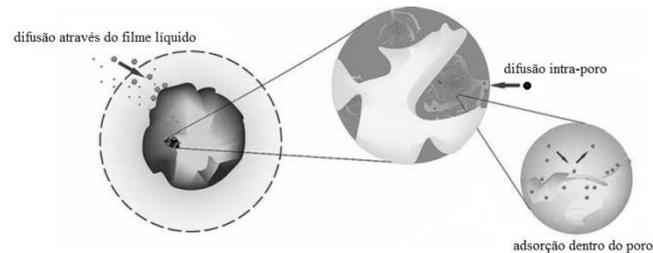
Segundo Vidal et al. (2014), a cinética de adsorção expressa a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo. Este processo envolve a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula.

Os estudos de cinética constituem o primeiro passo para compreender o processo de sorção (SILVA et al., 2014). Este processo descreve a velocidade de remoção do adsorvato da solução, que por sua vez controla o tempo de residência para acumulação do mesmo na interface sólido-líquido, permitindo, desta forma, prever a velocidade com que o adsorvato é removido da solução e o tempo para que ocorra o equilíbrio entre o adsorvato em solução e o adsorvido na superfície do material adsorvente (PETTER et al., 2016).

O tempo de contato é um parâmetro importante, porque este fator indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente numa determinada concentração inicial do adsorvato (VIDAL et al., 2014).

A cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos (Figura 4): transferência de massa de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula; difusão no poro, a qual é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros; difusão na superfície, a qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro (VIDAL et al., 2014).

Figura 4 – Etapas da cinética de adsorção.



Fonte: Adaptado de Vidal et al. (2014).

Em estudos de cinética de sorção, frequentemente, observa-se a diminuição da concentração do adsorvato na solução e o aumento da concentração no adsorvente, seguindo uma função exponencial (LAURIA, 2016). À medida que a concentração na solução decresce, a velocidade de sorção diminui e tende a se igualar à velocidade de dessorção. A partir dessa etapa, ocorre o equilíbrio e as concentrações nas duas fases tendem a se manter constantes (CARVALHO et al., 2013).

De forma similar às isotermas de sorção, o processo da cinética pode ser descrito por modelos matemáticos que possam apresentar um bom ajuste aos dados experimentais e que ofereçam perspectivas sobre os mecanismos de sorção. Os modelos cinéticos mais utilizados de acordo com a literatura são os de Pseudoprimeira ordem e Pseudosegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula (SILVA et al., 2014; VIDAL et al., 2014; FRANCO, 2015; FAGNANI et al., 2017; TOVAR; ORTIZ; VILLADIEGO, 2017).

2.6 Transporte de solutos em meios porosos

O meio poroso é constituído de partículas primárias que, podem se agrupar, formando os agregados. O espaço poroso formado entre os agregados e entre partículas grosseiras do meio poroso é constituído por canais naturais que podem ser comparados a um conjunto de tubos capilares (OLIVEIRA, 1999).

O transporte de solutos em meios porosos tem recebido atenção especial dos cientistas que trabalham com solos há vários anos e, atualmente nos

estudos com filtros empregados nas estações de tratamento de água residuárias e para fins de abastecimento, bem como nos sistemas de irrigação.

O transporte de qualquer soluto no meio poroso pode ser dividido em três componentes básicos: advecção, difusão e dispersão. Além disso, ao serem transportados através do meio poroso, os solutos reagem entre si e interagem com a fração sólida do meio, podendo ocorrer uma sucessão de processos físicos e químicos inter-relacionados. Essas interações envolvem características químicas, mineralógicas e físicas do meio poroso, que podem ser influenciadas por uma série de fatores (FERREIRA et al., 2006).

O transporte advectivo, também denominado, na literatura, fluxo de massa, refere-se ao movimento passivo do soluto com a água (OLIVEIRA, 1999). Segundo Ruiz et al. (2010), esse tipo de transporte se refere ao deslocamento do soluto juntamente com a água formando a solução, que ao se movimentar no meio poroso, leva consigo o soluto dissolvido em uma determinada concentração, portanto movendo-se na mesma velocidade. Neste caso, o transporte do soluto pode ser descrito por:

$$q_c = qC \quad (1)$$

em que: q_c = fluxo convectivo de soluto no meio poroso ($M L^{-2} T^{-1}$); q = fluxo da solução no meio poroso ($L T^{-1}$); C = concentração do soluto em solução ($M L^{-3}$).

No transporte advectivo de solutos que não interagem com o meio poroso, a frente de contaminação é abrupta e move-se a uma velocidade igual à velocidade linear média do fluido percolante, sem que seu pico de concentração seja alterado (DEMUELENAERE, 2004).

A água no estado líquido move-se quando houver diferenças de potenciais entre diferentes pontos de um sistema. Este movimento se dá no sentido do decréscimo do potencial. Darcy, em 1956, foi o primeiro pesquisador a estabelecer uma equação que possibilitou a quantificação do movimento da água em materiais porosos saturados, pela medida do volume

de água que fluía por unidade de tempo através de uma coluna preenchida com areia e submetida a uma diferença de potencial (OLIVEIRA, 1999). Portanto, a expressão matemática que descreve o fluxo de água no meio poroso é denominada de equação de Darcy, que pode ser descrita para o escoamento unidirecional, na seguinte forma:

$$q = -K \frac{\partial H}{\partial z} \quad (2)$$

em que: K = condutividade hidráulica do meio saturado ($L T^{-1}$); H = energia hidráulica (L); z = coordenada vertical entre os pontos no meio poroso entre os quais ocorre o fluxo de água (L).

A condutividade hidráulica expressa a facilidade com que um fluido escoar em um meio poroso. Portanto, a condutividade hidráulica é dependente da geometria do espaço poroso e das propriedades do fluido. As principais características do meio poroso que interferem na condutividade hidráulica são a distribuição de diâmetro e dos poros, a tortuosidade, a superfície específica e a porosidade, e as do fluido são a massa específica e a viscosidade dinâmica (OLIVEIRA, 1999).

O fluxo difusivo é um processo espontâneo resultante do movimento natural de moléculas e íons em solução e é proporcionado por gradientes de concentração. Segundo Oliveira (2015), o fluxo difusivo surge do movimento decorrente da agitação das moléculas de um fluido, promovendo assim o espalhamento das partículas do soluto dentro da massa fluída.

O fluxo por difusão pode ser descrito pela primeira lei de Fick, indicando que a massa de soluto que atravessa uma seção transversal em um determinado tempo, numa determinada direção, é proporcional ao gradiente de soluto nesta direção (VASCONCELOS, 2008), ou seja:

$$q_d = -D_d \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3)$$

em que: q_d = fluxo difusivo de soluto no solo ($M L^{-2} T^{-1}$); D_d = coeficiente de difusão molecular do soluto em solução no meio poroso ($L^2 T^{-1}$).

O coeficiente de difusão molecular do soluto no meio poroso é menor que o equivalente coeficiente de difusão em água pura. Segundo Wagenet e Rao (1990), essa diferença se deve à tortuosidade do meio poroso, que tem seu valor dependente do conteúdo de umidade do meio e independente da velocidade da água nos poros, da distribuição do soluto no meio poroso e dos efeitos do soluto sobre as propriedades do líquido. Portanto, o coeficiente de difusão molecular no solo é dado por

$$D_d = \tau D_o \quad (4)$$

em que: D_o = coeficiente de difusão do soluto em água pura ($L^2 T^{-1}$); τ = coeficiente que depende da tortuosidade do meio poroso, adimensional.

A difusão turbulenta, denominado de fluxo dispersivo, é análoga à difusão molecular, mas com origem no movimento turbulento dos fluidos no meio poroso. No fluxo dispersivo, os solutos transportados podem mover-se na direção das linhas de corrente ou perpendicular a essas, uns com velocidades maiores e outros com velocidades menores do que a velocidade de percolação. Como consequência, ocorre o espalhamento e a diluição da solução, o pico de concentração decresce, enquanto a frente de contaminação avança mais rapidamente (COSTA, 2002). Portanto, o transporte do soluto por dispersão ocorre como consequência das variações na velocidade nos poros do solo.

Em nível microscópico, há uma distribuição de velocidades nos poros, devido à resistência causada pelas superfícies sólidas do material poroso, bem como pelo avanço diferenciado da frente de molhamento. Esta distribuição proporciona a movimentação do soluto sob diferentes taxas, o que conduz a um processo de mistura, que é macroscopicamente semelhante à mistura provocada pelo processo de difusão (VANGENUCHTEN; WIERENGA, 1986; WALLACH et al., 1988a, b). Porém, ao contrário da difusão química,

que acontece mesmo sem fluxo, a dispersão ocorre somente com o movimento da solução deslocadora.

A expressão matemática empregada na quantificação do fluxo dispersivo unidirecional do soluto no meio poroso é semelhante à de Fick (LIMA; SOUZA; BARBOSA, 2015), ou seja:

$$q_h = -\alpha D_h \frac{\partial C}{\partial z} \quad (5)$$

em que: q_h = fluxo dispersivo do soluto no meio poroso ($M L^{-2} T^{-1}$); α = porosidade efetiva ($L^3 L^{-3}$); D_h = coeficiente de dispersão ($L^2 T^{-1}$).

O coeficiente de dispersão, por ser dependente da velocidade de deslocamento da solução no meio poroso, tem seu valor aumentando com o aumento da velocidade da solução no solo. Segundo alguns autores, essa relação pode ser assumida linear, porém, em função da tortuosidade do meio poroso essa relação pode ser expressa por:

$$D_h = \varepsilon v^\mu \quad (6)$$

em que: ε = dispersividade do meio poroso, parâmetro característico da estrutura do meio poroso (L), v = velocidade da solução no solo (LT^{-1}); μ = expoente que expressa o efeito da velocidade na dispersão do soluto no meio poroso.

A velocidade média macroscópica da água no meio poroso é dada por:

$$v = \frac{q}{\alpha} \quad (7)$$

No transporte dos solutos em meios porosos, existe uma tendência ao espalhamento macroscópico com relação à trajetória esperada de um fluxo unicamente advectivo, o que cria uma região de transição que se torna cada vez maior com o passar do tempo (FREEZE; CHERRY, 1979). O mecanismo

de transporte relacionado a esse fenômeno chama-se dispersão hidrodinâmica e é resultado da influência conjunta dos mecanismos microscópicos de dispersão mecânica e difusão molecular (THOMÉ; KNOP, 2006).

A dispersão mecânica é a mistura mecânica que ocorre devido à advecção e, segundo Bear (1972), à existência de variações tanto de magnitude quanto de direção da velocidade real de fluxo em pontos diferentes do fluido. Essa mistura é consequência da atuação de três mecanismos distintos. O primeiro mecanismo tem origem na rugosidade das paredes dos vazios onde a velocidade ao longo do contato entre líquido e grão é nula e alcança valor máximo em algum ponto interno do poro. O segundo mecanismo provoca alteração de velocidade pela diferença da dimensão dos poros. Em poros maiores, o fluido consegue desenvolver velocidades médias também maiores, uma vez que a distância entre sólidos rugosos é maior. O terceiro mecanismo diz respeito à alteração da velocidade em decorrência da variabilidade do tamanho dos possíveis trajetos a serem percorridos pelo fluido no solo devido à existência de tortuosidades, reentrâncias e interligações entre os canais (PAZ, 2015).

Portanto, dada à similaridade entre os fluxos difusivo e dispersivo, os coeficientes D_d e D_h são frequentemente considerados aditivos, e ao resultado dá-se o nome de coeficiente de dispersão hidrodinâmica (BEVEN et al., 1993; MERMOUND; GALLARD, 1994).

$$D = \frac{D_d}{\alpha} + D_h \quad (8)$$

em que: D = coeficiente de dispersão hidrodinâmica ($L^2 T^{-1}$).

Combinando as Equações 3 e 5, obtém-se a equação para o fluxo difusivo-dispersivo de solutos no meio poroso para o escoamento unidirecional, ou seja:

$$q_{dh} = - \left[D_d \frac{\partial C}{\partial z} + \alpha D_h \frac{\partial C}{\partial z} \right] = -\alpha D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (9)$$

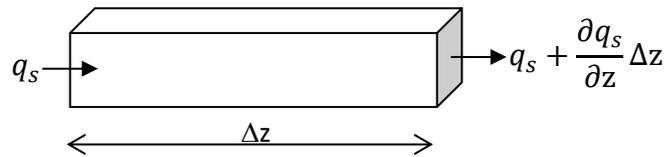
em que: q_{dh} = fluxo difusivo-dispersivo de solutos no meio poroso ($M L^{-2} T^{-1}$).

Portanto, a equação diferencial que expressa o transporte de solutos unidirecional envolvendo os fluxos advectivo, difusivo e dispersivo é dada por:

$$\frac{\partial q_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (q_c + q_d + q_h) = \frac{\partial}{\partial z} \left(-\alpha D \frac{\partial C}{\partial z} + qC \right) \quad (10)$$

Considerando o escoamento unidirecional no volume de controle de um meio poroso representado pela Figura 5, o balanço de massa do soluto é dado pela diferença entre o fluxo de entrada e saída na seção transversal $\Delta x \Delta y$ (PAZ, 2015), ou seja:

Figura 5 – Volume de controle infinitesimal.



Fonte: Do autor.

$$\frac{\partial m_s}{\partial t} = - \frac{\partial q_s}{\partial z} \Delta x \Delta y \Delta z \quad (11)$$

em que: m_s = massa de soluto (M); t = tempo de deslocamento do soluto ao longo do volume de controle (T); z = coordenada na direção do escoamento (L).

A Equação 11 pode ser descrita em termos da variação da concentração do soluto no volume de controle, ou seja:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = - \frac{\partial q_s}{\partial z} \quad (12)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z} \left(-\alpha D \frac{\partial C}{\partial z} + qC \right) \quad (13)$$

em que: C_s = concentração do soluto no meio poroso (ML^{-3}).

Considerando que a concentração do soluto que adentra ao volume de controle, parte será adsorvida à superfície das partículas e parte ficará em solução, ocupando os poros do meio, tem-se que:

$$C_s = \alpha C + \rho S \quad (14)$$

em que: C = concentração do soluto em solução no meio poroso (ML^{-3}); ρ = massa específica aparente do meio poroso ($M L^{-3}$); S = massa do soluto adsorvida pelo complexo de troca do meio poroso ($M M^{-1}$).

Combinando as Equações 13 e 14 tem-se a equação geral do transporte de solutos em meios porosos (BORGES JÚNIOR; FERREIRA, 2006), ou seja:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha C + \rho S) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha D \frac{\partial C}{\partial z} - qC \right) \quad (15)$$

Considerando que a massa do soluto adsorvida pelo complexo de troca do meio poroso possa ser descrita pela isoterma de sorção, para o equilíbrio linear de sorção e escoamento permanente de água no meio poroso saturado (α e q são constantes no tempo e no espaço), a Equação 15 reduz-se a (SOUZA ET AL., 2011; BASSO E KIANG, 2017; DJORDJEVICH; SAVOVIĆ, JANIĆIJEVIĆ, 2017):

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (16)$$

em que: R = fator de retardamento do meio poroso que expressa à reatividade do meio poroso na sorção do soluto pelo seu complexo de troca, retardando assim seu deslocamento em solução (SOTO et al., 2015; BASSO et al., 2017).

Analisando a Equação 16, é fácil perceber que, quando as interações entre o soluto e a fase sólida do solo são desprezíveis, R reduz-se ao valor unitário. Entretanto, além do movimento e da retenção no solo, os solutos também estão sujeitos à degradação química e microbiana, formação de um novo produto, volatilização e extração pelas plantas, processos esses que podem diminuir ou aumentar a concentração do produto no meio poroso. Dessa forma, percebe-se a importância do fator de retardamento e do coeficiente de dispersão hidrodinâmica para descrever o movimento de solutos no meio poroso.

O modelo físico de não equilíbrio considera duas regiões, ou seja, uma região em que a fase líquida é móvel e a outra em que o fluido fica estagnado, denominada de região imóvel (SOBOTKOVÁ et al., 2017). Na região móvel, é utilizada a equação advecção-dispersão e, a troca de soluto entre as duas regiões é modelada como um processo de primeira ordem, segundo a equação diferencial apresentada por van Genuchten (1981).

$$\alpha_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \alpha_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha_m D \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \alpha_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad (17)$$

em que: os índices “m” e “im” se referem as regiões móvel e imóvel, respectivamente.

2.7 Deslocamento miscível

O deslocamento de fluidos miscíveis é um processo que ocorre quando um fluido se mistura a outro e o desloca no meio poroso. Quando um fluido é deslocado por outro fluido em uma coluna preenchida com um material poroso, a interface entre o fluido deslocador e o deslocado perde nitidez ou definição à medida que o tempo transcorre, em razão da mistura entre eles. Esta mistura decorre da difusão de solutos de um fluido para outro e da dispersão, em virtude da diferença de velocidade de escoamento dentro de um

mesmo poro e de poros de diferentes dimensões (BORGES JÚNIOR; FERREIRA, 2005).

Castro et al. (2010), Oliveira et al. (2013) e Raulino et al. (2014) chamam a atenção no que se refere às diferenças na determinação dos parâmetros da sorção de solutos obtidos pelos ensaios de batelada e deslocamento miscível. No primeiro, tem-se uma limitação em função de se trabalhar com pequenos volumes de efluente, por não fornecer dados para dimensão exata dos sistemas contínuos de tratamento, além de se utilizar operações em estado estacionário.

No funcionamento prático dos processos de adsorção em larga escala, colunas de leito fixo de fluxo contínuo são frequentemente mais utilizadas (AKSU; GÖNEN, 2006). Esse tipo de sistema é uma das configurações mais eficazes para o tratamento de grandes volumes de efluentes e ciclos de adsorção-dessorção, permitindo um uso mais eficiente do adsorvente (SOUSA et al., 2007).

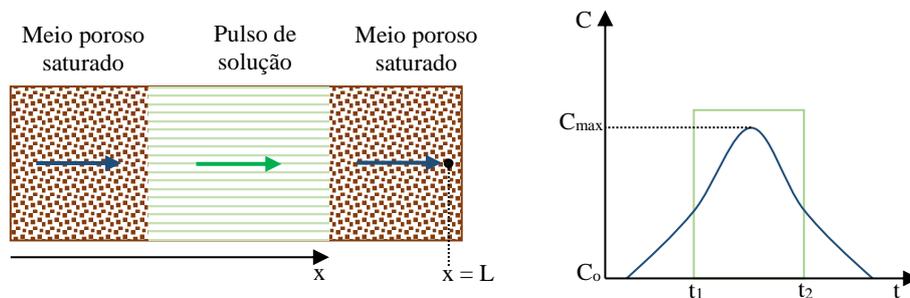
A forma mais direta para determinar os parâmetros da equação do transporte de solutos é a partir de experimentos utilizando colunas de leito fixo, em que uma solução é aplicada no topo da coluna e os valores de concentração do soluto são coletados na saída. A forma padrão de apresentação dos dados de concentração coletados na saída é chamada de curva de eluição obtida nos ensaios de deslocamento miscível (NIELSEN; BIGGAR, 1962).

A curva de eluição descreve o comportamento dinâmico de uma coluna de leito fixo, descrita em termos da concentração efluente/afluente versus tempo ou volume de líquido tratado (RAULINO et al., 2014).

Para a coluna de um meio poroso saturado esquematizado na Figura 6, na qual um pulso de solução se desloca ao longo da coordenada x em uma velocidade v . Se a solução deslocada for não miscível, para o ponto $x = L$, ter-se-á o gráfico da curva de eluição na forma retangular, em que no tempo t_1 a frente deslocadora atinge o referido ponto e, durante o intervalo $\Delta t = t_2 - t_1$ passará o pulso da solução deslocadora. Após o tempo t_2 , a concentração do

soluto deslocado será igual à do meio poroso saturado. Por outro lado, e a solução deslocadora for miscível, antes do tempo t_1 a concentração no ponto $x = L$, será maior do que a do meio poroso saturado devido ao processo da difusão na frente de contaminação. A concentração se eleva atingindo seu valor máximo (C_{max}), quando da passagem da frente de contaminação e depois diminui até retornar ao valor inicial (C_0). Portanto, a curva de eluição assume a forma de sino, com dois ramos sigmoidais, ou seja, de ascensão e de recessão da concentração (TIMM, REICHARDT, 2012, MARTINEZ, SILVA; PEREIRA, 2010; MATOS; MATOS, 2017).

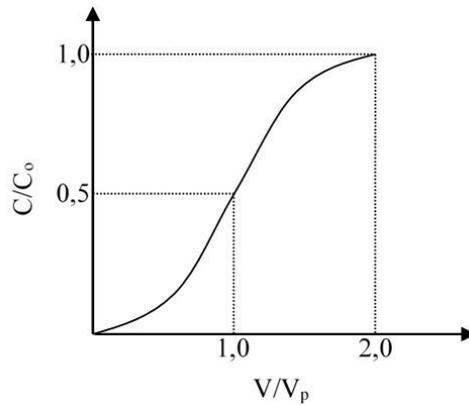
Figura 6 – Deslocamento não miscível e miscível da solução no meio poroso.



Fonte: Do autor.

Comumente, a curva de eluição é representada apenas pelo trecho ascensional, em que, ao passar um determinado volume de poros ($V/V_p = 2,0$) da solução deslocadora, a concentração efluente da coluna se iguala à da solução ($C/C_0 = 1,0$), como mostra a Figura 7. Este tipo de curva apresenta um formato sigmoidal, em que, a declividade da curva no ponto de inflexão permite a determinação do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (OLIVEIRA; CARVALHO; FERREIRA, 1999).

Figura 7 – Curva de eluição típica para um meio não reativo.

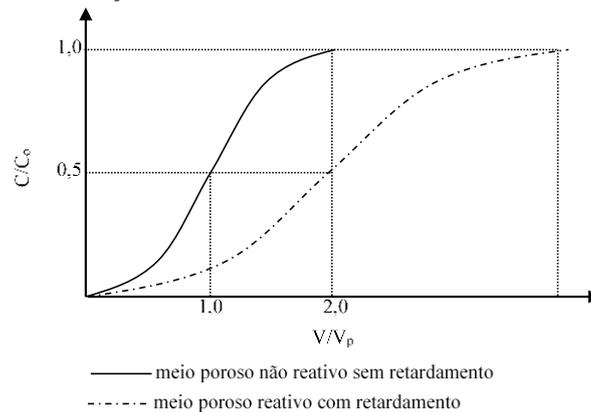


Fonte:Do autor

em que: C/C_0 – concentração relativa e V/V_p – número de volume de poros da solução que desloca no meio poroso.

Durante o fluxo, a transferência da massa do soluto da solução para a matriz sólida do meio poroso, onde fica retido, implica na redução da velocidade da frente de contaminação em relação à velocidade da solução deslocadora. Esse fenômeno pode ser visualizado na forma da curva de eluição, conforme ilustrado na Figura 8 (COSTA, 2002).

Figura 8 – Curva de eluição incluindo o efeito do retardamento da frente de contaminação.



Fonte:Do autor

A grandeza utilizada para avaliar essa capacidade de retenção do meio poroso é o fator de retardamento, que é uma característica própria do adsorvato em relação a um determinado soluto. Este inclui os processos de adsorção e precipitação, e pode variar de acordo com alguns fatores como a atividade do meio poroso, concentração inicial da substância na solução, concentração de outras substâncias presentes na solução, pH da solução, temperatura e velocidade de percolação, entre outros (FREEZE; CHERRY, 1979).

O fator de retardamento (R) é definido pela razão entre a velocidade do fluido percolante (v) e a velocidade da frente de contaminação (v_c), ou seja:

$$R = \frac{v}{v_c} \quad (18)$$

Portanto, o fator de retardamento representa a defasagem existente entre a velocidade de avanço do soluto e a velocidade de avanço da frente de molhamento da solução percolante, sendo a primeira menor quando há interação entre os solutos e os componentes da fase sólida do meio poroso (PEREIRA; CHANG; SOTO, 2011).

Com base na conservação da massa de uma coluna de um meio poroso de comprimento finito, o fator de retardamento pode ser representado mais corretamente pela área acima da curva de eluição (VAN GENUCHTEN; PARKER, 1984; AZEVEDO et al., 2005), ou seja:

$$R = N_p - \int_0^{N_p} \left(\frac{C}{C_0} \right) dN \quad (19)$$

em que: N_p é o número de volumes de poros (V/V_p) necessários para atingir o regime estacionário ($C/C_0 = 1,0$).

O deslocamento de fluídos miscíveis em meios porosos tem sido em geral, representado matematicamente por um sistema de equações diferenciais parciais não lineares, envolvendo o movimento da água no meio poroso e o

transporte de solutos (NÚÑEZ et al., 2017). O sucesso na aplicação dos modelos físico-matemáticos que descrevem o movimento e a concentração residente de solutos no meio poroso depende do grau de confiabilidade dos parâmetros de transporte envolvidos (SILVA et al., 2015). Os parâmetros como o fator de retardamento, coeficiente dispersivo-difusivo e de distribuição, os quais expressam a capacidade de um soluto em se mover no meio poroso, devem ser determinados com a melhor exatidão possível (VAN GENUTCHEN; WIERENGA, 1986).

Segundo Oliveira, Carvalho e Ferreira (1999) as mudanças de concentração do soluto com a posição e com o tempo são explicadas com o auxílio de modelos matemáticos, que resolvem a equação diferencial do transporte de solutos (Equação 16). Essa equação pode ser resolvida analiticamente para uma coluna semi-infinita, sujeita às condições inicial e de contorno previamente determinadas, ou numericamente empregando as técnicas numéricas dentre as quais se podem citar o das diferenças finitas elementos finitos, colocação, características e elemento de contorno (MARTINEZ; SILVA; PEREIRA, 2010).

As soluções analíticas comumente são as mais empregadas quando se pretende determinar a nível experimental os parâmetros da equação do transporte de solutos, a partir dos ensaios de deslocamento miscível em colunas de leito fixo. Alguns aplicativos foram desenvolvidos para tal finalidade, dentre os quais se pode citar o CXTFIT (TORIDE et al., 1995), Stanmod (ŠIMŮNEK et al., 1999), Hydrus-1D (ŠIMŮNEK et al., 2005), Disp (BORGES JÚNIO; FERREIRA, 2006), dentre outros. O Stanmod inclui uma versão atualizada do código CXTFIT.

Oliveira, Carvalho e Ferreira (1999) compararam cinco soluções analíticas, com o objetivo de se comparar os métodos de ajuste gráfico e a regressão não-linear na determinação do coeficiente de dispersão. Os autores empregaram três colunas de solo, através das quais se fez passar uma solução deslocadora de Cloreto de Cálcio e concluíram que as soluções analíticas descrevem com perfeição a curva de eluição, desde que o ajuste do coeficiente

de dispersão seja bem determinado. Neste trabalho os autores utilizaram o aplicativo CXTFIT.

Anami et al. (2008) avaliaram o deslocamento miscível de Nitrato e Fosfato proveniente de água residuária da suinocultura em colunas de solo e, verificaram que os parâmetros da equação de transportes ajustados pelo emprego do aplicativo CXTFIT proporcionaram uma alta correlação entre as curvas de eluição observadas experimentalmente e teórica.

Borges Júnior e Ferreira (2006) empregaram o aplicativo Disp, no qual estão implementadas quatro soluções analíticas da equação de transporte, com a finalidade de comparar os resultados com os obtidos pelo aplicativo CXTFIT. Com os resultados obtidos, os autores verificaram que não houve tendência superestimativa ou subestimativa, nos valores dos parâmetros obtidos com o Disp, em relação àqueles obtidos com o CXTFIT.

Souza et al. (2011) desenvolveram uma rotina computacional para a otimização dos seguintes parâmetros da equação do transporte de solutos em ambiente MATLAB 6.5. A rotina desenvolvida foi aplicada a dados experimentais de três ensaios de deslocamento miscível de K^+ em colunas preenchidas com solo. Pelos resultados obtidos pela rotina desenvolvida, os autores verificaram uma boa aderência dos ajustes do modelo teórico mostraram aos dados experimentais, semelhante aos obtidos pelo emprego do aplicativo Disp.

Oliveira et al. (2013) ajustaram os parâmetros da equação do transporte de solutos pelo aplicativo Stanmod, considerando as situações de equilíbrio instantâneo e de equilíbrio com um decaimento de primeira ordem. No estudo os autores avaliaram o deslocamento do Li em colunas de solo para as quais verificaram um bom ajuste das curvas de eluição teóricas em relação às experimentais.

Pinho e Miranda (2014) empregaram o aplicativo Hydrus-1D para prever o deslocamento miscível do K^+ , em colunas de solo. Pelos resultados obtidos verificaram que o modelo Hydrus-1D foi eficiente nas simulações de deslocamento do K^+ e da água, em relação aos dois de solo estudados.

Com o objetivo de estudar a mobilidade do Cd, Cu, Pb e Zn, em solos de três áreas de disposição de resíduos sólidos urbanos, Menezes et al. (2016) empregaram a metodologia do deslocamento miscível. Neste estudo, os autores utilizaram uma planilha eletrônica desenvolvida por Oliveira et al. (2010) para resolver a solução analítica da equação do transporte de solutos, proposta por Van Genuchten e Wierenga (1986). As curvas teóricas de eluição ajustadas apresentaram uma alta correlação às experimentais com coeficientes de determinação próximos de 1,0.

Lelis Neto et al. (2017) estudaram o deslocamento miscível do K^+ e NO_3^- em colunas de solo, em que os parâmetros de transporte foram ajustados pelo programa de computador DISP. Pelos resultados obtidos, os autores verificaram que os parâmetros de transporte mostraram efeitos positivos da adsorção e deslocamento de nitrato e íons de potássio presentes na vinhaça.

Com a finalidade de se estudar o potencial de poluição do resíduo gerado em sistemas de dessalinização de água, Oliveira et al. (2017) determinaram os parâmetros do transporte dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em colunas de solo, empregando o aplicativo Disp. Para os solos avaliados, foi possível verificar pelos parâmetros do transporte a potencialidade de contaminação das águas subterrâneas quando se utiliza dessas águas na irrigação.

Fioruzi et al. (2017) empregaram os modelos de separação cinética de um sítio e dois modelos cinéticos de deslocamento foram implementados no aplicativo Hydrus-1D para prever o transporte de nanopartículas em colunas de areia. O coeficiente de dispersão hidrodinâmica foi obtido ajustando a equação de dispersão de convecção clássica aos dados de avanço experimental, usando para tal, o código CXTFIT implementado no Stanmod. A eficiência dos modelos de um e dois sítios, indicaram que em ambos os modelos apresentados houve uma boa estimativa do transporte das nanopartículas no meio poroso.

Com a finalidade de se avaliar o deslocamento do Cloreto em coluna de solo de argila e argamassa, aplicando a equação de dispersão-advecção, Bourazanis; Psychogiou; Nikolaou (2017) empregaram o aplicativo Stanmod

na estimativa dos parâmetros de transporte de soluto. As comparações entre os resultados experimentais e calculados, empregando os parâmetros ajustados pelo Stanmod, foram satisfatórias. Resultados concordantes com os obtidos por Tiemeyer et al. (2017) no ajuste dos parâmetros da equação de transporte no deslocamento do Brometo de Potássio em colunas de solo, utilizando o modelo STANMOD.

Usando o aplicativo Hydrus-1D, os parâmetros otimizados da equação de transporte do pesticida Imidacloprid, foram simulados com sucesso no transporte em uma coluna multicamada imitando um perfil de solo (LEIVA et al., 2017). Resultados semelhantes foram obtidos por Rodríguez-Liébana, Mingorance e Peña (2018) no estudo da sorção e lixiviação do pesticida Thiacloprid, empregando o Stanmod.

De acordo com os resultados obtidos na literatura, pode-se afirmar que os diferentes aplicativos são importantes ferramentas para obtenção dos parâmetros de transportes de poluentes em meio poroso ficando a critério do pesquisador a escolha do tipo de aplicativo adotado.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Caracterização e preparo da alga marinha *Lithothamnium calcareum*

A *Lithothamnium calcareum* é uma alga vermelha da família Corallinaceae, cuja característica principal inclui a presença de Carbonato de Cálcio em suas paredes celulares, cuja composição química está apresentada na Tabela 1. Segundo Franco (2015), esta alga é um sedimento de origem orgânica que funciona como um biocatalizador natural.

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

Elemento	Unidade	Valores	Elemento	Unidade	Valores
F	mg L ⁻¹	840,00	Cu	mg L ⁻¹	3,80
As	mg L ⁻¹	4,00	Zr	mg L ⁻¹	5,10
Se	mg L ⁻¹	< 1,00	Fe	%	0,23
Sb	mg L ⁻¹	<1,00	K	mg L ⁻¹	0,05
Hg	µg L ⁻¹	<50,00	La	mg L ⁻¹	90,00
Cl	mg L ⁻¹	2029,00	Li	%	6,50
S	mg L ⁻¹	>5000,00	Mg	%	2,00
Ag	mg L ⁻¹	<1,00	Mo	mg L ⁻¹	0,02
Al	%	0,85	Na	%	<0,26
B	mg L ⁻¹	27,00	Ni	mg L ⁻¹	1,60
Ba	mg L ⁻¹	44,00	P	%	0,03
Be	mg L ⁻¹	<1,00	Pb	mg L ⁻¹	4,30
Bi	mg L ⁻¹	<10,00	Sc	mg L ⁻¹	<1,00
CaO	%	46,70	Sn	mg L ⁻¹	10,00
Ca	%	>10,00	Sr	mg L ⁻¹	1776,00
Cd	mg L ⁻¹	<1,00	Ti	%	0,02
Co	mg L ⁻¹	<3,00	Zn	mg L ⁻¹	7,00
Cr	mg L ⁻¹	4,80			

Fonte: Franco (2015).

Na forma granular apresenta estrutura muito porosa que lhe confere uma elevada superfície específica e, seu processamento na forma de pó muito

fino permite reação imediata no processo de sorção de íons metálicos devido ao seu elevado conteúdo mineral associado a uma estrutura porosa parcial.

A alga *Lithothamnium calcareum* empregada neste trabalho foi adquirida da empresa Algarea Mineração Ltda, localizada na cidade do Rio de Janeiro (RJ), Brasil (Figura 9). Todo material foi inicialmente preparado, passando em uma peneira de 0,5 mm de abertura para uniformizar a granulometria, utilizando apenas o material retido na peneira. Posteriormente, a alga foi lavada com água destilada e seca em uma estufa com circulação de ar a uma temperatura constante de 60 °C durante 24 h.

Figura 9 – Alga marinha *Lithothamnium calcareum*.



Fonte: Do autor

3.2 Tratamentos: térmico, químico e termoquímico

Visando desobstruir os poros existentes e aumentar a capacidade adsorptiva da *Lithothamnium calcareum*, utilizou-se neste trabalho a alga submetida aos tratamentos térmico, químico e termoquímico. No tratamento térmico foi adotada a metodologia descrita por Daneshvar et al. (2017), que consiste no acondicionamento de 100,0 g de alga em placa de Petri por um período de 24 h em estufa de ar seco a 100 °C. Posteriormente, todo material tratado foi arrefecido em temperatura ambiente com auxílio de um dessecador (Figura 10).

Figura 10 – Tratamento térmico da alga marinha *Lithothamnium calcareum*.



Fonte: Do autor

No tratamento químico a alga foi inserida em uma solução de ácido cítrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, atendendo a uma proporção de 100 mL da solução para cada 5,0 g de alga marinha (DANESHVAR et al., 2017). Todo material foi acondicionado em um béquer de 2000 mL e a mistura foi agitada em agitador magnético por 1 h. Após o tratamento químico, a alga foi lavada com água destilada e seca em uma estufa com circulação de ar a uma temperatura constante de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h para posteriormente ser utilizada nos ensaios de sorção (Figura 11).

Figura 11 – Tratamento químico da alga marinha *Lithothamnium calcareum*.



Fonte: Do autor

O tratamento termoquímico consistiu na aplicação de procedimentos de tratamento térmico e químico da alga supracitados. Para tal, foi realizado inicialmente o tratamento térmico conforme descrito anteriormente, seguido do tratamento químico.

3.3 Caracterização da alga marinha *Lithothamnium calcareum*

As amostras da alga marinha (natural e tratadas termicamente, quimicamente e termoquimicamente), foram enviadas para o Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (LNNA), pertencente a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) Instrumentação em São Carlos (SP), onde foram realizadas as seguintes caracterizações: microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raio X (DRX), área superficial específica (BET) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com a finalidade de se observar a morfologia da alga *Lithothamnium calcareum* foi realizado o ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O material a ser analisado foi fixado nos porta-amostras com auxílio de fita dupla-face de carbono e, em seguida, foram recobertas com Carbono, o que permite melhor contraste da imagem. Em seguida, as amostras foram visualizadas em um microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL-JSM 6510.

3.3.2 Difração de Raios X (DRX)

O ensaio de difração de Raios X foi utilizado na caracterização dos grupos funcionais presentes no estado cristalino da alga marinha *Lithothamnium calcareum*, responsáveis pelos sítios de troca, importantes na sorção de íons metálicos em sua superfície.

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Shimadzu®, modelo LabX XRD-6000, utilizando radiação Cu-K α de $\lambda=1,5406$ Å. Já as condições de análise foram θ -2 θ com 2 θ variando de 5 a 85°, velocidade de varredura contínua de 1° min⁻¹.

O tamanho de grânulo, ou seja, tamanho dos cristais organizados no retículo cristalino sólido foi determinado através da equação de Scherrer (20)

$$B(2\theta) = \frac{k\lambda}{D\cos(\theta)} \quad (20)$$

em que: $B(2\theta)$ = largura na metade da altura da linha de difração (rad), λ = comprimento de onda de radiação, D = diâmetro médio das partículas e k = constante de proporcionalidade no valor de 0,94 conforme DIAS et al. (2015).

3.3.3 Área Superficial Específica (BET)

Com o intuito de caracterizar a área superficial disponível para a sorção do Fe²⁺, foi realizada a sua determinação empregada à teoria de adsorção multimolecular descrita pelo método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (1938), conhecido pela sigla BET.

Esse ensaio foi realizado empregando o equipamento ASAP 2020 (Micrometrics). Inicialmente todo material sofreu um pré-tratamento das amostras em análise que constituiu na desgaseificação. Para tal, todo material foi aquecido a 80°C, até atingir a pressão de 10 μ m Hg. Esta etapa é de grande importância para liberar os gases adsorvidos na amostra e evitar erros de medida. A leitura foi feita a pressões relativas (P/P_0) predeterminadas pelo software ASAP 2020 (0,0500; 0,1125; 0,1750; 0,2375 e 0,3000) e o valor da área específica foi determinado por meio da isoterma de BET, que descreve a adsorção em multicamadas pela Equação 21.

$$V_A = \frac{V_m C_t P}{(P_0 - P)[1 + (C_t - 1)]P/P_0} \quad (21)$$

em que: V_A = quantidade de gás adsorvido (mL); V_m = capacidade de adsorção na monocamada (mL g⁻¹); P = pressão (mmHg); P_o = Pressão de saturação do gás; C_t = constante relacionada com o tamanho do poro.

3.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Visando investigar a composição química da alga marinha *Lithothamnium calcareum* submetida aos diferentes tratamentos (natural, térmico, químico e termoquímico), foi realizada a caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) descrita por Forato et al. (2010). Diante disso, as amostras foram analisadas pelo módulo ATR em um equipamento Bruker VERTEX FT-IR. Os resultados foram obtidos com 32 varreduras de 4000 a 400 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹.

3.4 Ensaios de adsorção

Com finalidade de se avaliar a sorção do íon Fe²⁺ nos sítios de troca da alga *Lithothamnium calcareum*, foram realizados os ensaios de cinética e de sorção em lotes. Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Qualidade de Água do Núcleo de Engenharia Ambiental e Sanitária, pertencente ao Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras (UFLA). Nesses ensaios empregou-se a alga na forma natural (sem tratamento) e a alga com os diferentes tratamentos (térmico, químico e termoquímico).

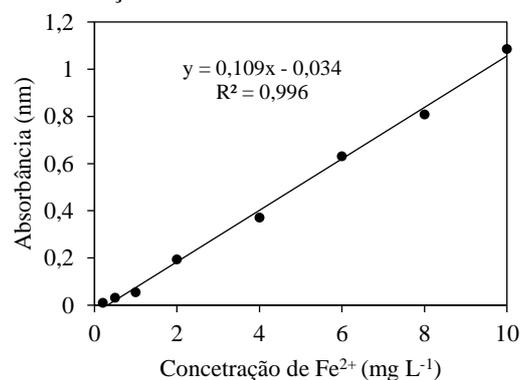
No preparo das soluções de Fe²⁺ utilizadas nos ensaios de sorção, empregou-se Sulfato de Ferro nas concentrações de 5, 10, 20, 50, 100, 250 e 500 mg L⁻¹ de Fe²⁺. Estas concentrações foram adotadas levando-se em consideração os estudos realizados por Franco (2015).

3.4.1 Cinética de sorção

Com a finalidade de se determinar o tempo mínimo para o equilíbrio do Fe^{2+} em solução com a alga *Lithothamnium calcareum*, foi realizado o ensaio da cinética de sorção. Os ensaios da cinética foram conduzidos conforme descrito por Franco (2015), em que as concentrações de Fe^{2+} na solução sobrenadante foram determinadas para os tempos de 2, 5, 10, 20, 60, 120 e 180 minutos de agitação em uma mesa agitadora com rotação de 60 rpm (OLIVEIRA et al., 2014). Para tal, foram adicionados 0,2 g de alga em Erlenmeyers de 125 mL contendo 15 mL de solução de Sulfato de Ferro na concentração de 5,0 mg de $\text{Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ (FRANCO, 2015). O ensaio foi realizado em triplicata para cada tempo analisado.

Após os tempos de agitação, foram coletadas as soluções sobrenadantes para a determinação da concentração de Fe^{2+} em suspensão pelo método da Fenantrolina (APHA, 1998). Para tal, foram adicionados 10 mL de Acetato de Amônio e 4,0 mL de solução de Fenantrolina. Em seguida, as amostras foram transferidas para uma cubeta de quartzo para o procedimento da leitura no espectrofotômetro a um comprimento de onda de 510 nm. Para a quantificação da concentração de Ferro nas amostras foi preparada uma curva de calibração utilizando Sulfato de Ferro nas concentrações entre 0,2 a 10 mg L^{-1} de Ferro (Figura 12).

Figura 12 – Curva de calibração de Ferro



Fonte: Do autor

As concentrações de Fe^{2+} adsorvidas na alga foram quantificadas pelo emprego da Equação 22:

$$S = (C_i - C_e) \frac{V}{m} \quad (22)$$

em que: S = concentração de Fe^{2+} na alga marinha (mg g^{-1}); C_i e C_e = concentração inicial e de equilíbrio de Fe^{2+} em solução (mg L^{-1}); m = massa de alga marinha (g) e V = volume da solução (L).

Com os resultados dos ensaios de cinética, foram ajustados os parâmetros dos modelos de Elovich, Pseudoprimeira ordem, Pseudosegunda ordem, Weber e Morris e Sigmoidal (Equações 23 a 27).

- modelo de Elovich: $S = \frac{\text{Ln}(abt)}{b}$ (23)

em que: S = quantidade do Fe^{2+} por quantidade de alga (mg kg^{-1}); a = taxa de adsorção inicial ($\text{mg kg}^{-1}\text{min}^{-1}$); b = constante de dessorção (mg kg^{-1}); t = tempo (min).

- modelo de Pseudoprimeira ordem: $S = S_e(1 - e^{-K_1 t})$ (24)

em que: K_1 = constante de velocidade (min^{-1}); S_e = quantidade de Fe^{2+} sorvido no equilíbrio (mg kg^{-1}).

- modelo de Pseudosegunda ordem: $S = \frac{K_2 S_e^2 t}{1 + K_2 S_e t}$ (25)

em que: K_2 = constante da taxa de adsorção de Pseudosegunda ordem ($\text{g kg}^{-1}\text{min}^{-1}$).

- modelo de Weber e Morris: $S = K_e \sqrt{t} + C$ (26)

em que: k_d = coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg kg}^{-1}\text{min}^{-0.5}$); C = uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg kg^{-1}).

$$\text{- modelo Sigmoidal: } S = a + \frac{b}{1 + e^{-\left[\frac{t-c}{a}\right]}} \quad (27)$$

em que: a , b , c e d = parâmetros de ajuste do modelo Sigmoidal.

Os parâmetros dos modelos de cinéticas foram ajustados empregando a rotina iterativa Solver da planilha eletrônica Excel®, de modo a minimizar a soma dos quadrados dos desvios entre os valores experimentais e estimados pelos modelos, do Fe^{2+} sorvido ao complexo de troca da alga *Lithothamnium calcareum*.

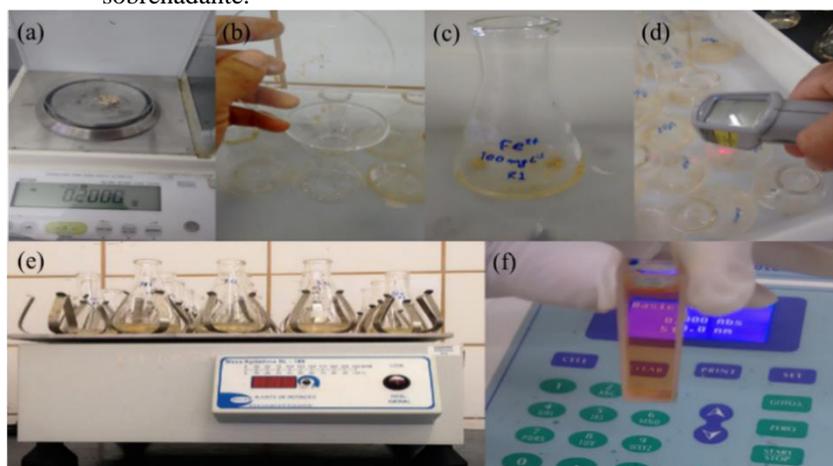
Os ajustes dos modelos de cinética de sorção, para todos os tratamentos, foram avaliados e ranqueados em função dos valores dos coeficientes de determinação (R^2) e a significância dos ajustes pela análise de variância. O modelo que apresentou o maior valor de R^2 foi utilizado na análise da cinética da sorção do Fe^{2+} pela alga na sua forma natural e tratada térmica, química e termoquimicamente, permitindo assim a determinação dos tempos de equilíbrio para a saturação do complexo de troca da alga marinha com Fe^{2+} em função da concentração inicial. Esses tempos foram utilizados para definir os tempos de equilíbrio nos ensaios de sorção.

3.4.2 Isoterma de adsorção

Nos ensaios de adsorção do íon Fe^{2+} na superfície alga *Lithothamnium calcareum*, empregou-se a metodologia do equilíbrio em lotes (batelada) descrito por Raulino et al. (2014) e Santos (2017). Para tal, as soluções de Fe^{2+} nas concentrações de 5, 10, 20, 50, 100, 250 e 500 mg L^{-1} foram adicionadas à massa de 0,2 g da alga marinha acondicionadas em Erlenmeyers de 125 mL de capacidade. Para tal, foi adicionado um volume da solução de 15 mL de Fe^{2+} . Os Erlenmeyers contendo a mistura solução-

alga foram agitados em uma mesa orbital na rotação de 60 rpm durante os tempos de ocorrência dos equilíbrios definidos nos ensaios da cinética de sorção. Também foi realizado um ensaio de isoterma com 180 minutos de agitação utilizando a alga *Lithothamnium calcareum* sem tratamento. Após a agitação, a solução sobrenadante foi coletada e as concentrações de equilíbrio do Fe^{2+} foram obtidas pelo método da fenantrolina conforme descrito no ensaio de cinética (APHA, 1998). Este ensaio foi realizado em triplicata para todos os tratamentos (Figura 13).

Figura 13 – Sequência do ensaio de adsorção de Ferro utilizando alga marinha *Lithothamnium calcareum*: (a) pesagem, (b) acondicionamento do adsorvente no béquer, (c) alga com solução de Fe^{2+} , (d) medição de temperatura, (e) agitação, (f) quantificação de Fe^{2+} na solução sobrenadante.



Fonte: Do autor

Durante os ensaios de cinética e da adsorção do Fe^{2+} , as temperaturas das soluções foram quantificadas empregando um termômetro de infravermelho e o pH das soluções sobrenadantes quantificadas empregando um pHmetro de bancada modelo Luca-2010.

A massa de Fe^{2+} adsorvido à superfície da alga foi obtida pela diferença entre as concentrações das soluções utilizadas neste ensaio e a de equilíbrio quantificada na solução sobrenadante empregando a Equação 20.

De posse dos resultados dos ensaios de sorção, foram ajustados os modelos das isotermas de sorção Linear, Freundlich, Langmuir, Sips, Redlich-Peterson, Temkin e Lorentz (Equações 28 a 34).

$$\text{- Linear: } S = K_d C_e \quad (28)$$

$$\text{- Freundlich: } S = K C_e^n \quad (29)$$

$$\text{- Langmuir: } S = C_{m\acute{a}x} \frac{B C_e}{1 + B C_e} \quad (30)$$

$$\text{- Sips: } S = C_{m\acute{a}x} \frac{(D C_e)^m}{1 + (D C_e)^m} \quad (31)$$

$$\text{- Redlich-Peterson: } S = C_{m\acute{a}x} \frac{E C_e}{1 + F C_e^m} \quad (32)$$

$$\text{- Temkin: } S = G + H \ln(C_e) \quad (33)$$

$$\text{- Lorentzian: } S = A + \frac{B}{\pi} \left\{ \operatorname{atan} \left[\left(\frac{C_e - C}{D} \right) + \frac{\pi}{2} \right] \right\} \quad (34)$$

em que: S = quantidade do Fe^{2+} por quantidade de alga (mg g^{-1}); K_d = coeficiente de partição do modelo Linear, ajustados para cada adsorvato a uma dada temperatura (mL g^{-1}); K e n = coeficiente de partição e expoente do modelo de Freundlich, ajustados para cada adsorvato a uma dada temperatura; B , D e E = coeficientes de equilíbrio ajustados para cada adsorvato a uma dada temperatura para os modelos de Langmuir, Sips e Redlich-Peterson, respectivamente (mL g^{-1}); m = grau de heterogeneidade do sistema; F = parâmetro de ajuste da isoterma de Redlich-Peterson; G = coeficiente da isoterma de Temkin que leva em consideração a constante universal dos gases, temperatura t a constante de Temkin em relação ao calor de sorção; H = parâmetro de ajuste da isoterma de Temkin; A , B , C e D = coeficiente da equação de Lorentzian; $C_{m\acute{a}x}$ = capacidade máxima de sorção pelo adsorvente ($\text{g de soluto por g de alga}$); C_e = concentração de equilíbrio do adsorvato em solução (mg L^{-1}).

Os parâmetros dos modelos das isotermas de sorção foram de ajustados empregando a rotina iterativa Solver da planilha eletrônica Excel®, de modo a minimizar a soma dos quadrados dos desvios entre os valores experimentais e estimados pelos modelos estudados.

Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção (VIDAL et al., 2014). Segundo Melo et al. (2014), um indicativo muito usado na avaliação do mecanismo de adsorção é o fator de separação (R_L), o qual emprega-se os parâmetros do modelo de Langmuir (Equação 35). Esse fator foi empregado para avaliar a preferência do íon Fe^{2+} no processo da sorção na superfície da alga *Lithothamnium calcareum*.

$$R_L = \frac{1}{1+BC_0} \quad (35)$$

Na maioria das situações de adsorção, o adsorvato prefere a fase sólida à líquida e a adsorção é dita favorável, $0 < R_L < 1$. Quando $R_L > 1$ há o indicativo de que o soluto prefere a fase líquida à sólida. E $R_L = 1$ corresponde a uma isoterma linear (ERDOGAN et al., 2005).

Os ajustes dos modelos das isotermas de sorção, para todos os tratamentos, foram avaliados e ranqueados em função dos valores dos coeficientes de determinação (R^2) e a significância dos ajustes pela análise de variância. O modelo que apresentou o maior valor de R^2 foi utilizado na análise da sorção do Fe^{2+} pela alga na sua forma natural e tratada térmica, química e termoquimicamente, permitindo assim a verificação do comportamento da sorção com relação aos tratamentos empregados.

O fator de retardamento descrito pela Equação 36, em que o segundo termo é obtido pelo produto do fator μ que depende das características físicas do meio poroso pela derivada primeira dos modelos de isotermas (TIEMEYER et al., 2017, PALMA; ZUQUETTE; ELIS, 2004), ou seja:

$$R = 1 + \mu \frac{dS}{dC_0} \quad (36)$$

em que: $\mu = \rho/\alpha$, sendo ρ e α = massa específica (g cm^{-3}) e porosidade total do meio poroso formado pela alga, respectivamente.

As massas específicas do meio poroso e das partículas da alga foram obtidas em triplicata pelos métodos da proveta e do picnômetro, respectivamente (TEIXEIRA et al., 2017). Para a determinação da massa específicas do meio poroso, empregou-se uma proveta de 100 mL, a qual foi preenchida com a alga seca previamente em estufa. A proveta foi preenchida com aproximadamente 35 mL de alga, contidos em béquer de 50 mL, deixando cair de uma só vez e em seguida, promoveu-se a compactação da alga batendo a proveta 10 vezes sobre lençol de borracha, com distância de queda de mais ou menos 10 cm. Essa operação foi repetida até que o nível da amostra ficasse nivelado com o traço do aferimento da proveta (EMBRAPA, 1997). Posteriormente, a proveta preenchida, foi pesada em balança de precisão e a massa específica obtida pela Equação 37.

$$\rho = \frac{(M_1 - M_2)}{V_{\text{proveta}}} \quad (37)$$

em que: ρ = massa específica do meio poroso formado pela alga (g cm^{-3}); M_1 = massa da proveta preenchida com a alga (g); M_2 = massa da proveta (g); V_{proveta} = volume da proveta 100 mL.

Na determinação da massa específica de partículas, inicialmente foram pesados de 2,0 g da alga previamente seca em estufa. A massa da alga foi transferida para um balão volumétrico aferido a 10 mL com o auxílio de um funil. Em seguida foi adicionado álcool etílico usando uma bureta até completar o volume do balão volumétrico, anotando-se em seguida o volume de álcool etílico gasto. Durante este procedimento, o balão foi agitado para

expulsar as bolhas de ar. O valor da massa específica de partículas foi obtido pela Equação 38.

$$\rho_p = \frac{m_a}{(V_T - V_u)} \quad (38)$$

em que: ρ_p = massa específica de partículas (g cm^{-3}); m_a = massa da alga seca (g); V_T = volume total aferido do balão (mL); V_u = volume de álcool utilizado para completar o balão com a amostra (mL).

De posse das massas específicas do meio poroso e de partículas, determinou-se a porosidade total (α), pelo emprego da Equação 39.

$$\alpha = 1 - \frac{\rho}{\rho_p} \quad (39)$$

Empregando os modelos de isotermas de sorção, foram determinados os valores dos fatores de retardamento (Equações 40 a 46), os quais foram comparados com os obtidos nos ensaios de deslocamento miscível (DANESHVAR et al., 2017; SONG et al., 2017; MATTOS et al., 2016; MELO et al., 2014; BASSO, 2010; ARÊAS, 2006; FREEZE; CHERRY, 1979).

$$\text{- Isoterma de sorção Linear: } R = 1 + \frac{\rho}{\alpha} \quad (40)$$

$$\text{- Isoterma de sorção de Freundlich: } R = 1 + \frac{\rho}{\alpha} K n C^{n-1} \quad (41)$$

$$\text{- Isoterma de sorção de Langmuir: } R = 1 + \frac{\rho}{\alpha} \frac{B C_{máx}}{(1 + B C_e)^2} \quad (42)$$

$$\text{- Isoterma de sorção de Sips: } R = 1 + \frac{\rho}{\alpha} \frac{C_{máx} m D^m C_e^{m-1}}{[1 + (D C_e)^m]^2} \quad (43)$$

$$\text{- Isoterma de Redlich-Peterson: } R = 1 + \frac{\rho}{\alpha} \frac{C_{máx} E [1 + F C_e^m (1-m)]}{[1 + (F C_e)^m]^2} \quad (44)$$

$$\text{- Isoterma de sorção de Temkin: } R = 1 + \frac{\rho H}{\alpha C_e} \quad (45)$$

$$\text{-Isoterma de Lorentzian: } R = 1 + \frac{\rho_{AB}}{\alpha \pi D} \left[\sec^2 \left(\frac{C_e - C}{D} \right) \right] \quad (46)$$

3.5 Adsorção em coluna de leito fixo

3.5.1 Montagem e preparo da coluna

No ensaio de deslocamento miscível da solução de Fe^{2+} foi empregada uma coluna de acrílico com 14,9 cm de altura e 4,58 cm de diâmetro, preenchida com a alga tratada termoquimicamente. Para evitar ocorrência de caminhos preferenciais no espaço entre as paredes da coluna e o meio poroso formado pela alga, fez-se o revestimento interno das paredes da coluna com colagem de areia de rio. A base da coluna foi revestida com tecido de morim com a finalidade de evitar a perda de material durante o ensaio de deslocamento miscível. O tecido foi fixado externamente à coluna com o auxílio de uma fita adesiva. O preenchimento da coluna foi feito colocando camadas uniformes de 2,0 cm de espessura da alga mediante a uma leve compactação, com um auxílio de um pistilo de cerâmica, em toda sua extensão (Figura 14).

Figura 14 – Preparo e preenchimento da coluna com alga marinha *Lithothamnium calcareum*.

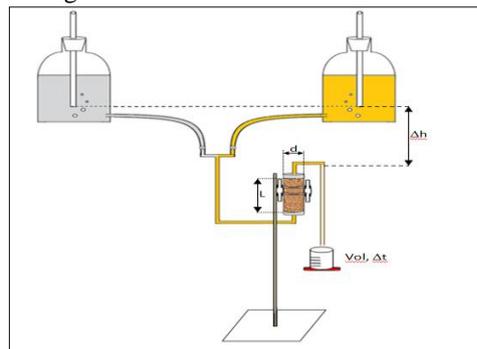


Fonte: Do autor

Após o preenchimento da coluna, foi fixado no topo e na sua base cap PVC contendo internamente fibra de vidro. Os caps continham orifícios na saída onde foram conectados tubos de silicone com 1,0 cm de diâmetro.

A coluna foi montada em um permeâmetro de carga hidráulica constante, composto de suporte metálico universal para prender a coluna de solo; dois frascos de Mariotte, sendo um contendo água deionizada e o outro com a solução deslocadora de Sulfato de Ferro na concentração de 500 mg L^{-1} de Fe^{2+} com alimentação em fluxo ascendente (Figura 15). Neste ensaio foram avaliadas cinco cargas hidráulicas (2, 4, 6, 8 e 10 cm), sendo coletadas alíquotas da solução eluente em frascos de vidro, cuja massa foi previamente medida em balança de precisão.

Figura 15 – Esquema do aparato para o ensaio de adsorção de Fe^{2+} em coluna de leito fixo com alga marinha *Lithothamnium calcareum*.



Fonte: Do autor

3.5.2 Condutividade hidráulica do meio poroso formado pela alga

Inicialmente, aplicou-se água deionizada para saturar a coluna e garantir a lixiviação dos íons possivelmente existentes no material. Durante o processo de lixiviação da coluna, fez-se a determinação do fluxo de água que atravessa a coluna do solo, do gradiente de potencial hidráulico, permitindo, assim, a determinação da condutividade hidráulica do meio saturado, empregando-se para tal a equação de Darcy (Equação 47).

$$q = K \frac{\Delta H}{L} \quad (47)$$

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

O fluxo foi quantificado pelo volume de água deslocado na coluna, por unidade de seção transversal e tempo de coleta (Equação 48). O volume de água coletada foi quantificado pela diferença das massas dos frascos contendo a água e das taras dos frascos, levando-se em consideração a massa específica da água, ou seja:

$$q = \frac{(M_3 - M_4)}{\rho_a A t} \quad (48)$$

em que: M_2 = massa do frasco com a água coletada (g); M_3 = massa do frasco (g); ρ_a = massa específica da água de $1,0 \text{ g cm}^{-3}$; A = seção transversal da coluna (cm^2); t = tempo de coleta (h).

Para cada carga hidráulica foram realizadas 10 determinações do fluxo e, as médias foram plotadas em um gráfico em função do gradiente de potencial ($\Delta H/L$). A condutividade hidráulica do meio poroso foi obtida pelo coeficiente angular do modelo linear ajustado. O valor da condutividade hidráulica obtido foi corrigido para a temperatura de 20° C , levando-se em consideração os valores das viscosidades dinâmicas da água na temperatura de 20° C e a média das temperaturas dos ensaios quantificadas com o auxílio de um termômetro de infravermelho (Equação 49).

$$K_{20} = K_T \frac{\mu_{20}}{\mu_T} \quad (49)$$

em que: K_{20} e K_T = condutividades hidráulicas para as temperaturas de 20° C e média dos ensaios T, respectivamente (cm h^{-1}); μ_{20} e μ_T = viscosidades dinâmicas da água para as temperaturas de 20° C e média dos ensaios, respectivamente ($\text{gcm}^{-1}\text{s}^{-1}$) (Equação 50).

$$\mu_T = \frac{0,0178}{1+0,033T+0,0002T^2} \quad (50)$$

O valor da condutividade hidráulica corrigida para a temperatura de 20° C foi empregado para classificar o meio poroso quanto à sua capacidade de escoamento (Tabela 2).

Tabela 2 – Classificação da condutividade hidráulica para a temperatura de 20 °C.

Classificação	K_{20} (cm h^{-1})
Muito lenta	< 0,125
Lenta	0,125 – 0,5
Moderadamente lenta	0,5 – 2,0
Moderada	2,0 – 6,25
Rápida	12,5 – 25,0
Muito rápida	> 25,0

Fonte: Do autor

3.5.3 Ensaio de deslocamento miscível

Após a lixiviação da coluna preenchida com a alga, foi aplicada a solução deslocadora de Sulfato de Ferro, coletando-se as alíquotas de aproximadamente 12 mL da solução eluente com o auxílio de frascos graduados, correspondendo a 0,1 do volume total de poros. Neste ensaio, utilizaram-se as mesmas cargas hidráulicas empregadas na determinação da condutividade hidráulica do meio poroso saturado.

Para a determinação precisa do volume das alíquotas coletadas, determinou-se a massa da solução coletada com auxílio de balança de precisão

e, posteriormente, foi realizada a conversão de massa para volume, considerando a massa específica da solução igual $1,0 \text{ g cm}^{-3}$.

As alíquotas das soluções eluentes coletadas nos ensaios de deslocamento miscível foram armazenadas em recipientes de vidro âmbar com tampas, para posterior determinação da concentração do Fe^{2+} , que por sua vez foram obtidas pelo método da Fenantrolina conforme descrita no APHA (1998).

Os resultados obtidos nos ensaios de deslocamento miscível foram empregados para a obtenção das curvas de eluição, a qual representa a concentração relativa da solução eluente (C/C_0) em função do número total de poros da solução deslocada (Equação 51), sendo C_0 a concentração da solução deslocadora de Sulfato de Ferro de 500 mg L^{-1} de Fe^{2+} .

$$N_p = \frac{1}{\alpha V_c} \sum_{i=1}^n V_i \quad (51)$$

em que: N_p = número total de poros da solução deslocadora; α = porosidade total do meio poroso; V_c = volume da coluna do meio poroso formado pela alga (cm^3); V_i = volume da solução eluente para os frascos variando de $i = 1$ a n .

Os tempos acumulados de coleta das soluções eluentes foram determinados conforme segue:

$$t = \frac{vA}{V_c N_p} \quad (52)$$

em que: v = velocidade média do escoamento da solução no meio poroso (cm h^{-1}), obtida por $v = q / \alpha$.

Com os resultados das curvas de eluição, foram ajustadas as soluções analíticas da equação do transporte obtidas por Van Genuchten e Wierenga (1986) sujeitas às seguintes condições inicial e de contorno:

- Para $t=0$; $0 \leq z \leq L$; $C(x) = 0$;
- para $t \geq 0$; $z = 0$; $C = C_0$;
- para $t \geq 0$; $z = L$; $C = C(t)$;
- para $t \rightarrow \infty$; $z = L$; $C \rightarrow C_0$.

As soluções analíticas empregadas neste trabalho foram:

- Solução analítica da equação de transporte para os fluxos massa e difusivo-dispersivo (modelo A0):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{RL-vt}{\sqrt{4DRt}} \right) - \left(1 + \frac{vL}{D} + \frac{v^2t}{DR} \right) e^{\left(\frac{vL}{D} \right)} \operatorname{erfc} \left(\frac{RL+vt}{\sqrt{4DRt}} \right) \right] + \sqrt{\frac{v^2t}{\pi DR}} e^{\left[-\frac{(RL-vt)^2}{4DRt} \right]} \quad (53)$$

- Solução analítica da equação de transporte negligenciando o fluxo difusivo (modelo A1):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{RL-vt}{\sqrt{4DRt}} \right] \quad (54)$$

em que: C = concentração do soluto para qualquer tempo t (mg L^{-1}); C_0 = concentração inicial da solução (mg L^{-1}); R = fator de retardamento; L = comprimento da coluna (cm); t = tempo de coleta da alíquota da solução deslocadora (h); D = coeficiente de dispersão hidrodinâmica (cm h^{-1}); v = velocidade média da solução deslocadora na coluna de solo (cm h^{-1}); erfc = função erro complementar.

Para os ajustes dos parâmetros R e D foi desenvolvida uma planilha eletrônica no Excel[®]. A planilha eletrônica Excel[®] possui a ferramenta solver que utiliza o código de otimização não linear de gradiente reduzido genérico. O sistema emprega o processo iterativo utilizando a pesquisa unidimensional por meio de uma variação do método de Newton. Utilizando essa ferramenta, ajustaram-se os parâmetros da equação do transporte de solutos em meios

porosos, de modo a minimizar a soma de quadrados dos desvios entre a concentração relativa observada e estimada pelas soluções analíticas da equação do transporte.

Os resultados dos ajustes foram comparados com os obtidos pelos softwares Stanmod (ŠIMŮNEK et al., 1999) e Disp (BORGES JÚNIOR, FERREIRA, 2006). Para tal, foram calculados os erros relativos médios entre as concentrações relativas obtidas pela planilha desenvolvida e pelo Disp e Stanmod, empregando a seguinte equação:

$$ERM = \frac{100}{n} \sum \left(\frac{\left| \left(\frac{C}{C_o} \right)_a - \left(\frac{C}{C_o} \right)_o \right|}{\left(\frac{C}{C_o} \right)_o} \right) \quad (55)$$

em que: ERM = erro relativo médio; $(C/C_o)_a$ e $(C/C_o)_o$ = concentrações relativas obtidas pelo ajuste e observadas, respectivamente; n = número de dados observados.

De posse dos ajustes dos parâmetros das soluções analíticas da equação do transporte de solutos, determinou-se o número de Peclet (Pe), o qual permite a análise da predominância dos fluxos difusivo e dispersivo (Equação 56).

$$Pe = \frac{vL}{D} \quad (56)$$

em que: Pe = número de Peclet; L= comprimento da coluna de solo (cm); D = coeficiente de dispersão hidrodinâmica (cm h⁻¹).

Quando $Pe < 0,01$ há o predomínio de fluxo difusivo e para $Pe \geq 50$, há predomínio do fluxo dispersivo (KORF et al., 2008). No intervalo entre esses limites ocorrem simultaneamente os fluxos difusivo e dispersivo.

Com os valores ajustados do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D) e da velocidade média da solução deslocadora na coluna (v), ajustaram-se os parâmetros da Equação 57, a qual descreve a influência do processo

difusivo-dispersivo do coeficiente de difusão do soluto no meio poroso e da dispersividade do meio.

$$D = D_o + \varepsilon v^n \quad (57)$$

em que: D_o = coeficiente de difusão do soluto no meio poroso (cm h^{-1}); ε = dispersividade do meio poroso; v = velocidade média de escoamento da solução no meio poroso (cm h^{-1}); n = expoente que depende da geometria do meio poroso.

3.5.4 Balanço de Massa

O balanço de massa refere-se ao cálculo das quantidades de soluto aplicada, retida e efluente, em uma determinada coluna de deslocamento miscível (BORGES JÚNIOR; FERREIRA, 2006). O balanço de massa pode ser descrito pela Equação 58.

$$M_s = M_d + M_a \quad (58)$$

em que: M_s = massa de soluto aplicada; M_d = massa de soluto lixiviada ou recuperada abaixo da coluna de deslocamento miscível, respectivamente; M_a = massa de soluto adsorvida ao material empregado no preenchimento da coluna de deslocamento miscível.

Segundo Shackelford (1994), a massa de soluto M_a adsorvida pode ser obtida pela área acima da curva de eluição, considerando as soluções analíticas da equação do transporte de solutos (Figura 16). Para tal, as massas M_s e M_d podem ser obtidas por (BORGES JÚNIOR; FERREIRA, 2006):

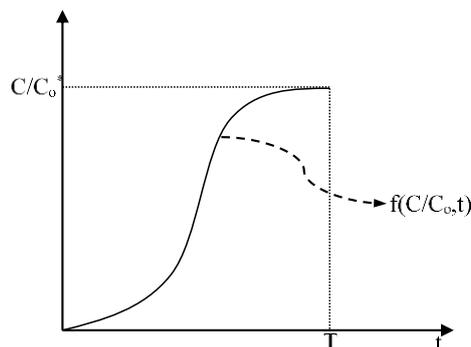
$$M_s = qAC_o \int_0^T \left(\frac{c}{c_o}\right)^* dt \quad (59)$$

$$M_d = qAC_o \int_0^T f\left(\frac{c}{c_o}, t\right) dt \quad (60)$$

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

Pela Figura 16 verifica-se que as integrais das Equações 59 e 60 representam as áreas abaixo da concentração relativa $(C/C_o)^*$ e da função $f(C/C_o, t)$, respectivamente (VAN GENUCHTEN; PARKER, 1984; SCHACKELFORD, 1994, 1995).

Figura 16 – Curva típica de eluição em função do tempo de aplicação da solução deslocadora.



Fonte: Do autor

A Equação 60 declara que a massa de soluto aplicada menos a quantidade que deixa a coluna, deve estar adsorvida até a profundidade limitada pela coluna. Portanto, a massa M_a pode ser obtida fazendo (AZEVEDO et al., 2005):

$$M_a = qAC_o \left[\int_0^T \left[\left(\frac{C}{C_o} \right)^* - f \left(\frac{C}{C_o}, t \right) \right] dt \right] \quad (61)$$

As integrais das Equações 59 a 61, quando se utilizam das soluções analíticas da equação do transporte de solutos para os modelos A0 e A1 não

são de fácil resolução, as quais deverão ser resolvidas numericamente. Com a finalidade de facilitar a integração numérica, foram ajustados aos dados das curvas de eluição experimentais alguns modelos analíticos empregando para tal o aplicativo Curve Expert Pro® versão demonstrativa¹

O aplicativo possui os modelos sigmoidais de Gompertz, Logístico, Ratkowsky, Richards, Morgan-Mercer-Flodin (MMF) e de Weibull (UEDA, 2003; FLORENTINO; BISCARO; PASSOS, 2010; DEMUNER, 2016), os quais foram ajustados à curva de eluição experimental.

Os modelos de Gompertz, Logístico, Ratkowsky, Richards, MMF e de Weibull e suas derivadas primeiras empregadas na análise do comportamento de recuperação da massa do soluto aplicada na coluna de deslocamento miscível estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Modelos sigmoidais e suas derivadas primeira.

Modelo	$f(C/C_o, t)$	Derivada primeira
Gompertz	$\frac{C}{C_o} = ae^{-e(C_o-ct)}$	$\frac{d}{dt} \left(\frac{C}{C_o} \right) = ace^{[-e^{(b-ct)} + (b-ct)]}$
Logístico	$\frac{C}{C_o} = \frac{a}{1+be^{-ct}}$	$\frac{d}{dt} \left(\frac{C}{C_o} \right) = \frac{abce^{-ct}}{(1+be^{-ct})^2}$
MMF	$\frac{C}{C_o} = \frac{ab+ct^d}{b+t^d}$	$\frac{d}{dt} \left(\frac{C}{C_o} \right) = \frac{bcdt^{(d-1)} - abdt^{(d-1)}}{(b+t^d)^2}$
Ratkowsky	$\frac{C}{C_o} = \frac{a}{b+e^{b-ct}}$	$\frac{d}{dt} \left(\frac{C}{C_o} \right) = \frac{ace^{(b-ct)}}{(1+e^{b-ct})^2}$
Richards	$\frac{C}{C_o} = \frac{a}{(1+be^{-ct})^{1/d}}$	$\frac{d}{dt} \left(\frac{C}{C_o} \right) = \frac{ace^{(b-ct)}[1+e^{(b-ct)}]^{-(1+d)/d}}{d}$
Weibull	$\frac{C}{C_o} = a - be^{-ct^d}$	$\frac{d}{dt} \left(\frac{C}{C_o} \right) = bcde^{(-ct^d)}t^{d-1}$

a, b, c, d parâmetros de ajuste dos modelos sigmoidais.

Fonte: Do autor

¹ Aplicativo disponível em <<https://www.curveexpert.net/download/>>.

Os modelos sigmoidais apresentados na Tabela 3, não possuem integração direta. Portanto, as áreas abaixo da curva de eluição descritas pelos modelos sigmoidais, foram obtidas por integração numérica empregando a regra 1/3 de Simpson Repetida. Para tal, aplicou-se a regra de Simpson repetidas vezes no intervalo $[a, b] = [t_0, t_m]$, com os pontos t_0, t_1, \dots, t_m igualmente espaçados, sendo:

$$h = t_{i+1} - t_i \quad (62)$$

Uma condição necessária é que o número total de intervalos (m) seja par, pois cada parábola utiliza três pontos consecutivos e para cada par de intervalos, tem-se que:

$$\int_{t_{2k-2}}^{t_{2k}} f(t) dt = \frac{h}{3} [f(t_{2k-2}) + 4f(t_{2k-1}) + f(t_{2k})] \quad (63)$$

Assim, a integral empregando a fórmula de 1/3 de Simpson repetida fica:

$$I = \frac{\Delta t}{3} \left[t_0 + 2 \sum_{i=2}^{n-2} t_i + 4 \sum_{j=1}^{n-1} t_j + t_n \right] \quad (64)$$

para $i = 2, 4, 6, 8 \dots; n-2$ e $j = 1, 3, 5, 7 \dots; n-1$.

Para os cálculos das integrais das Equações 58 a 60, empregando a regra 1/3 de Simpson Repetida, foi desenvolvida uma rotina computacional no Scilab6.0² (Anexo), adotando mil repetições para este cálculo.

² Scilab disponível em <<https://www.scilab.org/en/download/6.0.1>>.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

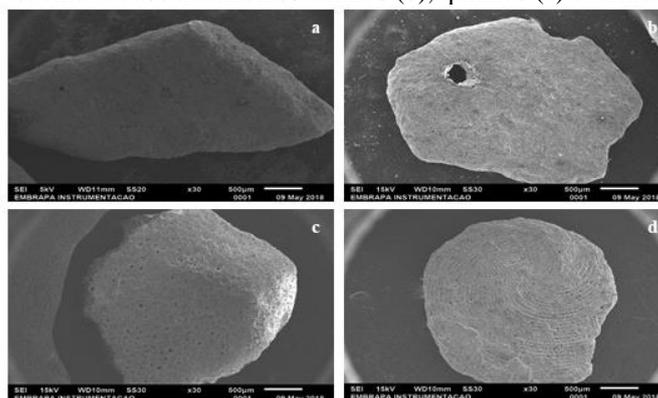
4.1 Caracterização da alga marinha *Lithothamnium calcareum*

4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

Nas Figura 17 a 19 estão apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as algas marinhas sem tratamento (a) e submetida ao tratamento térmico (b), químico (c) e termoquímico (d). Analisando a Figura 17 nota-se a ocorrência de superfície irregular em todas as amostras, no entanto as amostras da alga sem tratamento e submetida ao tratamento térmico apresentam maior protuberância. Já na alga tratada quimicamente e termoquimicamente constatou-se o surgimento de cavidades.

Zhu et al. (2014) descreveram a alga *Lithothamnium calcareum* como material de estrutura irregular e sem poros. Veneu et al. (2017) também constataram superfície irregular, com predominância de diferentes tamanhos de cavidades, com medidas entre 7,1 a 9,5 μm e pequenos fragmentos dentro e ao redor das amostras alga marinha *Lithothamnium calcareum*.

Figura 17 – Microscopia eletrônica de varredura com magnitude de 30x em amostras de alga marinha *Lithothamnium calcareum* sem tratamento (a) e submetida aos tratamentos térmico (b), químico (c) e termoquímico (d).

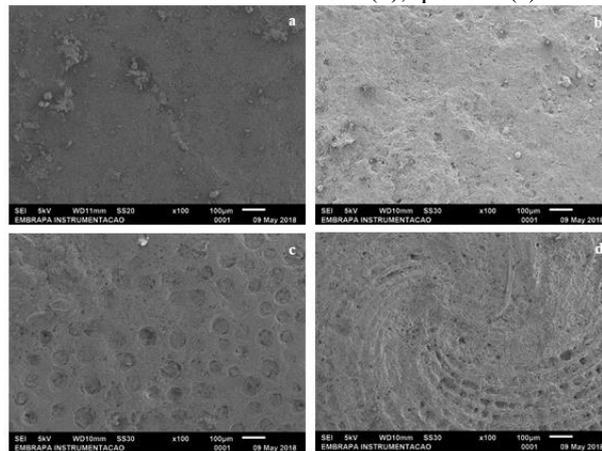


Fonte: Do autor

Analisando os MEVs em imagens ampliadas nas Figuras 18 e 19 verifica-se que, além de cavidades expostas nas algas submetidas aos

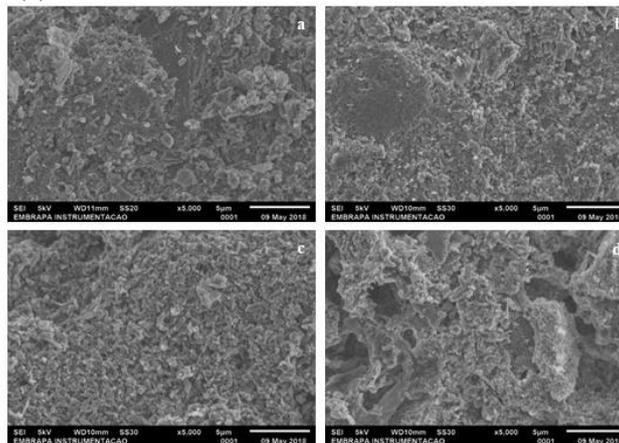
tratamentos químico e termoquímico, observa-se maior irregularidade na superfície em relação à alga sem tratamento e tratada termicamente. Isso indica evidências de que o ácido cítrico removeu a camada externa da alga marinha deixando suas cavidades expostas.

Figura 18 – Microscopia eletrônica de varredura com magnitude de 100x em amostras de alga marinha *Lithothamnium calcareum* sem tratamento (a) e submetida aos tratamentos térmico (b), químico (c) e termoquímico (d).



Fonte: Do autor

Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura com magnitude de 5000x em amostras de alga marinha *Lithothamnium calcareum* sem tratamento (a) e submetida aos tratamentos térmico (b), químico (c) e termoquímico (d).



Fonte: Do autor

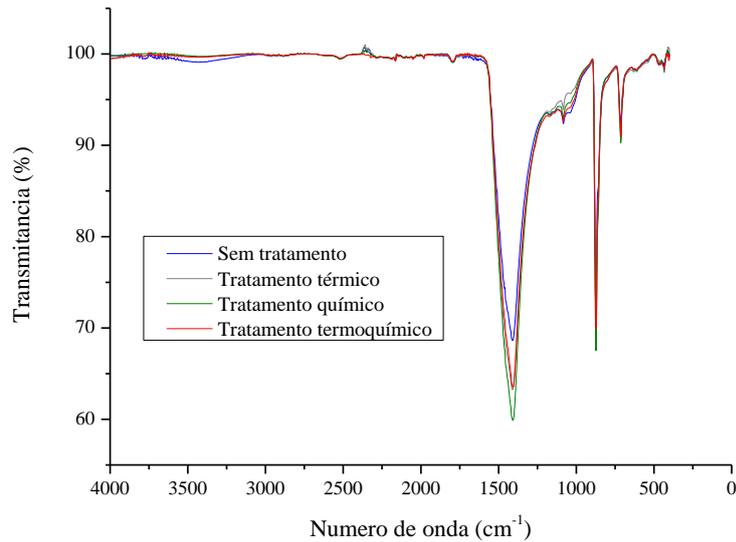
De acordo com Krayesky-Self et al. (2016), as cavidades presentes na alga são referentes aos conceptáculos reprodutivos da mesma que se formam em camadas sobrepostas. Os mesmos autores relataram que alguns desses conceptáculos alojam cristais de Aragonita. Nas imagens deste estudo não foi possível identificar a presença desses fragmentos nas cavidades ou em seu entorno. A não identificação dos cristais de Aragonita pode estar relacionada ao fato desse cristal ter sido removido pelos tratamentos em que a alga foi submetida. Outra explicação para isso é que os cristais de Aragonita estejam provavelmente aprisionados em poros existentes nas camadas inferiores impossibilitando sua identificação.

4.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 20 estão apresentados os espectros de infravermelho com transformada do Fourier da alga marinha *Lithothamnium calcareum* em sua forma natural e submetida aos tratamentos térmico, químico e termoquímico. A alga marinha natural apresentou em média as bandas de absorção em 425,87; 574,88; 708,50; 869,04; 1080,54; 1785,19; 2157,23 e 2517,73 cm^{-1} (Figura 19a). Esses espectros são semelhantes com os do padrão de Carbonato de Cálcio Aldrich 99% P.A descrito por Silva et al. (2010), em que foram apresentadas as bandas de absorção em 708, 856, 1078 1492, 1786, 2515 e 3448 cm^{-1} .

Constatou-se também que as bandas de absorção para a alga marinha submetida aos tratamentos térmico, químico e termoquímico apresentaram valores semelhantes (Figura 20). Isto indica que os tratamentos não afetaram na composição química da alga marinha.

Figura 20 – Espectro de infravermelho na alga marinha *Lithothamnium calcareum* sem tratamento e submetida aos tratamentos térmico, químico e termoquímico.



Fonte: Do autor

Uma provável explicação para isso é que os tratamentos ao qual a alga foi submetida foram brandos, uma vez que no tratamento térmico a alga foi submetida a uma temperatura de 100 °C. Já no tratamento químico a alga marinha foi mantida em contato em solução de ácido cítrico a 0,01 Mol L⁻¹ por um período de 1,0 h, entretanto, isso pode ter sido suficiente para promover abertura de novos poros e para o aumento da área superficial na alga marinha.

4.1.3 Difração de Raios X

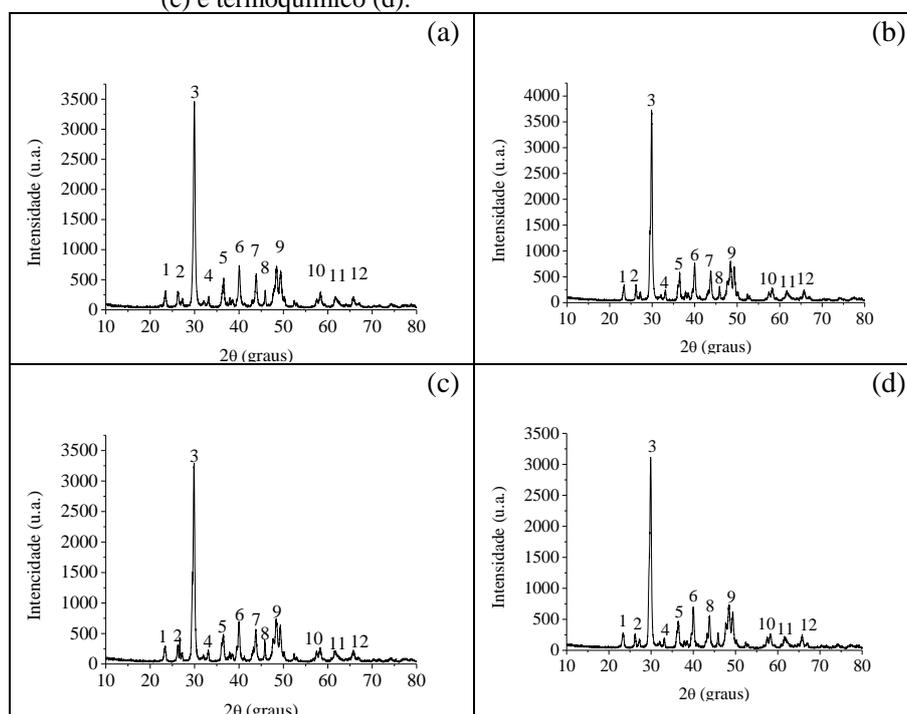
Na Figura 21 (a), (b), (c) e (d) estão apresentados os perfis de difratogramas de raios X da alga marinha sem tratamento e submetida aos tratamentos térmico, químico e termoquímico. Foi constatado picos de Carbonato de Cálcio nos ângulos (2θ): 23,43; 26,26; 29,93; 33,15; 36,39; 40,06; 43,85; 48,62; 58,33; 61,78; 65,75 para alga sem tratamento, em que se

constatou que esse refere-se a fase cristalina de Calcita conforme o padrão de Calcita sintética descrita por Souto (2008).

Em relação à alga marinha submetida aos tratamentos térmico, químico e termoquímico (Figura 20 b-d), foi verificado que os ângulos obtiveram comportamento semelhante com os da alga sem tratamento (Figura 5a). Nesse caso, a fase cristalina do Carbonato de Cálcio não sofreu variação com a aplicação dos tratamentos aos quais a alga marinha foi submetida.

Estudos com conchas e algas marinhas constataram que além de cristais de Calcita, havia a ocorrência de Aragonita na fase cristalina destes materiais (SILVA et al., 2010; KRAYESKY-SELF et al., 2016; VENEU et al., 2017). Os mesmos autores também relataram por meio da MEV a existência de fragmentos referentes a cristais de Aragonita.

Figura 21 – Perfil de difratograma de Raio X na alga marinha *Lithothamnium calcareum* natural (a) e submetida aos tratamentos térmico (b), químico (c) e termoquímico (d).



Fonte: Do autor

Nas Tabelas 4 e 5 estão apresentadas as áreas e a largura de meio pico da alga marinha, em que os valores se mantiveram semelhantes, indicando que os tratamentos não provocaram migração de átomos da fase cristalina do Carbonato de Cálcio.

Tabela 4 – Áreas dos picos da alga marinha *Lithothamnium calcareum* sem tratamento e submetida aos tratamentos térmico, químico e termoquímico.

Pico (n°)	Sem tratamento	Tratamento Térmico	Tratamento Químico	Tratamento Termoquímico
	-----Área(Å)-----			
1	59,88	66,32	1092,93	54,77
2	71,27	55,87		37,72
3	2047,62	2176,97	2062,99	2070,93
4	21,41	26,57	20,89	12,83
5	217,46	216,21	220,53	207,16
6	329,98	332,43	320,37	314,56
7	262,21	260,76	240,11	255,22
8		47,26		
9	960,58	1013,20	1188,64	983,41
10	65,18	61,28	57,28	65,22
11	37,94	35,01	36,77	41,07
12	23,41	31,74	31,00	37,42

Fonte: Do autor

Tabela 5 – Larguras de meio pico da alga marinha *Lithothamnium calcareum* sem tratamento e submetida aos tratamentos térmico, químico e termoquímico (continua).

Pico (n°)	Sem tratamento	Tratamento Térmico	Tratamento Químico	Tratamento Trmoquímico
	-----Largura de meio pico (Å)-----			
1	0,191	0,178	0,000	0,197
2	0,241	0,144		0,159
3	0,371	0,375	0,401	0,428
4	0,133	0,115	0,110	0,097
5	0,351	0,309	0,405	0,369
6	0,329	0,323	0,352	0,346
7	0,330	0,322	0,331	0,348

8		0,141		
9	1,342	1,256	1,504	1,259
10	0,251	0,253	0,236	0,266
11	0,239	0,215	0,233	0,265
12	0,159	0,164	0,190	0,191

Fonte: Do autor. (conclusão)

Quanto ao tamanho dos cristais obtidos pela equação de Scherrer (Tabela 6), foi verificado que a alga marinha *Lithothamnium calcareum* submetida a tratamento químico e termoquímico provocou uma pequena redução de grãos de cristais de Calcita, sem comprometer sua estrutura cristalina. Isso correu, provavelmente, devido aos tratamentos aplicados na alga marinha terem sido brandos.

Tabela 6 – Tamanho do cristalino da alga marinha *Lithothamnium calcareum* sem tratamento e submetida ao tratamento térmico, químico e termoquímico

Pico (n°)	Sem tratamento	Tratamento Térmico	Tratamento Químico	Tratamento Termoquímico
	----- Tamanho do cristal(Å)-----			
1	2,97 x 10 ⁻¹¹	3,20 x 10 ⁻¹¹	5,05 x 10 ⁻⁸	2,87 x 10 ⁻¹¹
2	2,11 x 10 ⁻¹¹	3,54 x 10 ⁻¹¹	-	3,20 x 10 ⁻¹¹
3	1,21 x 10 ⁻¹¹	1,20 x 10 ⁻¹¹	1,12 x 10 ⁻¹¹	1,05 x 10 ⁻¹¹
4	3,07 x 10 ⁻¹¹	3,55 x 10 ⁻¹¹	3,74 x 10 ⁻¹¹	4,20 x 10 ⁻¹¹
5	1,07 x 10 ⁻¹¹	1,21 x 10 ⁻¹¹	0,927 x 10 ⁻¹¹	1,02 x 10 ⁻¹¹
6	1,05 x 10 ⁻¹¹	1,07 x 10 ⁻¹¹	0,982 x 10 ⁻¹¹	0,999 x 10 ⁻¹¹
7	0,969 x 10 ⁻¹¹	9,92 x 10 ⁻¹¹	0,967 x 10 ⁻¹¹	0,917 x 10 ⁻¹¹
8	-	2,18 x 10 ⁻¹¹	-	-
9	0,218 x 10 ⁻¹¹	0,234 x 10 ⁻¹¹	0,195 x 10 ⁻¹¹	0,233 x 10 ⁻¹¹
10	1,02 x 10 ⁻¹¹	1,01 x 10 ⁻¹¹	1,08 x 10 ⁻¹¹	0,960 x 10 ⁻¹¹
11	1,03 x 10 ⁻¹¹	1,14 x 10 ⁻¹¹	1,05 x 10 ⁻¹¹	0,924 x 10 ⁻¹¹
12	1,48 x 10 ⁻¹¹	1,43 x 10 ⁻¹¹	1,24 x 10 ⁻¹¹	1,23 x 10 ⁻¹¹

Fonte: Do autor

4.1.4 Caracterização física

As características relacionadas aos atributos físicos da alga marinha *Lithothamnium calcareum* sem tratamento (ST) e submetida aos tratamentos térmico (TT), químico (TQ) e termoquímico (TQ) estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Características físicas da alga marinha *Lithothamnium calcareum*

Tratamento	ρ (g cm ⁻³)		ρ_p (g cm ⁻³)	α (cm ³ cm ⁻³)	S_e (m ² g ⁻¹)
	proveta	coluna			
ST	1,14		2,22	0,4865	0,2271
TT	1,21		2,08	0,4183	0,8223
TQ	1,19		2,23	0,4664	0,9541
TTQ	1,20	1,15*	2,15	0,4419 (0,4651*)	3,2749

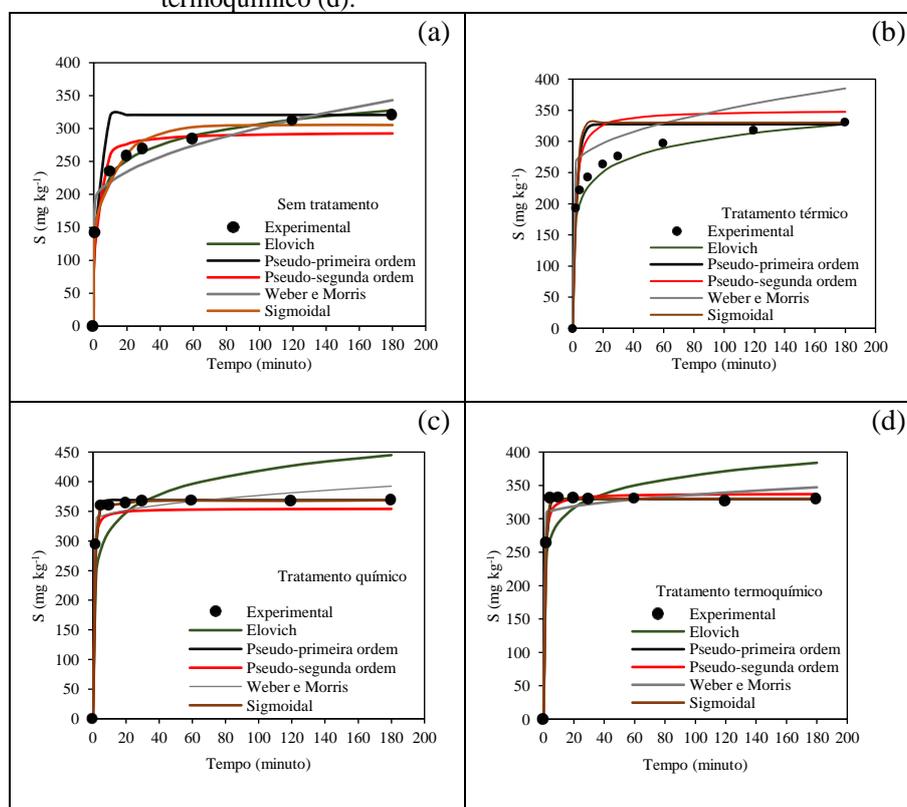
ρ e ρ_p : massas específicas aparente e de partículas, respectivamente; α : porosidade; S_e : superfície específica; ST: Sem tratamento; TT: Tratamento térmico; TQ: Tratamento químico; TTQ: Tratamento termoquímico; *massa específica aparente obtida no preenchimento da coluna para o ensaio do deslocamento miscível.

Analisando os valores encontrados para os atributos físicos (Tabela 7), verifica-se que a massa específica de partículas foi inferior aos valores encontrados para a partícula areia (2,65 g cm⁻³), comumente empregada nos filtros. Quanto a superfície específica, constatou-se que o tratamento termoquímico promoveu aumento significativo (3,2749m² g⁻¹), em relação à alga natural e sob os tratamentos térmico e químico que por sua apresentaram valores observados para as frações silte (< 1,0 m² g⁻¹) e areia grossa (< 0,1 m² g⁻¹) (SILVEIRA, 2016). Segundo Carlos et al. (2011) e Dias (2000), a alga marinha *Lithothamnium calcareum* apresenta elevada porosidade (> 40%), que propicia um aumento da superfície específica de atuação, em que os resultados obtidos concordam com os autores.

4.2 Cinética de adsorção

A Figura 22 (a), (b), (c) e (d) apresenta as curvas experimentais e teóricas da cinética de adsorção de Fe^{2+} pela alga marinha *Lithothamnium calcareum* sem tratamento, tratamento térmico, tratamento químico e termoquímico respectivamente. Durante o ensaio a temperatura média foi de $27,0 \pm 1,0$ °C e o pH de 3,0.

Figura 22 – Cinética de adsorção do Ferro pela alga marinha *Lithothamnium calcareum* sem tratamento (a), tratamento térmico (b), químico (c) e termoquímico (d).



Fonte: Do autor.

Pelos resultados obtidos não foi constatado equilíbrio de adsorção de Fe^{2+} ao material adsorvente sem tratamento e submetido ao tratamento térmico (Figura 22a-b), enquanto na alga submetida aos tratamentos químico e termoquímico o equilíbrio de adsorção deste metal foi atingido com 5 minutos

de agitação (Figura 22c-d). Esse fato pode ter ocorrido provavelmente devido a esses tratamentos terem desobstruído os poros oclusos existentes na alga em sua forma natural, proporcionando o aumento da superfície específica e dos sítios de troca, acelerando o processo de adsorção do Fe^{2+} pela alga.

Na Tabela 8 estão apresentados os parâmetros dos modelos de cinética de sorção de Fe^{2+} empregados nesse estudo para os diferentes tratamentos que a alga marinha *Lithothamnium calcareum* foi submetida. Pelos resultados obtidos, verificou-se que os modelos obtiveram coeficiente de determinação (R^2) próximo a 1,0 em todos os tratamentos, indicando bom ajuste destes com os dados experimentais da cinética. Não se verificou uma tendência de preferência, com relação ao ajuste dos modelos de cinética de sorção com relação aos tratamentos empregados nesse trabalho.

Pelos resultados apresentados na Tabela 8, foi possível ranquear os modelos de cinética avaliados para os diferentes tratamentos conforme segue:

- Sem tratamento: Elovich > Pseudosegunda ordem > Sigmoidal > Weber e Morris > Pseudoprimeira ordem;
- Tratamento Térmico: Sigmoidal > Pseudoprimeira ordem > Pseudosegunda ordem > Elovich > Weber e Morris;
- Tratamento Químico: Pseudoprimeira ordem > Pseudosegunda ordem > Sigmoidal > Weber e Morris > Elovich;
- Tratamento Termoquímico: Pseudoprimeira ordem > Pseudosegunda ordem > Sigmoidal > Weber e Morris > Elovich.

Tabela 8 – Paramêtros dos modelos de Elovich, Pseudoprimeira ordem, Pseudosegunda ordem, Weber e Morris e Sigmoidal para a cinética de adsorção de Fe^{2+} com alga Marinha *Lithothamnium calcareum*

Modelo	Sem tratamento		Tratamento Térmico	
	Parâmetros	R ²	Parâmetros	R ²
Elovich	a = 2326,76589 b = 0,02867	0,9970*	a = 8542,78578 b = 0,03268	0,8823*
Pseudoprimeira ordem	S _e = 320,68966 K ₁ = 0,54915	0,9312*	S _e = 320,66544 K ₁ = 0,40561	0,9965*
Pseudosegunda ordem	S _e = 294,80948 K ₂ = 0,00253	0,9686*	S _e = 350,35319 K ₂ = 0,00193	0,9684*
Weber e Morris	C = 179,79786 K ₃ = 12,18148	0,9439*	C = 253,25417 K ₃ = 9,82426	0,8330*
Sigmoidal	a = -5582,11012 b = 5887,72335 c = -53,53791 d = 15,16035	0,95061*	a = 163,230486 b = 166,94009 c = 4,06692 d = 0,65489	0,9991*
Modelo	Tratamento Químico		Tratamento Termoquímico	
	Parâmetros	R ²	Parâmetros	R ²
Elovich	a = 5831,69356 b = 0,02265	0,8626*	a = 43337,51170 b = 0,03240	0,9011*
Pseudoprimeira ordem	S _e = 368,86161 K ₁ = 0,79883	0,9995*	S _e = 329,61310 K ₁ = 0,81784	0,9994*
Pseudosegunda ordem	S _e = 354,67156 K ₂ = 0,00953	0,9927*	S _e = 337,81441 K ₂ = 0,00662	0,9913*
Weber e Morris	C = 331,73678 K ₃ = 4,52715	0,9714*	C = 304,50722 K ₃ = 3,18279	0,9651*
Sigmoidal	a = 291,92737 b = 74,14420 c = 3,69751 d = 0,51928	0,9881*	a = 250,55574 b = 79,45596 c = 2,26955 d = 0,16892	0,99500*

* Significativo ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F.

Fonte: Do autor

Para a alga marinha sem tratamento (estado natural), contactou-se também que o modelo de Elovich foi o que obteve melhor ajuste da curva da cinética com coeficiente de determinação de 0,997. Para a alga tratada termicamente, verificou-se que os modelos Sigmoidal (R² = 0,999), Pseudoprimeira ordem (R² = 0,996) e Pseudosegunda ordem (R² = 0,968) obtiveram os melhores ajustes de coeficiente de determinação. No entanto, de

acordo com a Figura 22a, nota-se que esses modelos superestimaram os valores experimentais. Observa-se também que mesmo com R^2 em torno de 0,88 o modelo de Elovich descreveu melhor os resultados obtidos no experimento (Figura 22b). Comportamento semelhante ocorreu na alga submetida ao tratamento químico, em que os melhores valores de R^2 foram alcançados com os modelos de Pseudoprimeira ordem, Pseudosegunda ordem e Sigmoidal com valores de coeficiente de determinação na ordem de 0,993; 0,992, e 0,988 (Tabela 8). Porém, somente no modelo de Pseudoprimeira ordem foi verificada melhor descrição do processo de adsorção quando comparado com os resultados experimentais (Figura 22c).

Quanto à alga tratada termoquimicamente, constatou-se que os modelos de Pseudoprimeira ordem, Sigmoidal e Pseudosegunda ordem obtiveram boas respostas aos resultados experimentais. Entretanto, o modelo de Pseudoprimeira ordem apresentou maior coeficiente de determinação com valor de 0,9994 (Tabela 8).

Analisando as Figuras 22 (c) e (d) observa-se que o modelo de Weber e Morris obteve bom ajuste aos valores experimentais. Verificaram-se também valores de coeficiente de determinação na ordem de 0,97 para a alga submetida ao tratamento químico e 0,96 para o tratamento termoquímico (Tabela 8). Esses resultados reforçam o indicativo de que o tratamento com ácido cítrico proporcionou o surgimento de poros na alga marinha, permitindo a ocorrência difusão de Fe^+ intrapartícula do material adsorvente. Neste caso, pode-se inferir que ocorreu, além da difusão externa, a difusão intrapartícula, proporcionando o aumento da velocidade de adsorção dos íons de Fe^{2+} em solução em relação à alga em sua forma natural e submetida ao tratamento térmico (Figuras 22 a-d).

Comportamento semelhante aos desse estudo foram encontrados por Sousa Neto et al. (2012) ao avaliarem a adsorção de Cu^{2+} usando bagaço de coco como adsorvente, em que os autores observaram que o modelo Linear de Pseudosegunda ordem não corresponderam bem aos resultados experimentais, apesar da boa correlação linear, diferente do modelo de

Pseudosegunda ordem que ajustou melhor aos dados experimentais. Os mesmos autores também encontraram ajuste satisfatório ao modelo de Weber e Morris.

Toledo et al. (2013), trabalhando na análise da cinética de sorção do Cr^{6+} pelo compósito magnético Calcinado Hidrotalcita-Óxido de Ferro, verificaram que embora os valores de R^2 para os modelos de Pseudoprimeira e Pseudossegunda ordens sejam semelhantes e próximos da unidade ($R^2 > 0,927$), os resultados cinéticos mostram que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de Pseudoprimeira ordem, comportamento semelhante ao observado nesse trabalho.

O mesmo comportamento foi verificado por Munaro et al. (2015) estudando a bioadsorção dos íons Cd^{2+} e Zn^{2+} pelo resíduo da extração do alginato da alga marinha *Sargassum filipendula*. Por outro lado, Módenes et al. (2013), trabalhando com a remoção dos metais pesados Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} pelo processo de bioadsorção utilizando a macrófita *Eicchornia crassipes*, verificaram que o modelo de Pseudosegunda ordem foi o que melhor representou os dados experimentais da cinética de bioadsorção dos íons avaliados. Resultados semelhantes aos obtidos por Penha et al. (2016), trabalhando com o estudo da sorção do Co^{2+} e Ni^{2+} em casca de arroz quimicamente tratada; Figueiredo, Leão e Leão (2018), no estudo da cinética de adsorção de Manganês em zeólitas exauridas e, por Reck et al. (2018), no estudo da bioadsorção dos metais Cu e Zn pela microalga *Spirulina platensis*.

Sousa Neto et al. (2011) estudaram a adsorção dos íons Cu^{2+} usando bagaço de coco como adsorvente e, verificaram que o modelo cinético de Pseudossegunda ordem não respondeu bem aos resultados experimentais, apresentando valor teórico muito abaixo do ajuste dos modelos. Por outro lado, para os modelos cinéticos Pseudossegunda ordem, Webber e Morris e Elovich, houve uma boa concordância entres os dados teóricos e experimentais, indicando que esses modelos descreveram bem o mecanismo de adsorção.

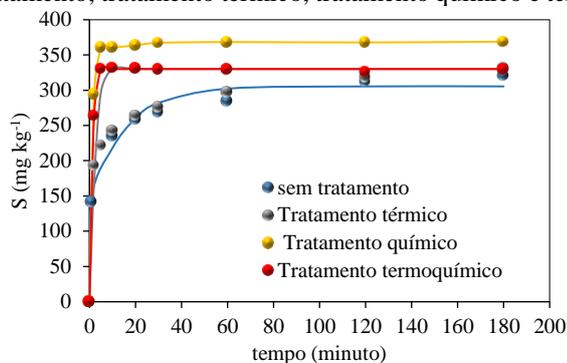
Pelos resultados obtidos nessa pesquisa e pelos autores referenciados percebe-se que não há uma percepção no que se refere à preferência entre os modelos empregados nos estudos de cinética, sendo importantes os trabalhos experimentais para a verificação do ajuste desses modelos.

Embora o modelo Sigmoidal não tenha embasamento em nenhuma teoria relacionado com a sorção de solutos em superfície adsorventes, sendo um modelo puramente analítico, de modo geral, esse modelo apresentou um bom ajuste para descrever a sorção do Fe^{2+} pela alga *Lithothamnium calcareum*, o que representa uma alternativa aos modelos conceituais. Os modelos analíticos, pelo seu empirismo, apresentam coeficientes sem significados físicos, que muitas vezes proporcionam um melhor ajuste, por descrever uma tendência de comportamento dos dados experimentais.

Na Figura 23 estão apresentadas as cinéticas de adsorção de Fe^{2+} pela alga marinha em sua forma natural e submetida aos tratamentos térmico, químico e termoquímico. Observa-se na referida figura que houve uma melhoria na sorção do Fe^{2+} quando a alga marinha foi submetida aos tratamentos, sendo que o tratamento químico obteve maior adsorção de Fe^{2+} com remoção de 360 mg kg^{-1} aos 5 minutos de agitação, mantendo esta concentração a medida em ocorreu o aumento do tempo de contato.

A alga sem tratamento obteve os menores valores de adsorção de Fe^{2+} , bem como maior tempo de contato para atingir o equilíbrio de adsorção na concentração de 302 mg kg^{-1} (Figura 23). Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento na superfície específica da alga submetida aos tratamentos térmico, químico e termoquímico, proporcionando a desobstrução dos poros e o aumento dos sítios de troca (Tabela 7).

Figura 23 – Cinética de adsorção de Fe^{2+} com alga marinha *Lithothamnium calcareum* sem tratamento, tratamento térmico, tratamento químico e termoquímico.



Fonte: Do autor

4.3 Isoterma de adsorção

Na Tabela 9 estão apresentados os parâmetros ajustados para os modelos Linear, Freundlich, Langmuir, Sips, Redlich-Peterson, Temkin e Lorentz, bem como os coeficientes de determinação (R^2) para a alga *Lithothamnium calcareum* sem tratamento e para os tratamentos térmico, químico e termoquímico. Durante este ensaio a temperatura média foi de $27,5 \pm 1,5$ °C e o pH 3,0.

Diferentemente do estudo da cinética, houve uma tendência de preferência com relação ao ajuste dos modelos de isoterma de sorção com relação aos tratamentos empregados nesse trabalho. Pelos resultados apresentados na Tabela 9, os modelos de isoterma avaliados para os diferentes tratamentos foram ranqueados conforme segue:

- Sem tratamento: Lorentzian > Sips > Langmuir > Temkin > Redlich-Peterson > Freundlich > Linear;
- Tratamento Térmico: Lorentzian > Sips > Redlich-Peterson > Langmuir > Temkin > Freundlich > Linear;
- Tratamento Químico: Lorentzian > Sips > Redlich-Peterson > Langmuir > Temkin > Freundlich > Linear;
- Tratamento Termoquímico: Sips > Temkin > Redlich-Peterson > Freundlich > Langmuir > Lorentzian > Linear.

Tabela 9 – Parâmetros de isotermas ajustados para os modelos Linear, Freundlich, Langmuir, Sips, Redlich-Peterson, Temkin e Lorentz.

Modelo	Parâmetros	R ²	Parâmetros	R ²
	Sem tratamento		Tratamento térmico	
Linear	K _d = 0,0324477	0,24263 ^{ns}	K _d = 0,0335251	0,06773 ^{ns}
Freundlich	K = 1,96482 n = 0,28364	0,74431*	K = 2,49 n = 0,25856	0,80641*
Langmuir	C _{max} = 9,62 B = 0,15047	0,82201*	C _{max} = 10,55 B = 0,19636	0,96937*
Sips	C _{max} = 9,06 D = 0,27048 m = 3,68448	0,96557*	C _{max} = 10,09 D = 0,26776 m = 1,62385	0,99744*
Redlich-Peterson	C _{max} = 2004,65 m = 7203,9 E = 30,09 F = 29999,75	0,74620*	C _{max} = 25,34 m = 1104,36 E = 68,10 F = 94,10	0,97990*
Temkin	G = 0,82 H = 1,61	0,80661*	G = 1,64 H = 1,66	0,92082*
Lorentzian	A = -0,00243 B = 0,01156 C = 3,14179 D = 1,36981	0,96674*	A = -0,01461 B = 0,02483 C = -0,23130 D = 2,91115	0,99997*
	Tratamento químico		Tratamento termoquímico	
Linear	K _d = 35,0983	0,30660 ^{ns}	K _d = 61,0827	0,63539*
Freundlich	K = 1,94 n = 0,29795	0,80835*	K = 1,89 n = 0,37472	0,88772*
Langmuir	C _{max} = 10,26 B = 0,13223	0,89511*	C _{max} = 14,25 B = 0,10103	0,87974*
Sips	C _{max} = 9,59 D = 0,22379 m = 2,27750	0,96027*	C _{max} = 13,19 D = 0,23766 m = 2,96526	0,92462*
Redlich-Peterson	C _{max} = 53,79 m = 1029,25 E = 24,24 F = 108,68	0,89572*	C _{max} = 57,10 m = 799,44 E = 35,39 F = 407,66	0,90038*
Temkin	H = 1,76	0,88398*	G = 0,21 H = 2,60	0,91794*
Lorentzian	A = -0,01429 B = 0,02406 C = 0,66555 D = 2,61881	0,96908*	A = -0,08143 B = 0,10382 C = -117,73987 D = 82,46280	0,85885*

*Significativo ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F; ^{ns} não significativo.

Fonte: Do autor.

Sousa Neto et al. (2012) avaliaram a sorção experimental do íon Cu^{2+} usando a casca do coco tratada com ácido tânico (BCTânico), empregando regressão linear e verificaram que os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich e Temkin ajustaram bem aos dados experimentais com valores dos coeficientes de determinação de 0,995; 0,939; 0,995 e 0,996, respectivamente.

Penha et al. (2016), avaliando as condições ótimas para os processos de adsorção sobre a casca de arroz in natura (IN) e modificadas com os tratamentos químicos com o ácido fosfórico (AF) e ácido fosfórico/ureia (AFU), verificaram que os modelos de Sips foi o que modelou a isoterma de sorção com uma maior precisão para todos os tratamentos. Os autores verificaram para os tratamentos IN, AF e AFU as seguintes sequências de ajuste dos modelos de isoterma, respectivamente: Sips >Toth> Langmuir > Freundlich; Sips > Langmuir > Toth > Freundlich e Sips > Freundlich > Langmuir > Toth.

Reck et al. (2018), avaliando a biossorção de metais pela microalga *Spirulina platensis*, verificaram que o modelo de isoterma de Freundlich se ajustou melhor aos dados experimentais, em comparação com o modelo de Langmuir para o Cu e o inverso foi verificado para a sorção do Zn.

Ferreira, Carvalho e Lauria (2017), avaliando a sorção do ^{137}Cs e ^{60}Co em a sedimentos marinhos na área de impacto das usinas Angra I e Angra II, verificaram que, para todos os pontos amostrais avaliados, os modelos de isoterma de sorção de Langmuir e Freundlich ajustaram bem ao comportamento experimental do processo de adsorção, sendo o modelo de Langmuir mais preciso no referido estudo.

De forma análoga aos estudos da cinética, pode-se inferir que pelos resultados obtidos nesse estudo e pelos autores citados, que não há uma percepção no que se refere à preferência entre os modelos empregados nos estudos de sorção, sendo importantes os trabalhos experimentais para a verificação do ajuste desses modelos.

De um modo geral, para todos os tratamentos, o modelo Linear foi o que apresentou o pior ajuste, com valores baixos dos coeficientes de determinação (R^2), não apresentando significância pelo teste de F para o nível de 5%, com exceção ao tratamento termoquímico. Por outro lado, os modelos de Lorentzian e Sips foram os que melhor descreveram o processo de sorção de Fe^{2+} pela alga marinha *Lithothamnium calcareum*, valores dos coeficientes de determinação próximos de 1,0, para todos os tratamentos avaliados nesse trabalho. Assumindo que o modelo de Sips proporcionou melhores ajustes, observou-se que a alga *Lithothamnium calcareum*, tratada termoquimicamente, obteve maior adsorção de Ferro, apresentando um valor de capacidade máxima de adsorção ($C_{máx}$) de $13,19 \text{ mg g}^{-1}$.

O grau de heterogeneidade do sistema das isotermas de Sips e Redlich-Peterson, pode variar entre 0 a 1,0. Para $m = 1,0$ significa que o sistema é homogêneo, igualando-se ao modelo de Langmuir e, para $m < 1,0$ há um aumento da heterogeneidade do meio poroso (SHINZATO et al., 2009). No entanto, nesse estudo foram encontrados valores superiores a 1,0 para o modelo de Sips para alga em todos os tratamentos, em que foi observado $m = 3,68448$ para alga não tratada, $m = 1,62385$ na alga submetida ao tratamento térmico, $m = 2,27750$ para tratamento químico e $m = 2,96526$ com o tratamento termoquímico (Tabela 9). Resultados semelhantes para esse parâmetro foram encontrados em outros estudos de adsorção (OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013, TZABAR; BRAKE, 2016).

O modelo de Sips é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, sendo que, em baixas concentrações do adsorvato, este modelo é reduzido para isoterma de Freundlich, não obedecendo à lei de Henry. Em altas concentrações do adsorvato, o modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamada característica da isoterma de Langmuir (OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013). Neste caso, houve tendência de adsorção de Fe^{2+} na monocamada da alga marinha.

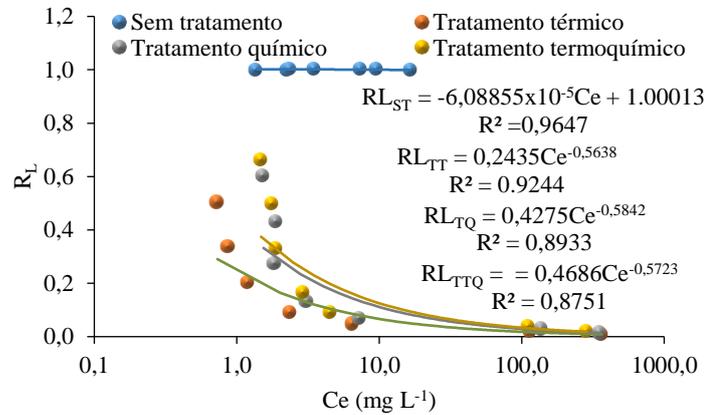
Da mesma forma descrita na análise da cinética de sorção, o modelo de Lorentzian, embora tenha apresentado de modo geral um bom ajuste aos

valores experimentais, é um modelo analítico e sem nenhuma fundamentação teórica. Esses modelos são interessantes para a avaliação comportamental dos dados experimentais quando os modelos teóricos não apresentam um bom ajuste.

Na Figura 24 estão apresentados os valores de fator de separação (R_L) obtidos pelo ajuste do modelo proposto por Lagmuir (Equação 34). Esse fator indica se o processo é favorável ou desfavorável à sorção do Fe^{2+} pela alga marinha. A adsorção é considerada favorável se $0 < R_L < 1,0$, desfavorável se $R_L > 1,0$, linear se $R_L = 1,0$ e irreversível para os casos em que $R_L = 0$ (ALVES, 2013; ALMEIDA, 2014; MELO et al., 2014). Diante disso, os valores de R_L indicaram que a isoterma obteve comportamento favorável para a sorção do Fe^{2+} pela alga *Lithothamnium calcareum* para os tratamentos térmico, químico e termoquímico. Por outro lado, para a alga sem tratamento, os resultados mostraram comportamento de isoterma linear, haja vista que os valores de R_L ficaram em torno de 1,0.

Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n (constante de Freundlich) entre 0,1 e 0,01. Quanto menor valor de n , mais forte a interação, sugerindo que haverá uma forte atração intermolecular entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor de n for igual a 1,0, indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção (MELO et al., 2014). Pelos valores do expoente n do modelo obtido de Freundlich (Tabela 9) verifica-se que existe uma forte atração entre o íon Fe^{2+} e a alga marinha *Lithothamnium calcareum*, confirmando a sua rápida sorção quando a solução foi colocada em contato com o material, expressa pelas cinéticas de sorção. Esse comportamento foi verificado para todos os tratamentos empregados neste estudo.

Figura 24 – Fator de separação (RL) de Fe na alga marinha *Lithothamnium calcareum* sem tratamento e submetida aos tratamentos: térmico, químico e termoquímico.



Fonte: Do autor.

Com relação aos fatores de retardamentos (R), observou-se uma pequena diferença entre os valores médios, próximos de 1,0, obtidos com base nos parâmetros dos modelos de isothermas ajustados (Tabela 10). O fator de retardamento expressa a partição do soluto em solução entre as fases sólida e líquida, e quanto maior o seu valor, menor a disponibilidade do elemento na fase líquida no meio poroso a ser transportado para as camadas mais profundas, aumentando assim o potencial do adsorvente (ALCÂNTARA; CAMARGO, 2001).

Valores de R próximo de 1,0 implica em uma alta mobilidade do soluto no meio poroso e uma baixa interação adsorvente-adsorvato (OLIVEIRA et al., 1999; FERREIRA et al., 2006; ZANON, 2014). Portanto, os valores obtidos dos fatores de retardamento para os diferentes modelos que descrevem a isoterma de sorção e tratamentos, indicam que a sorção do Fe^{2+} pela alga marinha *Lithothamnium calcareum* é extremamente baixa, o que não é verificado pelo comportamento das isothermas. Esses resultados indicam que, para esse estudo em particular, a obtenção do fator de retardamento do Fe^{2+} pelo ensaio de sorção não é a melhor opção.

Tabela 10 – Fator de retardamento (R) para os modelos de isoterma Linear, Freundlich, Langmuir, Sips, Redlich-Peterson, Temkin e Lorentz.

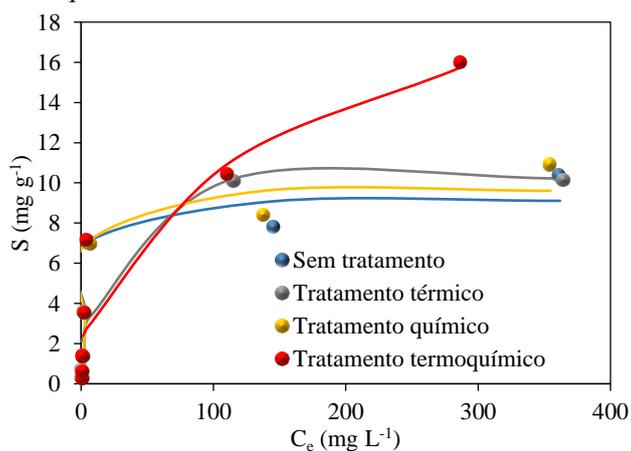
Modelo	ST	TT	TQ	TTQ
Linear	1,0001	1,0000	1,000	1,000
Freundlich	1,0005	1,0012	1,0012	1,0012
Langmuir	1,0012	1,0028	1,0028	1,0028
Sips	1,0025	1,0031	1,0031	1,0031
Redlich-Peterson	1,0032	1,0030	1,0030	1,0030
Temkin	1,0011	1,0031	1,0031	1,0031
Lorentz	0,9976	0,9998	0,9998	0,9998
Média	1,0009	1,0019	1,0019	1,0019

ST: Sem tratamento; TT: Tratamento térmico; TQ: Tratamento químico; TTQ: Tratamento termoquímico.

Fonte: Do autor.

Ao comparar a influência dos diferentes tratamentos na alga *Lithothamnium calcareum* na adsorção de Fe^{2+} , adotando o modelo de Lorentz, notou-se que o tratamento termoquímico favoreceu a maior adsorção pela alga *Lithothamnium calcareum* (Figura 25). Esse resultado também foi verificado ao analisar os resultados do teste de Tukey a 5% de probabilidade (Tabela 11), confirmando que o tratamento com ácido cítrico proporcionou melhor capacidade de adsorção de Fe^{2+} pela alga marinha.

Figura 25 – Isoterma de adsorção de Fe^{2+} com alga *Lithothamnium calcareum* sem tratamento e submetida aos tratamentos térmico, químico e termoquímico.



Fonte: Do autor.

Tabela 11 – Análise de variância e teste de média (Tukey) para alga marinha *Lithothamnium calcareum* sem tratamento e submetidas aos tratamentos térmico, químico e termoquímico.

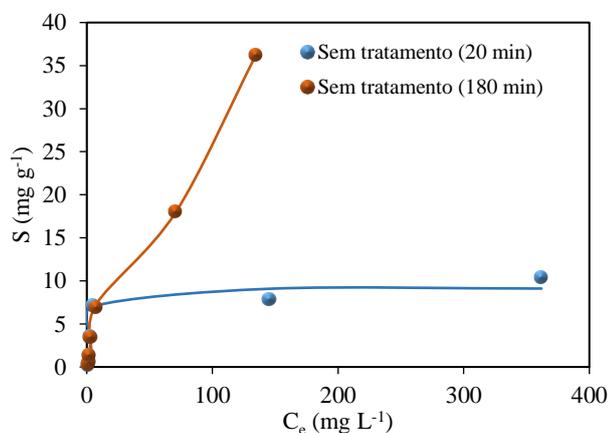
Fonte de variação	GL	Concentração de equilíbrio (Ce)	
		250	500
Tratamento	3	15,7*	2,2**
Erro	8		
Total	11		
CV (%)	8,73		
		Teste de Tukey (0,05)	
Termoquímico		10,202 a	15,973 a
Químico		8,725 ab	10,245 b
Térmico		8,193 b	10,119 b
Sem Tratamento		7,607 b	11,078 b
DMS		1,982158	3,56487

*. ** significativo a 5 e a 1% de probabilidade respectivamente

Fonte: Do autor.

No tocante a adsorção de Fe^{2+} na alga sem tratamento submetida aos tempos de agitação de 20 e 180 minutos de agitação a 60 rpm, foi verificado maior remoção de Fe^{2+} quando a alga foi submetida a 180 minutos de rotação (Figura 26). Isso ocorreu pelo fato de que o maior tempo de agitação possa ter feito com que alga fosse dissolvida no meio, provocando o aumento do pH da solução de Fe^{2+} na ordem de 3,0 para 8,0 tornando o meio alcalino. Isso favoreceu a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} acarretando em sua remoção por precipitação. Diante disso, pode-se afirmar que a remoção de Fe^{2+} por precipitação foi predominante no ensaio com 180 minutos de agitação.

Figura 26 – Isoterma de adsorção de Fe^{2+} (modelo de Lorentz) com alga sem tratamento com 20 e 180 minutos de agitação



Fonte: Do autor.

Na Tabela 12 está apresentada a adsorção máxima de metais na monocamada de diferentes algas reportados na literatura. Foi constatado que os resultados desse estudo obtiveram comportamentos satisfatórios quando comparado com os resultados obtidos pelos autores mencionados na tabela 12.

A diferença nos valores de $C_{\text{máx}}$ podem estar relacionadas com as condições experimentais, concentração inicial do metal estudado, tempo de contato, velocidade de agitação, estrutura do material adsorvente e área superficial do adsorvente.

No ensaio realizado por Veneu et al. (2017) foi utilizado 1,0 g de sorvente em Erlenmeyer de 500 mL contendo 1,0 g de alga *Lithothamnium calcareum* em 100 mL de a solução de metal (Cd^{2+}) sob agitação de 250 rpm, obtiveram $C_{\text{máx}}$ em torno de $188,74 \text{ mg g}^{-1}$ (Tabela 12).

Tabela 12 – Valores de capacidade máxima de adsorção (C_{\max}) de metais na monocamada de diferentes algas reportada na literatura.

Adsorvente	Soluto	C_{\max} (mg g ⁻¹)	Referência
Alga <i>Laminaria japonica</i>	Pb ²⁺	1,38	Ghimire et al. (2008)
	Cd ²⁺	1,14	
	Fe ³⁺	1,74	
	La ³⁺	0,88	
	Ce ³⁺	0,88	
Alga <i>Sargassum Vulgare</i>	Fe ³⁺	16	Saravanan et al. (2010)
	Hg ²⁺	64,32	
Alga <i>Kappaphycus alvarezii</i>	KH ₂ PO ₄	60	Rathod; Mody; Basha (2014)
Alga <i>Cystoseira baccata</i>	Al ³⁺	22,5	Lodeiro et al. (2010)
Alga <i>Lithothamnium calcareum</i>	Fe ²⁺	0,71	Franco (2015)
Alga <i>Oedogonium hatei</i>	Ni ²⁺	40,9	Gupta; Rastogi; Nayak (2010)
Alga <i>Oedogonium hatei</i> tratada quimicamente	Ni ²⁺	44,3	Gupta; Rastogi; Nayak (2010)
Alga <i>Lithothamniumcalcareum</i>	Cd ²⁺	188,74	Veneu et al. (2017)
Alga <i>Lithothamniumcalcareum</i>	Fe ²⁺	9,06	Este estudo
Alga <i>Lithothamnium calcareum</i> tratada termicamente	Fe ²⁺	10,09	Este estudo
Alga <i>Lithothamnium calcareum</i> tratada quimicamente	Fe ²⁺	9,59	Este estudo
Alga <i>Lithothamnium calcareum</i> tratada termoquimicamente	Fe ²⁺	13,19	Este estudo

Fonte: Do autor

4.4 Deslocamento miscível do Fe²⁺ em coluna preenchida com a alga marinha *Lithothamnium calcareum*

A Tabela 13 apresenta a caracterização dos atributos relacionados ao movimento da solução na coluna preenchida com a alga marinha *Lithothamnium calcareum*, cujos valores foram obtidos durante o processo de lixiviação que antecedeu aos ensaios de deslocamento miscível, para

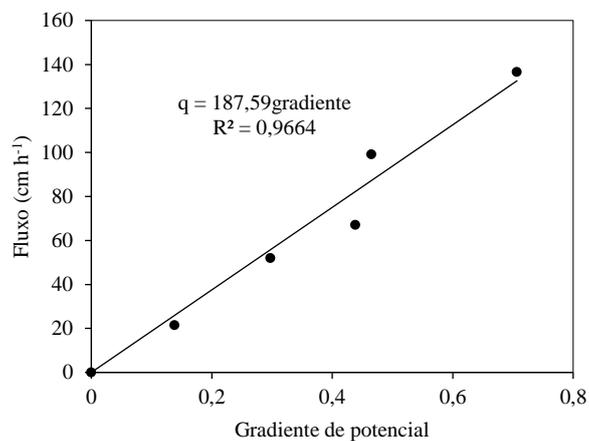
diferentes cargas hidráulicas empregadas. Verificou-se na referida tabela um aumento dos atributos relacionados ao escoamento da solução no meio poroso formados pela alga, em função do aumento da carga hidráulica, sendo a condutividade hidráulica saturada do meio ($187,59 \text{ cm h}^{-1}$) classificada como muito rápida (Figura 27).

Tabela 13 – Caracterização dos atributos relacionados ao movimento da solução na coluna preenchida com a alga marinha *Lithothamnium calcareum*

Atributos	Carga hidráulica coluna (cm)				
	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	26,0	26,0	26,8	26,8	27,4
Fluxo (cm h^{-1})	21,51	51,94	67,04	99,12	136,65
Vazão (L h^{-1})	0,35	0,86	1,10	1,63	2,25
Velocidade (cm h^{-1})	46,25	111,66	144,13	213,11	293,79

Fonte: Do autor

Figura 27 – Condutividade hidráulica saturada da coluna preenchida com a alga marinha *Lithothamnium calcareum*



Fonte: Do autor

Na Tabela 14 estão apresentados os parâmetros de ajuste das soluções analíticas da equação de transporte para os fluxos massa e difusivo-dispersivo (modelo A0), obtidos pelo emprego da planilha desenvolvida e pelos

aplicativos Stanmod e Disp para as diferentes alturas de lâminas sobre a coluna de leito fixo. Avaliando a qualidade dos ajustes dos parâmetros das soluções analíticas, observou-se que os coeficientes de determinação (R^2) ficaram próximos de 1,0, conferindo um bom ajuste das curvas de eluição teóricas em relação às experimentais, obtidas pela planilha e aplicativos empregados, para as diferentes cargas hidráulicas para as quais a solução deslocadora de Fe^{2+} foi submetida (Figura 28).

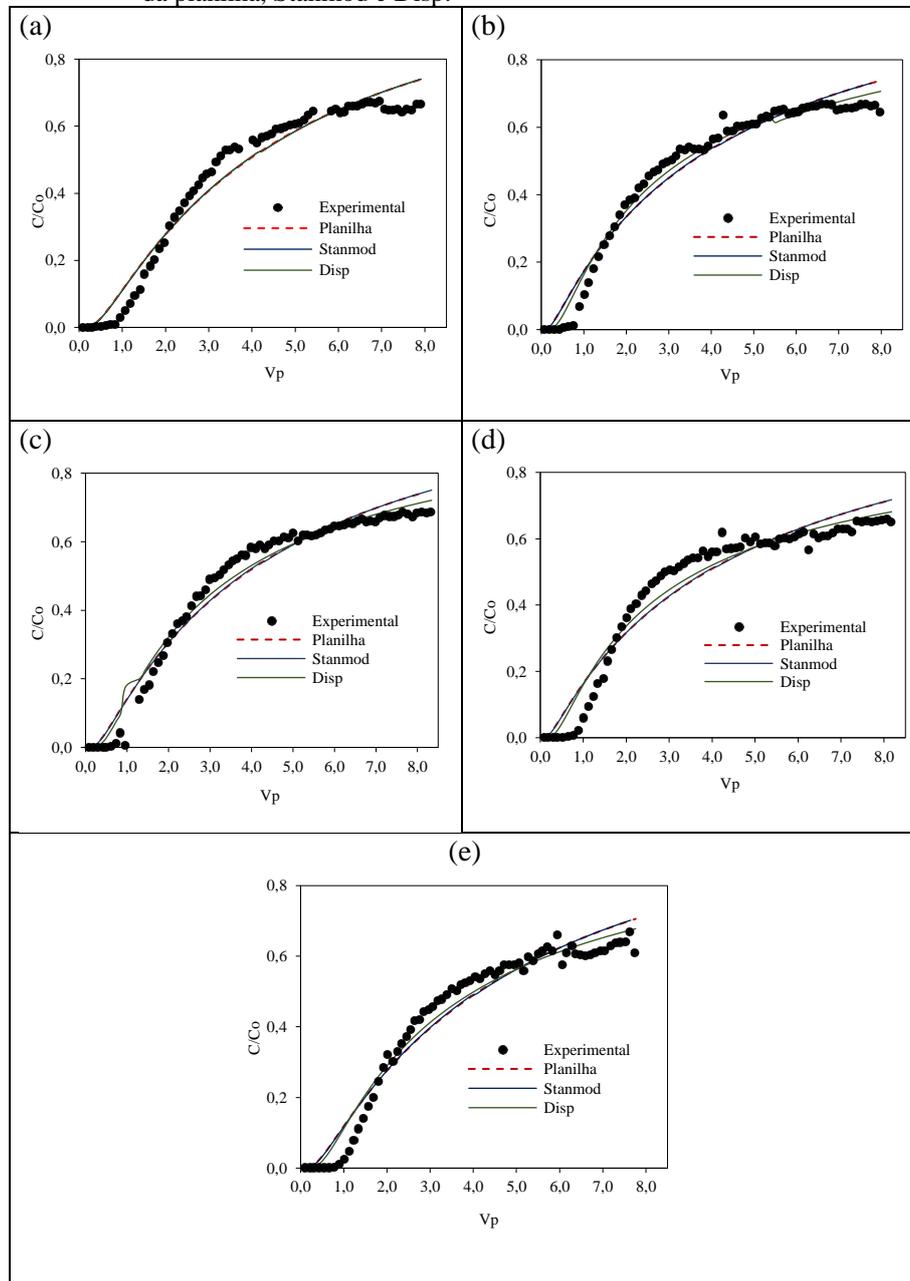
Tabela 14 – Parâmetros hidrodinâmicos do deslocamento da solução de Fe^{2+} em diferentes cargas hidráulicas.

Carga hidráulica (cm)	Aplicativo	Parâmetros hidrodinâmicos				
		R	D ($cm^2 h^{-1}$)	K_d	Peclet	R^2
2,0	Planilha	3,11	728,75	0,853	0,95	0,939
	Stanmod	9,26	238,00	3,342	2,90	0,963
	Disp	8,65	3,74	3,092	184,09	0,975
4,0	Planilha	2,41	2908,39	0,570	0,57	0,935
	Stanmod	7,20	956,40	2,509	1,74	0,959
	Disp	10,52	15,76	0,430	105,56	0,981
6,0	Planilha	2,78	2933,37	0,720	0,73	0,937
	Stanmod	8,30	959,10	2,954	2,24	0,964
	Disp	9,83	16,20	0,430	0,54	0,980
8,0	Planilha	2,54	6048,81	0,621	0,52	0,902
	Stanmod	7,59	1979,00	2,666	1,60	0,931
	Disp	17,32	51,74	0,430	0,25	0,957
10,0	Planilha	3,11	5582,23	0,853	0,78	0,920
	Stanmod	9,27	1821,00	3,345	2,40	0,954
	Disp	11,09	33,65	0,430	0,53	0,969

Fator de retardamento (R), coeficiente de dispersão hidrodinâmico (D), coeficiente de partição (K_d), número de Péclet e coeficiente de determinação (R^2).

Fonte: Do autor.

Figura 28 – Curvas de eluição do deslocamento da solução de Fe^{2+} para as cargas hidráulicas de 2 cm (a), 4 cm (b), 6 cm (c), 8 cm (d) 10 cm (e) sob ajuste da planilha, Stanmod e Disp.



Fonte: Do autor.

Mesmo com ajustes satisfatórios, foram constatados diferentes valores dos parâmetros hidrodinâmicos fornecidos entre os aplicativos e para todas as cargas hidráulicas avaliadas (Tabela 14). Entretanto, mesmo com a grande variação de resultados entre os aplicativos avaliados, verificaram-se elevados valores de fator de retardamento (R), indicando a ocorrência de alta interação entre a alga marinha e o Fe^{2+} , independentemente da carga hidráulica aplicada. Esse fato confere a alga marinha como um adsorvente promissor para confecção de filtros adsorptivos para tratamento de águas com elevada concentração de Ferro.

O fator de retardamento expressa a partição do soluto em solução entre as fases sólida e líquida do meio poroso, e quanto maior o seu valor, menor a disponibilidade do elemento na fase líquida (OLIVEIRA et al., 2013). Comparando os valores dos fatores de retardamento (R) obtidos diretamente nos ensaios de deslocamento miscível (Tabela 14) com os obtidos indiretamente nos ensaios de adsorção (Tabela 10), observa-se uma grande diferença nos valores de R, em que os resultados encontrados no ensaio com colunas foram superiores aos de adsorção, comportamento semelhante ao verificado por Oliveira et al. (2010a; 2010b) e Castro et al. (2010). Uma das explicações segundo Oliveira et al. (2013) e Langeet al. (2002), se deve ao fato de que, nos ensaios de deslocamento miscível tem-se uma condição de dinâmica, enquanto nos ensaios de sorção, teve-se uma condição estática, em que, após a agitação da solução de Fe^{2+} em um recipiente fechado, há o repouso do sistema por um tempo de contato superior ao verificado no ensaio de deslocamento.

Outra possível explicação, segundo Nicochelli et al. (2012), se deve ao fator de retardamento obtido, considerando que o modelo da isoterma Linear é uma hipótese simplista do fenômeno da sorção, resultando em divergências entre os valores de R ajustados. Essa explicação talvez seja a que tenha proporcionado as maiores discrepâncias entre os valores de R obtidos nos ensaios de sorção e deslocamento miscível, uma vez que a isoterma de sorção Linear foi a que apresentou o pior ajuste (Tabela 9), sendo essa

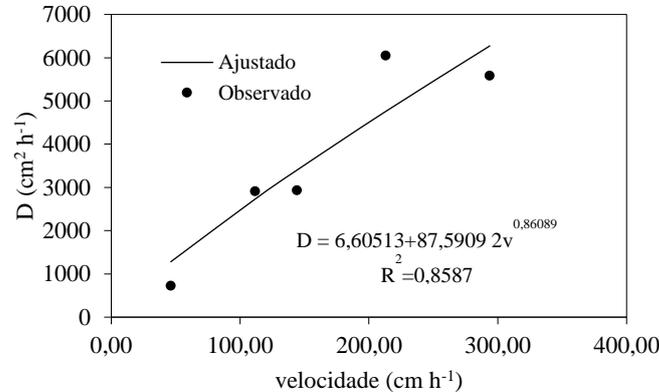
empregada nas soluções analíticas da equação do transporte de solutos. A ocorrência de valores discrepantes do R também pode ser justificada pela quantidade do material empregado nos dois ensaios. No ensaio de sorção a quantidade de alga é bem menor (0,2 g) com relação à empregada no ensaio de deslocamento miscível.

Também foram observados aumentos dos valores de coeficientes de dispersão hidrodinâmica (D), com as cargas hidráulicas aplicadas na coluna (Tabela 14). Isso se deve ao fato de o transporte dispersivo estar diretamente relacionado à velocidade de avanço do soluto e que essa forma de movimento assume relevância à medida que a velocidade aumenta (JACOBSEN et al., 1992; MATOS, 1995).

Os resultados fornecidos pelos aplicativos também concordam que houve predomínio do fluxo dispersivo em todas as cargas hidráulicas avaliadas com número de Peclet > 50 (Tabela 14). Apenas na carga hidráulica de 8,0 cm, para o aplicativo Disp, o valor do número de Peclet foi de 0,25, classificando-a como fluxo difusivo e dispersivo (Peclet entre $0,01 \leq Pe < 50$). O predomínio do fluxo dispersivo se deve ao fato de que os valores do fluxo da solução deslocadora de Fe^{2+} , nas colunas com a alga marinha, foram altamente influenciados pela condutividade hidráulica do meio poroso, classificado como muito rápida. Avaliando a composição do coeficiente de dispersão hidrodinâmica, obtidos pelo modelo A0, fez-se o ajuste dos parâmetros da Equação 55 em função da velocidade de escoamento da solução no meio poroso (Figura 29). Pelo modelo ajustado verifica-se que o expoente da velocidade está próximo de 1,0.

O expoente da velocidade de escoamento da solução no meio poroso, segundo Freeze e Cherry (1979), deve estar entre 1,0 e 2,0. Mas na maioria das aplicações em que se procura modelar o mecanismo da dispersão, assume-se uma função linear do coeficiente de dispersão hidrodinâmica com a velocidade, em que nesse caso, o expoente é unitário (VASCONCELOS, 2008; DIDÓ et al., 2012).

Figura 29 – Coeficiente de dispersão hidrodinâmica em função da velocidade de escoamento da solução no meio poroso.



O valor da dispersividade do meio poroso (87,59092 cm) é bastante elevado quando comparado com o coeficiente de difusão do Fe^{2+} no espaço poroso formado entre os grânulos da alga marinha ($6,60513 \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$). Portanto, esses resultados obtidos vêm confirmar a predominância do fluxo dispersivo sobre o difusivo, proporcionado pela alta condutividade hidráulica do meio poroso saturado. Segundo Krahn (2004), para ensaios de simulação de transporte de contaminantes em laboratório e em colunas de 1,0 m de comprimento, o valor de dispersividade deve ser de aproximadamente 0,1 m e que para colunas menores pode assumir valores diferentes, como o que foi obtido nesse trabalho.

Milfont et al. (2006), trabalhando com deslocamento de soluções miscíveis por meio de uma solução de KBr em colunas de solos, obtiveram valores da dispersividade de 0,20 e de 0,27 cm, respectivamente para Argissolo Amarelo e o Vertissolo. Moura et al. (2013), trabalhando com o mesmo soluto nos solos Espodossolo e Argissolo compactados, obtiveram valores da dispersividade de $6,95 \times 10^{-3}$ e $1,30 \times 10^{-2}$ m, respectivamente, o que mostra o efeito do espaço poroso neste atributo do meio poroso. Oliveira (1999), trabalhando com o deslocamento de NO_3^- para os perfis de um Argissolo, obteve valores da dispersividade entre 0,134 a 0,197 m.

O aplicativo Stanmod tem sido documentado e utilizado há vários anos (PARKER; VAN GENUCHTEN, 1984; TORIDE et al., 1999;

OLIVEIRA et al., 2013; TIEMEYER et al., 2017; BOURAZANIS; PSYCHOGIOU; NIKOLAOU, 2017). Perante isso, optou-se por adotar os resultados ajustados pelo Stanmod como referência, a fim de validar os valores ajustados pela planilha e pelo aplicativo Disp.

Na Tabela 15 estão descritos os valores dos erros relativos médios entre os dados do ensaio do deslocamento miscível do Fe^{2+} obtidos pela planilha e pelo aplicativo Disp, comparados com os obtidos pelo Stanmod. Pelos valores obtidos verifica-se que as curvas de eluição, ajustadas pela planilha desenvolvida, proporcionaram menores erros relativos médios quando comparados com o emprego do aplicativo Disp, razão pela qual se optou por ajustar os parâmetros do modelo A1 empregando a planilha.

Tabela 15 – Erros relativos médios percentuais entre os valores das concentrações relativas obtidas pelo aplicativo Disp e pela planilha

Carga hidráulica(cm)	ERM (%)	
	Disp	Planilha
2,0	19,99	0,70
4,0	20,16	0,31
6,0	18,80	0,47
8,0	16,58	0,35
10,0	17,24	0,51

Fonte: Do autor.

Na Tabela 16 estão apresentados os valores dos parâmetros hidrodinâmicos ajustados a soluções analíticas de equação de transporte para os modelos A0 e A1. Verifica-se na referida tabela que os ajustes dos parâmetros hidrodinâmicos para o modelo A1 foram satisfatórios, com coeficientes de determinação próximos de 1,0 para todas as cargas hidráulicas avaliadas, evidenciando que o fluxo dispersivo é o predominante no processo do transporte do Fe^{2+} no meio poroso formado pela coluna com a alga marinha *Lithothamnium calcareum*.

Tabela 16 – Parâmetros hidrodinâmicos ajustados pela planilha para os modelos A0 e A1

Carga hidráulica (cm)	Modelo	R	D (cm ² h ⁻¹)	K _d	Peclet	R ²
2,0	A0	3,110	728,750	0,853	0,950	0,939
	A1	3,884	471,136	1,166	1,463	0,934
4,0	A0	2,410	2908,390	0,570	0,570	0,935
	A1	3,500	1622,753	1,011	1,025	0,927
6,0	A0	2,780	2933,370	0,720	0,730	0,937
	A1	3,719	1754,410	1,100	1,224	0,932
8,0	A0	2,540	6048,810	0,621	0,520	0,902
	A1	3,812	3321,045	1,137	0,956	0,862
10,0	A0	3,110	5582,230	0,853	0,780	0,920
	A1	4,092	3475,346	1,251	1,260	0,902

Fator de retardamento (R), coeficiente de dispersão hidrodinâmico (D), coeficiente de partição (K_d), número de Péclet e coeficiente de determinação (R²)

Fonte: Do autor.

Os valores dos parâmetros R e D apresentaram uma tendência de comportamento com ligeira elevação nos valores dos coeficientes de retardamento e uma redução nos valores dos coeficientes de dispersão hidrodinâmica ajustados pelo modelo A1 em comparação aos obtidos para o modelo A0.

Em função dos resultados obtidos, pode-se concluir que o modelo A1, pela sua simplicidade, representa uma alternativa interessante para o estudo do transporte de solutos em um meio poroso, desde que se evidencie uma predominância no fluxo dispersivo. Resultados semelhantes foram obtidos por Silva et al. (2015); Borges Júnior e Ferreira (2006); Oliveira, Carvalho e Ferreira (1999).

4.5 Balanço de massa

A Tabela 17 apresenta o resultado dos ajustes dos parâmetros das funções sigmoidais empregadas nesse estudo, bem como as áreas abaixo das curvas de eluição obtidas pela integração numérica pela regra de Simpson repetida, empregando a rotina elaborada no ambiente Scilab. Observa-se na

referida tabela que foi possível o ajuste aos dados experimentais, os modelos MMF, Weibull e Logístico, com valores dos coeficientes de determinação (R^2) próximos de 1,0, conferindo um bom ajuste dos modelos.

Tabela 17 – Resumo do ajuste dos modelos sigmoidais aos dados experimentais.

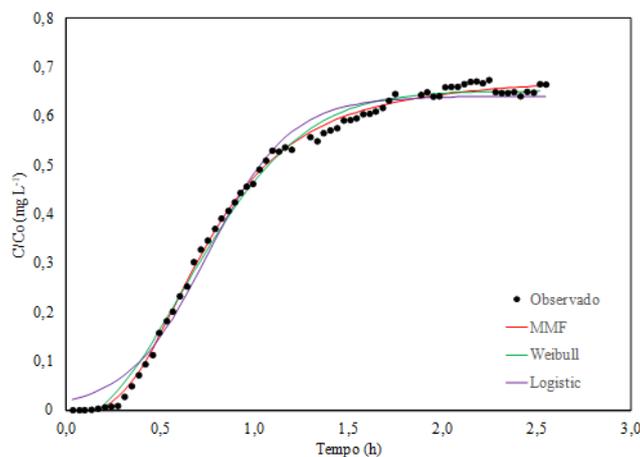
Modelo	a	b	c	d	R^2	SSE	Integral
Carga 2,0 cm							
MMF	-0,0082	0,4236	0,6808	2,9343	0,9990	0,0111	1,1326
Weibull	0,6510	0,6763	1,2987	1,9719	0,9951	0,0175	1,1344
Logístico	0,6407	33,4267	4,6345		0,9892	0,0257	1,1440
Carga 4,0 cm							
MMF	-0,0207	0,0451	0,6917	2,2759	0,9953	0,0157	0,5034
Weibull	0,6562	0,6970	5,8911	1,5201	0,9912	0,0213	0,5038
Logístico	0,6379	17,2578	10,7428		0,9768	0,0344	0,5074
Carga 6,0 cm							
MMF	-0,0129	0,0212	0,6961	2,6123	0,9978	0,0111	0,4031
Weibull	0,6627	0,6940	9,7286	1,7440	0,9941	0,0182	0,4038
Logístico	0,6492	24,1857	13,6628		0,9854	0,0283	0,4066
Carga 8,0 cm							
MMF	-0,0156	0,0025	0,6339	2,9485	0,9939	0,0175	0,2611
Weibull	0,6133	0,6459	35,7526	1,9258	0,9873	0,0253	0,2613
Logístico	0,6049	34,7066	26,1075		0,9811	0,0307	0,2631
Carga 10,0 cm							
MMF	-0,0157	0,0019	0,6424	2,8446	0,9947	0,0167	0,1665
Weibull	0,6138	0,6463	47,4879	1,8979	0,9902	0,0227	0,1666
Logístico	0,6020	31,8968	30,5327		0,9822	0,0305	0,1681

SSE: erro padrão da estimativa.

Fonte: Do autor.

A Figura 30 apresenta as curvas de eluição experimental e ajustadas pelos modelos MMF, Weibull e Logístico para a carga hidráulica de 2,0 cm, na qual se pode observar a qualidade do ajuste dos referidos modelos. De um modo geral, o modelo MMF foi o que apresentou maior R^2 , sendo, portanto, o empregado no estudo do balanço de massa do Fe^{2+} aplicado na coluna preenchida com a alga marinha *Lithothamnium calcareum*.

Figura 30 – Curvas de eluição experimental e ajustadas pelos modelos MMF, Weibull e Logístico para a carga hidráulica de 2,0 cm.



Fonte: Do autor.

Ao empregar a área abaixo da curva de eluição obtida pelo modelo MMF, fez-se o balanço de massa do Fe^{2+} que foi lixiviada e retida pela alga marinha *Lithothamnium calcareum* (Tabela 18). Observa-se na referida tabela que a eficiência média na retenção do Fe^{2+} pela alga marinha foi de 54,73%. Entretanto, ao analisar a Figura 27, constatou-se que durante o ensaio de deslocamento ocorreu o equilíbrio de adsorção com concentrações inferiores a aplicada na coluna (500 mg L^{-1}). Neste caso, pode-se inferir que além da remoção por adsorção, houve precipitação de Fe^{2+} , sendo que durante o ensaio a solução aplicada dissolveu parte do material que por sua vez é constituído por Carbonato de Cálcio, e com isso, alcalinizando o meio e favorecendo a oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} . Diante disso, pelo balanço de massa optou-se por quantificar separadamente a eficiência de remoção de Fe^{2+} por adsorção e por precipitação (Tabela 18), em que os valores médios das eficiências foram de 30,5 e 24,3 %, respectivamente.

Mesmo com eficiência de remoção em torno de 50 % a alga marinha mostrou-se satisfatória na remoção de Fe^{2+} em elevadas concentrações. No entanto, devido à possibilidade de precipitação deste metal dentro da coluna,

faz-se necessário uma maior periodicidade de retrolavagem para evitar obstrução do filtro.

Tabela 18 – Resumo do balanço de massa de Fe^{2+} obtidos no ensaio de adsorção em leito fixo com alga marinha *Lithothamnium calcareum* em diferentes cargas hidráulicas

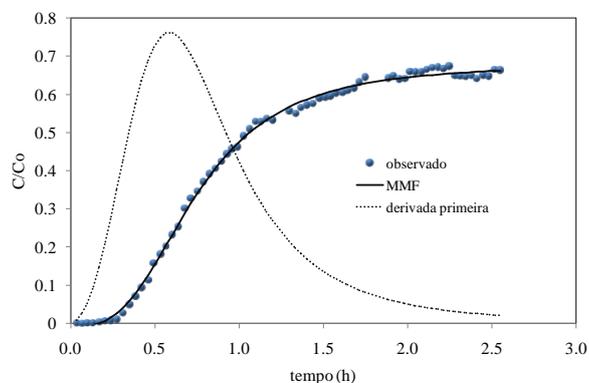
Carga hidráulica (cm)	Ms	Msr	Md	Ma	Mar	E_T	E_A	E_P
	(mg)					(%)		
2,0	451,7	300,5	200,7	251,0	99,8	55,6	33,2	22,5
4,0	455,9	294,5	215,4	240,5	79,2	52,8	26,9	25,9
6,0	476,2	326,6	222,6	253,6	104,2	53,3	31,9	21,4
8,0	466,9	304,2	213,2	253,7	91,0	54,3	29,9	24,4
10,0	443,1	269,9	187,4	255,7	82,6	57,7	30,6	27,1

M_s = massa de soluto aplicada; M_{sr} = Massa de soluto aplicada para o equilíbrio; M_d = massa de soluto lixiviada ou recuperada abaixo da coluna de deslocamento miscível, respectivamente; M_a = massa de soluto adsorvida e precipitada; M_{ar} = massa de soluto adsorvida ao material empregado no preenchimento da coluna de deslocamento miscível; E_T = eficiências total de remoção da massa aplicada; E_A = eficiência da massa adsorvida ao material empregado no preenchimento da coluna de deslocamento miscível ; E_P = eficiência da massa precipitada na coluna.

Fonte: Do autor.

A Figura 31 apresenta as curvas de eluição observada e ajustada do Fe^{2+} nas colunas preenchidas com a alga marinha pelo modelo MMF, bem como a curva da derivada primeira, para a carga hidráulica 2,0 cm, na qual se pode observar o ponto de inflexão da curva de eluição teórica. Pode-se observar na referida figura que a partir do tempo de 35,2 minutos (número de poros de 1,82) há uma menor disponibilidade de Fe^{2+} em solução quando em contato com a alga marinha, conferindo um maior retardamento da frente de contaminação.

Figura 31 – Curva de eluição ajustada pelo modelo MMF e sua derivada primeira, para a carga hidráulica de 2,0 cm.



Fonte: Do autor.

Para esse tempo, a concentração relativa foi de 0,22, o que equivale a uma concentração de Fe^{2+} em solução deslocada de 110 mg L^{-1} . Para as demais cargas hidráulicas, os pontos de inflexão estão apresentados na Tabela 19, na qual se pode observar uma redução no tempo relativo ao ponto de inflexão, mostrando o efeito da dispersão no transporte do Fe^{2+} em solução.

Tabela 19 – Ponto de inflexão referente ao ensaio de adsorção de Fe^{2+} e leito fixo com alga marinha *Lithothamnium calcareum* em diferentes cargas hidráulicas.

Carga hidráulica (cm)	Ponto de inflexão			
	t (min)	número de poros	C/Co	C (mg L^{-1})
2,0	35,2	1,82	0,22	109,45
4,0	10,2	1,27	0,18	89,50
6,0	10,1	1,62	0,21	102,95
8,0	6,2	1,48	0,20	99,51
10,0	5,4	1,77	0,22	109,97

Fonte: Do autor.

5 CONCLUSÕES

Os tratamentos promoveram o aumento da área superficial da alga marinha sem comprometer sua composição química e estrutura cristalina.

Os tratamentos químico e termoquímico aumentaram a velocidade de adsorção de Fe^{2+} obtendo os melhores ajustes para os modelos sigmoidal, pseudoprimeira ordem e difusão intrapartícula.

Os modelos de Lorentz e Sips foram os que melhor descreveram o processo de sorção de Fe^{2+} pela alga marinha, sendo que a alga submetida ao tratamento termoquímico obteve melhor remoção de Fe^{2+} .

Os modelos A0 e A1 descreveram bem os resultados experimentais indicando a predominância de fluxo dispersivo.

Os valores das curvas de eluição, ajustadas pela planilha desenvolvida, proporcionaram menores erros relativos médios quando comparados com o emprego do aplicativo Disp.

Os valores de R indicaram elevada interação entre a alga marinha e o Fe^{2+} , independentemente da carga hidráulica aplicada.

A alga marinha obteve eficiência satisfatória no tocante a remoção de elevadas concentrações de Ferro em água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDALLAH, M.A.M.; ABDALLAH, A.M.A Biomonitoring study of heavy metals in biota and sediments in the South Eastern coast of Mediterranean sea, Egypt. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.146, n.1-3, p.139-145, 2008.
- ADHIKARI, T.; SINGH, M.V. Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India. **Geoderma**, v.114, p.81-92, 2003.
- AGOSTINHO, S. M. L. et al. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, v.27, n.5, p.813-817, 2004.
- AKCIL, A.; KOLDAS, S. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, p. 1139-1145, 2006.
- AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. **Process Biochemistry**, v.39, p.599-613, 2004.
- ALCÂNTARA, M.A.K.; CAMARGO, O.A. Fator de retardamento e coeficiente de dispersão-difusão para o crômio (III) em solos muito intemperizados, influenciados pelo pH, textura e matéria orgânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25. p.209-216, 2001.
- ALCÂNTARA, M.A.K.; CAMARGO, O.A. Movimentação de nitrato em horizonte superficial e subsuperficial de latossolo e nitossolo com cargas variáveis. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.45, n.1, p.81-88, 2010.
- ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Modelos de dupla camada difusa de Gouy-Chapman e Stern aplicados a latossolosácricos paulistas. **Scientia Agricola**, v.51, n.2, p.315-320, 1994.
- ALMEIDA, F.T.R. **Adsorção de cátions metálicos e aniões em solução aquosa usando novos materiais bifuncionalizados a partir da celulose e da quitosana**. 2014, 123f. Dissertação (Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, 2014.
- ALVES, D.N.B. **Remoção de ferro em água de irrigação através de filtração em areia e zeólita**. 2008, 116f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Lavras, 2008.
- ALVES, F.C. **Estudo do processo de adsorção utilizando argilas com adsorventes para a remoção do corante verde malaquita**. 2013, 102f.

Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

AMORIM JÚNIOR, C.J. **Calibração do modelo SCBR para determinação do fluxo advectivo e dispersivo da água subterrânea na área experimental da ressacada.** 2004, 48f.

ANAMI, M.H. et al. Deslocamento miscível de nitrato e fosfato proveniente de água residuária da suinocultura em colunas de solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.12, n.1, p.75–80, 2008.

ANDRADE, L.C.R.; MARQUES, E.A.G.; PEIXOTO, R.A.F. Perspectivas para o reaproveitamento de rejeitos da mineração de ferro como materiais de construção. **Geografias**, v.12, n.1, p.32-44, 2016.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 20 th edition, Washington, D.C., APHA. 1998, 1.268p.

ARAÚJO, C.L. **Estudo experimental da acumulação de metais por *Ulva* sp. e *Ruppia* marítima.** 2014, 167f. Tese (Doutorado em Geociências) - Universidade Federal Fluminense, 2014.

ARÊAS, V.F. **Estudo experimental e analítico do transporte de contaminantes em meios porosos.** 2006, 107f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio De Janeiro, 2006.

ARIAS, M. et al. Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils. **Geoderma**, v.133, n.3-4, p.151-159, 2006.

AWWA/APHA – AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 22. ed. Washington: APHA, 2012, 1496p.

AZEVEDO, I.C.D. et al. Determinação de parâmetros de transporte de metais pesados em Latossolo compactado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.9, n.4, p.623-630, 2005.

BARROS, A.J.M. et al. Estudo termogravimétrico do processo de sorção de metais pesados por resíduos sólidos orgânicos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.11, n.2, p.184-190, 2006.

BARROS, A.R.B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes.** 2001, 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.

- BASSO, J.B. **Migração de K^+ , Cu^{2+} e Cl^- em solos do subgrupo Itararé no estado de São Paulo**: ensaios sorcivos, percolação em colunas e simulações geoquímicas. 2010, 189f. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) - Universidade Estadual Paulista, 2010.
- BASSO, J.B.; KIANG, C.H. Retardamento e dispersão hidrodinâmica de cobre, potássio e cloreto em solos residuais do subgrupo Itararé no estado de São Paulo. **Águas Subterrâneas**, v.31, n.1, p.117-133, 2017.
- BASSO, J.B.; SOTO, M.A.A.; CHANG, H.K. Percolação de vinhaça em coluna de solo arenoso da formação Rio Claro. **Águas Subterrâneas**, v.31, n.1, p.52-65, 2017.
- BAUMGARTEN, M.G.Z.; PAIVA, M.L.; RODRIGUES, H.R.S. Kit analítico simplificado: uma ferramenta para avaliação massiva da qualidade da água subterrânea. **Águas Subterrâneas**, v.28, n.2, p.95-105, 2014.
- BEAR, J. **Hydraulics of groundwater**. New York: McGraw-Hill, 1979.569p.
- BEVEN, K.J.; HENDERSON, D.E.; REEVES, A.D. Dispersion parameters for undisturbed partially saturated soil. **Journal of Hydrology**, v.143, n.1/2, p.19-43,1993.
- BIGGAR, J.M.; NIELSEN, D.R. Miscible displacement: II, Behavior of tracers. **Soil Science Society of America Proceedings**, v.26, n.2, p.125-128, 1962.
- BORGES JÚNIOR, J.C.F.; FERREIRA, P.A. Equações e programa computacional para cálculo do transporte de solutos do solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.10, n.3, p.604-611, 2006.
- BOURAZANIS, G.; PSYCHOGIOU, M.; NIKOLAOU, N. Chloride transport parameters prediction for a clay-loam soil column. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.98, p.378-384, 2017.
- BRANDELERO, S.M. et al. Monitoramento de água e sedimento no Rio Palmeiras, Bacia Hidrográfica do Tubarão (SC), Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.22, n.1, 203-212, 2017.
- BRASIL. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO URBANO E MEIO AMBIENTE. COSNELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), Resolução CONAMA Nº 357, DE 17/03/05. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento

de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, p. 58-63, 2005.

BRASIL. RESOLUÇÃO CONAMA n.20, de 18 de julho de 1986. Dispõe sobre a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 30 jul. 1986.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309, 1938.

BUTT, H. J.; GRAF, K; KAPPL, M. **Physics and chemistry of interfaces.** Weinheim: Wiley-VCH, 2006, 355p.

CARLOS, A.C. et al. Uso da alga *Lithothamnium calcareum* como fonte alternativa de cálcio nas rações de frangos de corte. **Ciência e Agrotecnologia**, v.35, n.4, p.833-839, 2011.

CARMO, J.C.C. **Ferro na água subterrânea do estado da Bahia: uma avaliação preliminar dos fatores influentes na concentração.** 2016, 123f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana) - Universidade Federal da Bahia, 2016.

CARVALHO, F.M. et al. 2013, “Sorção de ^{60}Co e ^{137}Cs em Sedimentos do Saco de Piraquara de Fora – Angra dos Reis”, In: IX Latin American IRPA Regional Congress on 72 Radiation Protection and Safety-IRPA, 13-SBPR, pp. 141-142, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, April.

CARVALHO, L.C.C. et al. Entupimento de emissores autocompensantes com aplicação de sulfato e óxido de ferro. **Científica**, v.44, n.3, p.385-402, 2016.

CARVALHO, M.N. **Avaliação do processo de remoção de ferro em água de origem subterrânea por adsorção com materiais naturais.** 2005, 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pernambuco, 2005.

CARVALHO, R.F. et al. Produto a base de algas calcárias e monensina na transição abrupta para dietas com elevada proporção de concentrado para bovinos Nelore. **Ciência Rural**, v.46, n.4, p.713-718, 2016.

CARVALHO, R.P. et al. Comportamento nutricional de oliveiras com a aplicação de fertilizante organomineral. **Comunicata Scientiae**, v.6, n.2, p.224-233, 2015.

- CASTRO, M.L.L. et al. Sorção de cromo em solos do cerrado goiano, Brasil. **Ambiente e Água**, v.5, n.2, p.133-143, 2010.
- CÉSAR, P.S.M.; CARNEIRO, R. A gestão ambiental em Minas Gerais: uma análise do sistema de gestão ambiental e do rompimento da barragem de rejeitos em Mariana. **Revista Livre de Sustentabilidade e Empreendedorismo**, v.2, n.2, p.192-217, 2017.
- CHAVES, F.; BENVINDO, A.; CASTILHOS, Z.C. **Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro, 32 p. 2010.
- CHAVES, L.H.G. et al. Adsorção de cobre em amostras de Plintossolo do Estado do Piauí, com diferentes características. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, n.3, p.226-232, 2009.
- COELHO, J.P., et al. Contribution of primary producers to mercury trophic transfer in estuarine ecosystems: possible effects of eutrophication. **Marine Pollution Bulletin**, v.58, p.358–365, 2009.
- COELHO, R.M.P. Existe governança das águas no Brasil? Estudo de caso: O rompimento da Barragem de Fundão, Mariana (MG). **Arquivos do Museu de História Natural e Jardim Botânico**, v.24, n.1, p.16-43, 2015.
- COELHO, S.L.A.; RESENDE, S.V.; NUNES, J.M.C. Utilização de *Sargassum vulgare* C. Agardh na adubação de *Helianthus annuus* L. (girassol). **Acta Botanica Malacitana**, v.42, p.189-194, 2017.
- COONEY, D.O. **Adsorption design for wastewater treatment**. Florida: CRC Press, 1999. 208p.
- CORREIA, T.A. et al. Caracterização de zeólitas do Município de Urupema, SC, e sua capacidade de remoção de Cu⁺² de soluções aquosas. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v.9, n.1, p. 29-38, 2010.
- COSTA, P.O.S. **Avaliação em laboratório, do transporte de contaminantes no solo do aterro sanitário de Sauípe/BA**. 2002, 171f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2002.
- DANESHVAR, E. et al. A comparative study of methylene blue biosorption using different modified brown, red and green macroalgae – effect of pretreatment. **Chemical Engineering Journal**, v.307, p.435–446, 2017.
- DANTAS, A.B. et al. Remoção de cor, de ferro e de manganês em água com matéria orgânica dissolvida por meio da pré-oxidação, coagulação, filtração e adsorção em carvão ativado granular. **Revista DAE**, n.186, p.46-55, 2014.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M.C.T.; RODRIGUES, C.A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetil quitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v.34, n.5, p.764-770, 2011.

DEMUELENAERE, R.G.A. **Caracterização de propriedades de transporte de metais pesados em solos residuais do Rio de Janeiro**. 2004, 120f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2004.

DEMUNER, L.F. **Ajuste de curvas de crescimento e deposição de nutrientes em linhagens de frangos de corte com análise econômica**. 2016, 141f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, 2016.

DIAS, G.T.M. Granulados bioclásticos – algas calcárias. **Brazilian Journal of Geophysics**, v.18, n.3, p.1-12, 2000.

DIAS, F, A, C, et al, 55° CBQ - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE CALCITA, 55° Congresso Brasileiro de Química, **Anais...**Goiania: Recursos Renováveis: Inovação e Tecnologia, 2015Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2015/trabalhos/2/8017-18418.html>>, Acesso em: 4 maio, 2018

DIDÓ, V.H. et al. Avaliação de metodologias de determinação da dispersividade mecânica pela variação do gradiente hidráulico. In: VXI CONGRESSO BRASILEIRO DE MECÂNICA DOS SOLOS E ENGENHARIA GEOTÉCNICA, 2012, **Anais...**Porto de Galinhas - PE: CCS, 2012.

DJORDJEVICH, A.; SAVOVIĆ, S.; JANIĆIJEVIĆ, A. Explicit finite-difference solution of two-dimensional solute transport with periodic flow in homogenous porous media. **Journal of Hydrology and Hydromechanics**, v.65, n.4, p.426–432, 2017.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análise de solo**. Centro Nacional de Pesquisa de Solos: Rio de Janeiro, 1997. 212p.

ERDOGAN, S.Y. et al. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. **Applied Surface Science**, v.252, p. 1324-1331, 2005.

ETCHEPARE, R.G. **Geração, caracterização e aplicações das nanobolhas na remoção de poluentes aquosos e reúso de água por flotação**. 2016,

127f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

FAGNANI, H.M.C. et al. Identificação dos mecanismos de sorção em zeólita NaY e sílica gel. **Revista Matéria**, v.22, n.3, p.1-13, 2017.

FERNANDES, A.L.T.; SILVA, G.A.; FRAGA JÚNIOR, E.F. Diagnóstico de sistemas de irrigação localizada do cafeeiro na região do alto Paranaíba-MG sob diferentes tecnologias para tratamento de água. **Enciclopédia Biosfera**, v.7, n.13, p.390-397, 2011.

FERNANDES, J.C.B.; KUBOTA, L.T.; OLIVEIRA NETO, G. Eletrodos íon-seletivos: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos. **Química Nova**, v.24, n.1, p.120-130, 2001.

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

FERREIRA, P.A. et al. Transporte no solo de solutos presentes na água residuária de café conilon. **Acta Scientiarum Agronomy**, v.28, n.1, p.2935, 2006.

FERREIRA, P.A.; SILVA, J.B.L.; RUIZ, H.A. **Aspectos físicos e químicos de solos em regiões áridas e semiáridas**. In: Gheyi, H.R.; DIAS, N.S.; LACERDA, C.F. Manejo da salinidade na agricultura: Estudos básicos e aplicados. Fortaleza, INCT Sal, 2010, p.21-41.

FIGUEIREDO, R.S.; LEO, S.S.; LEÃO, V.A. Cinética de adsorção de manganês em zeólitas exauridas. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v.15, n.1, p.8-14, 2018.

FIORUZI, A.F. et al. Transport modeling of modified magnetite nanoparticles with sodium dodecyl sulfate in a saturated sandy soil. **Journal of Water and Soil**, v.30, n.3, p.842-856, 2017.

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

FONSECA, M.G.; OLIVEIRA, M.M.; ARAKAKI, L.N.H. Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral. **Journal of Hazardous Materials**, v.137, p.288-292, 2006.

FONTES, M.P.F.; ALLEONI, L.R.F. Atributos eletroquímicos e disponibilidade de nutrientes, elementos tóxicos e metais pesados em solos tropicais. **Scientia Agricola**, v.63, n.6, p.589-608, 2006.

- FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v.156, p.2-10, 2010.
- FORATO, L.A. et al. **A Espectroscopia na região do Infravermelho e algumas aplicações**. São Carlos: Embrapa Instrumentação (Embrapa Instrumentação. Documentos, 51), p.14, 2010.
- FRANCO, C.S. **Sistema alternativo de tratamento de água em escala descentralizada**. 2015, 99f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas) – Universidade Federal de Lavras, 2015.
- FREEZE, R.A.; CHERRY, J.A. **Groundwater**. Prentice Hall, Inc. Upper Saddle River, USA, 1979, 604p.
- GHIMIRE, K.N.; INOUE, K.; OHTO, K.; HAYASHIDA, T. Adsorption study of metal ions onto crosslinked seaweed laminaria japônica. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 32-37, 2008.
- GONÇALVES, M.S. et al. Adequação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cobre em solo argiloso do sul do Brasil. **Holos**, v.4, n.29, p.37-44, 2013.
- GRAHAM, L.E.; WILCOX, L.W. **Algae**. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2000, 640p.
- GUPTA, V.K.; RASTOGI, A.; NAYAK, A. Biosorption of nickel onto treated alga (*Oedogonium hatei*): Application of isotherm and kinetic models, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 342, n 2, p. 533-539, 2010.
- HATJE, V. et al. The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. **Scientific Reports**, v.7, p.1-13, 2017.
- HAUPENTHAL, L.D. et al. Utilização de lodo ativado como adsorvente na remoção de Fe(III) de água de abastecimento das indústrias alimentícias – ensaios experimentais e simulação numérica. **Vetor**, v.24, n.2, p.48-69, 2014.
- JIMENEZ, R.; BOSCO, S.; CARVALHO, W. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v.27, n.5, p.734-738, 2004.
- KRAYESKY-SELF, S. et al. Aragonite infill in overgrown conceptacles of coralline lithothamnion spp. (haptophyceae, haptophyta): new insights in biomineralization and phylomineralogy. **Phycological Society of America**, v. 52, n. 2 p. 161-173, 2016.

KHATTRI, S.; SINGH, M. Colour removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent. **Water, Air and Soil Pollution**, v.120, n.3-4, p.283-294, 2000.

KIRKHAM, D.; POWERS, W.L. **Advanced Soil Physics**. New York: Wiley-Interscience, 1972. 534p.

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

KRAHN, J. Transport modeling with CTRAN/W: an engineering methodology. 1ª ed. Calgary, Canadá: GEO-SLOPE International, 2004.

KUMMER, L. et al. Extrações sequenciais de chumbo e zinco em solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.35, p.2005-2018, 2011.

LA GREGA, M.D.; BUCKINGHAM, P.L.; EVANS, J.C. **Hazardous waste management**. Singapore: McGraw-Hill, 1994. 1146p.

LANGE, L.C. et al. Estudo do transporte de contaminantes em meios porosos aplicado a aterros de disposição de resíduos sólidos urbanos. In: CASTILHOS JUNIOR, A.B.; LANGE, L.C.; GOMES, L.P.; PESSIN, N. Alternativas de disposição de resíduos sólidos urbanos para pequenas comunidades. 1ed. Rio de Janeiro: RiMa, ABES, 2002, p-85-92

LAURIA, D.C. **Estudo da sorção de ^{137}Cs e ^{60}Co em sedimentos do Saco de Piraquara de Fora em Angra dos Reis e sua aplicação para o monitoramento ambiental**. 2016, 80f. Dissertação (Mestrado em Radioproteção e Dosimetria) - Instituto de Radioproteção e Dosimetria da Comissão Nacional de Energia Nuclear, 2016.

LEE, J.S.; CHON, H.T.; KIM, K.W. Human risk assessment of As, Cd, Cu and Zn in the abandoned metal mine site. **Environmental Geochemistry and Health**, v.27, p.185-191, 2005.

LEIVA, J.A. et al. Imidacloprid transport and sorption nonequilibrium in single and multilayered columns of Immokalee fine sand. **Plos One**, v.12, n.8, 2017.

LELIS NETO, J.A. et al. Transporte e adsorção de nitrato e potássio em colunas de solo sob aplicação de vinhaça. **Revista Brasileira de Agricultura Irrigada**, v.11, n.6, p.1797-1803, 2017.

LEMOS FILHO, M.A.F. et al. Sistema com aeração, decantação e filtração para a melhoria da qualidade de água em irrigação localizada. **Engenharia Agrícola**, v.31, n.3, p.506-519, 2011.

LIMA, A.C.A. et al. Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v.185, p.274-284, 2012.

LIMA, J.T.; SOUZA, M.M.; BARBOSA, M.C. Obtenção do coeficiente de difusão efetivo em solo para a condição de massa finita: comparação de métodos. In: VIII Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental (REGEO? 2015), 2015, Brasília. VIII Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental (REGEO? 2015), 8 - Congresso Brasileiro de Geossintéticos, 7 (Geossintéticos 2015), 2015.

LIMA, L.J.S. **Transporte de água e de soluto em um latossolo do brejo paraibano: experimento de campo e parametrização**. 2003, 145f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) - Universidade Federal de Pernambuco, 2003.

LINHARES, L.A. et al. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. **Revista Tecnológica**, v. 17, p. 49-60, 2008.

LINHARES, L.A. et al. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.44, n.3, p.291-299, 2009.

LOBO, V.M.M. The definition of electrolyte. Portugalia e Electrochimica. **Acta**, v.14, p.27-30, 1996.

LODEIRO, P. et al. Aluminium removal from wastewater by refused beach cast seaweed. Equilibrium and dynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1-3, p. 861-866, 2010.

LOPES, L.M.N. O rompimento da barragem de Mariana e seus impactos socioambientais. **Sinapse Múltipla**, v.5, n.1, p.1-14, 2016.

LOPES, N.M. **Suplementação de vacas leiteiras com farinhas de algas (*Lithothamnium calcareum*)**. 2012, 61f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Universidade Federal de Lavras, 2012.

MADEIRA, V.S. **Desenvolvimento de um carvão adsorvente para remoção de íons ferro em águas naturais**. 2003, 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

MAIA, F.F. **Elementos traços em sedimentos e qualidade da água de rios afetados pelo rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, MG.** 2017, 44f. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, 2017.

MARCELINO, K.M. et al. Remoção de ferro em águas subterrâneas de poços tubulares em uma indústria de beneficiamento de arroz. **Revista Vincci**, v.2, n.1, p.161-182, 2017.

MARTINEZ, M.A.; SILVA, J.B.G.; PEREIRA, D.R. **Modelagem do movimento de sais no solo.** In: GHEYI, H.R.; DIAS, N.S.; LACERDA, C.F. Manejo da salinidade na agricultura: Estudos básicos e aplicados. Fortaleza, INCT Sal, 2010, p.93-113.

MARTINS, C.A.S. et al. A dinâmica de metais-traço no solo. **Revista Brasileira de Agrociência**, v.17, n.3/4, p.383-391, 2011.

MATOS, A.T.; MATOS, M.P. **Disposição de águas residuárias no solo e em sistemas alagados construídos.** Viçosa: Editora UFV, 2017, 371p.

MATTOS, A.G. et al. Sorção de Cd e Pb nos solos da região do Médio Rio Paraíba - RJ, Brasil. **Revista Ciência Agronômica**, v. 47, n. 1, p. 1-12, 2016.

MELO, D.Q. et al. **Equilíbrio de adsorção.** In: Nascimento, R.F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014. p.23-50.

MELO, P.C., FURTINI NETO, A. E. Avaliação do *Lithothamnium* como corretivo da acidez do solo e fonte de nutrientes para o feijoeiro. **Ciência e Agrotecnologia**, v.27, n.3, p.508-519, 2003.

MENEZES, J.P.C et al. Mobilidade de metais pesados em solos de disposição de resíduos sólidos urbanos. **Ambiência**, v.12, p.909 – 919, 2016.

MERMOUND, A., GALLARD, G. Pollutant transport in alluvial soils with a shallow water table. In: WORLD CONGRESS ON AGRICULTURAL ENGINEERING, 1994, Milano. Proceedings... Merelbeke: International Commission of Agricultural Engineering, 1994. v.1, p.142-150.

MILFONT, M.L. Caracterização hidrodispersiva de dois solos do Vale do Rio São Francisco. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v.1, n.único, p.81-87, 2006.

MÓDENES, A.N. remoção dos metais pesados Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pelo processo de biossorção utilizando a macrófita *Eichhornia crassipes*. **Revista da Escola de Minas**, v.66, n.3, p.355-362, 2013.

MOREIRA, S.A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju**: estudo de batelada e coluna de leito fixo. 2008. 133f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MORUZZI, R.B.; REALI, M.A.P. Oxidação e remoção de ferro e manganês em águas para fins de abastecimento público ou industrial – uma abordagem geral. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v.4, n.1, p.29-43, 2012.

MOURA, A.E.S.S. et al. Determinação de parâmetros hidrodispersivos em solos da Zona da Mata de Pernambuco. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v.18, n.3, p.109-115, 2013.

MUNARO, M.T. et al. Bioadsorção e dessorção dos íons Cd^{2+} e Zn^{2+} pelo resíduo da extração do alginato da alga marinha *Sargassum filipendula*. Congresso Brasileiro de Engenharia Química e Iniciação Científica, 11, Unicamp: Campinas, 2015.

NAKAYAMA, F.S.; BUCKS, D.A. Water quality in drip/trickle irrigation: A review. **Irrigation Science**, v.12, p.187-192, 1991.

NASCIMENTO, C.W.A.; FONTES, R.L.F. Correlação entre características de latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, n.6, p.965-971, 2004.

NICOHELLI, L.M. et al. Sorção de potássio em amostras de solo submetidas à aplicação de vinhaça. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.16, n.7, p.754-760, 2012.

NÚÑEZ, Y.R. et al. Um método híbrido de elementos finitos aplicado a deslocamentos miscíveis em meios porosos heterogêneos. **Revista Internacional de Métodos Numéricos para Cálculo y Diseño en Ingeniería**, v.33, n.1-2, p.45-51, 2017.

OLIVEIRA, A.M.P. et al. Dynamics of íons in soils irrigated with saline reject. **Journal of Agricultural Science**; v.9, n.11, p.190-197, 2017.

OLIVEIRA, L.F.C. **Modelo para transporte de solutos no solo e no escoamento superficial**. 1999, 171f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, 1999.

OLIVEIRA, L.F.C.; CARVALHO, D.F.; FERREIRA, P.A. Comparação de metodologias de determinação do coeficiente de dispersão para o cloreto de cálcio em um Latossolo Vermelho-Amarelo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.3, n.1, p.7-10, 1999.

OLIVEIRA, L.F.C. et al. Adsorção e deslocamento do íon cádmio em solos do cerrado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, n.8, p.848–855, 2010.

OLIVEIRA, L.F.C. et al. Isotermas de sorção de metais pesados em solos do cerrado de Goiás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, n.7, p.776–782, 2010.

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

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

OLIVEIRA, M.F. **Análise do transporte de contaminantes em domínios bidimensionais utilizando o método dos elementos de contorno**. 2015, 70f. Tese (Doutorado em Métodos Numéricos em Engenharia) - Universidade Federal do Paraná. 2015.

OLIVEIRA, S.P.; SILVA, W.L.L.; VIANA, R.R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, v. 59, p. 338-344, 2013.

OLIVEIRA, T. F. **Tratamento de água para abastecimento público por sistemas de separação por membrana de ultrafiltração: estudo de caso na ETA Alto da Boa Vista (São Paulo, SP)**. 2010. 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade de São Paulo, 2010.

PALMA, J.B.; ZUQUETTE, L.V.; ELIS, V.R. Comportamento de frentes de contaminação a partir de modelagem com diferentes valores de parâmetros de sorção. **Revista Brasileira de Geociências**, v.34, n.2, p.175-186, 2004.

PARKER, J.C., VAN GENUCHTEN M.Th. **Determining transport parameters from laboratory and field tracer experiments**. Virginia-EUA: Virginia Agricultural Experiment Station, 1984. 96p. Bulletin, 84-3.

PAULA, E.H., ALMEIDA, M.S.S., BARBOSA, M.C. **Determinação de parâmetros de sorção e difusão pura em um solo arenoso de Jacarepaguá, Rio de Janeiro**. In: CAMPOS & VIDAL (editores), Anais do 4º Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, 1999. p.323-330.

PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez**

- elevada**. 2001, 216f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo. 2001.
- PAZ, E.C. **Análise da eficiência de remoção de ferro e manganês de águas de abastecimento por filtração adsortiva**. 2016, 123f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2016.
- PAZ, Y.P.L. **Solução semi-analítica para modelagem das condições inicial e de contorno aplicáveis ao ensaio de difusão pura**. 2015, 139f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) -Universidade de Brasília, 2015.
- PENHA, R.S. et al. Fasca de arroz quimicamente tratada como adsorvente de baixo custo para a remoção de íons metálicos (Co^{2+} e Ni^{2+}). **Revista Virtual de Química**, v.8, n.3, p.588-604, 2016.
- PEREIRA, A.A. et al. Effects of iron-ore mining and processing on metal bioavailability in a tropical coastal lagoon. **Journal of Soils and Sediments**, v.8, p.239 -252, 2008.
- PEREIRA, E.M.; CHANG, H.K.; SOTO, M.A.A. Estimativa de alguns parâmetros de transporte de contaminantes para solos brasileiros. **Geociências**, v.30, n.3, p.383-398, 2011.
- PETTER, F.A. et al. Sorption and desorption of diuron in Oxisol under biochar application. **Bragantia**, v.75, n.4, p.487-496, 2016.
- PIERANGELI, M.A.P. et al. Sorção de cádmio e chumbo em Latossolo Vermelho Distrófico sob efeito de calcário e fosfato. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v.4, n.1, p.42-47, 2009.
- PIERANGELI, M.A.P. et al. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.31, p.819-826.
- PIMENTEL, H.; DE LENA, J.; NALINI, H. Studies of water quality in the Ouro Preto region, Minas Gerais, Brazil: the release of arsenic to the hydrological system. **Environmental Geology**, v.43, p.725-730, 2003.
- PINHO, R.E.C.; MIRANDA, J.H. Avaliação do modelo HYDRUS-1D na simulação do transporte de água e potássio em colunas preenchidas com solos tropicais. **Engenharia Agrícola**, v.34, n.5, p.899-911, 2014.
- PORTO, M.F.S. A tragédia da mineração e do desenvolvimento no Brasil: desafios para a saúde coletiva. **Cadernos de Saúde Pública**, v.32, n.2, p.1-3, 2016.

RATHOD, M.; MODY, K.; BASHA, S. Efficient removal of phosphate from aqueous solutions by redseaweed, *Kappaphycus alvarezii*. **Journal of Cleaner Production**, p. 1-10, 2014

RAULINO, G.S.C. et al. **Adsorção em leito fixo. In: Nascimento, R.F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014. p.91-114.

RECK, L. Biossorção dos metais cobre e zinco pela microalga *Spirulina platensis*. Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 12, PPGEQ: UFSM, Gramado, 2018.

REIS, T.H.P. et al. **O silício na nutrição e defesa de plantas.** Belo Horizonte: EPAMIG. 2007, 12p. Boletim Técnico, 82.

RODGHER, S. et al. Evaluation of surface water quality in aquatic bodies under the influence of uranium mining (MG, Brazil). **Environmental Monitoring and Assessment**, v.185, p. 2395-2406, 2013.

RODRÍGUEZ-LIÉBANA, J.A.; MINGORANCE, M.D.; PEÑA, A. Thiacloprid adsorption and leaching in soil: Effect of the composition of irrigation solutions. **Science of the Total Environment**, v.610–611, p.367–376, 2018.

ROJAS, J.C.; VANDECASTEELE, C. Influence of mining activities in the North of Potosi, Bolivia on the water quality of the Chayanta River, and its Consequences. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.132, p.321-330, 2007.

RÖNNHOLM, M.R. et al. Kinetics and mass transfer effects in the oxidation of ferrous sulfate over doped active carbon. **Catalysis Today**, v.66, p.447-452, 2001.

RUCHKYS, U.A.; MACHADO, M.M.M. Patrimônio geológico e mineiro do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais – caracterização e iniciativas de uso para educação e geoturismo. **Boletim Paranaense de Geociências**, v.70, p.120-136, 2013.

RUIZ, H.A. et al. **Transporte de solutos no solo.** In: JONG van LIER, Q. (Ed.) Física do Solo. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Viçosa, MG, 2010. Cap. 6, p. 213-240.

RUTHVEN, D.M. **Principles of adsorption and adsorption process.** New York: John Wiley & Sons, 1984, 464p.

SABADINI, S.C. et al. Potencial de vulnerabilidade natural de aquíferos à contaminação no quadrilátero ferrífero, Minas Gerais e sua relação com a

atividade minerária de ouro. **Caderno de Geografia**, v.27, n.49, p. 2318-2962, 2017.

SANTOS, A.A. **Sorção de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} e As^{5+} em solo tratado com cimento para uso em barreiras reativas permeáveis**. 2017, 60f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa, 2017.

SANTOS, M.M. et al. Determinação Experimental do Coeficiente de Distribuição (Kd) de Chumbo e Bário em Solos da Região Semiárida do Estado da Bahia. 2013 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2013 Recife, PE, Brazil, November 24-29, 2013 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR – ABEN.

SANTOS, R.V.; CAVALCANTE, L.F.; VITAL, A.F.M. Interações salinidade-fertilidade do solo. In: GHEYI, H.R.; DIAS, N.S.; LACERDA, C.F. Manejo da salinidade na agricultura: Estudos básicos e aplicados. Fortaleza, INCT Sal, 2010, p.222-352.

SARAVANAN, A. et al. Kinetics and isotherm studies of mercury and iron biosorption using sargassum sp. **International Journal of Chemical Sciences and Applications**. v.1, n.2, p.50-60, 2010.

SCHAEFER, C.E.G.R. et al. Cenário histórico, quadro fisiográfico e estratégias para recuperação ambiental de Tecno solos nas áreas afetadas pelo rompimento da barragem do Fundão, Mariana, MG. **Arquivos do Museu de História Natural e Jardim Botânico**, v.24, n.1, p.105-135, 2015.

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

SELIM, H.M. Modelling the transport and retention of inorganics in soils. **Advances in Agronomy**, v.47, p.331-384, 1992.

SHACKELFORD, C.D. Critical concepts for column testing. Journal of Geotechnical Engineering, **American Society for Civil Engineers**, Reston, v.20, n.10. p.1804-1828, 1994.

SHACKELFORD, C.D. Cumulative mass approach for column testing. Journal of Geotechnical Engineering, **American Society for Civil Engineers**, Reston, v.121. n.10. p.696-703, 1995.

SHIMABUKU, Q.L. et al. Estudo dos parâmetros físico-químicos em filtros de carvão ativado granular modificados com nanopartículas de prata e cobre para aplicação no tratamento de água. **E-xacta**, v.8, n.2, p.1-14, 2015.

SHINZATO, M.C. et al. Remoção de Pb^{2+} e Cr^{3+} em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação serra geral, bacia sedimentar do Paraná. **Química Nova**, v.32, n.8, p.1989-1994, 2009.

SILVA, J.A.F. et al. Terminologia para as técnicas analíticas de eletromigração em capilares. **Química Nova**, v.30, n.3, p.740-744, 2007.

SILVA, E.R. **Uniformidade de distribuição de água em irrigação localizada com sistema de aeração, decantação e filtração**. 2009, 37f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista, 2009.

SILVA, D. et al. Caracterização físico-química e microestrutural de conchas de moluscos bivalves provenientes de cultivos da região litorânea da ilha de Santa Catarina. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1053-1058, 2010.

SILVA, J.L.B.C. et al. Bioissorção de metais pesados: uma revisão. **Revista Saúde e Ciência Online**, v.3, n.3, p.137-149, 2014.

SILVA, J.B.G. et al. Comparação entre os valores de parâmetros de mobilidade de solutos no solo obtidos de amostras de solo com e sem estrutura. **Irriga**, v.20, n.1, p.60-72, 2015.

SILVA, J.S. **Remoção de medicamento antineoplásico em meio aquoso por materiais adsorventes provenientes do babaçu (*Orbignya sp.*)**. 2016, 93f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Piauí, 2016.

SILVA, M.F.; PINEDA, E.A.G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. **Química Nova**, v.38, n.3, p.393-398, 2015.

SILVEIRA, L.R. Considerações sobre o fluxo de água e contaminantes em solos. **Engenharia Ambiental**, v.13, n.2, p.18-31, 2016.

ŠIMŮNEK, J.; VAN GENUCHTEN, M.T.; SEJNA, M. **HYDRUS – 1D Software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably saturated media, versão 3.0 documentation and user's guide**. Riverside: University of California, 2005.

ŠIMŮNEK, J.; VAN GENUCHTEN, M.T.; SEJNA, M.; TORIDE, N.; LEIJ, F.J. **The STANMOD computer software for evaluating solute transport in porous media using analytical solutions of convection-dispersion equation**. IGWMC - TPS - 71, International Ground Water Modeling Center, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, 1999, 32p.

SOBOTKOVÁ, M.; et al. Isothermal and non-isothermal infiltration and deuterium transport: a case study in a soil column from a headwater catchment. **Journal of Hydrology and Hydromechanics**, v.65, n.3, p. 234–243, 2017.

SODRÉ, F.F.; LENZI, E.; COSTA, A.C.S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v.24, n.3, p.324-330, 2011.

SONG, B.; et al. Modeling the transport of sodium dodecyl benzene sulfonate in riverine sediment in the presence of multi-walled carbon nanotubes. **Water Research**, v.129, p.20-28, 2018.

SOTO, M.A.A. et al. Simulação de fluxo e transporte de íons de vinhaça através de vertente da formação Rio Claro. **Águas Subterrâneas**, v.29, n.2, p.162-174, 2015.

SOUSA NETO, V.O. et al. Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. **Bioresources**, v.6, p.3376-3395, 2011.

SOUSA NETO, V.O. et al. Coconut bagasse treated by thiourea/ammonia solution for cadmium removal: kinetics and adsorption equilibrium. **Bioresources**, v. 7, n. 2, p.1504-1524, 2012.

SOUSA NETO, V.O. et al. **Equilibrium and kinetic studies in adsorption of toxic metal ions for wastewater treatment**. In: NAUSHAD, M; ALOTHMAN, Z.A. A book on ion exchange, adsorption and solvent extraction. New York, v.1, 2013, p.145-182.

SOUSA, F.W. et al. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, v.30, n.5, p.1153-1157, 2007.

SOUZA, A.L. et al. Ajuste de parâmetros de transporte de solutos no solo utilizando Matlab 6.5. **Engenharia Agrícola**, v.31, n.6, p.1064-1074, 2011.

SOUTO, E. C. S. **Estudo de condições operacionais para obtenção de carbonato de cálcio precipitado**. 2008. 84 f. Dissertação (mestrado em engenharia química) – Universidade Federal de Uberlândia, 2008.

TAGLIAFERRO, G.V. et al. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v.34, n.1, p.101-105, 2011.

TESTEZLAF, R. et al. Análise do potencial de entupimento em gotejadores através da avaliação da qualidade de água de irrigação. **Irriga**, v.6, n.1, p.29-35, 2001.

- TEIXEIRA, P.C. et al. **Manual de métodos de análise de solo**. 3ª edição revista e ampliada, Brasília, DF: Embrapa, 2017. 574p.
- THOMÉ, A.; KNOP, A. Movimentos de contaminantes no solo. In: Simpósio Nacional sobre o uso da água na agricultura, 2, 2006, Passo Fundo. Anais do Passo Fundo: UPF, 2006. 1CD-ROOM.
- TIEMEYER, B. et al. Pore water velocity and ionic strength effects on DOC release from peat-sand mixtures: Results from laboratory and field experiments. **Geoderma**, v.296, p.86–97, 2017.
- TIMM, L.C., REICHARDT, K. **Solo, planta e atmosfera conceitos, processos e aplicações**. São Paulo: Manole, 2012, 524p.
- TOLEDO, T.V. et al. Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o composto magnético calcinado hidrotalcita-óxido de Ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v.36, n.3, p.419-425, 2013.
- TORIDE, N., LEIJ, F., VAN GENUCHTEN, M.T. The CXTFIT **code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments**. U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, California, 1995.
- TOVAR, C.T.; ORTIZ, A.V.; VILLADIEGO, M.J. Remoción de cromo hexavalente sobre resíduos de cacao pretratados químicamente. **Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica**, v.20, n.1, p.139-147, 2017.
- TZABAR, N.; BRAKE, H.J.M. Adsorption isotherms and Sips models of nitrogen, methane, ethane, and propane on commercial activated carbons and polyvinylidene chloride. **Adsorption**, v. 22, p. 901–914, 2016.
- UEDA, C.M. **Modelos não lineares com diferentes estruturas de covariância em curvas de crescimento: uma aplicação no estudo da severidade da doença Late blight**. 2003, 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.
- VAN GENUCHTEN, M.T. **Non-equilibrium transport parameters from miscible displacement experiments**. Research Report No.119, U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, CA, 1981.
- VAN GENUCHTEN, M.T., WIERENGA, P.J. **Solute dispersion coefficients and retardation factors**. In KLUTE, A. (ed.). *Methods of soil analysis: part 1 - Physical and mineralogical methods*. Madison: Soil Science Society of America, 1986. p.1025-1054.

- VAN GENUCHTEN, M.T.; PARKER, J.C. Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. **Soil Science Society of America Journal**, v.48, n.4, p.703-708, 1984.
- VASCONCELOS, A. **Transporte de contaminantes em meios porosos e não saturados**. Estudo de caso: vazamento de gasolina. 2008, 169f. Dissertação (Mestrado profissional em Engenharia Geotécnica) – Universidade Federal de Ouro Preto, 2008.
- VASCONCELOS, B.M.F.; ARRUDA, A.M.V. Uso de gracilaria no desempenho de frango de corte. **PUBVET**, v.8, n.20, p. 2451-2549, 2014.
- VENEU, D.M. et al. Estudos de equilíbrio na sorção de Cr(III) por granulados bioclásticos. **Holos**, v.7, n.32, p.62-77, 2016.
- VENEU, D.M. et al. Cadmium Removal by Bioclastic Granules (Lithothamnium calcareum): Batch and Fixed-Bed Column Systems Sorption Studies. **Environmental Technology**, v. 39, n. 13, sn, 2017.
- VERAS, L.R.V.; DI BERNARDO, L. Tratamento de água de abastecimento por meio da tecnologia de filtração em múltiplas etapas – FIME. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.13, n.1, p.109-116, 2008.
- VIDAL, C.B. et al. Princípios básicos. In: Nascimento, R.F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014. p.3-22.
- VIDAL, C.B. et al. Cinética de adsorção. In: Nascimento, R.F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014. p.51-71.
- WAGENET, R.J., RAO, P.S.C. **Modeling pesticide fate in soils**. In: CHENG, H.H. *Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling*. Madison: Soil Science Society of America, 1990.p.351-400.
- WALLACH, R.; JURY, W.A.; SPENCER, W.F. Modeling the losses of soil-applied chemicals in runoff: Lateral irrigation versus precipitation. **Soil Science Society of America Journal**, v.52, n.3, p.605-612, 1988b.
- WALLACH, R.; JURY, W.A.; SPENCER, W.F. Transfer of chemicals from soil solution to surface runoff: A diffusion-based soil model. **Soil Science Society of America Journal**, v.52, n.3, p.612-618, 1988a.
- YOKOSAWA, M.M.; FROLLINI, E. Influence of pH and time on the stability of aqueous suspensions containing sodium polyacrylates: a revisited process. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v.23, n.6, p.827-836, 2002.

ZANON, T.V.B. **Avaliação da contaminação de um solo laterítico por lixiviado de aterro sanitário através de ensaio de laboratório e análise de dados de campo.** 2014, 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, 2014.

ZHANG, X. et al. Impacts of lead/zinc mining and smelting on the environment and human health in China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.184, p.2261-2273, 2011.

ZHU, Y. S. et al. Solubilisation of calcium and magnesium from the marine redalgae *Lithothamnion calcareum*. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 49, n. 6, p. 1600-1606, 2014.

ANEXO

Rotina no Scilab da regra de Simpson repetida

```
//REGRA DE SIMPSON REPETIDA
//Modelo ajustado MMF
clc
clear
//Definição algébrica do modelo ajustado
//Essa definição deve ser alterada todas as vezes que o modelo for alterado.
function [y]=f(t)
y=(0.00027365954+0.696140*t^2.612340)/(0.021160+t^2.612340)
endfunction
//a e b limites de integração
//n número de repetições desejado.
function y=simpsonrepetidaMMF(a, b, n)
h=(b-a)/n;
soma1 = 0; //soma índices ímpares
soma2 = 0; //soma índices pares
//loop para índices ímpares
for i=1:n/2
soma1=soma1 + f(a+(2*i-1)*h);//define a soma dos termos ímpares
end;
//loop para índices pares
for i=1:(n/2)-1
soma2=soma2+f(a+2*i*h)
end;
//cálculo da integral//soma das áreas abaixo da curva
y=(h/3)*(f(a)+f(b)+4*soma1 + 2*soma2)//índices pares multiplicados por 2 e ímpares por 4
printf("O valor da integral de f(x) no intervalo [%g,%g] é: ".a,b)
endfunction
```

Execution done.

```
Execution done.
--> simpsonrepetidaMMF(0,2.54919011,1000)

O valor da integral de f(x) no intervalo [0,2.54919] é: ans =

1.1325631
```